



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE MINAS

**MODELO GEOMETALURGICO PREDICTIVO DE LA VISCOSIDAD DE
ESCORIAS DE FUSIÓN EN FUNCIÓN DE LA CANTIDAD DE MINERALES
DE ARCILLA EN CONCENTRADOS DE COBRE**

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

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL DE MINAS

GONZALO ALBERTO JELDRES CÁCERES

PROFESOR GUÍA:
LEANDRO VOISIN ARAVENA

PROFESOR CO-GUÍA:
MELANIE COLET LAGRILLE

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
VICTOR MONTENEGRO GONZALEZ
MARTÍN ARTIGAS SAN CARLOS

SANTIAGO DE CHILE
2016

**RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL
TÍTULO DE:** Ingeniero Civil de Minas y Magíster en
Ciencias de la Ingeniería, Mención Metalurgia Extractiva
POR: Gonzalo Alberto Jeldres Cáceres
FECHA: 27/07/2016
PROFESOR GUÍA: Leandro Voisin A.

MODELO GEOMETALURGICO PREDICTIVO DE LA VISCOSIDAD DE ESCORIAS DE FUSIÓN EN FUNCIÓN DE LA CANTIDAD DE MINERALES DE ARCILLA EN CONCENTRADOS DE COBRE

Los minerales de arcilla, usualmente asociados a la ganga presente en depósitos sulfurados de cobre, son arrastrados al concentrado durante la flotación, y posteriormente a la escoria durante la operación unitaria de fusión en el proceso pirometalúrgico para la producción de cobre metálico. Una de las variables de transporte de mayor relevancia es la viscosidad, y en el caso de las escorias tiene implicancia directa tanto en el atrapamiento mecánico de cobre como en el desgaste de ladrillos refractarios, producto del contacto con la fase de mata y con la mampostería del reactor, respectivamente. Se han realizado estudios empíricos que buscan clarificar el efecto de la concentración de distintos óxidos sobre la viscosidad de las escorias y también se han desarrollado modelos de comportamiento teórico. Sin embargo, a la fecha no existe un modelo predictivo de viscosidad de escorias fundidas basado en el tipo y concentración de minerales arcillosos contenidos en los concentrados de cobre alimentados al proceso pirometalúrgico del cobre.

En el presente estudio, 200 g de una mezcla de escoria fayalítica sintética dopada con 2, 5 u 8% en peso de caolinita o montmorillonita fue cargada en un crisol de alta alúmina y fundida a temperaturas de 1.275, 1.300, 1.325 y 1.350 °C en un horno eléctrico bajo atmosfera controlada de CO/CO₂/N₂ ajustando a una presión parcial de oxígeno de 10⁻⁸ atmósferas por un tiempo de 8 horas. Se realizaron pruebas de reometría manteniendo las condiciones antes señaladas, con el objetivo de determinar el efecto de la concentración de los minerales arcillosos sobre la viscosidad y el esfuerzo de corte de la fase fundida. Adicionalmente, se realizaron pruebas de equilibrio bajo las mismas condiciones experimentales antes descritas pero para las dos temperaturas más bajas a modo de caracterizar mediante microscopía óptica, XRD y XRF, previa calibración con ICP-MS los cambios composicionales de la fase fundida dada la adición de arcillas.

Finalmente, los resultados experimentales pueden ser correlacionados cualitativamente con el atrapamiento mecánico de cobre y el desgaste del ladrillo refractario del reactor de fusión utilizado. Comparados con un concentrado no arcilloso, se esperaría que la fusión de aquellos concentrados ricos en caolinita o montmorillonita:

- i. Promuevan el atrapamiento mecánico de cobre durante la formación de escorias fayalíticas producto de un aumento en la cantidad de magnetita en la fase oxidada.
- ii. Promuevan el desgaste de la mampostería refractaria dada la desintegración de los granos de periclasa que conforman el ladrillo formando spineles ricos en silicatos y alúmina.

El desarrollo de esta tesis se enmarca en el desarrollo del proyecto INNOVA CSIRO – CHILE 10CEII-9007, el cual proveyó como herramienta de caracterización híper-espectral el Hylogger-3.

ABSTRACT

Clay minerals, which are usually presented into the gangue associated with copper sulphide ores, are dragged to the concentrate during froth flotation, and subsequently to the slag during melting in the pyrometallurgical process of metallic copper production. One of the most relevant transport variables is viscosity and, in case of slag, it has a direct impact on mechanical entrapment of copper and refractory bricks wear, due to the contact with the matte phase and masonry reactor, respectively. Empirical studies had been conducted in order to clarify the effect of different oxides on slag viscosity and also, theoretical models had been developed. Nonetheless, there are no predictive model based on type and concentration of clay minerals contained on copper concentrates fed to pyrometallurgical copper process.

In this study, 200 g of a mixture of synthetic fayalitic slags doped with 2, 5 or 8% of either kaolinite or montmorillonite was charged into a high alumina crucible and melted at temperatures of 1275, 1300, 1325 and 1350 °C in an electric furnace under controlled atmosphere CO/CO₂/N₂ adjusting an oxygen partial pressure of 10⁻⁸ atmospheres for a time of 8 hours. Once passed that time, rheometry tests were performed while maintaining the above conditions, in order to determine the effect of the concentration of clay minerals on viscosity and shear stress of the molten phase. Three viscosity measurements at three different samples, at the same temperature and prepared with the same composition, were performed to compare results and ensure measurements reproducibility. Additionally, equilibrium tests under the same experimental conditions described above but for the two lowest temperatures, were carried out to characterize the compositional changes of the melted phase as mineral clay was added.

Once experiments were finished the crucible was quenched into cold water in order to keep equilibrium properties, and samples were taken and characterized by using optical microscopy, XRD and XRF, prior calibration with ICP. Results were used to elaborate viscosity predictive models as a function of temperature, type and concentration of either kaolinite or montmorillonite which were after compared with those similar, although semi-empirical, based on industrial data proposed by Utigard *et. al.* en 1995. By applying both, the author and the proposed model in the experimental data, the first reported errors up to 37% while the latter only 5%.

Finally, experimental results could be qualitative related with mechanical entrapment of copper and refractory brick wear. Note that these must be understood as potential outcomes whose applicability depends on the industrial validation prior pilot validation.

Compared with a no clay mineral concentrate it would be expected that those that contain either kaolinite or montmorillonite i) present higher copper trapped contents in slag as clay minerals promote magnetite generation, which increase oxidized phase viscosity diminishing the rate of sedimentation of matte droplets and ii) increase the refractory wear as they promote disintegration of periclase grains that form the brick by the generation of spinels rich in silicate and alumina decreasing resistance of them to the attack of molten infiltrative.

TABLA DE CONTENIDO

CAPITULO 1	1
INTRODUCCIÓN	1
1.1 Presentación del Tema	1
1.2 Objetivos	2
CAPITULO 2	5
ANTECEDENTES Y FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA	5
2.1 Proceso de Fusión.....	5
2.2 Arcillas	19
2.3 Reología	25
2.4 Variables que afectan la viscosidad de escorias fayalíticas	46
CAPITULO 3	65
PLANIFICACIÓN EXPERIMENTAL	65
3.1 Variables del sistema.....	65
3.2 Arreglo Experimental.....	65
3.3 Equipos y Materiales.....	69
3.4 Procedimiento Experimental.....	71
3.5 Pruebas Experimentales	75
CAPITULO 4	79
RESULTADOS EXPERIMENTALES	79
4.1 Caracterización de mineral de arcilla.....	79
4.2 Generación de escoria sintética.....	82
4.3 Medición de la viscosidad de la escoria fundida.....	84
CAPITULO 5	99
DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	99
5.1 Caolinita	99
5.2 Montmorillonita	106
5.3 Comparación entre caolinita y montmorillonita.....	113
5.4 Proyección industrial.....	116
CAPITULO 6	121
CONCLUSIONES	121
CAPITULO 7	125

RECOMENDACIONES PARA ESTUDIOS FUTUROS	125
CAPITULO 8	126
BIBLIOGRAFÍA	126
CAPITULO 9	133
ANEXO A: Calibración del Reómetro	133
ANEXO B: VISCOSIDAD Y TORQUE EN FUNCIÓN DE TASA DE CORTE	135
ANEXO C: CARACTERIZACIÓN SEM	149
ANEXO D: SEXTA CONVENCION CUBANA GEOCIENCIAS 2015	153
ANEXO E: COPPER 2016	154

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Figura 1. Diagrama binario de fases FeO-SiO ₂ (Diaz C., 1974).	7
Figura 2. Diagrama ternario SiO ₂ -FeO-FeS a 1.200 °C (Yazawa & Kameda, 1953).	8
Figura 3. Diagrama ternario de fases FeO-Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ a distinta temperatura y presión parcial de oxígeno (Muan <i>et.al.</i> , 1955).	10
Figura 4. Distintas cargas de Oxígeno en la estructura del silicato fundido (Genge M., 2011). ...	11
Figura 5. Polimerización de cadenas silicatadas (Genge M., 2011).	12
Figura 6. Solubilidad de cobre en escoria fayalítica a 1.300 °C en equilibrio con matas incrementando la cantidad de cobre en ellas (Roghani G. <i>et. al.</i> , 2000).	15
Figura 7. Esquema Convertidor Teniente (Schlesinger <i>et. al.</i> , 2011).	17
Figura 8. Esquema Horno Flash Outotec (Schlesinger <i>et. al.</i> , 2011).	18
Figura 9. (a) Tetraedro SiO ₄ y capas 'T'. (b) Octaedro y diferencia entre las capas de brucita y gibbsita (Klein C. y, Dutrow B., 2008).	19
Figura 10. Clasificación del grupo de filosilicatos (Ndlovu B. <i>et. al.</i> , 2013).	22
Figura 11. Movimiento de las partículas en fluidos de cizalla y extensionales (Barnes H.A., 2000).	25
Figura 12. Modelo de Placas Paralelas (Barnes H.A., 2000).	26
Figura 13. Comportamiento de un fluido Newtoniano, donde la viscosidad del material es independiente de la tasa de cizalla. Izquierda: Gráfico esfuerzo cizalla vs tasa cizalla. Derecha: Gráfico viscosidad vs tasa cizalla (Barnes H.A., 2000).	29
Figura 14. Valores A, B en la ecuación de Andrade E. (1934) para distintos líquidos orgánicos (Barnes H.A., 2000).	30
Figura 15. Viscosidad del agua normalizada a valores de 0 °C y presión atmosférica como una función de la presión (Barnes H.A., 2000).	32
Figura 16. Modelos no Newtonianos en estado estacionario. Izquierda: Modelos de dos parámetros. Derecha: Modelos de tres parámetros (Bird R. <i>et. a.</i> , 1987).	36
Figura 17. Solución al análisis de estabilidad lineal.	37
Figura 18. Equipo utilizado en el procedimiento experimental, Anton-Paar Rheolab QC.	39
Figura 19. Sistema de medición de cilindros coaxiales para medir viscosidad. Izquierda: Vista superior. Derecha: Corte transversal (Barnes H.A., 2000).	41
Figura 20. Componentes del Hylogger-3.	43

Figura 21. Viscosidad de fayalita en función de la temperatura para mediciones de varios investigadores (Kowalczyk W. <i>et. al.</i> , 1995).	46
Figura 22. Viscosidad en función de Fe/SiO ₂ para distintas cantidades de alúmina a 1673 K (Park H. S., <i>et. al.</i> , 2011).	48
Figura 23. FTIR de escorias fayalíticas con distintos Fe/SiO ₂ a 1773 K (Park H. S., <i>et. al.</i> , 2011)	49
Figura 24. Cambio en la profundidad de picos para NBO/T=1, 2,4 en función de Fe/SiO ₂ (Park H. S., <i>et. al.</i> , 2011).	50
Figura 25. Viscosidad para escorias fayalíticas en función de Fe/SiO ₂ a distintas temperaturas y presiones parciales de oxígeno (Vartiainen, A., 1998).	51
Figura 26. Curvas de isoviscosidad del ternario FeO-Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ a 1.250 °C, 1.300 °C, 1.350 °C y 1.400 °C. Isoviscosidad en mPa · s. El área <i>liquidus</i> se muestra en líneas punteadas (Vartiainen, A., 1998).	52
Figura 27. Gráfico logaritmo natural de viscosidad e inverso de la temperatura para distintas cantidades de CaO (Kowalczyk W. <i>et. al.</i> , 1995).	53
Figura 28. Viscosidad escoria fayalítica en función de contenido de CaO para 1.250, 1.300 y 1.350 °C (Kowalczyk W. <i>et. al.</i> , 1995).	54
Figura 29. Viscosidad de escorias fayalíticas a 1.300 °C en función de la adición de distintos óxidos (Kowalczyk W. <i>et. al.</i> , 1995).	55
Figura 30. Viscosidad de escoria fayalítica y cantidad de alúmina en la escoria para distintos Fe/SiO ₂ (Park H. S., <i>et. al.</i> , 2011).	56
Figura 31. FTIR escoria fayalítica con distintas cantidades de alúmina para Fe/SiO ₂ =1,27 a 1673 K (Park H. S., <i>et. al.</i> , 2011).	57
Figura 32. Energía de activación superficial para el ternario MO-YO-SiO ₂ y una sección transversal a través de zMO-SiO ₂ y zYO-SiO ₂ (Seetharaman S. <i>et. al.</i> , 2004).	59
Figura 33. Diagrama de contorno y diagrama tridimensional de viscosidad para mezcla de minerales de arcilla. La viscosidad está en Pa · s (Ayadi A. J. <i>et. al.</i> , 2013).	64
Figura 34. Arreglo experimental del tren de gases.	66
Figura 35. Esquema del interior del horno eléctrico de laboratorio en conjunto con el reómetro.	67
Figura 36. Arreglo experimental del horno de laboratorio y reómetro.	68
Figura 37. Principales componentes de la tapa del horno eléctrico de laboratorio.	68
Figura 38. Arreglo de crisoles al interior del tubo de reacción para las pruebas de equilibrio químico.	69
Figura 39. Caracterización hiperespectral para la caolinita. Se aprecia la coincidencia de picos en longitudes de onda particulares entre el espectro medido y el espectro de referencia.	79
Figura 40. Espectroscopia de reflectancia para montmorillonita. Se aprecia la coincidencia de picos en longitudes de onda particulares entre el espectro medido y el espectro de referencia. ...	81
Figura 41. Micrografía de escoria sintética.	83
Figura 42. Caracterización hiperespectral para fayalita. Se aprecia la coincidencia de picos en longitudes de onda particulares entre el espectro medido y el espectro de referencia.	83
Figura 43. Discriminación entre una zona de flujo concéntrico y otra zona de flujo helicoidal dada una tasa de corte crítica para escoria sintética a 1.350 °C.	86
Figura 44. Valores máximos, mínimos y promedios de viscosidad reportados (Utigard T. & Warczok A., 1995; Kowalczyk W. <i>et. al.</i> , 1995) y valores experimentales obtenidos en la tesis.	87

Figura 45. Micrografía SEM muestra de escoria sin dopar a 1.275 °C. A la izquierda una micrografía de la matriz de la escoria en color amarillo-verde. A la derecha una micrografía de los cristales de hercinita en color rojo y de la matriz en color azul.....	88
Figura 46. Micrografía SEM muestra de escoria sin dopar a 1.300 °C. En azul se aprecia la matriz de la escoria Fayalítica. En amarillo-verde se observan los cristales de hercinita.	89
Figura 47. Micrografía SEM a la escoria sintética dopada con 8% de caolinita a 1.275 °C.....	92
Figura 48. Micrografía óptica para escoria sintética dopada con 2% de caolinita a 1.275 °C, x200.	93
Figura 49. Micrografía óptica para escoria sintética dopada con 5% de caolinita a 1.275 °C, x200.	93
Figura 50. Micrografía óptica para escoria sintética dopada con 8% de caolinita a 1.275 °C, x200.	94
Figura 51. Micrografía SEM a la escoria sintética dopada con 2% de montmorillonita a 1.275 °C. Espectros más relevantes. En naranja se identifican cristales de hercinita y en azul-verde la matriz de olivino.	96
Figura 52. Micrografía óptica para escoria sintética dopada con 2% de montmorillonita a 1.275 °C, x200.....	97
Figura 53. Micrografía óptica para escoria sintética dopada con 5% de montmorillonita a 1.275 °C, x200.....	98
Figura 54. Micrografía óptica para escoria sintética dopada con 8% de montmorillonita a 1.275 °C, x200.....	98
Figura 55. Distribución porcentual de especies constituyentes de la escoria en función del contenido de caolinita en la alimentación, como mineral arcilloso de dopaje, a 1.275 °C.	100
Figura 56. Distribución porcentual de especies constituyentes de la escoria en función del contenido de caolinita en la alimentación, como mineral arcilloso de dopaje, a 1.300 °C.	100
Figura 57. Gráfico semilogarítmico de la viscosidad versus inverso de la temperatura para distintas cantidades de caolinita adicionada a la escoria.	101
Figura 58. Viscosidad de la escoria en función de la cantidad de caolinita adicionada para las distintas temperaturas experimentales estudiadas.	102
Figura 59. Viscosidad de la escoria en función de la temperatura para las distintas cantidades de caolinita adicionada.	102
Figura 60. Ajuste del modelo propuesto en la tesis junto con aquel propuesto por Utigard <i>et. al.</i> , 1995 a los valores experimentales obtenidos a 1.275 °C de dopaje con caolinita.	105
Figura 61. Ajuste del modelo propuesto en la tesis junto con aquel propuesto por Utigard <i>et. al.</i> , 1995 a los valores experimentales obtenidos a 1.300 °C de dopaje con caolinita.	105
Figura 62. Distribución porcentual de especies constituyentes de la escoria en función del contenido de montmorillonita en la alimentación, como mineral arcilloso de dopaje, a 1.275 °C.	107
Figura 63. Distribución porcentual de especies constituyentes de la escoria en función del contenido de montmorillonita en la alimentación, como mineral arcilloso de dopaje, a 1.300 °C.	107
Figura 64. Gráfico semilogarítmico de la viscosidad versus inverso de la temperatura para distintas cantidades de montmorillonita adicionada a la escoria.	108
Figura 65. Viscosidad de la escoria en función de la cantidad de montmorillonita adicionada para las distintas temperaturas experimentales estudiadas.	109

Figura 66. Viscosidad de la escoria en función de la temperatura para las distintas cantidades de montmorillonita adicionada.....	109
Figura 67. Ajuste del modelo propuesto en la tesis junto con aquel propuesto por Utigard <i>et. al.</i> , 1995 a los valores experimentales obtenidos a 1.275 °C de dopaje con montmorillonita.	112
Figura 68. Ajuste del modelo propuesto en la tesis junto con aquel propuesto por Utigard <i>et. al.</i> , 1995 a los valores experimentales obtenidos a 1.300 °C de dopaje con montmorillonita.	112
Figura 69. Comparación entre los modelos propuestos en esta investigación y un dato experimental no considerado en la realización de los modelos. Vale la pena mencionar que tanto los modelos como los datos experimentales graficados corresponden a escoria Fayalítica sin dopaje de mineral arcilloso.....	113
Figura 70. Relación entre la magnetita en la fase de escoria con el grado de mata generado y el cobre atrapado mecánicamente entre 1.200-1.300 °C. Confección propia.	118
Figura 71. Viscosidad y torque para escoria sintética a 1.285 °C.	134
Figura 72. Viscosidad y torque para escoria fayalítica a 1.350 °C.....	135
Figura 73. Viscosidad y torque para escoria fayalítica a 1.325 °C.....	135
Figura 74. Viscosidad y torque para escoria fayalítica a 1.300 °C.....	136
Figura 75. Viscosidad y torque para escoria fayalítica a 1.275°C.....	136
Figura 76. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 2% de caolinita a 1.350 °C. ..	137
Figura 77. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 2% de caolinita a 1.325 °C. ..	137
Figura 78. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 2% de caolinita a 1.300 °C. ..	138
Figura 79. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 2% de caolinita a 1.275 °C. ..	138
Figura 80. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 5% de caolinita a 1.350 °C. ..	139
Figura 81. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 5% de caolinita a 1.325 °C. ..	139
Figura 82. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 5% de caolinita a 1.300 °C. ..	140
Figura 83. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 5% de caolinita a 1.275 °C. ..	140
Figura 84. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 8% de caolinita a 1.350 °C. ..	141
Figura 85. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 8% de caolinita a 1.325 °C. ..	141
Figura 86. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 8% de caolinita a 1.300 °C. ..	142
Figura 87. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 8% de caolinita a 1.275 °C. ..	142
Figura 88. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 2% de montmorillonita a 1.350 °C.....	143
Figura 89. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 2% de montmorillonita a 1.325 °C.....	143
Figura 90. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 2% de montmorillonita a 1.300 °C.....	144
Figura 91. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 2% de montmorillonita a 1.275 °C.....	144
Figura 92. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 5% de montmorillonita a 1.350 °C.....	145
Figura 93. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 5% de montmorillonita a 1.325 °C.....	145
Figura 94. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 5% de montmorillonita a 1.300 °C.....	146
Figura 95. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 5% de montmorillonita a 1.275 °C.....	146

Figura 96. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 8% de montmorillonita a 1.350 °C.....	147
Figura 97. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 8% de montmorillonita a 1.325 °C.....	147
Figura 98. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 8% de montmorillonita a 1.300 °C.....	148
Figura 99. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 8% de montmorillonita a 1.275 °C.....	148

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición teórica de máxima separación en la saturación con sílice (Schlesinger <i>et. al.</i> , 2011).....	7
Tabla 2. Escorias típicas de distintas etapas del proceso pirometalúrgico de cobre (Mackey P. J., 1982).....	9
Tabla 3. Propiedades físicas de escorias del proceso pirometalúrgico (Mackey P. J., 1982).	13
Tabla 4. Efecto de diferentes cationes en las propiedades físicas de las escorias. α, β : Coeficiente de expansión térmico lineal y volumétrico; k: Conductividad térmica; κ : Conductividad eléctrica (Mills K.C. <i>et. al.</i> , 2011).	13
Tabla 5. Distribución de impurezas estimadas en un horno Flash para una mata de grado 55% Cu (Schlesinger <i>et. al.</i> , 2011).....	14
Tabla 6. Cantidad de elementos y compuestos presentes en la caolinita (Barthelmy D. 2014a). .	20
Tabla 7. Cantidad de elementos y compuestos presentes en la illita (Barthelmy D. 2014b).	21
Tabla 8. Cantidad de elementos y compuestos presentes en la montmorillonita (Barthelmy D. 2014c).	23
Tabla 9. Tipo y cantidad de arcilla asociadas a distintos yacimientos (Bulatovic S. <i>et. al.</i> , 1999).	24
Tabla 10. Tasa de cizalla en distintas situaciones y con distintas aplicaciones (Barnes H.A., 2000).....	27
Tabla 11. Viscosidad dinámica para diferentes materiales (Barnes H.A., 2000).....	28
Tabla 12. Viscosidad y viscosidad cinemática para el agua y el aire a 1 atm y distintas temperaturas (Bird R. <i>et. al.</i> , 1987).....	28
Tabla 13. Parámetros del plástico de Bingham para suspensiones de combustibles nucleares (Bird R. <i>et. al.</i> , 1987).	33
Tabla 14. Parámetros de distintos materiales para el modelo de Ostwald de Waele (Bird R. <i>et. al.</i> , 1987).....	34
Tabla 15. Parámetros de Ellis para soluciones de Carboximetil celulosa (CMC) en agua (Bird R. <i>et. al.</i> , 1987).....	35
Tabla 16. Especificaciones Anton-Paar Rheolab QC.....	39
Tabla 17. Región del espectro electromagnético y longitudes de onda correspondientes donde Hylogger-3 analiza.	42
Tabla 18. Especificaciones técnicas del MiniFlex 600.....	44
Tabla 19. Especificaciones técnicas del Olympus Innov-x Premium.	45
Tabla 20. Variables de la escoria fayalítica y experimentales para la medición de viscosidad. ...	76

Tabla 21. Variables de la escoria fayalítica dopada con caolinita y condiciones experimentales para la medición de viscosidad.	76
Tabla 22. Variables de la escoria fayalítica dopada con montmorillonita y condiciones experimentales para la medición de viscosidad.	77
Tabla 23. Variables de la escoria fayalítica dopada con caolinita o montmorillonita para la Prueba 1 y Prueba 2, respectivamente y las condiciones experimentales para la medición de viscosidad.	78
Tabla 24. Variables de la escoria fayalítica dopada con caolinita o montmorillonita para la Prueba 3 y Prueba 4, respectivamente, y las condiciones experimentales para la medición de viscosidad.	78
Tabla 25. Análisis composicional mediante XRD para la caolinita.	80
Tabla 26. Análisis elemental mediante XRF para la caolinita.	80
Tabla 27. Análisis composicional mediante XRD para la montmorillonita.	81
Tabla 28. Análisis elemental mediante XRF para la montmorillonita.	82
Tabla 29. Análisis de especies mediante XRD para la escoria sintética generada.	84
Tabla 30. Análisis elemental mediante XRF para la escoria sintética generada.	84
Tabla 31. Velocidad angular crítica para escoria sintética a distintas temperaturas experimentales.	86
Tabla 32. Tasa de corte y viscosidad obtenida para escoria sintética a distintas temperaturas experimentales.	87
Tabla 33. Análisis elemental y composicional mediante XRF y XRD, respectivamente para 1.275 y 1.300 °C.	88
Tabla 34. Análisis químico micrografía SEM a escoria sintética sin dopar a 1.275 °C. Espectros representativos. Nótese que los espectros de la Matriz están referidos a la micrografía de la izquierda de la Figura 44 mientras que los espectros del Cristal a la micrografía de la derecha de la misma figura.	89
Tabla 35. Análisis químico micrografía SEM a escoria sintética sin dopar a 1.300 °C. Espectros representativos. Los espectros del cristal están referidos a los colores verde-amarillo mientras que los espectros de la matriz al color azul en la Figura 46.	90
Tabla 36. Velocidad angular crítica para cada temperatura experimental y caolinita adicionada a la escoria.	90
Tabla 37. Rango de tasas de corte donde se obtiene la viscosidad experimental al adicionar 2, 5 y 8% de caolinita a la escoria Fayalítica para todas las temperaturas probadas.	91
Tabla 38. Resultados del análisis elemental y composicional obtenidos por XRF y XRD, respectivamente, de escoria Fayalítica dopada con caolinita a 1.275 y 1.300 °C.	91
Tabla 39. Análisis químico micrografía SEM a la escoria sintética dopada con 8% de caolinita a 1.275 °C.	92
Tabla 40. Velocidad angular crítica para cada temperatura experimental y montmorillonita adicionada a la escoria.	94
Tabla 41. Rango de tasas de corte donde se obtiene la viscosidad experimental al adicionar 2, 5 y 8% de montmorillonita a la escoria Fayalítica para todas las temperaturas probadas.	95
Tabla 42. Análisis composicional mediante XRD para 1.275 y 1.300 °C a distintas cantidades de montmorillonita adicionada.	95
Tabla 43. Análisis químico micrografía SEM a la escoria sintética dopada con 2% de montmorillonita a 1.275 °C.	97

Tabla 44. Razón Fe/SiO ₂ para distintas cantidades de caolinita adicionada y su consecuente viscosidad a 1.275 y 1.300 °C.	103
Tabla 45. Viscosidad experimental y modelada para distintas temperaturas y cantidades de caolinita adicionadas con sus respectivos errores.....	104
Tabla 46. Razón Fe/SiO ₂ para distintas cantidades de montmorillonita adicionada y su consecuente viscosidad a 1.300 °C y 1.275 °C.	110
Tabla 47. Viscosidad experimental y modelada para distintas temperaturas y cantidades de montmorillonita adicionadas con sus respectivos errores.	111
Tabla 48. Contraste entre valores de viscosidad obtenidos al utilizar la geometría real, la modificada y el error entre los valores.	133
Tabla 49. Temperatura experimental, tasa de corte y viscosidad para la escoria estudiada.....	134
Tabla 50. Análisis químico micrografía SEM a escoria sintética sin dopar a 1.275 °C.....	149
Tabla 51. Análisis químico micrografía SEM a escoria sintética sin dopar a 1.300 °C.....	150
Tabla 52. Micrografía SEM escoria sintética dopada con 2% de montmorillonita a 1.275 °C...	151

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Presentación del Tema

Los concentrados sulfurados de cobre, generados a partir de la flotación de pulpas minerales, están compuestos principalmente por especies sulfuradas de mena y otras menores de ganga que suelen ser aluminosilicatos que si bien no adquieren propiedades de hidrofobicidad en el proceso de concentración, tienden a flotar por arrastre debido a su exfoliación planar y estructura laminar. Posterior a la flotación, los concentrados siguen etapas de recuperación de agua, tales como el espesamiento, el filtrado y el secado, las cuales no cambian su composición mineralógica pero conllevan la eliminación de agua residual, entregando a la fundición una alimentación denominada concentrado secado a muerte con contenidos del orden de 0,1 a 0,3 % en peso de agua residual.

En la fundición, la primera etapa u operación unitaria se denomina fusión y se lleva a cabo en reactores a alta temperatura, rangos de 1.250 a 1.350 °C, y conlleva la separación de dos fases fundidas e inmiscibles a partir de la alimentación de concentrado, aire o aire enriquecido con oxígeno como agente oxidante y sílice como fundente. Las especies de mena, principalmente cobre, son concentradas en la fase denominada mata o metal blanco que resulta ser mayoritariamente una solución sólida entre Cu_2S y FeS , mientras que la fase denominada escoria está constituida principalmente por óxidos y silicatos provenientes de los minerales de ganga y del fundente, respectivamente.

Las escorias de fusión pueden variar en su composición y características dependiendo principalmente de los minerales de ganga contenidos en el concentrado y del tipo de fundente que se adiciona al reactor, siendo las más utilizadas en el mundo aquellas denominadas fayalíticas (2FeO-SiO_2). En Chile, actualmente operan 7 fundiciones de cobre y todas emplean escoria fayalítica en la operación unitaria de fusión a través de 3 posibles tecnologías: Convertidor Teniente (CT), Horno de fusión Flash Outokumpu (FSF) y reactor Noranda.

Por ejemplo, el CT utilizado en la fundición de Caletones utiliza este tipo de escoria operando a 1.250 °C y 10^{-8} atmósferas. Las condiciones de trabajo de esta tecnología implican la formación de magnetita al interior del reactor la cual, si bien es deseada dado que protege la mampostería refractaria, tiene efecto adverso sobre la velocidad de sedimentación de las gotas de metal y su posterior concentración en la fase sulfurada cuando se genera un exceso de magnetita dada la presencia de minerales arcillosos.

Por otro lado, la creciente exposición a depósitos sulfurados de cobre de baja ley dada la explotación de zonas más profundas y su consecuente asociación a minerales arcillosos ha resultado en la necesidad de comprender las características de las gangas filosilicatadas, las consecuencias que conlleva su presencia en la cadena productiva y la manera en que deben ser tratadas a modo de minimizar los efectos adversos que provocan en el proceso de recuperación del metal (Ndlovu B. *et. al.*, 2013).

Existe una amplia variabilidad referente a la cantidad y tipo de minerales de arcilla presentes en los yacimientos de cobre y oro-cobre reportados alrededor del mundo, siendo los más frecuentes y que se encuentran en mayores concentraciones, la caolinita, la montmorillonita y la illita, variando desde 4% hasta 22% en peso (Bulatovic S. *et. al.*, 1999).

La granulometría menor a cinco micrones y las propiedades hidrofílicas características de los filosilicatos, les confieren la capacidad de llegar al concentrado en la etapa de flotación de minerales –y en consecuencia como alimentación fresca al proceso pirometalúrgico- a través del agua arrastrada en el mismo. Por consiguiente, la recuperación de minerales arcillosos está relacionada con la recuperación de agua en la celda de flotación, la cual fluctúa operacionalmente entre 20-30%.

Las propiedades reológicas de la escoria de fusión tienen un rol primordial en fenómenos de transportes del proceso, teniendo incidencia operacional en tópicos como el desgaste de ladrillo refractario al interior del horno y el atrapamiento mecánico de gotas de mata en la fase de escoria. Al respecto, una de las variables más relevantes es la viscosidad, la cual corresponde a la fricción interna del fluido y representa la resistencia de este a deformaciones tangenciales (Barnes H.A. *et. al.*, 1989). La mayoría de los metales y escorias fundidas son fluidos Newtonianos, es decir, su viscosidad es independiente de la tasa de deformación (Sridhar, S., 2002).

Dado que en la operación unitaria de fusión de concentrados, la escoria se encuentra en equilibrio y en contacto con otra fase fundida de mata o metal blanco que contiene la mayor parte del cobre, resulta imprescindible que ellas sean inmiscibles y fácilmente separables, por lo tanto, se debe tener especial cuidado en el control efectivo de la viscosidad de la escoria para asegurar que la extracción de esta desde el reactor a través del sangrado, arrastre la menor cantidad posible de mata. (Vignes A., 2011). Dado que la viscosidad de la fase sulfurada fluctúa pobremente con la variación de la temperatura es que las condiciones operacionales se hacen en función de las características reológicas de la escoria fundida (Schlesinger *et. al.*, 2011).

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo General

- Desarrollar un modelo predictivo de viscosidad de escoria de fusión en función de la cantidad de caolinita o montmorillonita contenida en el concentrado de cobre.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Estudiar el efecto de la caolinita y montmorillonita sobre la viscosidad de la escoria fayalítica sintética entre 1.275-1.350 °C a presión parcial de oxígeno de 10^{-8} atmósferas, considerando concentraciones entre 0 – 8% en peso para el mineral arcilloso.
- Estudiar las especies generadas al adicionar caolinita y montmorillonita a la escoria fayalítica sintética a 1.275 y 1.300 °C y relacionarlas con las viscosidades experimentales obtenidas.

- Prever el comportamiento de la viscosidad de la escoria, dado un concentrado de cobre con presencia de caolinita y montmorillonita, a 1.275 °C y 1.300 °C utilizando el modelo de viscosidad generado.
- Relacionar la cantidad de cobre atrapado mecánicamente hacia la fase de escoria con la concentración de caolinita y montmorillonita alimentada a la etapa de fusión, a 1.275 °C y 1.300 °C.
- Relacionar el desgaste del ladrillo refractario con la concentración de caolinita y montmorillonita alimentada a la etapa de fusión, a 1.275 °C y 1.300 °C.

1.3 Justificación del tema

En el proceso pirometalúrgico del cobre la viscosidad de la escoria resulta ser una variable crítica. Esta propiedad reológica tiene incidencia directa sobre: i) la cinética de corrosión de los refractarios por el contacto con las escorias, ii) la velocidad de disolución del refractario dado que incide en el transporte molecular a través de la capa de la interfase entre el refractario y la escoria fundida, iii) la velocidad de penetración a través de poros y bordes de grano del material refractario, bajas viscosidades implican altas velocidades de infiltración del fundido hacia la mampostería refractaria, iv) la fluidez de la escoria generando ineficiencias en la separación de fases y v) la velocidad de sedimentación de las gotas de mata presentes en la escoria puesto que altas viscosidades en la fase oxidada conlleva bajas velocidades de sedimentación lo cual genera pérdidas por arrastre mecánico del cobre.

Por otro lado, la presencia de minerales de arcilla aluminosilicatados, como la caolinita y la montmorillonita, entregan al fundido alúmina la cual disminuye la zona de escoria líquida en las condiciones de trabajo del proceso de fusión disminuyendo el área composicional de trabajo de la escoria fayalítica. Como consecuencia de ello la cantidad de magnetita esperada en la fase oxidada aumenta. Un efecto similar al de adicionar alúmina a la escoria fue reportado al agregar óxido de magnesio al fundido (Henaó H. *et. al.*, 2006).

Tanto la magnetita como la alúmina –en concentraciones mayores al 5% en peso- aumentan la viscosidad de la escoria mediante la polimerización de su estructura. Por otra parte, la descomposición de los minerales de arcilla a altas temperaturas entrega sílice al fundido la cual ha demostrado aumentar la viscosidad de la escoria mediante la formación de cadenas silicatadas más largas y complejas (Vartiainen, A., 1999, Zhang H. *et. al.*, 2012).

En investigaciones realizadas se ha demostrado el efecto de óxidos tales como Al₂O₃, MgO, CaO, ZnO sobre la viscosidad de escorias de fusión (Zhang H. *et. al.*, 2012) y se han desarrollado modelos que correlacionan estos óxidos con la viscosidad de la fase oxidada (Utigard T.A. & Warczok A., 1995; Quested, P. *et. al.*, 2002; Jak E. *et. al.*, 2000). No obstante lo anterior, no existe un modelo predictivo de viscosidad de escorias fundidas que considere como variable el tipo y la concentración de minerales arcillosos contenido en los concentrados de cobre que ingresan a la operación unitaria.

1.4 Alcances del estudio

El estudio de viscosidad para distintas cantidades adicionadas de caolinita y montmorillonita a una escoria sintética de fayalita generada en laboratorio permite la obtención de un modelo de viscosidad predictivo enfocado en el proceso de fusión válido para las condiciones experimentales estudiadas. El arreglo experimental y el desarrollo de las pruebas es tal que considera las variables operacionales más relevantes del proceso pirometalúrgico como temperatura, presión parcial de oxígeno y composición de la escoria base.

El modelo predictivo obtenido a partir del presente estudio pretende ser una referencia para investigaciones y trabajos futuros de modo tal que exista un control más efectivo sobre la viscosidad de escoria en función de la mineralogía de entrada. Además, a través de él, se pretende correlacionar cualitativamente el contenido de cobre atrapado mecánicamente en la escoria y la disolución del ladrillo refractario. Se enfatiza que para desarrollar un modelo predictivo y cuantitativo tanto de las pérdidas de cobre mediante atrapamiento mecánico como la disolución del ladrillo refractario del horno se requieren una mayor cantidad de pruebas experimentales no sólo a escala laboratorio, sino también piloto-industrial, lo cual está fuera del alcance de este estudio.

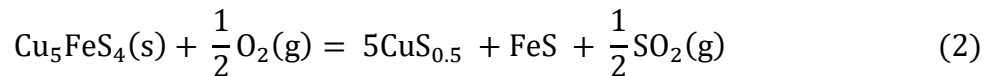
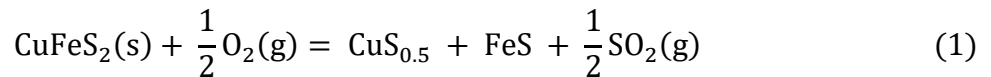
CAPITULO 2

ANTECEDENTES Y FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

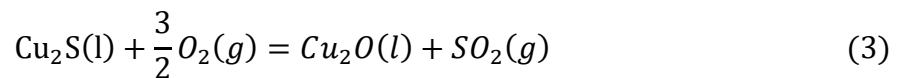
2.1 Proceso de Fusión

2.1.1 Definición y Consideraciones Previas

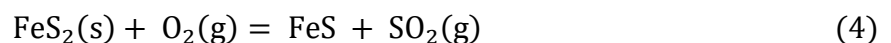
El procesamiento físico de minerales resulta en concentrados provenientes de la etapa de flotación compuesto por minerales sulfurados y pequeñas cantidades de óxidos, tales como alúmina, magnesia, sílice, entre otros. El objetivo principal de la etapa de fusión es la concentración del cobre proveniente de la alimentación mediante la oxidación a altas temperaturas de la misma generando dos fases; una de metal fundido o mata y una de óxidos y ganga conocida como escoria. Generalmente, la oxidación se logra mediante la inyección de aire enriquecido con oxígeno con lo cual se consigue la simplificación de los sulfuros de cobre como se aprecia en la Ecuación 1 y Ecuación 2.

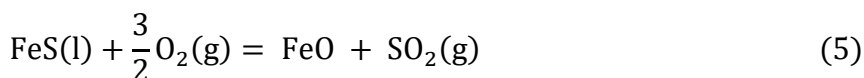


Sin embargo, la cantidad de oxígeno inyectada debe ser regulada dado que grandes cantidades de este oxidarán Fe ocasionando que una menor cantidad de hierro sulfurado se dirija a la fase de mata. Esto, si bien genera mata de alto grado produce pérdidas considerables de cobre en la escoria (Roghani G. *et. al.*, 2000). Además, promueve la sobre oxidación de Cu como se expresa la Ecuación 3.

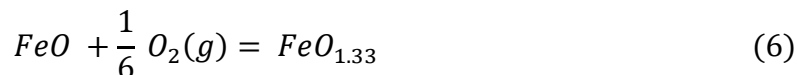


Por otra parte el FeS generado en la Ecuación 1 y Ecuación 2 reacciona con oxígeno proveniente del aire enriquecido para formar óxido de hierro según la Ecuación 4 y Ecuación 5.

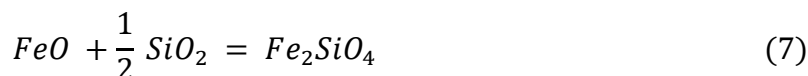




Cuando la actividad de FeO es significativa puede reaccionar con oxígeno para dar lugar a magnetita sólida como se expresa en la Ecuación 6.



Por consiguiente la actividad de FeO es tal que, mediante la adición de sílice, reaccione para formar un complejo silicatado como lo muestra la Ecuación 7.



Dada la naturaleza exotérmica de las reacciones de oxidación vistas anteriormente (Ecuación 1-7), es posible establecer que esa energía generada es aprovechada para calentar y fundir los productos. Al momento de agregar sílice al sistema el FeO reacciona con ella para formar un ortosilicato ferroso de bajo punto de fusión llamado fayalita, el cual puede apreciarse en la Figura 1. Nótese que al agregar SiO₂ a una solución de FeO esta disminuye su punto de fusión hasta un punto a partir del cual, en función de la temperatura, existirá fayalita o bien fayalita y precipitado. Además, a medida que aumenta la temperatura se incrementa el rango de composición FeO-SiO₂ donde es posible identificar la fase de fayalita líquida.

Dada la formación de estas dos fases, para la separación efectiva de ambas es necesaria la presencia de sílice en el sistema como se aprecia en la Figura 2 (Yazawa & Kameda, 1953). Cuando no existe sílice en el sistema, el fundido a 1.200°C entre FeO y FeS puede producir una fase líquida y una sólida de FeO cuando la concentración de FeS varía entre 0% - 31% o bien, una única fase líquida oxisulfurada para cantidades mayores de FeS. Cuando se agrega sílice aparece una región de inmiscibilidad en el ternario SiO₂-FeS-FeO entre una fase sulfurada y otra oxidada. Es posible apreciar que a medida que se aumenta la cantidad de SiO₂ aumenta la separación entre las fases, siendo la máxima separación en la saturación con sílice donde la composición teórica es la que se muestra en la Tabla 1. Cuando este límite es superado se produce la precipitación de sílice en la solución. Nótese, por consiguiente, que tanto la fase oxidada como la sulfurada existirán en equilibrio químico dentro del horno de fusión.

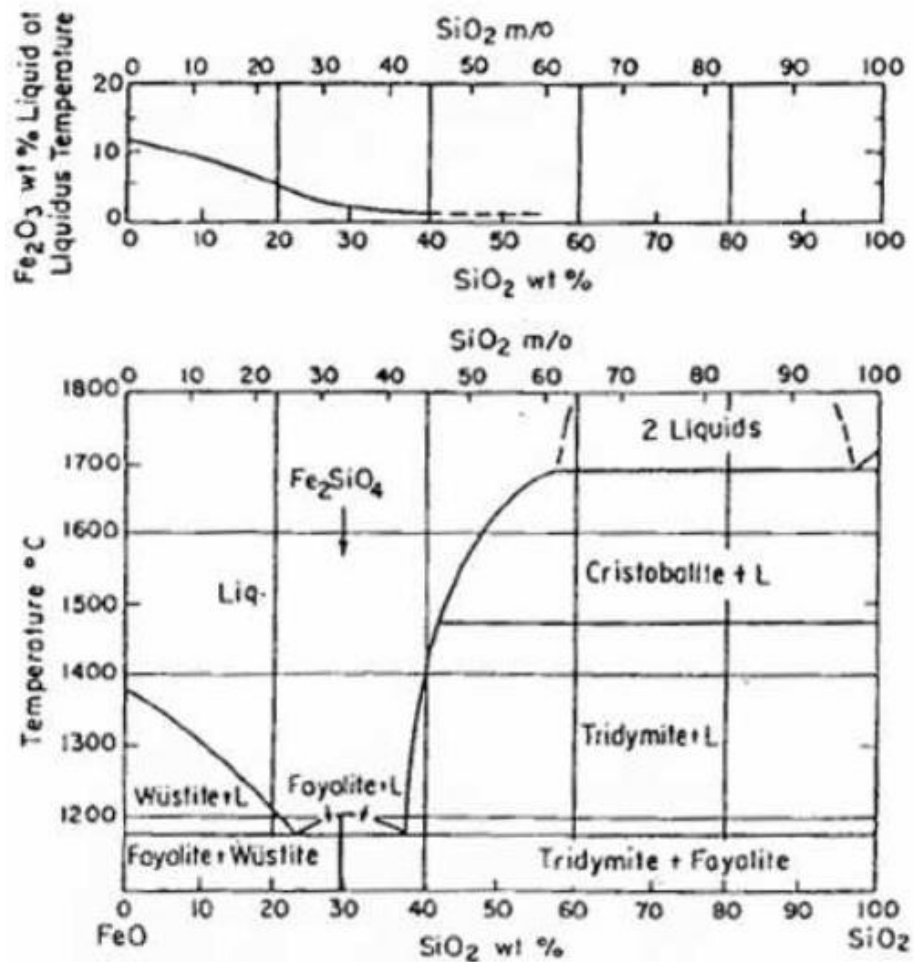


Figura 1. Diagrama binario de fases FeO-SiO₂ (Diaz C., 1974).

Tabla 1. Composición teórica de máxima separación en la saturación con sílice (Schlesinger *et. al.*, 2011).

Fase	FeO [%]	FeS [%]	SiO ₂ [%]
Escoria	54,82	17,90	27,28
Mata	27,42	72,42	0,16

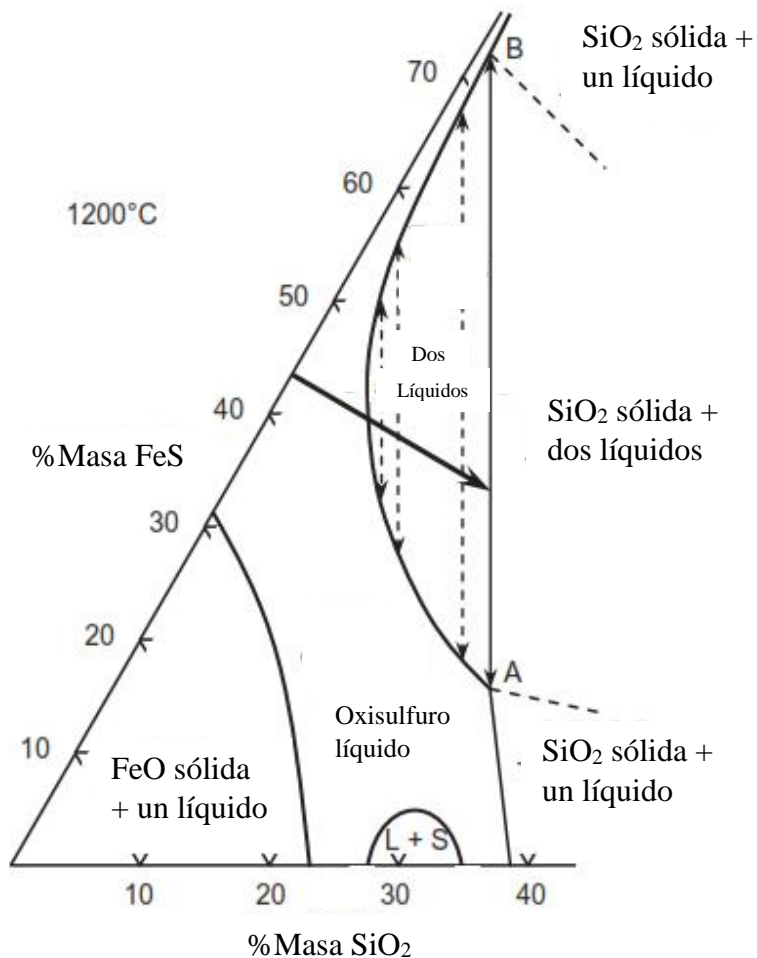


Figura 2. Diagrama ternario SiO₂-FeO-FeS a 1.200 °C (Yazawa & Kameda, 1953).

2.1.2 Escoria

La escoria es una mezcla fundida de óxidos metálicos y silicatos. Los óxidos incluyen óxidos de hierro, como FeO y Fe₃O₄ y óxidos menores provenientes de la etapa de concentración anterior, como Al₂O₃, MgO, CaO, entre otros en la forma de minerales de arcillas.

Para la prevención de problemas operacionales en la etapa de fusión de concentrados de cobre es que la fase fundida oxidada debe cumplir con las características listadas a continuación (Mackey P. J., 1982):

- i. La escoria debe estar completamente líquida a la temperatura de la mata. De lo contrario se formarían conglomerados que aumentarían la viscosidad de la escoria retrasando la sedimentación de las gotas de metal hacia la fase sulfurada.
- ii. La escoria debe ser lo suficientemente fluida como para ser sangrada fácilmente desde el horno. Con ello se previene el arrastre mecánico de mata en el sangrado de la fase oxidada.

- iii. La escoria se debe formar a la temperatura de fusión y separarse limpiamente de la fase sulfurada.
- iv. La escoria de descarte debe contener la menor cantidad de metal suspendido y disuelto.
- v. La escoria debe ser un buen medio de eliminación de elementos menores no deseados a través de ella.
- vi. El rango de operación de la escoria debe ser tal que algunas variaciones en la composición de la alimentación puedan ser toleradas.

La Tabla 2 muestra datos estandarizados de composición, presión parcial de oxígeno y temperatura de escorias para distintas escorias en el proceso pirometalúrgico. Es posible destacar que la escoria está mayoritariamente compuesta por Fe y SiO₂ con cantidades de Fe₃O₄ y pequeñas cantidades de óxidos de aluminio, magnesio y calcio. La cantidad de cobre atrapada en la escoria fluctúa entre 0,5 – 7%.

Tabla 2. Escorias típicas de distintas etapas del proceso pirometalúrgico de cobre (Mackey P. J., 1982).

Proceso/Escoria	%Masa										Presión parcial de oxígeno [atm]	Temperatura típica [°C]
	Cu	Fe	Fe ₃ O ₄	SiO ₂	S	Zn	Pb	Al ₂ O ₃	CaO	MgO		
Reberbero												
Carga húmeda	0,42	32,6	7	37,7	0,94	3,9	-	7,6	1,5	1,7	10 ⁻¹⁰	1200
Carga caliente	0,5	38,7	10,4	34	1,55	-	-	5,3	2,4	2,6	8x10 ⁻¹⁰	
Eléctrico	0,9	36,5	5	37	1,3	-	-	5	4	-	10 ⁻¹⁰	
Carga caliente*	0,8	32	5	35	0,8	-	-	7	14	2	10 ⁻¹⁰	
Horno Flash												
Outotec	0,53	38	11,8	29,7	1,2	4,7	-	-	1,2	-	5x10 ⁻¹⁰	1250
Inco	0,62	39	10,8	37,1	1,1	-	-	4,72	1,73	1,61	4x10 ⁻⁹	
Fusión continua												
Proceso noranda	5	38,2	20	23,1	1,7	4,8	1,2	5	1,5	1,5	5x10 ⁻⁷	1200
Mitsubishi												
Horno limpieza	0,5	37,1	8	32,3	-	-	-	2,2	7,8	-	10 ⁻⁸	
Horno de conversión	15,5	45	62	9,6	0,2	-	-	-	14,8	-	5x10 ⁻⁶	1225
Otros												
Reducción escoria	0,7	43	2,5	28,8	0,5	-	-	7	2	2	10 ⁻¹¹	1200
Convertidor P-S	1,58	41,3	14,2	28,4	0,48	3,65	-	4	1	1	10 ⁻⁷	1140
Escoria anódica	35	15	20	10	-	-	-	-	-	-	10 ⁻⁶	1180

*Concentrado de calcosina

La Figura 3 muestra el ternario $\text{SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ que Muan *et al.* (1955) confeccionó para distintas temperaturas y presiones parciales de oxígeno. Las zonas donde la fayalita en estado líquido es estable se encuentran en función de la temperatura; mientras mayor es la temperatura mayor es el rango composicional $\text{SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ donde esta fase se encuentra completamente líquida como se señaló anteriormente. Además, nótese que mayores presiones parciales de oxígeno implican mayor estabilidad de fases de hierro con números de oxidación entre II y III. El límite superior de la región líquida de la escoria está saturada con sílice sólida mientras que en el límite inferior se encuentra la saturación con wustita. Hacia el límite de la derecha, se genera magnetita sólida producto del aumento en el grado de oxidación de la wustita. Es posible apreciar que las isobaras de oxígeno intersectan fases sólidas en la saturación de sílice y hierro, siendo para bajas presiones wustita y para altas presiones magnetita (Vartiainen, A., 1998). Por tanto, para evitar la formación de magnetita se deben evitar bajas temperaturas y sobre oxidación de la escoria. La curva *liquidus* de la izquierda está saturada con hierro metálico, sin embargo, bajo las condiciones oxidantes de las fundiciones industriales esto no sucede (Schlesinger *et al.*, 2011).

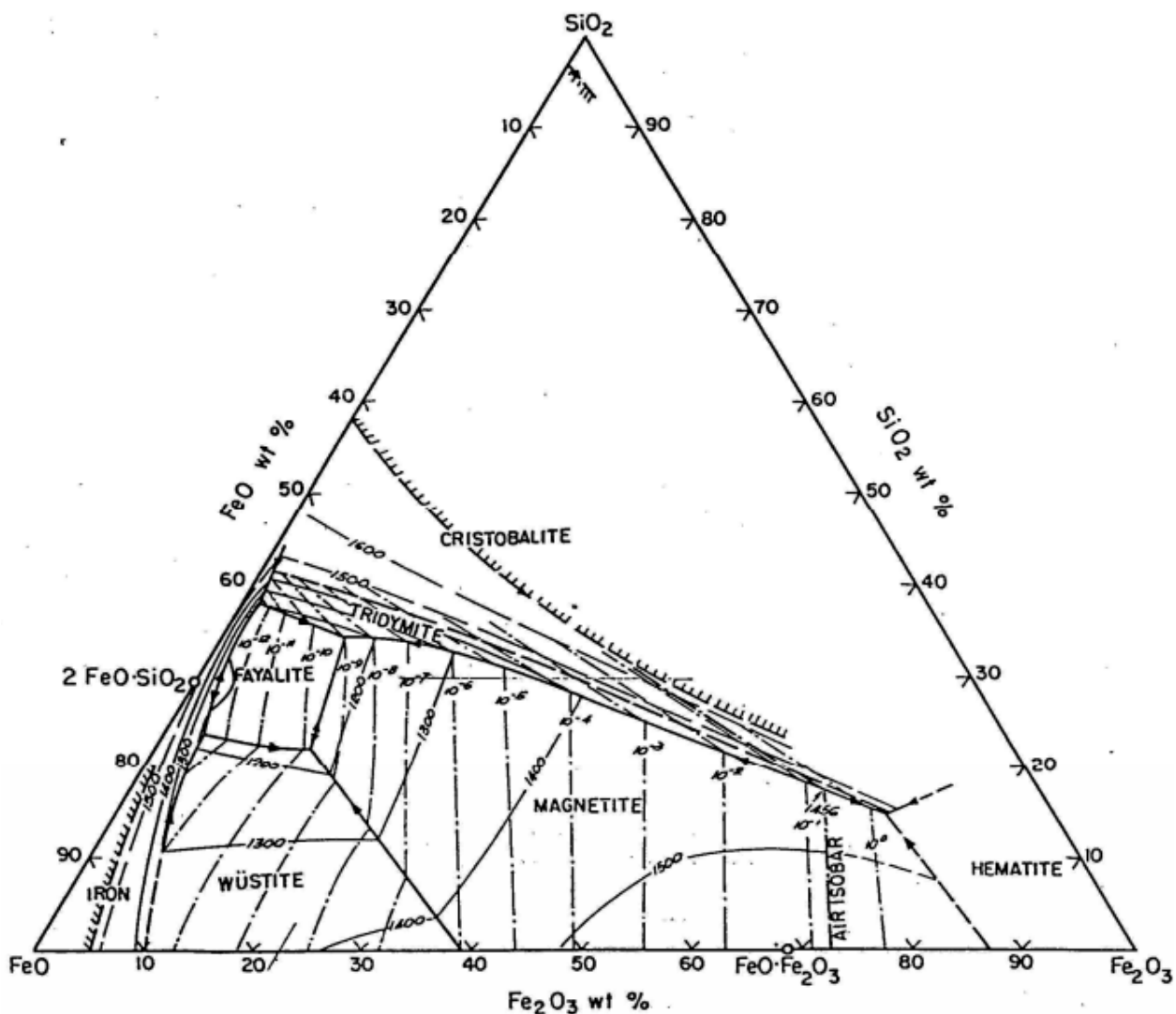


Figura 3. Diagrama ternario de fases $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ a distinta temperatura y presión parcial de oxígeno (Muan *et al.*, 1955).

2.1.2.1 Estructura de la escoria de fusión

Ha sido estudiado por varios autores a lo largo del tiempo (Waseda & Toguri 1978; Mysen, B.O., 1988; Kowalczyk, W. *et. al.*, 1995; Mills K.C. *et. al.*, 2011) que las escorias silicatadas son fundidos iónicos donde los cationes de metal y redes tetrahedrales de enlace Si-O forman las especies iónicas fundamentales. En el caso de fundidos de sílica pura, el tetraedro Si-O está formado por un átomo de silicio unido mediante enlace covalente a otros cuatro átomos de oxígeno.

Waseda & Toguri 1978 estudiaron la estructura FeO-SiO₂ a altas temperaturas utilizando XRD. En el rango de composición entre 17% y 44 % molar de SiO₂ identificaron un número de coordinación constante cercano a cuatro, lo cual indica la presencia del tetraedro SiO₄⁴⁻ en el fundido. Además, la distancia Si-Si disminuye gradualmente a medida que la composición del fundido cambia desde 20% molar de SiO₂ y se vuelve constante a composiciones molares mayores a 39% de SiO₂. Los datos indicaron que algunos de los tetraedros de SiO₄⁴⁻ se polimerizan para formar aniones silicatados.

La Figura 4 muestra las distintas valencias que el oxígeno tiene dentro de la cadena silicatada. El oxígeno que es parte de la cadena pero solo uno de sus dos electrones de valencia es compartido con un átomo de silicio es llamado oxígeno no enlazante O¹⁻. Por otro lado, el oxígeno que es parte de la cadena silicatada y comparte ambos electrones de valencia con dos átomos de silicio de tetraedros distintos es llamado oxígeno enlazante O⁰. Finalmente, el oxígeno libre es aquel que no es parte de la cadena silicatada O²⁻ (Mills K.C. *et. al.*, 2011; Genge M., 2013).

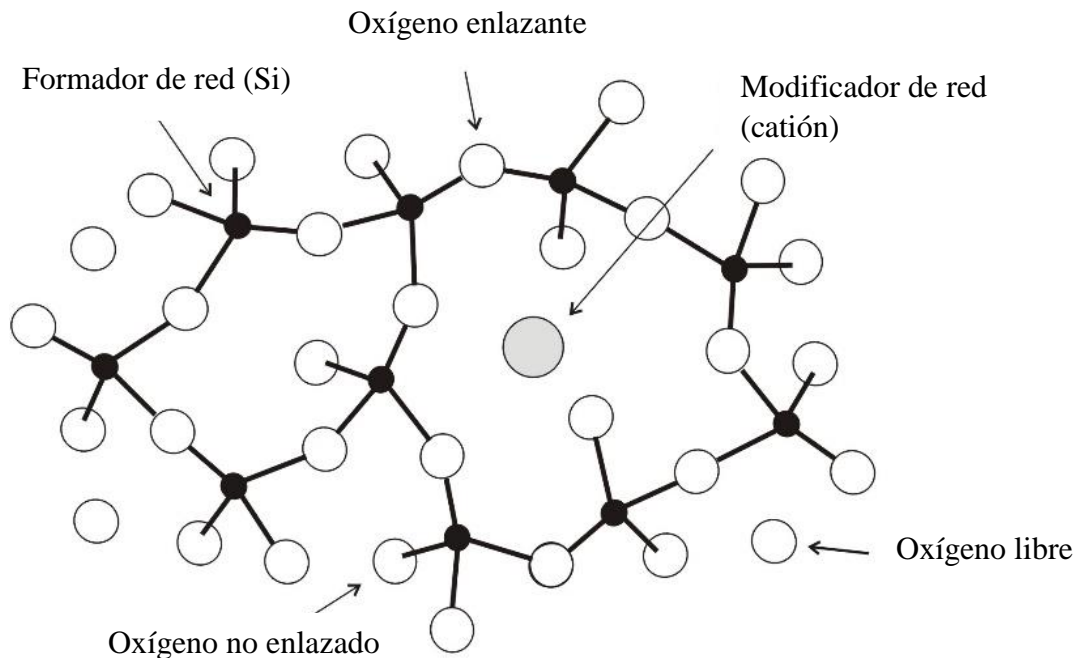


Figura 4. Distintas cargas de Oxígeno en la estructura del silicato fundido (Genge M., 2011).

La estructura del silicato fundido está formada por una red unida de tetraedros de silicio aunque la estructura es más desordenada, flexible y se puede reagrupar a sí misma a través del movimiento aleatorio de sus átomos y moléculas. Para la construcción de cadenas se agregan tetraedros

convirtiendo los oxígenos no enlazantes en oxígenos enlazantes. Este proceso de construcción de grandes moléculas mediante la adición sucesiva de pequeñas moléculas es conocida como polimerización. Es posible definir el cociente entre los oxígenos no enlazantes NBO y la cantidad de tetraedros en la cadena (T) como NBO/T el cual indicará el grado de polimerización de la cadena, como se aprecia en la Figura 5 (Genge M., 2013). Se observa un incremento en el tamaño de la cadena con la adición de tetraedros lo que conlleva a una disminución en el NBO/T, es decir, un aumento en el grado de polimerización.

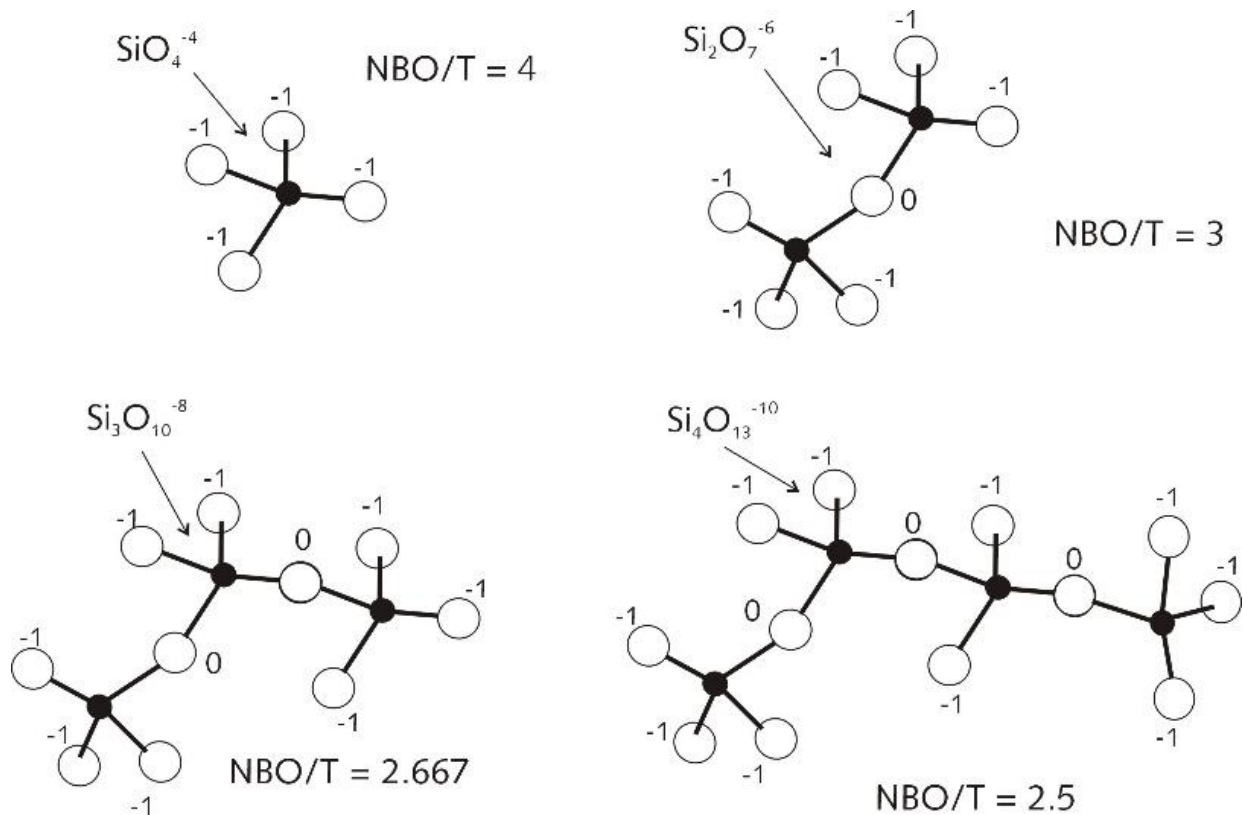


Figura 5. Polimerización de cadenas silicatadas (Genge M., 2011).

2.1.2.2 Propiedades físicas de la escoria de fusión

Dentro de las propiedades físicas más importantes de las escorias están la viscosidad, densidad, conductividad eléctrica y conductividad térmica. Valores estandarizados pueden ser observados en la Tabla 3.

Tabla 3. Propiedades físicas de escorias del proceso pirometalúrgico (Mackey P. J., 1982).

Escoria	Densidad [g/cm ³]	Viscosidad 1200-1250 °C [poise]	Conductividad térmica [cal/cm s °C]	Conductividad eléctrica [Ω ⁻¹ cm]	Calor específico [cal/g °C]	Calor de fusión, ΔH _f [cal/g °C]
Escoria fusión						
>33% SiO ₂	3,5 ± 0,3	3-10	0,005	0,5-1	0,28	80-100
<32% SiO ₂	3,8 ± 0,3	2-5	0,005	0,5-1	0,28	80-100
Escoria conversión	3,8	1-3	0,005	1-3	0,28	80-100
Escoria anódica	-	<1	-	>3	0,25	

Las propiedades físicas de la escoria varían en función de los óxidos presentes en la misma (Bockris J. *et. al.*, 1955; Urbain G., 1974; Morinaga K. *et. al.*, 1975; Mills K.C., 1993) como se observa en Tabla 4. Estos se pueden clasificar en óxidos ácidos, básicos y neutros. Los óxidos ácidos, como SiO₂, tienen enlaces fuertemente covalentes lo cual da lugar a la formación de redes tridimensionales que provocan altos valores de viscosidad en la escoria del orden de 10²-10⁵ [poises] y bajos valores de conductividad eléctrica de la misma del orden de 10⁻⁵-10⁻⁶ [ohm⁻¹cm⁻¹]. Por otra parte, los óxidos básicos, como CaO y MgO, tienen enlaces de carácter fuertemente iónico lo que conlleva a bajas viscosidades del orden de 0,1 – 0,5 [poise] y conductividad eléctrica >10 [ohm⁻¹cm⁻¹]. Los óxidos neutros, como FeO y Cu₂O, no resultan significativamente reactivos con iones de la escoria fundida. Sin embargo, tienen bajo punto de fusión y tienden a disminuir la viscosidad y el punto de fusión del fundido. Además, son conductores eléctricos o bien semiconductores y pueden alcanzar los 300 [ohm⁻¹cm⁻¹] (Schlesinger *et. al.*, 2011).

Tabla 4. Efecto de diferentes cationes en las propiedades físicas de las escorias. α,β: Coeficiente de expansión térmico lineal y volumétrico; k: Conductividad térmica; κ: Conductividad eléctrica (Mills K.C. *et. al.*, 2011).

Propiedad	Variación en la escoria	Dependencia del Cation
α	Aumenta si se despolimeriza	K>Na>Li>Ba>Ca>Mg: α ↑ cuando Z/r ² ↑
β	Aumenta si se despolimeriza	K>Na>Li>Ba>Ca>Mg: α ↑ cuando Z/r ² ↑
k	Aumenta si se polimeriza	Li parece aumentar k a 298 °K
κ	Aumenta si se despolimeriza	Li>Na>K>Ba>Ca>Mg

Dado que la escoria está en contacto con una segunda fase líquida en equilibrio éstas deben ser fácilmente separables la una de la otra al final de la operación. Por lo tanto, al final del proceso de extracción deben tener baja viscosidad y baja densidad así como también permanecer lo más fluidas posible en el intervalo de temperatura y presión parcial de oxígeno que se está trabajando (Vignes A., 2011).

La gravedad específica de las escorias de fusión varía entre 3,3 – 4,1 y se incrementa con el aumento en el contenido de hierro y con el aumento de la temperatura. La tensión superficial de estas varía entre 0,35 – 0,45 [N/m] e incrementa con la basicidad y no está mayormente influenciada por la temperatura (Vadász P. *et. al.*, 2001).

2.1.3 Mata

La mata es una mezcla fundida sulfurada rica en cobre y -dependiendo del yacimiento- de otros metales como se aprecia en la Tabla 5. La estructura de las matas fundidas es incierta. Mientras algunos autores la han considerado como sales fundidas otros la han calificado como una aleación intermetálica. Dado que su gravedad específica es mayor al de la escoria (Schlesinger *et. al.*, 2011), en la separación de fases, la capa de mata queda debajo de la capa de escoria.

La conductividad eléctrica típica varía entre 350-450 [$\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$] y depende de la concentración de sulfuros en el fundido. La tensión superficial de la mata varía entre 0,35 – 0,40 [N/m] e incrementa con el contenido de Cu_2S . Por otro lado, su densidad varía entre 3,97 – 5,27 g/cm^2 variando en función de la composición de la mata. La viscosidad de las matas es mucho menor que las registradas para las escorias variando entre 0,002 – 0,004 [Pa·s]. Dado que este valor fluctúa pobremente con la variación de la temperatura es que las condiciones operacionales se hacen en función de las características de la escoria fundida (Schlesinger *et. al.*, 2011).

Tabla 5. Distribución de impurezas estimadas en un horno Flash para una mata de grado 55% Cu (Schlesinger *et. al.*, 2011).

	Mata	Escoria	Volátiles
Cobre	99	1	0
Tierras raras	0	100	0
Ag, Au, PGM*	99	1	0
Antimonio	30	30	40
Arsénico	10	10	80
Bismuto	15	5	80
Cobalto	40	55	5
Plomo	20	10	70
Niquel	50	45	5
Selenio	75	5	20
Zinc	15	45	40

*Platinum Group Metals

El grado de mata o contenido de cobre dentro de la misma varía entre 45 – 75%. Altos contenidos de cobre en la mata implican que una mayor cantidad de este quede atrapado en la escoria como lo muestra la Figura 6. Por tanto, matas de grado mayor a 65% son operacionalmente evitados por la mayoría de las fundiciones. Sin embargo, dado que actualmente la mayoría de estas cuentan con procesos de recuperación de cobre desde las escorias es que la producción de matas de alto grado es cada vez más habitual.

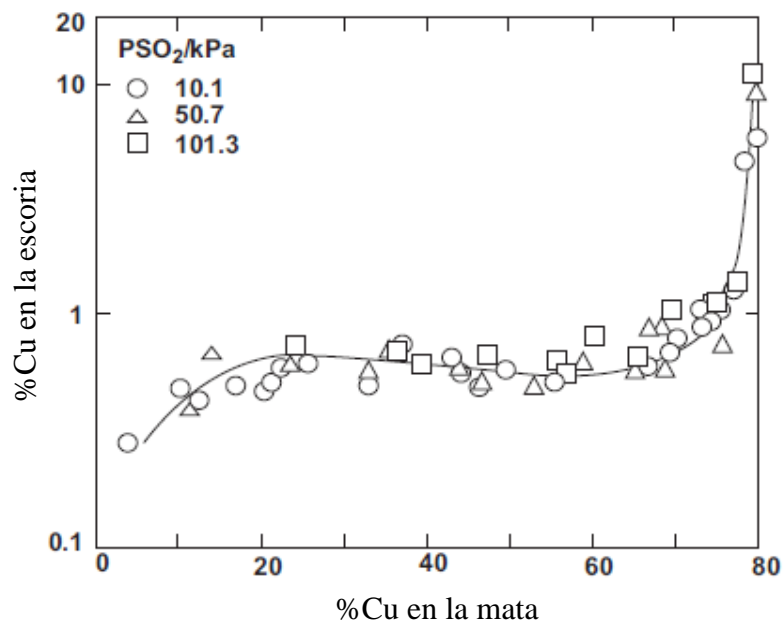


Figura 6. Solubilidad de cobre en escoria fayalítica a 1.300 °C en equilibrio con matas incrementando la cantidad de cobre en ellas (Roghani G. *et. al.*, 2000).

2.1.4 Tecnologías de Fusión

A pesar de que existen distintas tecnologías de fusión estas siguen un patrón común. Las partículas del concentrado y el aire enriquecido con oxígeno entran en contacto dentro del baño produciendo las reacciones de oxidación (Ecuación 1-7). El uso de aire enriquecido con oxígeno ayuda a que el proceso sea más autógeno dado que menos calor es retirado en los gases de salida por la menor cantidad de nitrógeno alimentado, es decir, el calor generado por las reacciones va principalmente a la mata y la escoria asegurando una temperatura de trabajo (Schlesinger *et. al.*, 2011).

Es posible clasificar las tecnologías de fusión en función de la forma en que el flujo de gas es ingresado en el horno:

- Fusión en baño: El aire enriquecido con oxígeno es incorporado mediante lanzas verticales o toberas sumergidas en el baño. El proceso de oxidación toma lugar indirectamente. El factor cinético limitante es la tasa a la cual el fundente se disuelve en la mata donde este reacciona con el FeS disuelto y el oxígeno para generar fayalita. El tamaño de partícula no resulta ser un parámetro relevante. Dada la rápida disolución de partículas del concentrado en el baño es que bajas cantidades de polvo son generadas. Entre las tecnologías que utilizan este método se encuentran: Convertidor Teniente, Convertidor Noranda, Proceso Vanyukov, Proceso Isasmelt y Proceso Mitsubishi.
- Suspensión: El aire enriquecido con oxígeno y el concentrado es inyectado mediante los quemadores. La cinética es esencial dado el bajo tiempo de reacción entre las partículas y el aire enriquecido con oxígeno. Idealmente se debe alimentar concentrado fino, lo cual

tiene implicancias en otras etapas del proceso productivo. Sin embargo, esto produce pérdidas por polvo generado. Otro método para mejorar la cinética es mezclar el concentrado con aire enriquecido con oxígeno antes de ingresarlo al horno. Entre las tecnologías que utilizan este método se encuentran: Flash Outotec, Inco Flash y Contop.

Una vez producidas las reacciones de oxidación de la Ecuación 1-7 gotas de mata sedimentan a través de la fase de escoria hacia la fase de mata. Finalmente, debe ocurrir sangrado tanto de mata como de escoria de forma periódica a través de conductos separados. La alimentación de concentrado y el retiro de los gases de salida son continuos (Schlesinger *et. al.*, 2011).

En el caso de Chile, de las siete fundiciones existentes cinco de ellas utilizan Convertidor Teniente, CT, en la etapa de fusión del concentrado. Estas fundiciones corresponden a Chuquicamata, Potrerillos, Paipotes, Ventanas y Caletones; en cada una de ellas se encuentra un CT a excepción de la Caletones que cuenta con dos de estos reactores en funcionamiento, de esta manera existen seis Convertidor Teniente operativos en el territorio nacional. Por otro lado, existen dos hornos Flash Outotec que se encuentran en las fundiciones de Chuquicamata y Chagres. Finalmente, la última fundición correspondiente a Altonorte cuenta con un Convertidor Noranda. La capacidad de producción de toneladas por año producida por esta tecnología es 950 [ktpa]. Mientras que la producción para Convertidor Teniente y Flash Outotec varía entre 357 y 800 [ktpa] y 610 y 902 [ktpa], respectivamente siendo las fundiciones de mayor capacidad productiva Chuquicamata y Caletones con 1.650 y 1.600 [ktpa], respectivamente.

2.1.4.1 Convertidor Teniente

El convertidor Teniente es un reactor cilíndrico horizontal que utiliza fusión en baño. El reactor es mostrado esquemáticamente en la Figura 7. En la zona superior de la culata se ubica el inyector de carga sólida o *garr-gun* donde es posible adicionar fundente para la formación de fayalita. El sistema de toberas horizontales se monta en puertas removibles al extremo del cilindro, van entre 45-50 toberas para el insulfado de aire enriquecido con oxígeno (entre 35-40%) y otras seis para la inyección sumergida de concentrado seco. La capacidad de fusión del equipo varía entre 2.100-3.000 [tpd]. Una campana con paneles refrigerados permite la captación de polvos y gases producidos por el proceso de fusión. El producto principal del proceso de fusión es una mata (72 – 74% Cu, 3 – 7% Fe, 21% S), escoria fayalítica (6-10% Cu) y gases de salida (25% SO₂). El proceso es controlado para producir una mata y escoria de temperatura y composición específicas, así como también proteger los ladrillos refractarios del horno de tal modo que se minimice la disolución de ladrillos (Schlesinger *et. al.*, 2011).

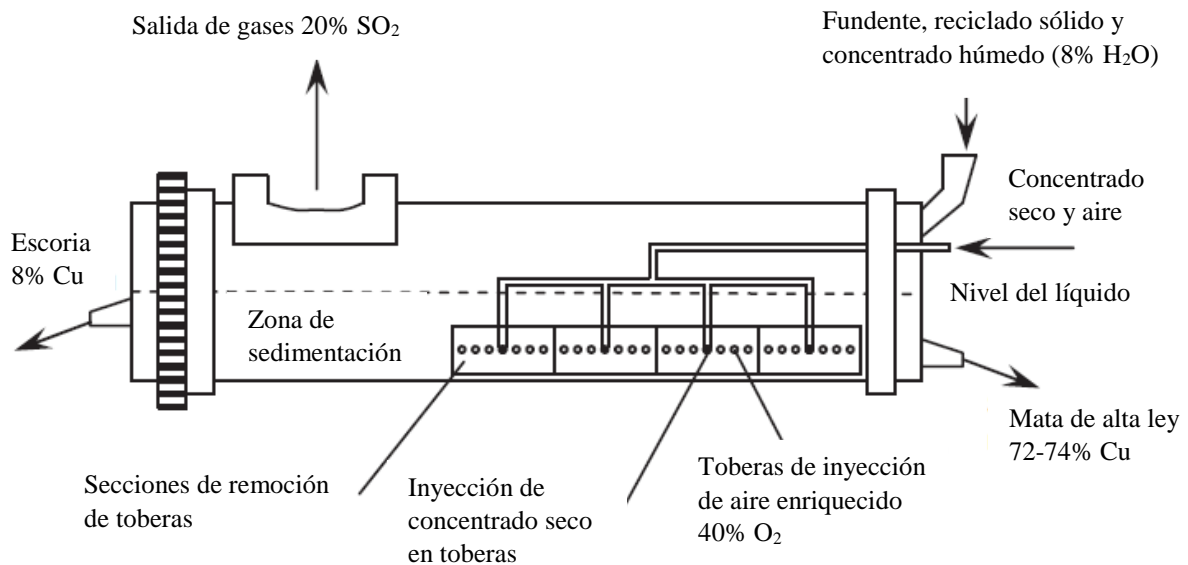


Figura 7. Esquema Convertidor Teniente (Schlesinger *et. al.*, 2011).

2.1.4.2 Horno Flash Outotec

Es un equipo que utiliza fusión en suspensión que posee dos torres; una de reacción y otra de retiro de gases de salida. El reactor es mostrado esquemáticamente en la Figura 8. En la torre de reacción es donde las reacciones de oxidación entre las partículas de concentrado y el aire enriquecido (45 – 88% O₂) toman lugar. Por otro lado, existe un lugar donde las gotas de metal presentes en la fase de escoria sedimentan hacia la fase de mata. La adición de sílice es tal que permite un correcto sangramiento y una baja solubilidad de Cu en la escoria utilizando una razón Fe/SiO₂ entre 1 – 1,5. Posee un quemador de concentrado diseñado para procesar hasta 4.500 [tpd] donde se combina el concentrado junto con aire enriquecido con oxígeno. Hidrocarburos pueden ser adicionados en la torre de reacción como combustible. El producto principal del proceso de fusión es una mata (62 – 70%), escoria fayalítica (1 – 2% Cu) y magnetita (8 – 12% en la escoria). La operación del equipo es tal que debe producirse una mata y escoria de temperatura y composición específica, así como también mantener una capa protectora de magnetita al interior del horno (Schlesinger *et. al.*, 2011) que sirva para la atenuación de la disolución del ladrillo refractario del horno.

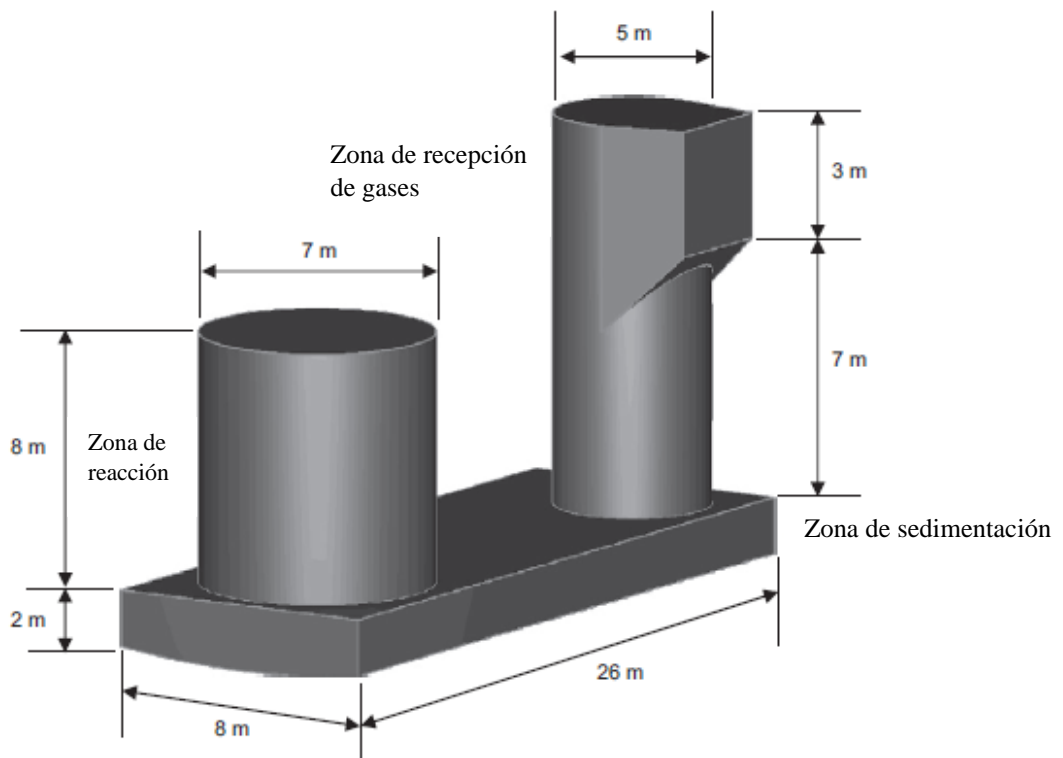


Figura 8. Esquema Horno Flash Outotec (Schlesinger *et. al.*, 2011).

Vale la pena destacar que uno de los parámetros operacionales más importantes para ambas tecnologías corresponde al parámetro Fe/SiO_2 el cual corresponde al cociente entre la cantidad en peso de hierro total y sílice en la escoria fayalítica. Dado que el operacionalmente se trabaja en un punto de saturación con sílice según lo revisado en la Sección 2.1.1 es que se hace necesaria, según la composición mineralógica del concentrado alimentado, la adición de sílice al sistema lo cual conlleva a una disminución en la razón Fe/SiO_2 . Cuando esta razón disminuye por debajo de 0,9 a $1250\text{ }^{\circ}C$ se produce la saturación con iones silicatados produciéndose la precipitación de tridimita dentro del fundido. Por otro lado, valores por sobre el 1,8 a $1250\text{ }^{\circ}C$ promueven la generación de espineles de hierro como la magnetita ($FeO \cdot Fe_2O_3$) dentro de la fase de escoria (Cardona N., 2011). Por consiguiente, generalmente las tecnologías de fusión operan con valores Fe/SiO_2 cercanos 1,6-1,7 para asegurar la saturación de sílice, sin la precipitación de magnetita en el baño. Finalmente, un control efectivo de este parámetro conlleva a una escoria de buena calidad en términos de ausencia de sólidos y fluidez como se verá en la Sección 2.4.2.

2.2 Arcillas

2.2.1 Definición y Conceptos

Los minerales de arcillas son gangas asociadas a depósitos de baja ley que pertenecen al grupo de minerales de filosilicatos y que son mejor conocidos como arcillas. Los minerales de arcilla pueden ser producto de meteorización química, alteración hidrotermal y deposición de sedimentos siendo minerales accesorios comunes en varios depósitos minerales incluyendo pórfidos de cobre, lateritas de níquel, y depósitos de carbón. Como resultado están asociados con varios minerales valiosos incluyendo cobre, níquel, hierro, oro y uranio. Por lo tanto, los efectos adversos derivados de la presencia de minerales de la ganga de filosilicatos son frecuentes a lo largo de las industrias de extracción y procesamiento de minerales (Ndlovu B. *et. al.*, 2013).

Se han categorizado los minerales de arcilla como partículas con tamaños inferiores a 20μ (Deer W.A. *et al.*, 1992; Boggs S. *et. al.*, 2006; Środoń J. *et. al.*, 2006). En estos tamaños de partículas coloidales, el área superficial específica es más grande y la influencia de la carga superficial es mayor.

Cabe destacar la diferencia entre arcillas y minerales de arcillas. Las arcillas son sedimentos compuestos por minerales de arcillas y minerales accesorios no arcillosos (Deer W.A. *et al.*, 1992; Boggs S. *et. al.*, 2006), mientras que los minerales de arcilla son capas silicatadas puras responsables de sus propiedades características.

La dificultad con los minerales arcillosos se deriva de su habilidad para cambiar de un tipo en otro, fenómeno conocido como interestratificación, dado que ellos están conformados por capas alternadas ordenadas de forma ordenada y regular, o bien, de forma desordenada e irregular. En estos casos, la identificación de los minerales se torna difícil dado que tienden a enmascarse unas con otras (Ndlovu B. *et. al.*, 2013).

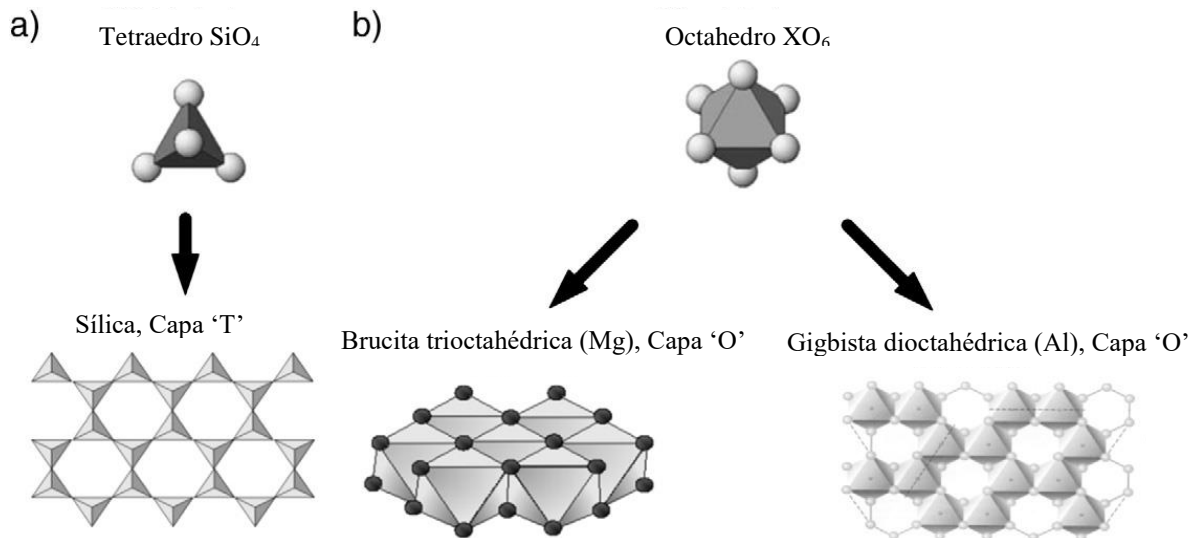


Figura 9. (a) Tetraedro SiO_4 y capas 'T'. (b) Octaedro y diferencia entre las capas de brucita y gibbsita (Klein C. y, Dutrow B., 2008).

Los filosilicatos se construyen mediante la unión de capas tetraédricas ‘T’ y/u octaédricas ‘O’ las cuales construyen los minerales como se aprecia en la Figura 9. Las capas tetraédricas se construyen a partir de tetraedros de silicio rodeado simétricamente de cuatro átomos de oxígeno. Un átomo de oxígeno apical es el encargado de mantener unidos los tetraedros sucesivos formando anillos de capas tetrahedrales. Las capas octaédricas constan de un catión central unido, mediante enlaces de coordinación, a grupos hidroxilo resultando en una simetría octaédrica. Estos grupos hidroxilo están a su vez ligados a otros átomos metálicos circundantes. Se mantiene el equilibrio de cargas, dependiendo de la valencia del catión en la unidad octaédrica. Cuando el catión es divalente, la brucita ($Mg(OH)_2$) conforma la capa octaédrica resultando en la formación de un filosilicato trioctaédrico. En el caso de cationes trivalentes, sin embargo, la gibbsita ($Al(OH)_3$) forma la capa octaédrica resultando en filosilicatos dioctaédricos (Ndlovu B. *et. al.*, 2013). Las variaciones en las configuraciones de las capas tetraédricas y octaédricas resultan en minerales de estructuras similares pero con propiedades físicas y químicas distintas (Deer W.A. *et al.*, 1992).

2.2.2 Clasificación de Arcillas

Los filosilicatos pueden ser agrupados de acuerdo a la proporción de capas tetraédricas y octaédricas así como también por las conexiones existentes entre estas capas que puedan existir entre unidades estructurales sucesivas. Esta clasificación divide a los filosilicatos en serpentinas, talco/pirofilitas, micas, cloritas y minerales arcillosos. Estos, a su vez, pueden ser subdivididos en arcillas ‘swelling’ (esmeclita/montmotillonita) y ‘non-swelling’ (caolinita e illita) como se observa en la Figura 10 (Deer W.A. *et al.*, 1992).

2.2.2.1 Grupo de la Caolinita

La caolinita es un aluminosilicato 1:1 formado estructuralmente por una capa de sílice tetrahedral (SiO_4) y gibbsita ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) repitiendo estas capas tetraédricas-octaédricas a lo largo de su estructura, sin contener ningún catión o molécula de agua entre capas (Ayadi A. J. *et. al.*, 2013) como se observa en la Figura 10. Su espaciamiento entre capas es de 7 Å (Milheiro *et. al.*, 2005), el tamaño de partícula es de 2μ y presenta morfologías plataformas y hexagonales. Dentro del grupo de la caolinita se encuentra la dickita, nacrita y haloisita (Ayadi A. J. *et. al.*, 2013). La Tabla 6 muestra la cantidad de elementos y compuestos presentes en la caolinita.

Tabla 6. Cantidad de elementos y compuestos presentes en la caolinita (Barthelmy D. 2014a).

Elemento	Cantidad [%]	Compuesto	Cantidad [%]
Al	20,90	Al_2O_3	39,50
Si	21,76	SiO_2	46,55
H	1,56	H_2O	13,96
O	55,78	Óxidos Totales	100
Total	100		

2.2.2.2 Grupo de la Illita

La illita es un filosilicato micáceo 2:1 cuya estructura está conformada por la repetición de capas tetraédricas-octaédricas-tetraédricas. El espaciado entre capas es de 10 Å y está ocupado principalmente por cationes de potasio pobremente hidratados responsables de la ausencia de hinchazón. Estructuralmente la illita es similar a la muscovita y a la sericita con un poco más de concentración de silicio, magnesio, hierro y agua, y menor concentración de aluminio tetrahedral y potasio entre capas (Ayadi A. J. *et. al.*, 2013). Su fórmula química es $(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10} [(OH)_2,(H_2O)]$ aunque existe una sustitución iónica considerable (Mitchell J. K., *et. al.*, 1993). Presentan morfologías laminares y tienen un tamaño de partícula inferior a 2µ. Dentro del grupo de la illita se encuentra la bramallita y la fengita (Ayadi A. J. *et. al.*, 2013). La Tabla 7 muestra la cantidad de elementos y compuestos presentes en la illita.

Tabla 7. Cantidad de elementos y compuestos presentes en la illita (Barthelmy D. 2014b).

Elemento	Cantidad [%]	Compuesto	Cantidad [%]
K	6,03	K ₂ O	7,62
Mg	1,87	MgO	3,26
Al	9,01	Al ₂ O ₃	17,86
Fe	1,43	FeO	1,94
Si	25,25	SiO ₂	56,69
H	1,35	H ₂ O	12,63
O	55,06	Óxidos Totales	100
Total	100		

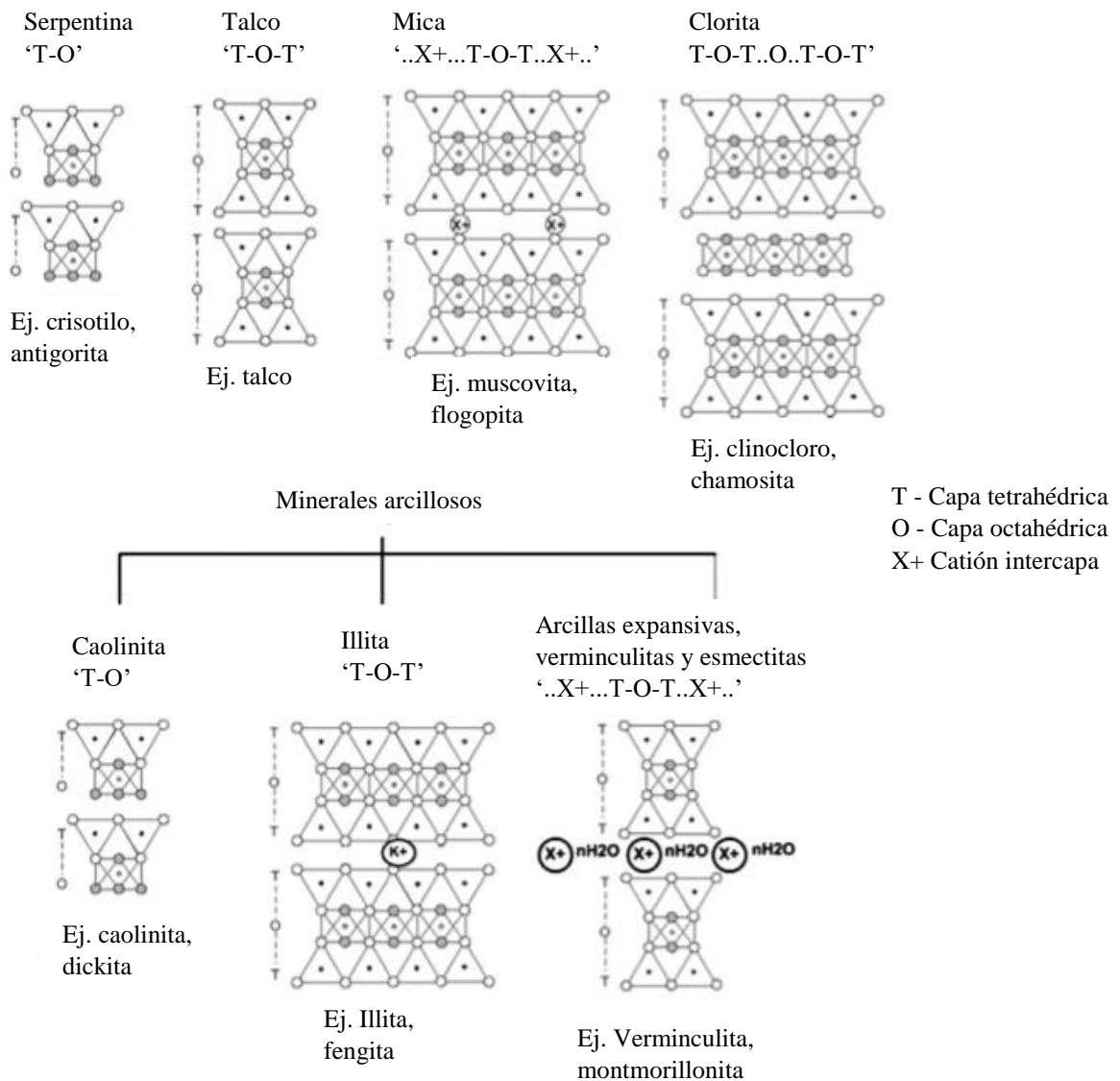


Figura 10. Clasificación del grupo de filosilicatos (Ndlovu B. *et. al.*, 2013).

2.2.2.3 Grupo de la Esmectita

La unidad estructural 2:1 de la esmectita comprende tres capas de minerales de arcilla en los cuales las láminas octaédricas se encuentran entre dos láminas tetrahédricas (T-O-T) mediante la formación de una capa unitaria. Una lámina tetrahédrica de una capa unitaria es adyacente a otra capa tetrahédrica de otra capa e interactúa con diversos cationes intercambiables y moléculas de H₂O en posiciones interlaminares. En general, los cationes interlaminares son calcio, potasio, sodio y/o magnesio (Ayadi A. J. *et. al.*, 2013). Las bontonitas pertenecen al grupo de las esmectitas y están compuestas en su mayoría por montmorillonita (Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂•n(H₂O) y pequeñas cantidades de otros minerales de arcillas (Tunç S. *et. al.*, 2008). En cada categoría de arcilla existe una distancia de plano basal entre las unidades paralelas de silicato el cual es de 10 Å para la montmorillonita seca y de 20 Å cuando se debilita la conexión entre planos lo que implica la humectación de la misma. Son partículas de pequeño tamaño de partícula (< 2μ) y de morfología

laminar. El grupo de las esmectitas se divide dioctaédricas (montmorillonita, beidelita) y trioctaédricas (saponita, hectorita) (Ayadi A. J. *et. al.*, 2013). La Tabla 8 muestra la cantidad de elementos y compuestos presentes en la montmorillonita.

Tabla 8. Cantidad de elementos y compuestos presentes en la montmorillonita (Barthelmy D. 2014c).

Elemento	Cantidad	Compuesto	Cantidad
Na	0,84	Na ₂ O	1,12
Ca	0,73	CaO	1,01
Al	9,83	Al ₂ O ₃	18,46
Si	20,46	SiO ₂	43,52
H	4,04	H ₂ O	35,88
O	64,11	Óxidos Totales	100
Total	100		

2.2.3 Relevancia de minerales arcillosos y problemas asociados en el procesamiento de mineral

La creciente exposición a menas de baja ley, y su consecuente asociación a arcillas, ha destacado la importancia de la comprensión de la mineralogía de gangas filosilicatadas, así como también, la manera en que estos deben ser tratados a modo de minimizar los efectos adversos que provocan en el proceso de recuperación del metal (Ndlovu B. *et. al.*, 2013).

La Tabla 9 muestra la cantidad en peso de minerales arcillosos presentes en plantas de procesamiento de mineral de Chile, Perú e Indonesia (Bulatovic S. *et. al.*, 1999). Las muestras fueron tomadas de yacimientos de cobre y oro-cobre observándose una amplia variabilidad en la presencia y cantidad de minerales de arcillas.

Generalmente, cuando están presentes en un yacimiento las arcillas entrarán al circuito de procesamiento dado que su tamaño fino las hace virtualmente inevitables generando ineficiencias en todas las etapas del mismo.

En transporte, la naturaleza adherente de los minerales de arcillas hace que el uso de correas transportadoras se torne dificultosa, resultando en una reducción significativa de la capacidad de la bomba durante el manejo de material (Ndlovu B. *et. al.*, 2013).

Dado su tamaño de partícula y altas viscosidades también provocan *preg robbing* durante la lixiviación., es decir, adsorción de oro desde la solución cianurada (Van Vuuren C. *et. al.*, 2000) lo cual es una función del tipo de arcilla alimentada generando que la adsorción de oro oscile entre 1,68% y 7,49%. Además, se restringe la percolación en la misma y se produce re-precipitación de oro hacia la solución cianurada (Tremolada, J. *et. al.*, 2010).

Tabla 9. Tipo y cantidad de arcilla asociadas a distintos yacimientos (Bulatovic S. *et. al.*, 1999).

Yacimiento	Origen	Tipo de Roca	Tipo y Cantidad de Arcilla [%]	
Escondida (Benc 1996)	Chile	Pórfido/Andesita	caolinita	12
			illita	18
Disputada (high clay)	Chile	Pórfido/ Cuarzo	montmorillonita	10
			illita	4
Mansa Mina (Veta 3)	Chile	Andesita/Cuarzo	caolinita	8
			illita	4
Escondida (Andesite)	Chile	Andesita	montmorillonita	4
			brammollita	2
Minas Conga	Perú	Pórfido/Andesita/Cuarzo	caolinita	22
			illita	18
Batu Hijau	Indonesia	Andesita	chamosita	11,5
			caolinita	7
			illita	5

En conminución, se disminuye la eficiencia del proceso haciendo necesario operar el molino a densidades significativamente más bajas a las trabajadas comúnmente (Tangsathikulchai, C. *et. al.*, 2003). Además, existe un retraso en el proceso global de reducción de mineral, particularmente dentro de la molienda ultra fina (Shi, F.N. *et. al.*, 2002).

En flotación, los filosilicatos provocan recubrimiento de lamas en la superficie de minerales liberados así como también en burbujas (Arnold, B.J., 1986; Tao, D. *et. al.*, 2010), aumenta el consumo de reactivos y disminuyen la selectividad (Connelly, D. *et. al.*, 2011). Además, existen grandes cantidades de arcillas arrastradas al concentrado en etapas *rougher* y *scavenger* (Vasudevan, M. *et. al.*, 2010), que incrementan en la viscosidad de la pulpa, disminuyen la tasa de sedimentación y aumentan el tiempo de residencia en la celda de flotación (Arnold, B.J., 1986). Durante el tratamiento de colas existe un alto riesgo de colapso e infiltración cuando el contenido de filosilicatos es alto como resultado de la baja recuperación de agua (de Kretser, R.G. *et. al.*, 1992).

Como se verá en la Sección 2.4.5 la presencia de los óxidos que componen los minerales de arcilla afectan en gran manera la viscosidad del fundido en el proceso pirometalúrgico. La viscosidad afecta fuertemente la cinética de corrosión de los refractarios por las escorias. Valores muy elevados de la viscosidad del fundido retrasarán la penetración a través de poros y bordes de grano del material refractario (Bazán V. *et. al.*, 2006). Además, la viscosidad también afecta a la velocidad de disolución del refractario dado que incide en el transporte molecular a través de la capa de la interfase entre el refractario y la escoria fundida (Ng K.W. *et. al.*, 2005; Parra R. *et. al.*, 2004). De igual modo, altas viscosidades en la escoria afectan la fluidez de la misma generando ineficiencias en la separación de fases (Kondratiev, A. *et. al.*, 2002) así como también disminuciones en la velocidad de sedimentación de las gotas de mata presentes en la escoria (Vartiainen, A., 1999) generando pérdidas por arrastre mecánico del cobre. Finalmente, también afecta la cinética de fundición de metales (Kondratiev, A. *et. al.*, 2002).

2.3 Reología

2.3.1 Definición y Conceptos

La reología es el estudio de la deformación y el flujo de la materia, con especial énfasis en la forma de la misma. Cuando existe flujo, las partículas del mismo pueden experimentar dos tipos de movimiento relativo; de cizalla o extensional (Barnes H.A., 2000). La Figura 11 muestra ambos tipos de deformaciones. En el primero las partículas adyacentes fluyen deslizándose unas sobre otras mientras que en el segundo éstas se acercan o se alejan.

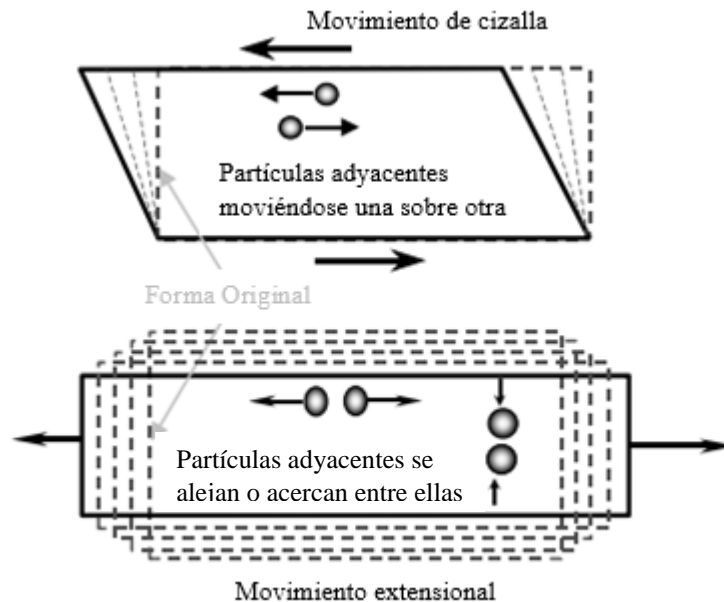


Figura 11. Movimiento de las partículas en fluidos de cizalla y extensionales (Barnes H.A., 2000).

Consideremos un líquido en reposo que se encuentra entre dos placas de área A separadas entre sí por una distancia h . La Figura 12 muestra cómo el movimiento de la placa superior, dada una fuerza F , induce el movimiento del líquido que se encuentra entre las dos placas mediante el deslizamiento de capas hipotéticas del fluido cuando la placa inferior permanece fija. De esta manera, el fluido gana cantidad de movimiento, el cual se transmite de una capa a otra, hasta establecer un régimen estacionario en el cual es necesario aplicar una fuerza F constante en la capa superior para conservar dicho estado (Bird R. *et. al.*, 1987). Existe, por consiguiente, transmisión de cantidad de movimiento horizontal mediante el fluido en la dirección horizontal. En el caso más simple, la velocidad de cada capa se incrementa linealmente con respecto a la capa inferior.

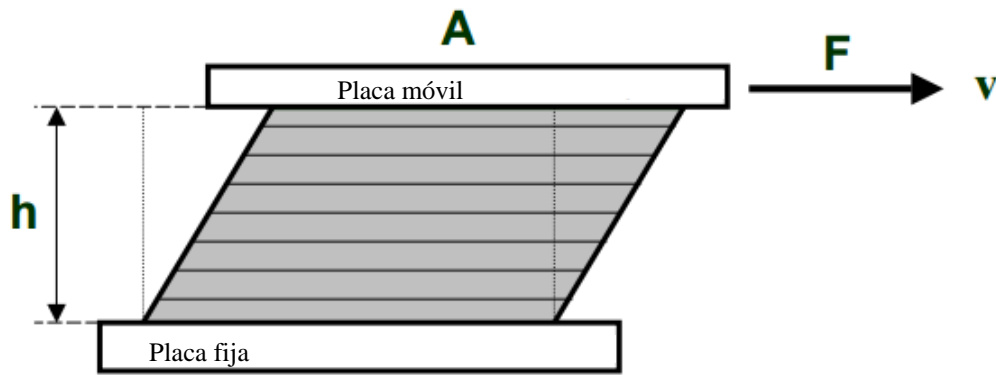


Figura 12. Modelo de Placas Paralelas (Barnes H.A., 2000).

2.3.1.1 Esfuerzo de Cizalla

Una fuerza F actuando en un área A efectúa un movimiento en el líquido entre dos placas generando un esfuerzo de corte como se expresa en la Ecuación 8. La velocidad del movimiento para la fuerza dada es controlada por las fuerzas internas del material.

$$\text{Esfuerzo de Cizalla: } \tau = \frac{\text{Fuerza } F}{\text{Área } A} [\text{Pa}] \quad (8)$$

También puede interpretarse como la densidad de flujo viscoso de cantidad de movimiento horizontal en la dirección vertical.

2.3.1.2 Tasa de Corte

Mediante la aplicación de un esfuerzo de corte se genera un flujo laminar de cizalla entre las dos placas. La capa de fluido superior se mueve a la máxima velocidad $v_{\text{máx}}$ mientras que la capa inferior permanece en reposo. La definición de la tasa de cizalla se muestra en la Ecuación 9.

$$\text{Tasa de Corte: } \dot{\gamma} = \frac{dv}{dh} \quad (9)$$

dv : Diferencial de velocidad entre la velocidad de las capas adyacentes.

dh : Diferencial de espesor de las capas del fluido.

En la Tabla 10 se muestran tasas de cizalla para distintas aplicaciones. Para flujos laminares el diferencial de velocidad entre capas de fluido adyacentes de grosor similar es constante como se describe en la Ecuación 10.

$$\text{Tasa de Cizalla: } \dot{\gamma} = \frac{\text{Velocidad } v \left[\frac{1}{s} \right]}{\text{Espesor } h} \quad (10)$$

Tabla 10. Tasa de cizalla en distintas situaciones y con distintas aplicaciones (Barnes H.A., 2000).

Situación	Rango de tasa de corte típico [s ⁻¹]	Aplicación
Sedimentación de polvos finos en un líquido en suspensión	10 ⁻⁶ – 10 ⁻⁴	Medicina, pinturas
Nivelación debido a la tensión superficial	10 ⁻² – 10 ⁻¹	Pinturas, tatuajes
Drenaje bajo gravedad	10 ⁻¹ – 10 ¹	Blanqueadores de inodoros
Extrusoras	10 ⁰ – 10 ²	Polímeros
Masticar y tragar	10 ¹ – 10 ²	Comidas
Revestimiento por inmersión	10 ¹ – 10 ²	Pinturas, confitería
Mezcla turbulenta	10 ¹ – 10 ³	Manufactura de líquidos
Flujo en tubería	10 ⁰ – 10 ³	Bombeo, flujo sanguíneo
Rociado y cepillado	10 ³ – 10 ⁴	Pinturas, spray
Fricción	10 ³ – 10 ⁵	Aplicación de cremas y lociones para la piel
Revestimiento de alta velocidad	10 ⁵ – 10 ⁶	Papel
Lubricantes	10 ⁵ – 10 ⁷	Aceite de motor

2.3.1.3 Viscosidad Dinámica

"La resistencia que surge de la falta de deslizamiento de las partes del líquido, en igualdad de condiciones, es proporcional a la velocidad con la que las partes del líquido se separan una de la otra" – Isaac Newton.

Esta falta de deslizamiento es lo que se conoce como viscosidad, la cual puede ser entendida como fricción interna y representa la oposición de un fluido a las deformaciones tangenciales. Es debida a las fuerzas de cohesión moleculares (Barnes H.A., *et. al.*, 1989) y se define según la Ecuación 11.

$$\text{Viscosidad: } \eta = \frac{\text{Esfuerzo de Cizalla } \tau}{\text{Tasa de Cizalla } \dot{\gamma}} [\text{Pa} \cdot \text{s}] \quad (11)$$

En otras palabras, la viscosidad corresponde a la constante de proporcionalidad entre la fuerza de cizalla por unidad de área aplicada y el gradiente negativo de velocidad local. La ley de Newton de la viscosidad se expresa en la Ecuación 12.

$$\tau = -\eta \cdot \frac{dv}{dh} [\text{Pa}] \quad (12)$$

La Tabla 11 muestra viscosidad de distintos materiales. Nótese la diferencia entre los valores de viscosidad para mata y escoria de fusión.

Tabla 11. Viscosidad dinámica para diferentes materiales (Barnes H.A., 2000).

Material	Viscosidad η [Pa · s]
Hidrógeno	10^{-5}
Aire	$2 \cdot 10^{-5}$
Agua	10^{-3}
Aceite lubricante	10^{-1}
Glicerol	10^0
Escoria de Fusión	$10^{-1}-10^3$
Mata de Fusión	0,002 – 0,004
Bitumen	10^9

2.3.1.4 Viscosidad cinemática

Está definida como el cociente entre la viscosidad dinámica y la densidad de un material como se muestra en la Ecuación 13.

$$\text{Viscosidad Cinemática: } \nu = \frac{\text{Viscosidad } \eta \left[\frac{mm^2}{s} \right]}{\text{Densidad } \rho} \quad (13)$$

En la Tabla 12 se aprecia que la dependencia entre temperatura y viscosidad es distinta para líquidos y para gases. Mientras la viscosidad disminuye con el aumento de temperatura para líquidos, para los gases esta aumenta. Esto se debe a que para los líquidos la cantidad de movimiento es transportado por las moléculas que se desplazan libremente, en cambio, para gases la cantidad de movimiento se produce mediante el choque efectivo de moléculas (Bird R. *et. al.*, 1987).

Tabla 12. Viscosidad y viscosidad cinemática para el agua y el aire a 1 atm y distintas temperaturas (Bird R. *et. al.*, 1987).

Temperatura [°C]	Agua		Aire	
	Viscosidad [cp]	Viscosidad cinemática [10 ² cm ² seg ⁻¹]	Viscosidad [cp]	Viscosidad cinemática [10 ² cm ² seg ⁻¹]
0	1,787	1,787	0,01716	13,27
20	1,0019	1,0037	0,01813	15,05
40	0,6530	0,6581	0,01918	16,92
60	0,4665	0,4744	0,01999	18,86
80	0,3548	0,3651	0,02087	20,88
100	0,2821	0,2944	0,02173	22,98

2.3.2 Fluido con comportamiento Newtoniano

Un fluido con comportamiento Newtoniano es aquel que sigue la ley de Newton de la viscosidad. Todos los gases y la mayor parte de los líquidos se comportan de acuerdo a la Ecuación 12. Un fluido Newtoniano es aquel cuya viscosidad, aunque varíe con la presión y la temperatura, no varía con la tasa de deformación o el tiempo ni muestra propiedades elásticas o anomalías extensionales (Barnes H.A., 2000). Si se grafica el esfuerzo de cizalla con la tasa de cizalla resulta una recta que pasa por el origen y cuya pendiente es el valor de la viscosidad como su muestra en la Figura 13.

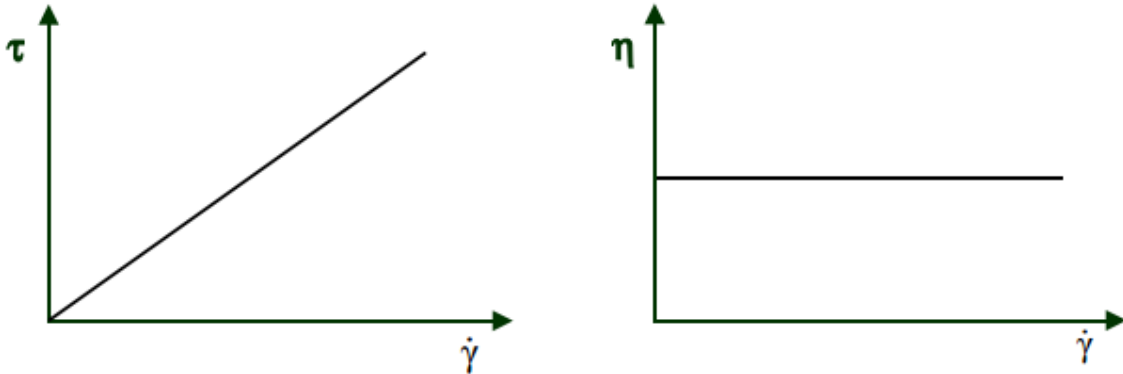


Figura 13. Comportamiento de un fluido Newtoniano, donde la viscosidad del material es independiente de la tasa de cizalla. Izquierda: Gráfico esfuerzo cizalla vs tasa cizalla. Derecha: Gráfico viscosidad vs tasa cizalla (Barnes H.A., 2000).

2.3.2.1 Factores que afectan la viscosidad en fluidos Newtonianos

2.3.2.1.1 Temperatura

La viscosidad de muchos líquidos simples disminuye con el aumento de la temperatura dado el aumento del movimiento de las partículas que lo componen. Por ejemplo, el aceite de motor disminuye en un 5% su viscosidad por 1 °C el agua reduce su viscosidad cerca de 3% por 1 °C a temperatura ambiente, mientras que el bitumen lo hace en 15% o más por 1 °C. La expresión matemática más utilizada para describir la dependencia entre la temperatura y la viscosidad es la entregada por Andrade E. (1934) es mostrada en la Ecuación 14.

$$\log_{10} \eta = A + \frac{B}{T} \quad (14)$$

η : Viscosidad [Pa · s]

T : Temperatura [K]

A : Constante

B : Constante [K]

Si se considera $B = E_a/R$, donde E_a es la energía de activación del flujo viscoso y R es la constante universal de los gases, se obtiene la ley de Arrhenius la cual es mostrada en la Ecuación 15.

$$\eta = A \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (15)$$

η : Viscosidad [$Pa \cdot s$]

T : Temperatura [K]

E_a : Energía de Activación [$\frac{J}{mol}$]

R : Constante universal de los gases [$\frac{J}{K \cdot mol}$]

A : Constante [$Pa \cdot s$]

Se desprende de la ecuación de Andrade E. (1934) que B aumenta cuando A aumenta, dado que la viscosidad disminuye con aumentos en la temperatura como se observa en Figura 14.

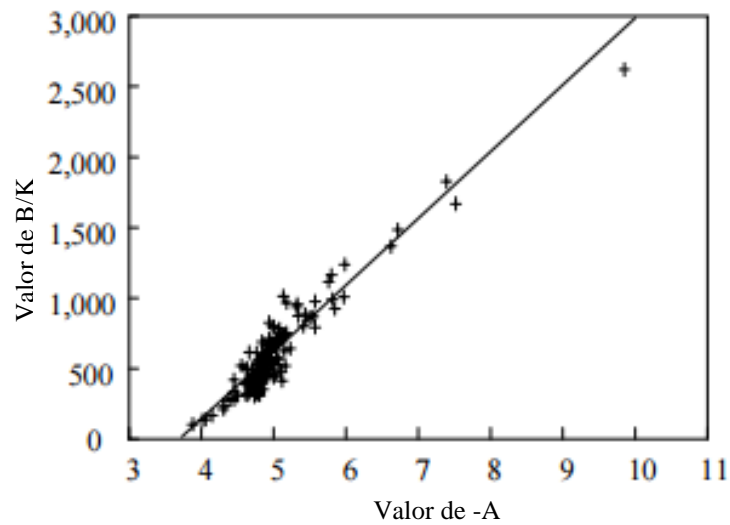


Figura 14. Valores A, B en la ecuación de Andrade E. (1934) para distintos líquidos orgánicos (Barnes H.A., 2000).

El agua, sin embargo, entre 0 – 100 °C sigue una modificación de la Ecuación 15 como lo describe la Ecuación 16 propuesta por Viswanath D.S. *et. al.* (1989).

$$\log_{10} \eta = A + \frac{B}{C - T} \quad (16)$$

η : Viscosidad [Pa · s]

T : Temperatura [K]

A : Constante = -4,5318

B : Constante = -220,57 [K]

C : Constante = 149,39 [K]

Con esto se registran disminuciones de 2,54% en la viscosidad por 1 K, por lo tanto, cuando se realizan experimentos en líquidos basados en agua se debe controlar la temperatura experimental en ± 1 K (Barnes H.A., 2000).

Las escorias son usualmente fluidos Newtonianos y suelen seguir la ecuación de Arrhenius (Ecuación 15), donde la energía de activación es la energía requerida para mover una unidad de SiO_4^{4-} respecto a otra (Sridhar S., 2002). Sin embargo, los gráficos de viscosidad y temperatura muestran una curvatura leve por lo cual es necesario realizar modificaciones a esta ecuación (Seetharaman S. *et. al.*, 2004). La relación de Weymann-Frenkel expresada en la Ecuación 17 corresponde a una ecuación simple que se ajusta bien a los datos experimentales y es utilizada por varios modelos de viscosidad en función de la cantidad de óxidos presentes en la escoria (Kekkonen M. *et. al.*, 2012) como se verá en la Sección 2.4.8.

$$\eta = A \cdot T \cdot \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad (17)$$

η : Viscosidad [Pa · s]

T : Temperatura [K]

A, B : Constantes

2.3.2.1.2 Presión

Si un material es expuesto a grandes presiones su viscosidad incrementaría dado que las partículas se organizarían en una estructura más apretada. En general, la viscosidad se duplica cuando la presión es llevada desde la presión atmosférica a 100 [MPa]. Para presiones superiores, 200 [MPa] o 400 [MPa], la viscosidad puede aumentar entre 10 o hasta 100 veces (Hatschek, E., 1928).

El agua representa una anomalía a la relación entre presión y viscosidad entre 0 [°C] y 30 [°C] como se aprecia en Figura 15. Al principio, la viscosidad disminuye con el aumento de la presión y sólo aumenta para presiones altas a partir de los 100 [MPa]. Este comportamiento es seguido por la mayoría de los líquidos basados en agua (Barnes H.A., 2000).

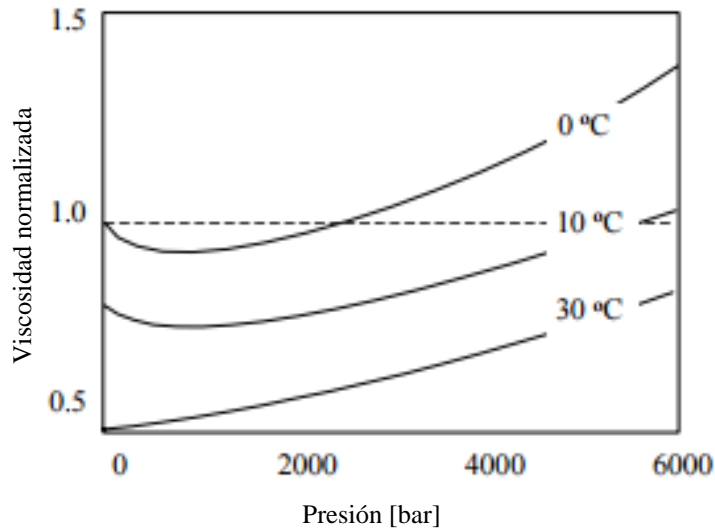


Figura 15. Viscosidad del agua normalizada a valores de 0 °C y presión atmosférica como una función de la presión (Barnes H.A., 2000).

Otros factores que pueden afectar la viscosidad son las propiedades físico químicas del fluido, la tasa de cizalla, el tiempo, el pH, el magnetismo y los campos magnéticos.

2.3.3 Fluidos con comportamiento No Newtoniano

Son todos aquellos fluidos que no siguen la ley de viscosidad de Newton como se expresa en la Ecuación 18.

$$\tau \neq -\eta \cdot \frac{dv}{dh} \quad (18)$$

Los materiales conocidos como pseudoplásticos exhiben una fuerte disminución en la viscosidad cuando la tasa de cizalla crece. Comparados con materiales viscosos ideales, un pseudoplástico puede ser bombeado a través de cañerías con menos energía a la misma velocidad de flujo. Por otro lado, los materiales conocidos como dilatantes aumentan su viscosidad con el incremento en la tasa de cizalla pudiendo provocar problemas en procesos tecnológicos (Barnes H.A., *et. al.*, 1989).

2.3.3.1 Modelo de Bingham

Los plásticos de Bingham son aquellos que por debajo de un determinado esfuerzo de cizalla τ_0 permanecen rígidos, mientras que para valores mayores a este se comportan como un fluido Newtoniano como se aprecia en Ecuación 19. Lo anterior es válido para $\eta_0 < 0,2 [Pa \cdot s]$ (Barnes H.A., *et. al.*, 1989). En la Tabla 13 se muestran los parámetros del modelo de Bingham para el caso de suspensiones de combustibles nucleares.

$$\tau_{yx} = \begin{cases} -\eta_0 \cdot \frac{dv_x}{dy} \pm \tau_0 & \text{si } |\tau_{yx}| > \tau_0 \\ \frac{dv_x}{dy} & \text{si } |\tau_{yx}| < \tau_0 \end{cases} \quad (19)$$

Tabla 13. Parámetros del plástico de Bingham para suspensiones de combustibles nucleares (Bird R. *et. al.*, 1987).

Material suspendido	Distribución de tamaños de las partículas		$k_1 = \frac{\tau_0}{\phi^4}$ [dina·cm ⁻²]	$k_2 = \frac{\ln(\mu_0/\mu)}{\phi^4}$ [adimensional]
	D [micrones]	σ [adimensional]		
UO ₂	1,4	1,7	7,2 x 10 ⁴	18
U ₃ O ₈	1,3	2,0	11,0 x 10 ⁴	22
UO ₃ ·H ₂ O	1,2	1,9	20,6 x 10 ⁴	22
			$k_3 = \frac{\tau_0}{\phi^3}$ [dina·cm ⁻²]	$k_4 = \frac{\ln(\mu_0/\mu)}{\phi^4}$ [adimensional]
ThO ₂	0,03	2,7	52,7 x 10 ⁴	24
	0,75	2,8	26,3 x 10 ⁴	14
	1,6	1,5	4,8 x 10 ⁴	12
	2,4	1,7	1,6 x 10 ⁴	12

2.3.3.2 Modelo de Ostwald de Waele

La Ecuación 20 expresa este modelo el cual también es conocido como la ley de la potencia.

$$\tau_{yx} = -K_2 \cdot \left| \frac{dv_x}{dy} \right|^{n-1} \cdot \frac{dv_x}{dy} \quad (20)$$

Cuando $n = 1$ se obtiene la ley de la viscosidad de Newton, donde $m = \eta$. En otras palabras n es una medida del grado de desviación del material de la idealidad. Cuando $n < 1$ el material es pseudoplástico mientras que para $n > 1$ exhibe un comportamiento dilatante (Bird R. *et. al.*, 1987). Este modelo se ajusta a muchos valores experimentales y resulta más versátil que el modelo de Bingham. Es utilizado en análisis teóricos y aplicaciones de ingeniería. Sin embargo, no resulta ser un buen modelo para tasas de cizalla alta (Barnes H.A., *et. al.*, 1989). La Tabla 14 muestra parámetros del modelo de Ostwald de Waele para distintos materiales.

Tabla 14. Parámetros de distintos materiales para el modelo de Ostwald de Waele (Bird R. *et. al.*, 1987).

Material	K_2 [Pa·s ⁿ]	n	Rango tasa de cizalla [s ⁻¹]
Tinta de bolígrafo	10	0.85	10 ⁰ - 10 ³
Acondicionador de tejidos	10	0.6	10 ⁰ - 10 ²
Polímero fundido	10000	0.6	10 ² - 10 ⁴
Chocolate fundido	50	0.5	10 ⁻¹ - 10 ⁰
Líquido sinovial	0.5	0.4	10 ⁻¹ - 10 ²
Pasta de dientes	300	0.3	10 ⁰ - 10 ³
Crema de cuerpo	250	0.1	10 ⁰ - 10 ²
Lubricante de grasa	1000	0.1	10 ⁻¹ - 10 ²

2.3.4.3 Modelo de Eyring

La Ecuación 21 predice el comportamiento de materiales pseudoplásticos. Cuando τ_{yx} tiende a cero el modelo tiende asintóticamente a la ley de la viscosidad de Newton con $\eta = A/B$ donde A, B son parámetros del modelo (Bird R. *et. al.*, 1987).

$$\tau_{yx} = A \cdot \operatorname{arcsenh} \left(-\frac{1}{B} \frac{dv_x}{dy} \right) \quad (21)$$

2.3.4.4 Modelo de Ellis

La Ecuación 22 muestra el modelo de Ellis. Nótese que cuando τ_{yx} tiende a cero el modelo tiende a la ley de la viscosidad de Newton para $\alpha > 1$. Del mismo modo, si $\alpha < 1$, cuando τ_{yx} es muy grande el modelo tiende a la ley de la viscosidad de Newton (Ecuación 12). Para $\varphi_0 = 0$ se tiene el modelo de Ostwald de Waele (Ecuación 21) mientras que para $\varphi_1 = 0$ la ley de la viscosidad de Newton, donde $\alpha, \varphi_0, \varphi_1$ parámetros del modelo (Bird R. *et. al.*, 1987). La Tabla 15 muestra los parámetros del modelo de Ellis para distintas soluciones.

$$-\frac{dv_x}{dy} = (\varphi_0 + \varphi_1 |\tau_{yx}|^\alpha) \tau_{yx} \quad (22)$$

Tabla 15. Parámetros de Ellis para soluciones de Carboximetil celulosa (CMC) en agua (Bird R. *et. al.*, 1987).

Concentración de la solución [% en peso]	Temperatura [°C]	a [adimen- sional]	φ_0 [cm*seg ⁻¹ dina ⁻¹]	φ_1 [cm ^{2α} seg ⁻¹ dina ^{-α}]	Intervalo experimental del esfuerzo cortante [dina cm ⁻²]
4,0% de CMC bajo	29,4	1,170	0,1377	0,3211	8 - 440
5,0% de CMC bajo	29,4	1,337	0,0000	0,0521	8 - 1.010
1,5% de CMC medio	29,4	1,185	0,4210	0,2724	6 - 300
2,5% de CMC medio	29,4	1,412	0,0383	0,0181	17 - 720
0,6% de CMC alto	29,4	1,707	0,2891	0,0280	8 - 270

2.3.4.5 Modelo de Reiner-Philippoff

El modelo de la Ecuación 23 tiende a la ley de la viscosidad de Newton cuando el gradiente de velocidad es muy grande o muy pequeño. El modelo presenta tres parámetros ajustables $\eta_0, \eta_\infty, \tau_s$ (Bird R. *et. al.*, 1987).

$$-\frac{dv_x}{dy} = \left(\frac{1}{\eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{\left(\frac{\tau_{yx}}{\tau_s}\right)^2}} \right) \tau_{yx} \quad (23)$$

En la Figura 16 se grafican los distintos modelos para fluidos no Newtonianos en estado estacionario anteriormente expuestos. Se ha graficado también el modelo Newtoniano a modo de comparación.

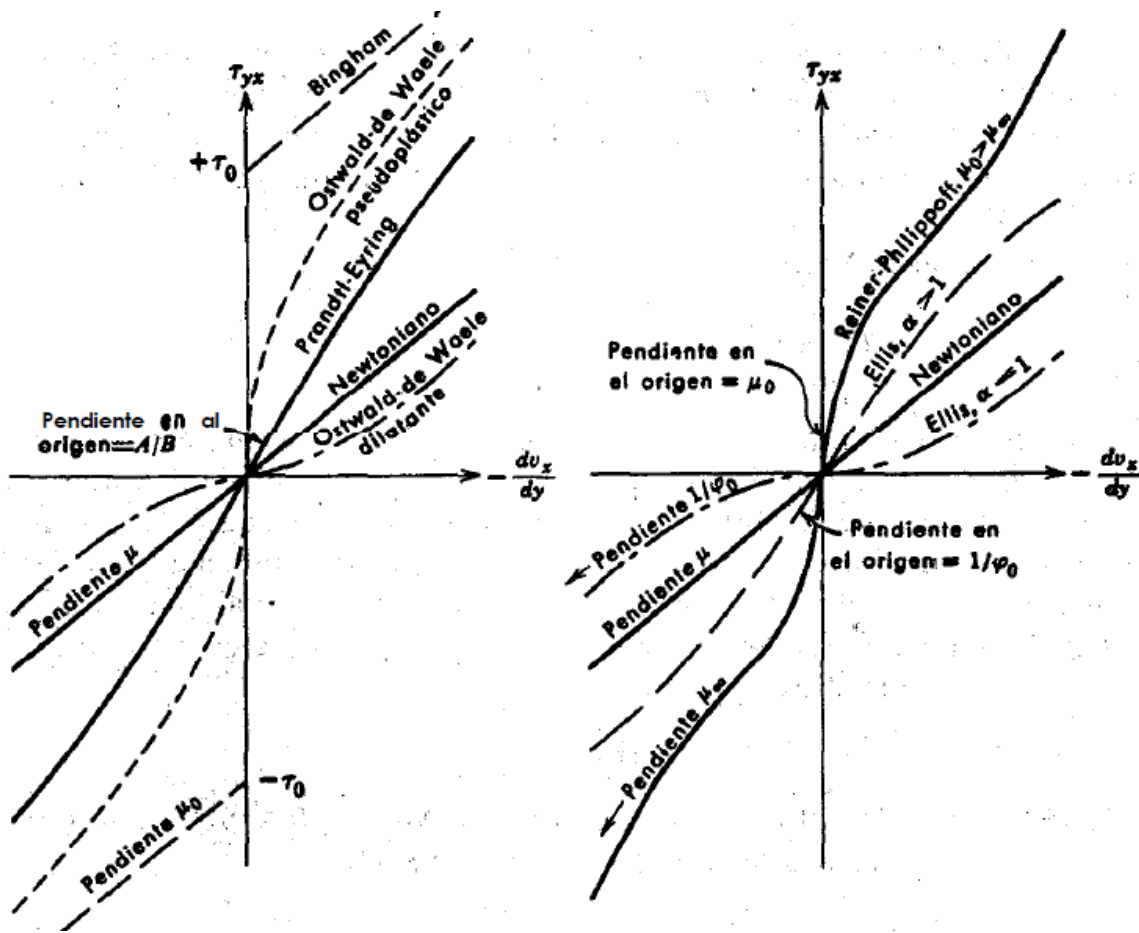


Figura 16. Modelos no Newtonianos en estado estacionario. Izquierda: Modelos de dos parámetros. Derecha: Modelos de tres parámetros (Bird R. et. a., 1987).

2.3.5 Geometría de Taylor Couette y estabilidad de flujo

A través de un balance de fuerzas y ecuaciones de conservación de masa dentro de un fluido es posible obtener las ecuaciones de momentum y continuidad como lo expresa la Ecuación 24-25.

$$\rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \cdot \nabla u \right) = -\nabla P + \nabla \cdot \tau \quad (24)$$

$$\nabla \cdot u = 0 \quad (25)$$

La simplificación de las ecuaciones de Navier-Stokes para flujos laminares en una geometría cilíndrica, es decir, considerando $u_r = u_z = 0$ y $\frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} = \frac{\partial u_\theta}{\partial z} = 0$ conducen a una ecuación de momentum de la forma de la Ecuación 26. Si además consideramos dos cilindros concéntricos ($r_i < r_e$) donde el cilindro interior se encuentra girando y el cilindro exterior se encuentra estático se habla de una geometría de Taylor-Couette.

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \cdot \tau_{r\theta}) = 0 \quad (26)$$

Reynolds O. (1883) definió un número adimensional que caracteriza el movimiento de un fluido. Este es utilizado para la mecánica de fluidos y fenómenos de transporte permitiendo la discriminación entre flujos laminares y turbulentos dependiendo de su valor. La Ecuación 26 puede ser utilizada para bajas velocidades angulares tal que el flujo continúe siendo laminar, es decir, con bajos números de Reynolds.

Sin embargo, existe un número de Reynolds a partir del cual el movimiento deja de ser laminar concéntrico y comienza a ser helicoidal para una velocidad angular crítica entregada por el giro del cilindro interior, fenómeno conocido como primera inestabilidad de Taylor-Couette. Existen distintos tipos de criterios para caracterizar esta inestabilidad como el criterio de Rayleigh, el criterio de gradiente de energía, el método de la energía y el criterio de estabilidad lineal. En particular, este último criterio permite la obtención de dicha velocidad angular crítica a partir de la cual cualquier perturbación inestabiliza al sistema. La Figura 17 muestra la solución del análisis de estabilidad lineal a partir del cual se obtienen números de Reynolds críticos donde inicia la transición a flujo helicoidal.

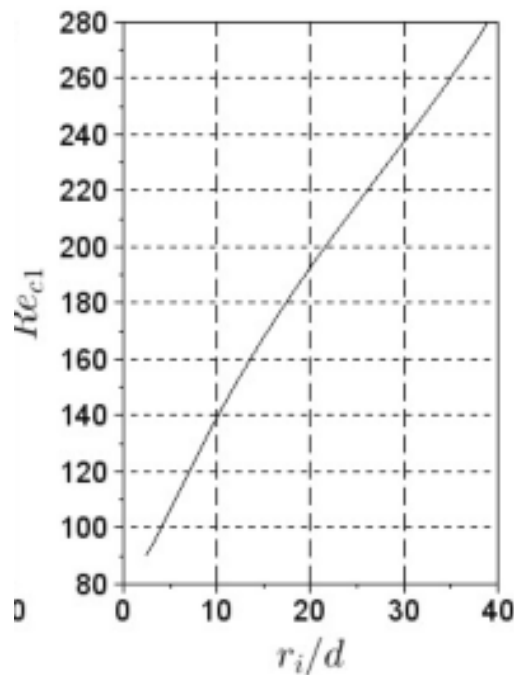


Figura 17. Solución al análisis de estabilidad lineal.

Como es posible apreciar, el número de Reynolds crítico corresponde aproximadamente a una función lineal creciente que depende de la razón entre el radio del cilindro interno y el espaciamiento entre el radio interno y el radio externo, la cual puede ser modelada por la Ecuación 27.

$$Re_c = 5 \cdot \frac{r_i}{d} + 90 \quad (27)$$

Además, para fluidos de baja viscosidad fluyendo en cilindros concéntricos con el cilindro interno en rotación es posible escribir el número de Reynolds según la Ecuación 28.

$$Re = \frac{(r_e - r_i) \cdot r_e \cdot \rho \cdot \Omega}{\eta} \quad (28)$$

r_e : Radio interno del crisol [cm]

r_i : Radio del spindel [cm]

Ω : Velocidad angular del fluido $\left[\frac{rad}{s}\right]$

ρ : Densidad del fluido $\left[\frac{g}{cm^3}\right]$

η : Viscosidad del fluido $\left[\frac{g}{cm \cdot s}\right]$

2.3.6 Instrumento de medición de viscosidad

Los instrumentos utilizados para determinar las propiedades reológicas de los fluidos son llamados reómetros y permiten medir la viscosidad de estos dependiendo de la velocidad de rotación (es decir, tasa de cizalla), tiempo, temperatura y esfuerzo de cizalla. Todos los reómetros en general deben cumplir con ciertas características.

- i. El esfuerzo de cizalla aplicado sólo debe producir y mantener un flujo laminar estratificado dado que, de lo contrario, los valores de viscosidad pueden aumentar hasta un 40%.
- ii. El material que es investigado debe ser homogéneo puesto que puede ocurrir separación de fases durante la medición.
- iii. La fuerza ejercida por el reómetro debe ser transmitida por completo a la muestra para que el material se adhiera completamente a las paredes del recipiente.

El equipo utilizado para las pruebas experimentales es mostrado en la Figura 18 y corresponde a un reómetro Anton-Paar Rheolab QC mientras que la Tabla 16 indica las especificaciones de velocidad, torque, esfuerzo de corte, velocidad de corte e intervalos de viscosidad del mismo.



Figura 18. Equipo utilizado en el procedimiento experimental, Anton-Paar Rheolab QC.

Tabla 16. Especificaciones Anton-Paar Rheolab QC.

Velocidad [1/min]	0,01 a 1.200
Torque [mNm]	0,25 a 75
Esfuerzo de Corte [Pa]	0,5 a 30.000
Velocidad de Corte [1/s]	10^{-2} a 4.000
Intervalos de Viscosidad [mPas]	1 a 10^9

Existen dos formas a partir de las cuales es posible determinar la viscosidad de un fluido.

2.3.6.1 Control de la tasa de cizalla

La velocidad de rotación n es un *input* en la medición y la tasa de cizalla $\dot{\gamma}$ es calculada con este parámetro. La fuerza de cizalla o torque M generada es medida por el reómetro y puede ser transformado en un parámetro reológico utilizando el área de cizalla del sistema de medición para obtener el esfuerzo de cizalla τ . Con ello, es posible calcular la viscosidad mediante la Ecuación 12. Se pueden realizar pruebas de viscosidad vs tiempo y viscosidad vs temperatura manteniendo una tasa de cizalla constante y curvas de viscosidad variando la tasa de cizalla en el tiempo.

2.3.6.2 Control del esfuerzo de cizalla

El torque M es un input en la medición con lo cual el esfuerzo de cizalla τ puede ser calculado. La velocidad de rotación n alcanzada dada la aplicación del torque es medida y la tasa de cizalla $\dot{\gamma}$ es calculada con este parámetro. Al igual que en el caso anterior, con ello es posible calcular la viscosidad mediante la Ecuación 12.

Para los viscosímetros rotacionales, las geometrías de los *spindel* más simples son aquellas en las cuales la tasa de cizalla del fluido es similar en todos los puntos de este. A través de este equipo es posible obtener la viscosidad del fluido manteniendo cualquiera de los dos criterios de control antes mencionados.

2.3.7 Sistema de medición de cilindros coaxiales para medir viscosidad

El equipo a utilizar en las pruebas del Capítulo 3 posee este sistema de medición por cuanto se revisarán sus características más relevantes. Además, las ecuaciones vistas son las específicas para dicho instrumento.

Se disponen en el mismo eje de rotación un cilindro sólido o *spindel* que gira dentro de un cilindro hueco o crisol. La distribución del esfuerzo de cizalla $\tau(r)$ y la distribución de la tasa de cizalla $\dot{\gamma}(r)$ son una función del radio del sistema de medición como se aprecia en la Figura 19, donde:

R_s : Radio de la varilla del *spindel* [mm]

R_a : Radio del crisol [mm]

R_l : Radio del *spindel* [mm]

L : Largo del *spindel* [mm]

L' : Distancia entre punta del *spindel* y fondo del crisol [mm]

L'' : Distancia entre el *spindel* y fluido inmerso en el crisol [mm]

α : Ángulo del cono del cilindro del crisol

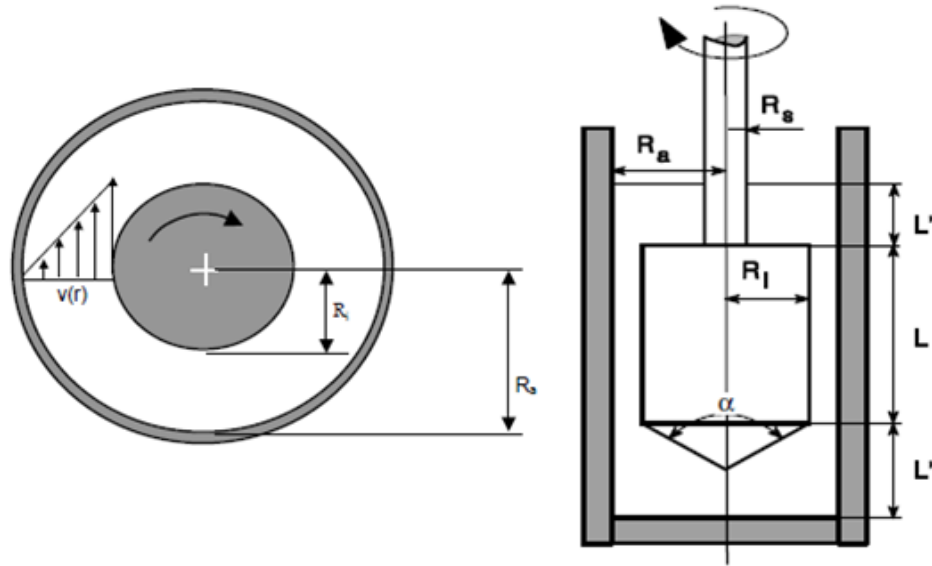


Figura 19. Sistema de medición de cilindros coaxiales para medir viscosidad. Izquierda: Vista superior. Derecha: Corte transversal (Barnes H.A., 2000).

A modo de obtener distribuciones lineales, o cercanas a la linealidad, es necesario que la distancia entre los radios de ambos cilindros sea pequeña. Si se define δ como la razón de radios entre el crisol y el spindel, $\delta = \frac{R_a}{R_l}$, según la Norma ISO 3219 si $\delta \leq 1.2$, $L/R_l \geq 3$, $R_a/R_l \geq 0.3$ y $\alpha = 120^\circ$, entonces se cumplen las relaciones de la Ecuación 29-31.

$$\tau_{rep} = \frac{1 - \delta^2}{2000 \cdot \delta^2} \cdot \frac{M}{2\pi L r_i^2 C_L} \quad (29)$$

$$\dot{\gamma}_{rep} = \omega \cdot \frac{1 + \delta^2}{\delta^2 - 1} \quad (30)$$

$$\omega = \frac{2\pi}{60} \cdot n \quad (31)$$

τ_{rep} : Esfuerzo de corte representativo [Pa]

$\dot{\gamma}_{rep}$: Velocidad de corte representativa [s^{-1}]

n: Velocidad [min^{-1}]

ω : Velocidad rotacional [s^{-1}]

M: Torque [mNm]

δ : Razón entre el radio del crisol y el radio del spindel

L: Largo del spindel [mm]

r_i : Radio del spindel [mm]

C_L : Factor de forma. Toma cuenta del torque actuando al final de las caras del sistema de medición.

Dadas las condiciones bajo las cuales deben ser realizadas las mediciones de viscosidad, es necesario modificar la disposición original de medición del reómetro construyendo un *spindel* más largo para que pueda entrar al horno. Sin embargo, la geometría del *spindel* original fue mantenida, así como también se siguieron las condiciones estipuladas por la norma en la construcción del accesorio. Es por esta razón que se conserva el factor de forma original $C_L = 1.1$ con el cual el software calcula los esfuerzos de corte según la Ecuación 29-31.

2.3.8 Técnicas de caracterización

2.3.8.1 Hylogger-3 (Whitbourne L. *et. al.*, 2011)

Es un equipo de caracterización hiperespectral desarrollado por CSIRO Australia que emplea espectroscopia de reflectancia para la identificación de especies minerales enfocado en minerales de ganga. La Tabla 17 muestra los rangos espectrales característicos para identificar especies minerales en la zona infrarroja del espectro electromagnético mientras que la Figura 20 muestra los componentes del equipo Hylogger-3.

Tabla 17. Región del espectro electromagnético y longitudes de onda correspondientes donde Hylogger-3 analiza.

Región del espectro EM	Longitudes de onda (nm)
Infrarrojo visible y cercano (VNIR)	400 – 1.000
Infrarrojo de onda corta (SWIR)	1.000 – 2.500
Infrarrojo Térmico (TIR)	6.000 – 14.500



Figura 20. Componentes del Hylogger-3.

Dentro de los beneficios de utilizar el Hylogger-3 es posible mencionar que:

- No se requiere mayor preparación de la muestra; para el caso de sondajes sólo que se encuentre limpia.
- Análisis rápido y no destructivo.
- Se reduce la incertidumbre mediante un análisis objetivo complementando el trabajo del geólogo.
- Se obtienen resultados en línea.
- Se capturan imágenes digitales de alta resolución.
- Es posible crear librerías virtuales de los sondajes analizados.

2.3.8.2 Difracción de rayos X (XRD)

El equipo de difracción utilizado corresponde a un Rigaku MiniFlex600 a través del cual es posible realizar análisis cualitativo y cuantitativo de muestras policristalinas. El Rigaku MiniFlex600 cuenta con dos tubos generadores de rayos X; uno de Cu y otro de Co, siendo un equipo ideal para la identificación de minerales arcillosos dado el segundo tubo. La Tabla 18 muestra las especificaciones técnicas del equipo de difracción utilizado.

Tabla 18. Especificaciones técnicas del MiniFlex 600.

		MiniFlex 600	MiniFlex 300
Software	Control del instrumento	Control y Medición	
	Análisis de datos	PDXL	
Generador	Potencia máxima	600 W	300 W
	Voltaje del tubo	40 kV	30 kV
	Corriente del tubo	15 mA	10 mA
	Obturador (Shutter)	Obturador rotatorio vinculado a enclavamiento	
	Tubo de rayos X	Cu, Co, Fe, o Cr	
Ópticas	Divergencia de abertura	Fija o variable	
	Dispersión de abertura	Fija	
	Recepción de abertura	Fija	
	Filtro	Filtro de aluminio K β	
	Monocromador (opcional)	Grafito	
Apertura Soller	5.0° o 2.5°		
Goniómetro	Tipo	Vertical	
	Radio	150 mm	
	Rango de exploración	-3 a 145° (2 θ)	
	Velocidad de exploración	0.01 a 100°/min (2 θ)	
	Ancho de paso mínimo	0.005° (2 θ)	
Precisión	$\pm 0.02^\circ$		
Detector	Contador de centelleo	Centelleador NaI	
	D/tex Ultra (Opcional)	Detector de banda de silicio de alta velocidad	
Dimensiones	Módulo principal	560W-700H-460D (mm)	560W-700H-530D (mm)
	Intercambiador de calor (opcional)	460W-570H-510D (mm)	No necesario
Peso	Módulo principal	Aprox. 80 kg	Aprox. 90 kg
	Intercambiador de calor (opcional)	Aprox. 50 kg	No necesario
Fuente de poder	Módulo principal	100 a 240 VAC 1 ϕ $\pm 10\%$ 50/60 Hz $\pm 1\%$ 1.0 kVA	100 a 240 VAC 1 ϕ $\pm 10\%$ 50/60 Hz $\pm 1\%$ 0.7 kVA
	PC	100 a 240 VAC 1 ϕ $\pm 10\%$	
		50/60 Hz $\pm 1\%$ 0.7 kVA	
	Intercambiador de calor (opcional)	100 a 240 VAC 1 ϕ $\pm 10\%$ 50/60Hz $\pm 1\%$ 1.1kVA	No necesario

2.3.8.3 Fluorescencia de rayos X (XRF)

El equipo de fluorescencia utilizado corresponde a un Olympus Innov-x Premium el cual permite el análisis elemental de muestras de roca, pulverizadas o líquidas. Las especificaciones técnicas son mostradas en la Tabla 19.

Tabla 19. Especificaciones técnicas del Olympus Innov-x Premium.

Rango de excitación	Ánodo de Rh, Au, or Ta, tubo de rayos X
Detector	Detector <i>Silicon Drift</i>
Rango analítico	Mg hasta Rh/Ag y Al hasta Ta/Au;Suelos: P y mayores
Peso	1.5 kg sin batería
Dimensiones	260 x 240 x 90 mm
Rango de temperatura ambiente	Entre -10 °C to 50 °C
Procesador	CPU de 530 MHz con FPU integrado de 128 MB RAM
Batería	Batería recargable de Li
Visualización de datos	Pantalla táctil retroiluminada de transmisión <i>Blanview</i> ; 57 x 73 mm
Almacenamiento de datos	1 GB microSD (Almacena cerca de 75.000 lecturas)
Transferencia de datos	USB, Bluetooth®

2.4 Variables que afectan la viscosidad de escorias fayalíticas

2.4.1 Efecto de la Temperatura en la viscosidad de la escoria

Varios autores han demostrado que un aumento en la temperatura incrementa el área *liquidus* y la viscosidad decrece (Utigard T.A. & Warczok A., 1995; Kowalczyk W. *et. al.*, 1995; Zhang H., *et. al.*, 2012) como lo establece la Ecuación 15 (Vartiainen A., 1998). Si bien existen otras relaciones que modelan la variación de temperatura con la viscosidad, ésta presenta una buena correlación.

A medida que aumenta la temperatura la oscilación de los átomos aumenta, los polímeros se desintegran y la distancia entre átomos aumenta. La movilidad de la escoria incrementa y por tanto la viscosidad decrece a medida que la temperatura aumenta. El efecto de la temperatura en la viscosidad es mayor cerca de los límites de saturación cuando la microestructura de la escoria fundida es más compleja (Vartiainen, A., 1998). En la Figura 21 se muestra un gráfico de la viscosidad de la fayalita en función de la temperatura. Desde los 1.250 °C la discrepancia entre los valores máximos y mínimos de viscosidad obtenidos es muy angosta y disminuye linealmente a medida que aumenta la temperatura experimental. Sin embargo, entre los 1.200 °C y los 1.250 °C existe gran discrepancia entre los valores de viscosidad obtenidos llegando a ser el valor máximo cinco veces el valor mínimo reportado. Dado que para altas temperaturas el fundido se encuentra totalmente líquido existe baja incertidumbre respecto a la temperatura experimental con la cual se trabaja. Por otro lado, para temperaturas cercanas a la *liquidus*, pequeñas variaciones en temperaturas implican grandes cambios en la viscosidad y, por tanto, distintos valores reportados (Utigard T.A. & Warczok A., 1995).

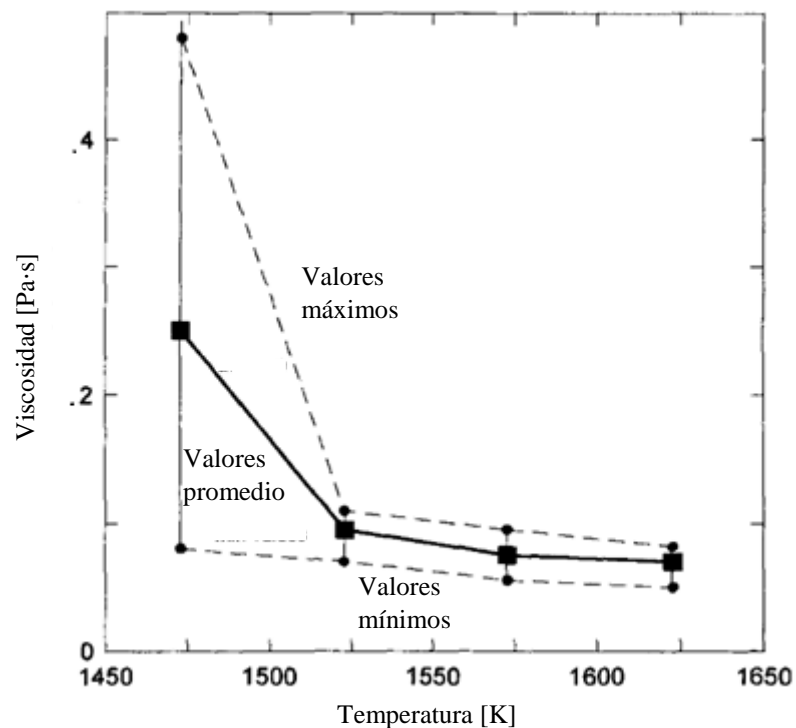


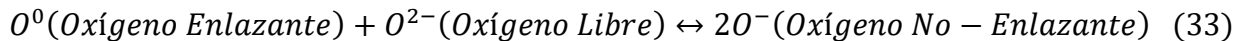
Figura 21. Viscosidad de fayalita en función de la temperatura para mediciones de varios investigadores (Kowalczyk W. *et. al.*, 1995).

2.4.2 Efecto de Fe/SiO₂ en la viscosidad de la escoria

Varios autores han mostrado que a medida que aumenta el SiO₂ la viscosidad de la escoria aumenta (Utigard T.A. & Warczok A., 1995; Kowalczyk W. *et. al.*, 1995; Vartiainen, A., 1998; Park H. S., *et. al.*, 2011). Esto se debe a la polimerización de aniones SiO⁴⁻ dado que, a medida que la red Si-O se construye, las unidades estructurales en el fundido crecen y la viscosidad aumenta.

Se han realizado investigaciones en escorias hierro silicatadas cerca del límite de saturación de hierro del ternario de la Figura 3 y se ha concluido que existe un máximo en la viscosidad en la composición de fayalita explicado por la formación de conglomerados de esta última en el fundido. A medida que aumenta la temperatura estos conglomerados se desintegran. Cuando las pruebas se realizaron alejadas del límite de saturación de hierro hacia la zona líquida homogénea del ternario este máximo en la viscosidad desapareció, es decir, a medida que la presión parcial de oxígeno aumentaba (Vartiainen, A., 1998). Para altas presiones parciales de oxígeno, cerca de la saturación con magnetita, algunos autores han concluido que la viscosidad permanece relativamente constante (Kaiura, T.M. *et. al.*, 1977) mientras que otros encontraron un aumento en la viscosidad en especial cerca de dicho límite (Bodnar, 1977).

La Figura 22 muestra la relación entre la viscosidad y la relación Fe/SiO₂. Para todas las cantidades de alúmina probadas en el experimento a una temperatura fija se obtuvo que a medida que Fe/SiO₂ aumentaba la viscosidad de la escoria disminuía. Esto se debe a que con la adición de óxidos de hierro se liberan iones férricos, ferroso y O²⁻ en particular este último, actúa como modificador de la red y genera reacciones con los oxígenos enlazantes en la estructura de la escoria, como se observa en la Ecuación 32-33.



La despolimerización de la estructura de enlace de la escoria por el O²⁻ otorgada por óxidos básicos como CaO, MgO, Na₂O y FeO es conocida por disminuir la viscosidad de la misma y es similar al efecto observado cuando FeO_t es agregada a la escoria (Park H. S., *et. al.*, 2011).

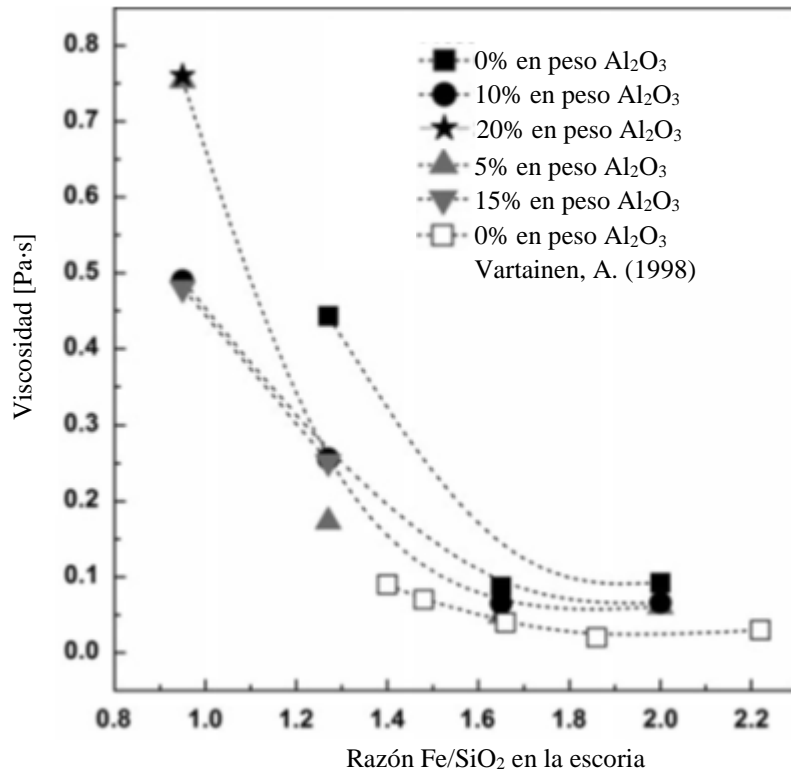


Figura 22. Viscosidad en función de Fe/SiO₂ para distintas cantidades de alúmina a 1673 K (Park H. S., *et. al.*, 2011).

2.4.3 Efecto de Fe/SiO₂ en la estructura de la escoria

En la Figura 23 se muestra el efecto de Fe/SiO₂ en la estructura de la escoria mediante un FTIR. Se aprecian cuatro picos de absorbanza característicos en la región de enlaces de elongación asimétrica entre 1.150 y 850 cm⁻¹ los cuales son cercanos a 1.085, 947, 911 y 873 cm⁻¹ y corresponden a NBO/T de 1, 2, 3 y 4, respectivamente (Park H. S., *et. al.*, 2011).

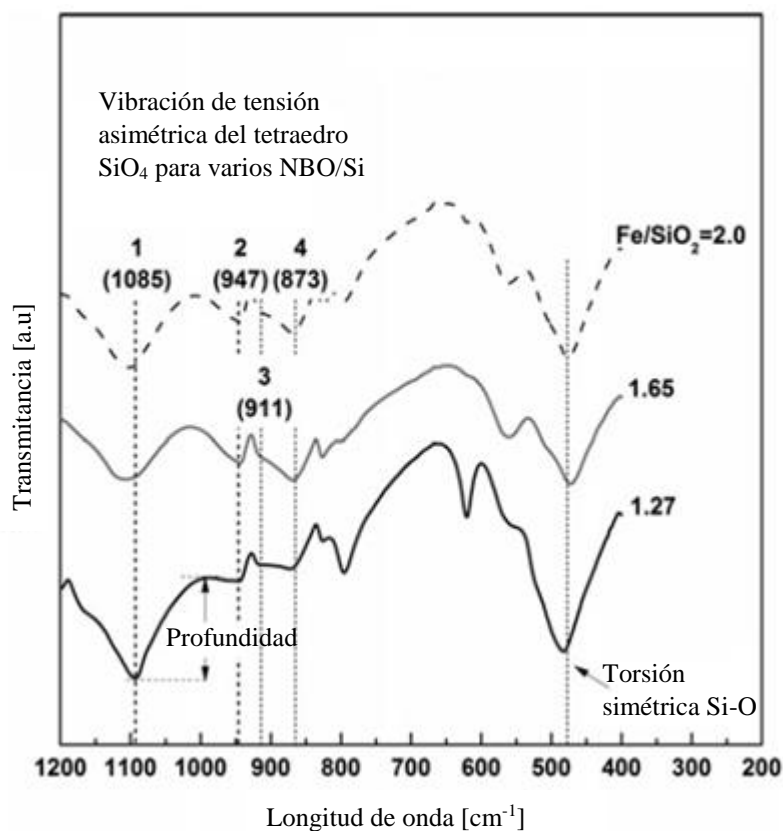
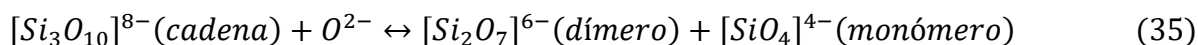
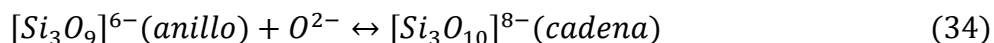


Figura 23. FTIR de escorias fayalíticas con distintos Fe/SiO₂ a 1773 K (Park H. S., *et. al.*, 2011).

El cambio en la profundidad del pico de la curva de transmitancia para cada longitud de onda característica puede ser relacionado cualitativamente con la despolimerización de una estructura silicatada larga a una de tetraedro más pequeña. Una disminución en la profundidad del pico corresponde a una disminución en la concentración del enlace silicatado característico para el espectro. A mayor cantidad de Fe hay una supresión del pico ubicado en 1.085 cm⁻¹ (NBO/T=1) mientras que para los picos ubicados en 947 cm⁻¹ (NBO/T=2; cadena Si₃O₁₀⁸⁻) y 873 cm⁻¹ (NBO/T=4; monómero SiO₄⁴⁻) la profundidad se ve más pronunciada (Park H. S., *et. al.*, 2011). En otras palabras, las cadenas silicatadas complejas se simplifican a dímeros y monómeros dada la presencia de oxígenos libres. Esta despolimerización producto del O²⁻ resulta en una simplificación de la estructura de la escoria con la consecuente disminución de su viscosidad.

Este efecto puede ser visto en las reacciones de la Ecuación 34-35 donde se aprecia un aumento progresivo en el NBO/T, lo que significa una despolimerización y disminución de la viscosidad como se vio anteriormente.



El cambio en la profundidad de los picos 1.085 cm^{-1} (NBO/T=1), 947 cm^{-1} (NBO/T=2) y 873 cm^{-1} (NBO/T=4) se muestra en la Figura 24 en función de la razón Fe/SiO₂ tomando como referencia una razón de 1,27 (Park H. S., *et. al.*, 2011).

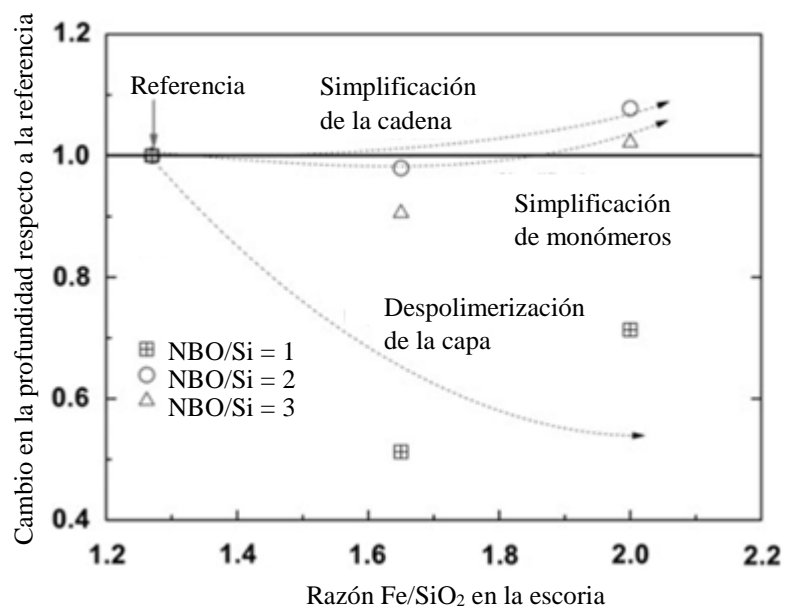


Figura 24. Cambio en la profundidad de picos para NBO/T=1, 2,4 en función de Fe/SiO₂ (Park H. S., *et. al.*, 2011).

2.4.4 Efecto de la presión parcial de oxígeno en la viscosidad de la escoria

El estudio que Vartiainen, A., (1998) realizó en relación a la viscosidad de escorias a distintas presiones parciales de oxígeno y temperaturas se puede apreciar en la Figura 25.

En ella se observa que a bajas presiones parciales de oxígeno 10^{-10} bar, dado que la escoria no se encuentra saturada de hierro, no existe un máximo en la viscosidad cerca de la composición fayalítica (Fe/SiO₂=1,81) y, además, esta disminuye a medida que aumenta Fe/SiO₂. A medida que la composición de la escoria está más alejada del límite de saturación con hierro este máximo disminuye como se mencionó anteriormente.

Para una presión parcial de oxígeno de 10^{-8} bares, se encontró que para $1.250\text{ }^{\circ}\text{C}$ al menor de los Fe/SiO₂ la viscosidad aumentaba drásticamente debido a que bajo estas condiciones se trabaja cerca de la saturación con sílice con la eventual precipitación de conglomerados de tridimita. Para los demás valores de Fe/SiO₂ y temperatura la viscosidad aumentó gradualmente a medida que disminuía Fe/SiO₂.

Finalmente, para una presión parcial de oxígeno de 10^{-6} bares, se observa una forma de 'V' en las curvas de viscosidad. Para bajos Fe/SiO₂ la viscosidad es medida en la zona homogénea del ternario de la Figura 3 y su comportamiento es el esperado, es decir, la viscosidad de la escoria disminuye con el aumento de Fe. Sin embargo, cuando se aumenta Fe/SiO₂, y dado que la presión parcial la isóbara de oxígeno intersecta la magnetita en lugar de la wustita, la viscosidad comienza a aumentar lo que puede ser atribuido a la formación de complejos férricos que interactúan con la red de la

escoria aumentando su estructura (Kowalczyk, W. *et. al.*, 1995). Para todos los experimentos realizados cuando aumentaba la temperatura disminuía la viscosidad dado el incremento en la zona *liquidus* como se discutió en la Sección 2.4.1.

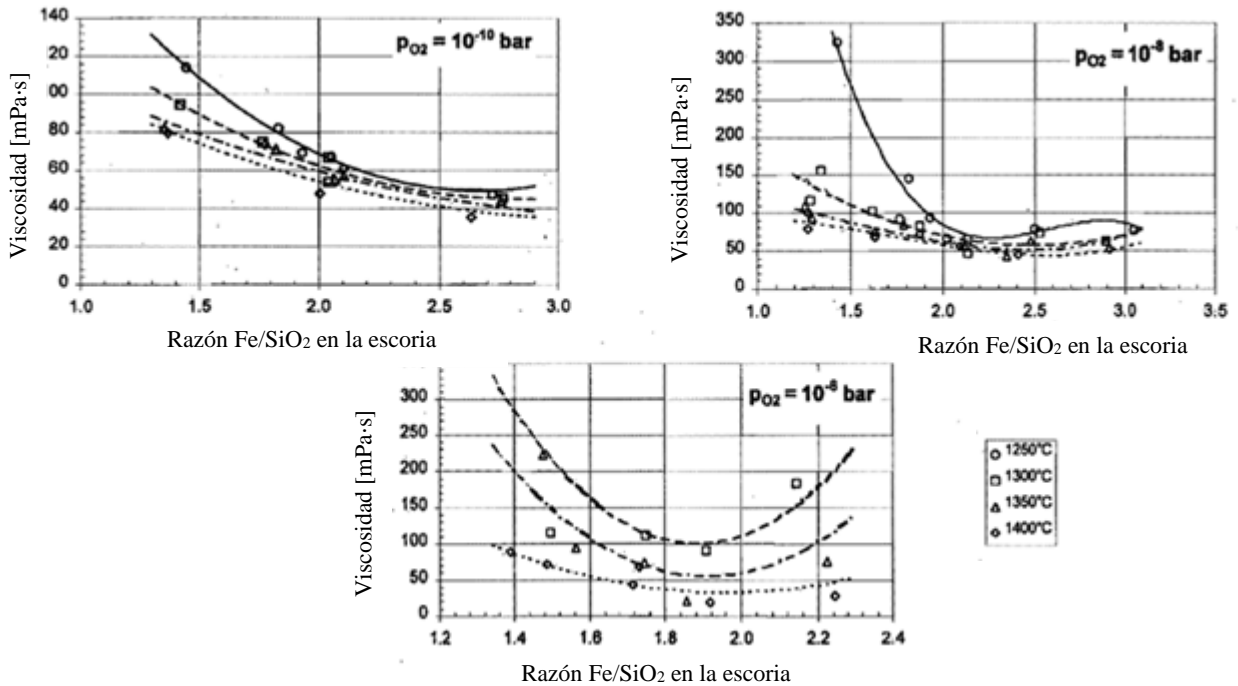


Figura 25. Viscosidad para escorias fayalíticas en función de Fe/SiO₂ a distintas temperaturas y presiones parciales de oxígeno (Vartiainen, A., 1998).

A partir de los resultados obtenidos en la Figura 25 es posible graficar los ternarios FeO-Fe₂O₃-SiO₂ mostrados en la Figura 26. En ellos se muestra, para distintas temperaturas, curvas de isoviscosidad para el área *liquidus* estimada. En general, la viscosidad aumenta cerca del límite de saturación de sílice. En el límite de doble saturación con magnetita y sílice, entre 1.300 °C y 1.350°C, se observa un aumento en la viscosidad lo cual se condice con el hecho de que las escorias de alto grado de mata son menos fluidas que aquellas formadas en condiciones menos oxidantes. Por otro lado, a 1.400 °C se observa un mínimo local a altas concentraciones de Fe₂O₃ (Vartiainen, A., 1998).

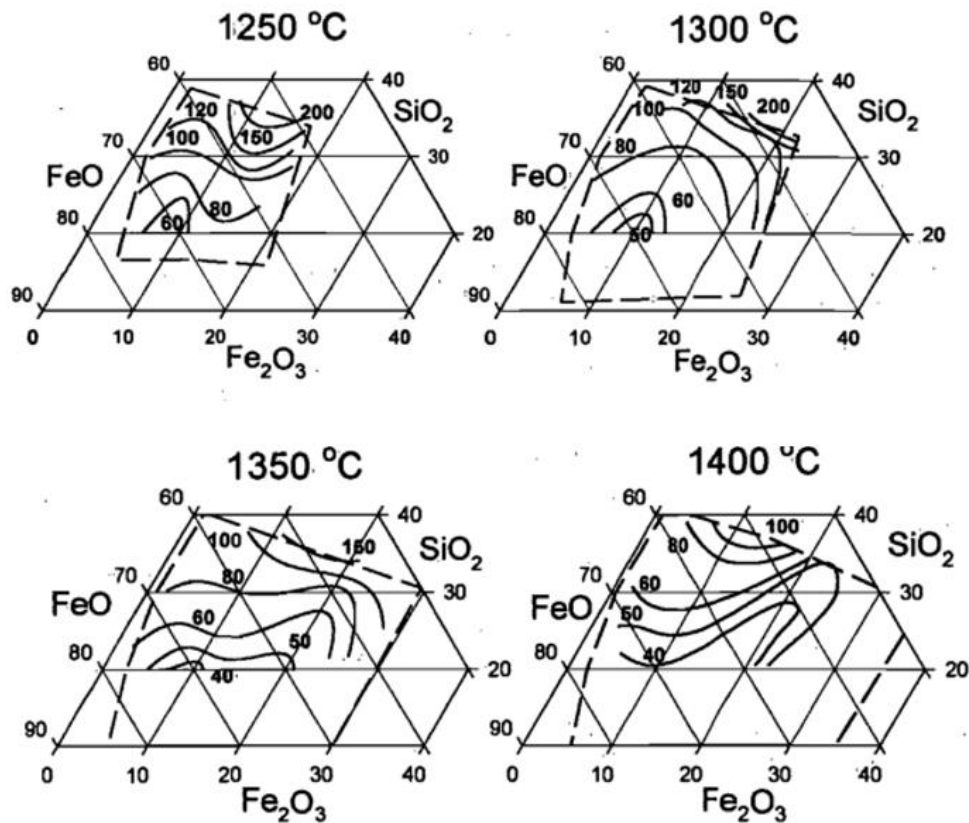


Figura 26. Curvas de isoviscosidad del ternario FeO-Fe₂O₃-SiO₂ a 1.250 °C, 1.300 °C, 1.350 °C y 1.400 °C. Isoviscosidad en mPa · s. El área *liquidus* se muestra en líneas punteadas (Vartiainen, A., 1998).

2.4.5 Efecto de la presencia de óxidos en la viscosidad de la escoria

Dada la naturaleza iónica de las escorias y la variedad de polimerizaciones que puede adoptar dependiendo del contenido y tipo de óxido presente en ella es posible presumir que el tamaño de los iones y las interacciones electrostáticas afectan la estructura del fundido y, por consiguiente, la viscosidad de la escoria (Seetharaman S. *et. al.*, 2004).

Existe una temperatura a partir de la cual existe un incremento repentino en la viscosidad de una escoria a medida que se disminuye la temperatura (Kowalczyk W. *et. al.*, 1995). En la Figura 27 se aprecia un ejemplo de esto mediante un gráfico de logaritmo de viscosidad versus inverso de la temperatura. Nótese que con un aumento de CaO de 16,6 a 21 % la viscosidad disminuye a todas las temperaturas probadas. Pero cuando se utilizó 32,5% la viscosidad aumentó rápidamente cuando la temperatura cayó bajo los 1.520 K. En esta temperatura la pendiente del gráfico mostró un cambio repentino.

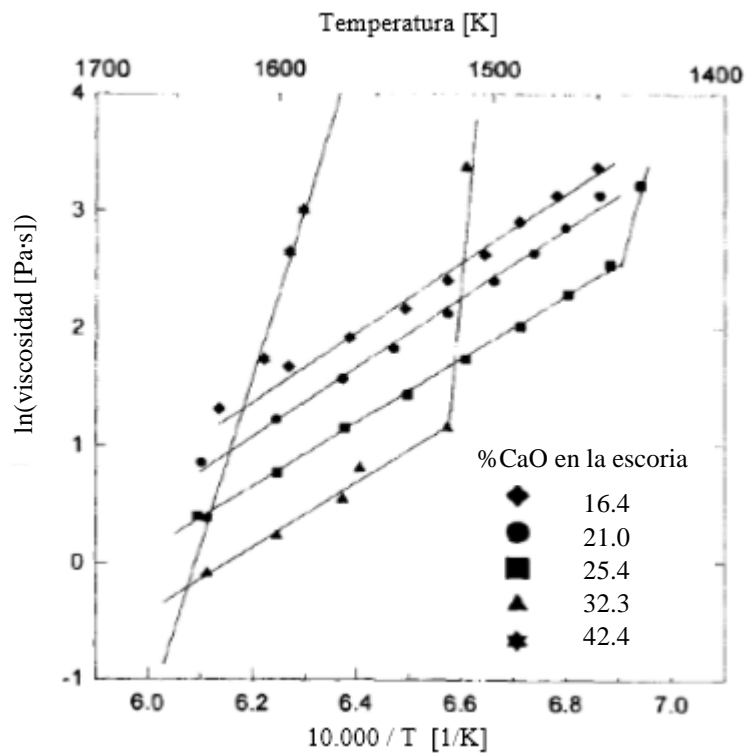


Figura 27. Gráfico logaritmo natural de viscosidad e inverso de la temperatura para distintas cantidades de CaO (Kowalczyk W. *et. al.*, 1995).

Por otra parte, la temperatura requerida para causar este incremento en la viscosidad decrece con el aumento en el contenido de CaO como se aprecia en la Figura 28. Lo anterior puede ser explicado por la generación de partículas sólidas formadas al llegar a la saturación a temperaturas reducidas, en particular por la formación de Ca_2SiO_4 (Kowalczyk W. *et. al.*, 1995), es decir, en esta zona no se estaría trabajando con una escoria totalmente líquida sino que en una región de coexistencia sólido-líquido. Un comportamiento similar es observado cuando se adiciona MgO a la escoria fayalítica, en otras palabras, la viscosidad disminuye hasta una cierta temperatura a partir de la cual comienza a aumentar dada la formación de MgSiO_3 y Mg_2SiO_4 .

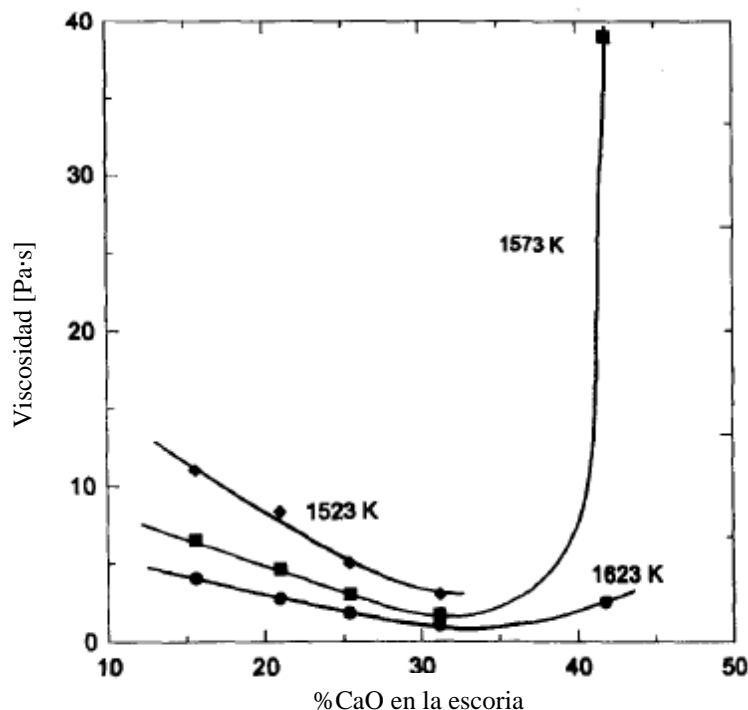


Figura 28. Viscosidad escoria fayalítica en función de contenido de CaO para 1.250, 1.300 y 1.350 °C (Kowalczyk W. *et. al.*, 1995).

Este comportamiento puede ser explicado con los términos de escorias ácidas y escorias básicas (Utigard T.A. & Warczok A., 1995).

Una escoria corta o básica está caracterizada por la disminución de la viscosidad sólo marginalmente con una disminución en la temperatura. Sin embargo, al llegar a una temperatura crítica se llega a una precipitación de sólidos aumentando la viscosidad repentinamente. Tienen un estrecho rango de fusión, baja viscosidad y baja energía de activación. Crean una capa congelada por cristalización rápida con una estrecha zona de incrementos en la viscosidad. Esto conduce a un incremento en el flujo de fundente y transferencia de calor en la vecindad de la pared refractaria produciendo un aumento en el riesgo por ataque al ladrillo.

Para las escorias largas o ácidas la viscosidad decrece más pausada y continuamente con la disminución de la temperatura no mostrando saltos repentinos de la viscosidad en temperaturas particulares. Forman una capa de alta viscosidad a lo largo de una costra congelada. Los bordes de la capa viscosa deprime el flujo de la escoria y la transferencia de calor conllevando a una reducción en la pérdida de calor y mayor duración de los refractarios.

La viscosidad de escorias ácidas pueden llegar a ser de uno o dos órdenes de magnitud mayores que la de escorias básicas (Kowalczyk W. *et. al.*, 1995). En la Figura 29 se observa una disminución de la viscosidad con el aumento en FeO, Fe₂O₃ y Cu₂O y un aumento en la viscosidad con un aumento en la concentración de Cr₂O₃. Tanto para MgO como para CaO se aprecia una disminución en la viscosidad para bajas cantidades de estos compuestos. Sin embargo, una vez alcanzada la saturación de estos la viscosidad aumenta marcadamente.

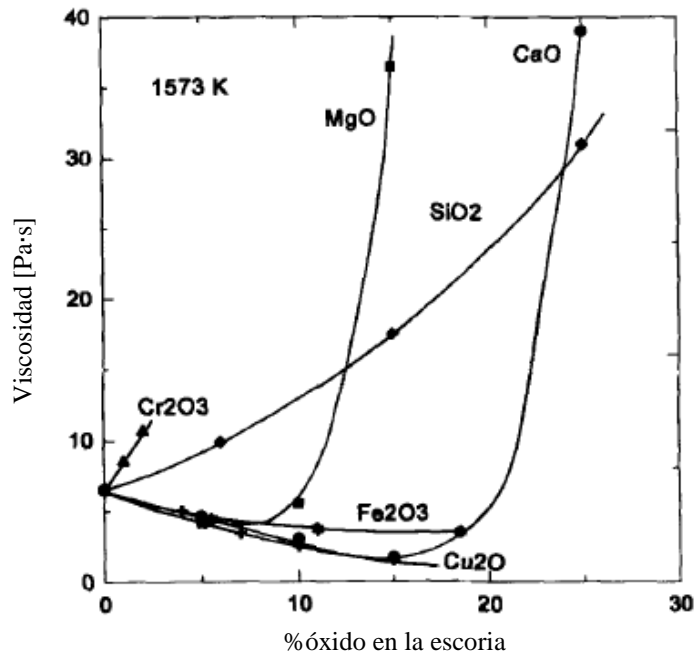


Figura 29. Viscosidad de escorias fayalíticas a 1.300 °C en función de la adición de distintos óxidos (Kowalczyk W. *et. al.*, 1995).

2.4.6 Efecto de la alúmina en la viscosidad de la escoria y en la estructura de la escoria

En la Figura 30 se observa un efecto en ‘V’ de la curva de viscosidad al agregar alúmina a la escoria lo cual se puede explicar por el comportamiento anfótero de esta (Park H. S., *et. al.*, 2011). Pequeñas cantidades de alúmina actúan como óxido básico modificando la red entregando O^{2-} para la despolimerización de silicatos disminuyendo la viscosidad. Luego de alcanzar el mínimo comienza a comportarse como óxido ácido formando la red mediante el consumo de O^{2-} como se aprecia en la Ecuación 36-37.



En la Figura 30 se muestra que para Fe/SiO₂ de 1,27 existe un mínimo en la viscosidad a 5% en peso de alúmina. En la Figura 31 se aprecia que, si tomamos como referencia una cantidad de Al₂O₃ igual a 5%, en los 564 cm⁻¹ este pico disminuye en transmitancia si se disminuye la cantidad de alúmina. Ese pico corresponde al octaedro [AlO₆] el cual actúa como generador de O²⁻ es decir, como un óxido básico. Luego, si se aumenta la cantidad de alúmina de 0 a 5% aumenta la cantidad del octaedro [AlO₆] despolimerizando la estructura de la escoria y disminuyendo su viscosidad. Por otro lado, si nuevamente tomamos como referencia una cantidad de Al₂O₃ de 5%, en las longitudes de onda comprendidas entre 640-750 cm⁻¹ se aprecia que el pico aumenta en

transmitancia si se aumenta la cantidad de alúmina. Ese pico corresponde al tetraedro $[AlO_4]$ el cual actúa como consumidor de O^{2-} , es decir, como un óxido ácido. Por lo tanto, si se aumenta la cantidad de alúmina de 0 a 5% aumenta la cantidad del tetraedro $[AlO_4]$ polimerizando la estructura de la escoria y aumentando su viscosidad dada la formación de aluminosilicatos. Con esto, se explica la forma en 'V' de la Figura 30.

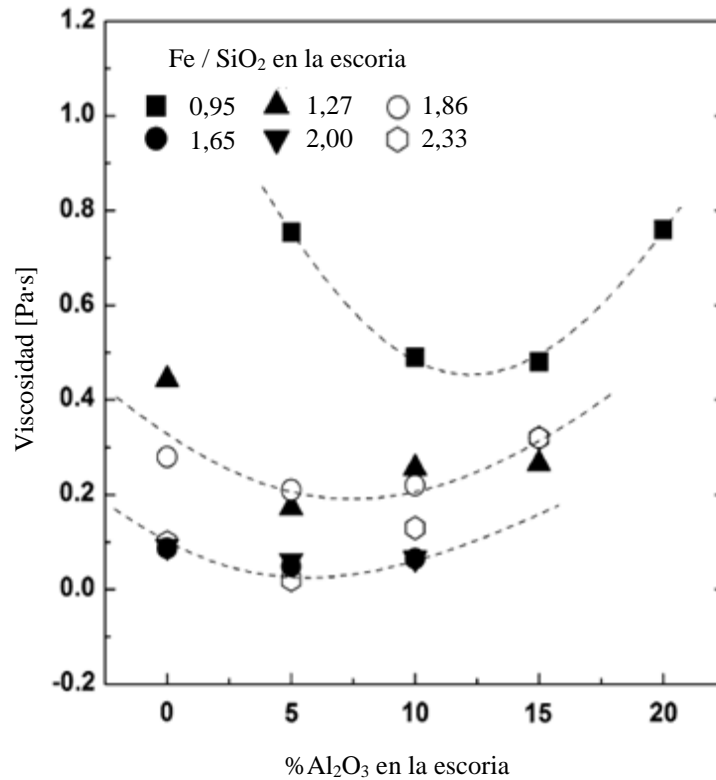


Figura 30. Viscosidad de escoria fayalítica y cantidad de alúmina en la escoria para distintos Fe/SiO₂ (Park H. S., *et. al.*, 2011).

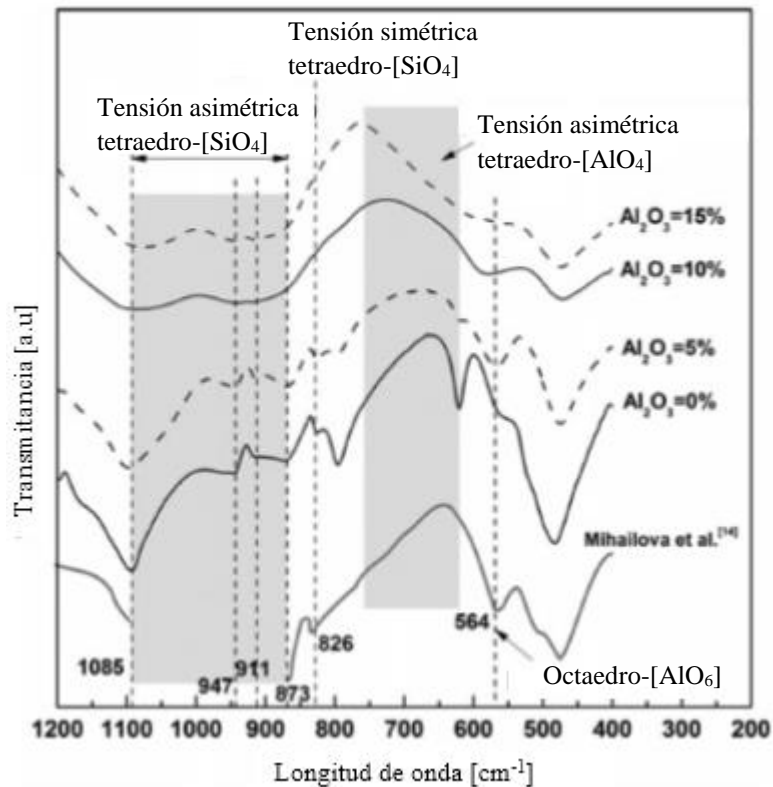


Figura 31. FTIR escoria fayalítica con distintas cantidades de alúmina para $Fe/SiO_2=1,27$ a 1673 K (Park H. S., *et. al.*, 2011).

2.4.7 Viscosidad y velocidad de sedimentación

La viscosidad tiene una influencia importante en la precipitación de gotas de metal desde la fase de escoria hacia la fase de mata. A mayor viscosidad de la escoria menor es la velocidad de sedimentación de las gotas a través de la capa de escoria (Vartiainen, A., 1998).

Hadamard J. (1911) y Rybczynski W. (1911) estudiaron el movimiento de partículas líquidas esféricas en movimiento dentro de un fluido para bajos números de Reynolds. La condición de bajos números de Reynolds implica un flujo laminar lo cual puede traducirse por una velocidad relativa entre la esfera y el medio inferior a un cierto valor crítico. En estas condiciones la resistencia que ofrece el medio es debida casi exclusivamente a las fuerzas de rozamiento que se oponen al deslizamiento de unas capas de fluido sobre otras a partir de la capa límite adherida al cuerpo. Consideraron una burbuja libre de contaminantes activos en su superficie (de modo tal que su tensión interfacial es constante), flujo uniforme en el eje vertical, continuidad tangencial de velocidad y estrés y continuidad normal de estrés a través de la interfase. Con ello es posible obtener la fuerza de fricción. Si se toma una burbuja que desciende verticalmente en un fluido viscoso es posible calcular su velocidad de sedimentación igualando la fuerza de fricción con el peso aparente de la burbuja en el fluido, como se aprecia en la Ecuación 38.

$$V_s = \frac{2}{3} \cdot \frac{r^2 g (\rho_p - \rho_o)}{\eta_o} \cdot \frac{\eta_o + \eta_b}{2\eta_o + 3\eta_b} \quad (38)$$

V_s : Velocidad de sedimentación $\left(\frac{m}{s}\right)$.

r : Radio de la burbuja (m).

g : Gravedad $\left(\frac{m}{s^2}\right)$.

η_b : Viscosidad de la burbuja $\left(\frac{kg}{m \cdot s}\right)$.

η_o : Viscosidad del ambiente fluido $\left(\frac{kg}{m \cdot s}\right)$.

ρ_b : Densidad de la burbuja $\left(\frac{kg}{m^3}\right)$.

ρ_o : Densidad del ambiente fluido $\left(\frac{kg}{m^3}\right)$.

Cabe destacar que en los sistemas mata-escoria es posible simplificar la expresión anterior dado que la viscosidad de la escoria es varios órdenes de magnitud mayor que la viscosidad de la mata como se apreció en Tabla 11. Con ello la Ecuación 39 indica que la velocidad de sedimentación de las gotas de mata en la fase de escoria depende de la viscosidad de la escoria, del tamaño de las gotas de mata y de la densidad tanto de la escoria como de la mata.

$$V_s = \frac{1}{3} \cdot \frac{r^2 g (\rho_p - \rho_o)}{\eta_o} \quad (39)$$

2.4.7 Viscosidad y propiedades termodinámicas

El flujo viscoso está relacionado a la estructura líquida y mecánicamente es una función de las interacciones y el número de coordinación de los vecinos más cercanos. Las fuerzas interiónicas en el fundido son caracterizados por el estado termodinámico del sistema. Por lo tanto, la viscosidad de los líquidos está fuertemente correlacionada con el orden o desorden molecular, es decir, está relacionada con la estructura del líquido. Para los silicatos fundidos el orden está caracterizado por la entalpía y el grado de polimerización mientras que el fenómeno de desorden está marcado por la entropía influenciada por el flujo direccional (Seetharaman S. *et. al.*, 2004).

En la Figura 32 se muestra la relación entre la energía libre de Gibbs superficial y la viscosidad en sistemas ternarios MO-YO-SiO₂. En dos lados del triángulo se presentan los silicatos con óxidos mientras que en el tercer lado el binario MO-YO.

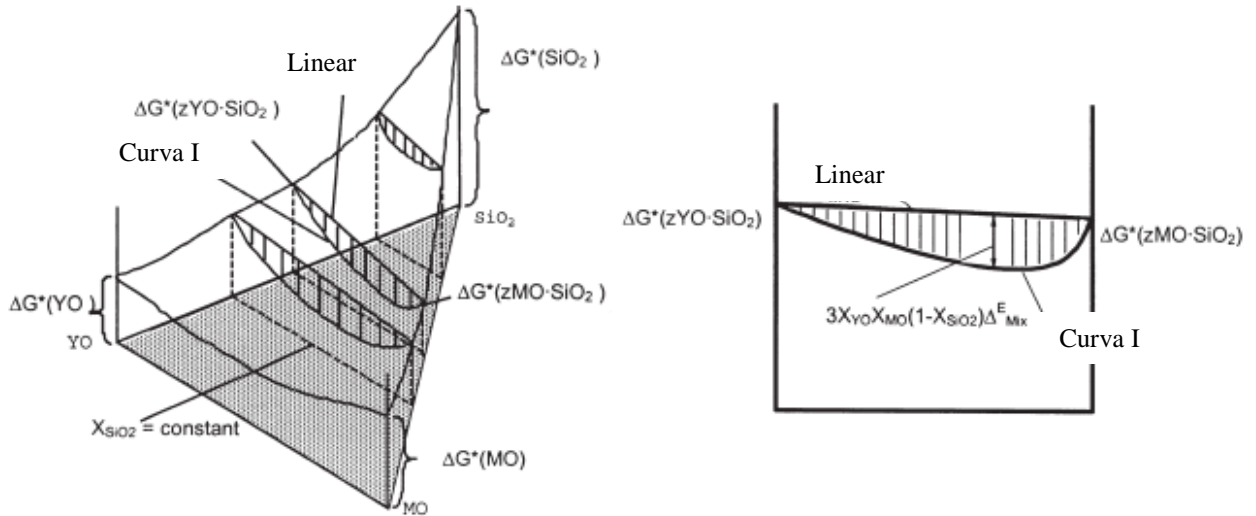


Figura 32. Energía de activación superficial para el ternario MO-YO-SiO₂ y una sección transversal a través de zMO-SiO₂ y zYO-SiO₂ (Seetharaman S. *et. al.*, 2004).

Las composiciones isosilicatadas son paralelas a la línea base. Luego, si los dos silicatos con óxidos se mezclan la energía de activación del flujo viscoso varía linealmente. Cualquier desviación de la linealidad es resultado de las interacciones interiónicas dependientes de los tamaños y las cargas. En la Ecuación 40 se muestra la correlación obtenida a partir de ello para evaluar la energía de activación ΔG^* de flujo viscoso.

$$\Delta G^* = U_{Z(MO \cdot SiO_2)} \Delta G_{Z(MO \cdot SiO_2)}^* + U_{Z(YO \cdot SiO_2)} \Delta G_{Z(YO \cdot SiO_2)}^* + 3X_{MO} \cdot X_{YO} (1 - X_{SiO_2}) \Delta^E G_{mix} \quad (40)$$

2.4.8 Modelos de viscosidad de escorias

A excepción de la presencia de óxidos formadores de red y no formadores de red, las complicadas interacciones entre los cationes y aniones de estos hacen que el modelamiento y la predicción de la viscosidad de escorias se tornen problemática. Varios modelos semiempíricos han sido desarrollados y serán revisados a continuación.

2.4.8.1 Modelo de Urbain

Urbain G. (1987) construyó un modelo separando los constituyentes de la escoria en tres categorías: formadores vítreos X_G , modificadores X_M y anfotéricos X_A como se observa en la Ecuación 41-43.

$$X_G = X_{SiO_2} + X_{P_2O_5} \quad (41)$$

$$X_M = X_{CaO} + X_{MgO} + X_{FeO} + X_{CrO} + X_{NiO} + X_{Na_2O} + X_{K_2O} + X_{Li_2O} + 2 \cdot X_{Ti_2O} + 2 \cdot X_{ZrO_2} + 3 \cdot X_{CaF_2} \quad (42)$$

$$X_A = X_{Al_2O_3} + X_{Fe_2O_3} + X_{B_2O_3} + X_{Cr_2O_3} \quad (43)$$

El modelo de Urbain asume la relación de Weymann-Frenkel modificada (Ecuación 44):

$$\eta = A \cdot T \cdot \exp\left(\frac{1000B}{T}\right); -\ln A = 0.29 \cdot B + 11.57 \quad (44)$$

η : Viscosidad [dPa · s]

T : Temperatura [K]

El parámetro B puede ser expresado como un polinomio de tercer orden según la Ecuación 45.

$$B = B_0 + B_1 \cdot X_G + B_2 \cdot X_G^2 + B_3 \cdot X_G^3 \quad (45)$$

Por otro lado, los coeficientes del polinomio de la Ecuación 45 fueron calculados experimentalmente (Ecuación 46-49) en función de un parámetro α cuyo valor es una función de los constituyentes modificadores y anfotéricos de la escoria como se muestra en la Ecuación 50.

$$B_0 = 13,8 + 39,9355 \cdot \alpha - 44,049 \cdot \alpha^2 \quad (46)$$

$$B_1 = 30,481 - 117,1505 \cdot \alpha + 139,9978 \cdot \alpha^2 \quad (47)$$

$$B_2 = -40,9429 + 234,0486 \cdot \alpha - 300,04 \cdot \alpha^2 \quad (48)$$

$$B_3 = 60,7619 - 153,9276 \cdot \alpha + 211,1616 \cdot \alpha^2 \quad (49)$$

donde:

$$\alpha = \frac{X_M}{X_M + X_A} \quad (50)$$

2.4.8.2 Modelo de Ribound

Riboud, P. *et. al.* (1987) construyó un modelo considerando los componentes de la escoria en cinco categorías en función de la habilidad de estos de romper las cadenas poliméricas de la escoria fundida como se aprecia en la Ecuación 51-55.

$$X^{SiO_2} = X_{SiO_2} + X_{P_2O_5} + X_{TiO_2} + X_{ZrO_2} \quad (51)$$

$$X^{CaO} = X_{CaO} + X_{MgO} + X_{FeO} + X_{Fe_2O_3} + X_{MnO} + X_{NiO} + X_{CrO} + X_{ZnO} + X_{Cr_2O_3} \quad (52)$$

$$X^{Al_2O_3} = X_{Al_2O_3} + X_{B_2O_3} \quad (53)$$

$$X_{CaF_2} \quad (54)$$

$$X^{Na_2O} = X_{Na_2O} + X_{K_2O} + X_{Li_2O} \quad (55)$$

El modelo de Ribound asume la relación antes analizada de Weymann-Frenkel en la Ecuación 17 donde las constantes son calculadas mediante la Ecuación 56-57.

$$A = \exp(-19.81 + 1.73 \cdot X^{CaO} + 5.82 \cdot X_{CaF_2} + 7.02 \cdot X^{Na_2O} - 35.76 \cdot X^{Al_2O_3}) \quad (56)$$

$$B = 31140 - 23896 \cdot X^{CaO} - 46356 \cdot X_{CaF_2} - 39159 \cdot X^{Na_2O} + 68833 \cdot X^{Al_2O_3} \quad (57)$$

Este modelo fue desarrollado inicialmente para determinar la viscosidad en sistemas SiO₂-CaO-Al₂O₃-CaF₂-Na₂O, aunque puede ser aplicado a otros tipos de escoria. La mayor desventaja de este modelo es que falla al diferenciar entre distintos cationes.

2.4.8.3 Modelo de Utigard y Warczok

Utigard T.A. & Warczok A. (1995) definieron la razón entre óxidos ácidos y óxidos básicos como tasa de viscosidad (Ecuación 58). Los ponderadores escogidos para los distintos óxidos se obtuvieron mediante un ajuste a los datos industriales con los que se contaba como se aprecia en la Ecuación 59-60.

$$Tasa\ de\ viscosidad = \frac{A}{B} \quad (58)$$

donde:

$$A = X_{SiO_2} + 1.5 \cdot X_{Cr_2O_3} + 1.2 \cdot X_{ZrO_2} + 1.8 \cdot X_{Al_2O_3} \quad (59)$$

$$B = 1.2 \cdot X_{FeO} + 0.5 \cdot (X_{Fe_2O_3} + X_{PbO}) + 0.8 \cdot X_{MgO} + 0.7 \cdot X_{CaO} + 2.3 \cdot (X_{Na_2O} + X_{K_2O}) + 7 \cdot X_{Cu_2O} + 1.6 \cdot X_{CaF_2} \quad (60)$$

Con la tasa de viscosidad obtenida es posible calcular la viscosidad de las escorias en función de la temperatura como se muestra en la Ecuación 61.

$$\log(\eta) = -0.49 - 5.1 \cdot VR^{0.5} + \frac{-3660 + 12080 \cdot VR^{0.5}}{T} \quad (61)$$

η : Viscosidad [Pa · s]

T : Temperatura [K]

2.4.8.4 Modelo de Iida

Iida, T. *et. al.* (2000) realizó un modelo de viscosidad basado en la ecuación de Arrhenius analizada en la Ecuación 15 incluyendo la estructura de la escoria a través de un índice de basicidad B_i . Donde los parámetros A y E son una función de la temperatura y η_0 de la fracción molar del compuesto como se muestra en la Ecuación 62-64.

$$A = 1.029 - 2.078 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1.05 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad (62)$$

$$E = 28.46 - 2.884 \cdot 10^{-2} \cdot T + 4.00 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad (63)$$

$$\eta_0 = \sum \eta_{0i} X_i \quad (64)$$

Los valores de η_{0i} pueden ser calculados según la relación mostrada en la Ecuación 65-66.

$$\eta_{0i} = 1,8 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{[M_i(T_m)_i]^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(\frac{H_i}{R \cdot T}\right)}{(V_m)_i^{\frac{2}{3}} \cdot \exp\left(\frac{H_i}{R \cdot (T_m)_i}\right)} \quad (65)$$

$$H_i = 5,1 \cdot (T_m)_i^{1,2} \quad (66)$$

η : Viscosidad [$Pa \cdot s$]

T : Temperatura [K]

M_i : Peso molecular [$\frac{g}{mol}$]

V_{mi} : Volumen molar de i [$\frac{m^3}{mol}$]

T_m : Temperatura de fusión [K]

R : Constante universal de los gases [$\frac{J}{K \cdot mol}$]

X_i : Fracción molar de i

H_i : Entalpía de fusión individual del componente i [$\frac{J}{mol}$]

2.4.9 Viscosidad de mezcla de caolinita, montmorillonita e illita

Estudios en materiales sintéticos han mostrado que el comportamiento reológico en suspensión se torna complejo cuando existen desviaciones de la morfología esférica (Barnes H.A. *et. al.*, 1989). Por tanto, dada la distintiva forma no esférica de los filosilicatos, existe un comportamiento no Newtoniano asociado a incrementos no lineales en esfuerzos de corte y viscosidad con el aumento del contenido de sólidos. La relevancia de la morfología no esférica en los sistemas de minerales se verificó en estudios de separación de medios densos, con suspensiones de partículas esféricas de hierro-silicio de densidad de suspensión y tamaño de partícula equivalente a la pulpa, con partículas de magnetita de forma irregular obteniendo viscosidades más bajas para la primera que para la segunda (Collins *et al.*, 1974).

Ayadi A. J. *et. al.* (2013) estudió la viscosidad de una mezcla de caolinita, montmorillonita e illita a temperatura ambiente, así como también la viscosidad de estos minerales de arcilla puros. Las pruebas fueron realizadas en condiciones constantes para todas las realizaciones dado que el comportamiento reológico varía en función de la forma, la distribución de la carga y el área superficial de las partículas de las arcillas. Con los resultados obtenidos se realizó un modelo el cual es resumido en la Figura 33.

Se observa que la viscosidad aumenta fuertemente a medida que aumenta la cantidad de montmorillonita en la mezcla mientras que la caolinita e illita no exhiben efectos marcados en la viscosidad. La caolinita mostró los menores valores en la viscosidad debido a su baja área superficial. Las mayores viscosidades reportadas por la illita se le atribuyeron a la presencia de magnesio y calcio en su estructura dado que las partículas cargadas positivamente en la superficie se adsorben en otros sitios cargados negativamente lo cual genera que las partículas de illita se aproximen y coagulen aumentando la viscosidad. En contraste con la caolita e illita donde las capas que las conforman están fuertemente unidas, las capas de montmorillonita se encuentran pobremente unidas de tal modo que moléculas de agua pueden penetrar entre ellas.

Por lo tanto, la montmorillonita es susceptible a hinchazón intercrystalina, proceso que aumenta la distancia entre capas hasta 1 nm. Este comportamiento es el responsable de las altas viscosidades de la montmorillonita.

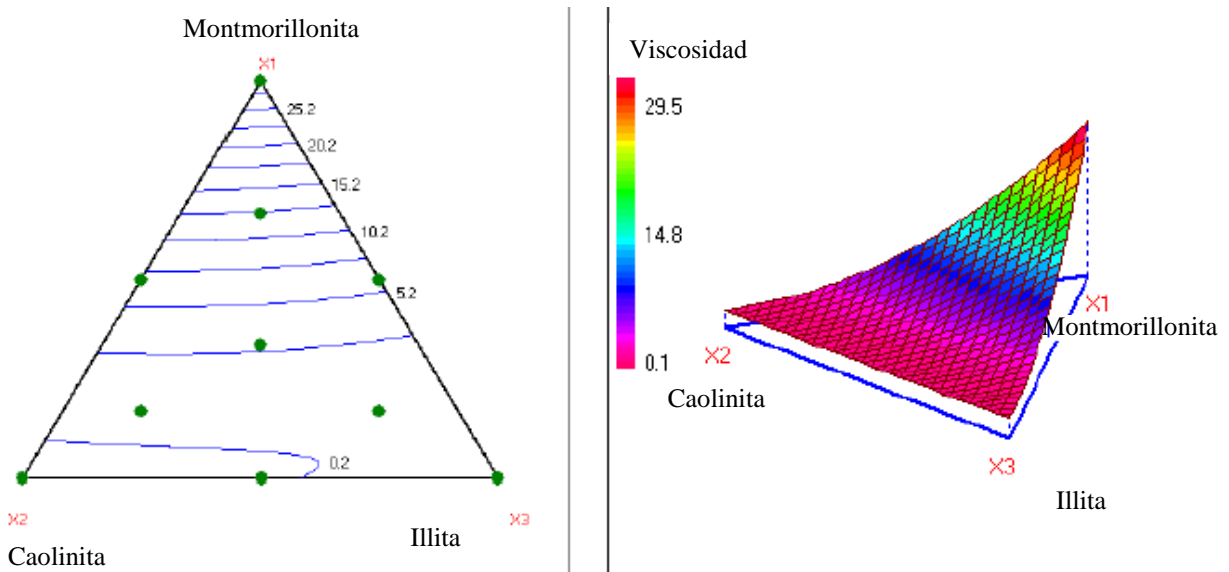


Figura 33. Diagrama de contorno y diagrama tridimensional de viscosidad para mezcla de minerales de arcilla. La viscosidad está en $\text{Pa} \cdot \text{s}$ (Ayadi A. J. *et. al.*, 2013).

De igual modo, se han realizado estudios reológicos de relaves del procesamiento de minerales de cobre ricos en minerales de arcilla considerando un contenido de sólidos en volumen entre 25 – 40%, un contenido de arcillas en peso en la fase sólida entre 0 – 25% y un tamaño de partículas d_{80} entre 43,79 y 86,43 μm . Los minerales de arcilla considerados en este estudio fueron caolinita y montmorillonita. Los resultados obtenidos arrojaron que la variable más relevante en la viscosidad de relaves corresponde al contenido de sólidos en volumen dentro de la pulpa y que no parece existir diferenciación entre el mineral de arcilla adicionado, aunque sí una fuerte dependencia del pH de la suspensión (Urrutia N., 2016).

CAPITULO 3

PLANIFICACIÓN EXPERIMENTAL

3.1 Variables del sistema

3.1.1. Variables de control

- Temperatura del horno.
- Atmósfera de trabajo o flujo de la mezcla de gases.
- Cantidad y composición de escoria fayalítica.
- Cantidad de mineral de arcilla adicionada.
- Profundidad de penetración del *spindel* en el baño.
- Velocidad de rotación del *spindel* del viscosímetro.

3.1.2 Variables medidas

- Fuerza de cizalla o torque en función del tiempo.
- Temperatura del baño líquido.
- Temperatura del crisol al momento de realizar la medición de viscosidad.

3.1.3 Variables no medidas

- Cambio en la presión parcial de oxígeno dentro del horno al momento de realizar la medición de viscosidad.

3.2 Arreglo Experimental

El arreglo experimental consistió en un crisol de alúmina el cual contenía escoria fayalítica dopada con diferentes cantidades y diferentes minerales arcillosos. Esto se dispuso dentro de un horno eléctrico de laboratorio el cual contaba con calefactores y controladores de temperatura. La temperatura dentro del baño se midió con una termocupla de Pt – Pt (13%)-Rh. Para mantener una

atmósfera fija dentro del mismo fue necesario que el tubo de reacción del horno, en el cual se dispuso el crisol, se encontrase herméticamente sellado y que permitiese únicamente el paso de una mezcla de gases a partir de la cual fue posible controlar la presión parcial de oxígeno dentro del horno. Para comprobar que dentro del horno existía acumulación de gases es que, una vez inyectada la mezcla, se colocó un burbujeador en la salida de los gases del horno y se observó burbujear el agua, lo cual indicó que efectivamente existió un flujo de salida de gases.

La mezcla de gases que llegó al horno lo hizo a través de una serie de tubos de vidrio y mangueras conectados, o tren de gases, comenzando en tres cilindros distintos; uno de N_2 , uno de CO_2 y otro de CO . El uso de estos tres gases permitió fijar una presión parcial de oxígeno la cual se podía variar a voluntad dependiendo de la razón entre monóxido y dióxido de carbono total inyectado al sistema. Los flujos provenientes de los tres cilindros confluían en el tren de gases para ser conducidos a tres flujómetros másicos, calibrados previamente, a través de los cuales fue posible controlar la cantidad de gases inyectada al sistema. Adicionalmente, se dispuso de un burbujeador el cual contenía agua para asegurar que el flujo de gases efectivamente se dirigiese hacia el horno. Posteriormente, dos tubos de vidrio con lana de vidrio y sílica gel fueron utilizados para retirar impurezas menores que pudieran estar presentes, así como también la humedad producto del paso del flujo a través del burbujeador. Finalmente, un manómetro en 'U' se dispuso para la medición de la presión. El arreglo experimental del tren de gases se aprecia en la Figura 34.

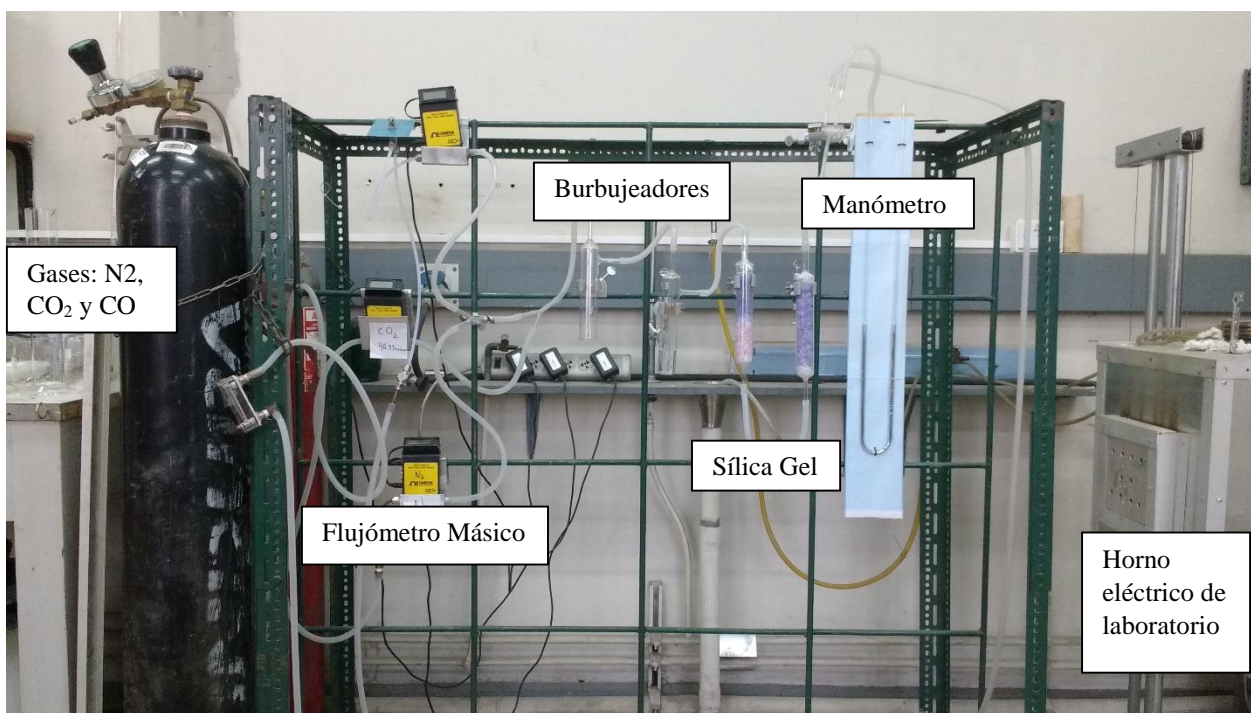


Figura 34. Arreglo experimental del tren de gases.

El horno eléctrico se encontraba anclado a una polea que le permitió moverse libremente en la vertical. Justo sobre éste, en una estructura de acero fija, se dispuso el reómetro el cual contaba con un *spindel* modificado de largo cuatro veces mayor que los *spindel* convencionales. Éste fue diseñado según los criterios vistos en la Sección 2.3.7 y, a modo de que resistiese las altas temperaturas del horno, fue construido con acero inoxidable AISI 310. Además, se le incorporó un eje cardán a modo de que el movimiento de rotación del *spindel* no generase un movimiento que

resulte en el choque de este con las paredes del crisol. La disposición espacial entre el *spindel* del reómetro y el crisol dentro del horno fue tal que ambos estuviesen bajo el mismo eje, es decir, que fueran coaxiales. Los datos de torque adquiridos por el viscosímetro fueron registrados por un computador en función del tiempo. La Figura 35 muestra un esquema del arreglo experimental entre el horno eléctrico y el reómetro del que se disponía mientras que la Figura 36 muestra ambos componentes funcionando en el laboratorio.

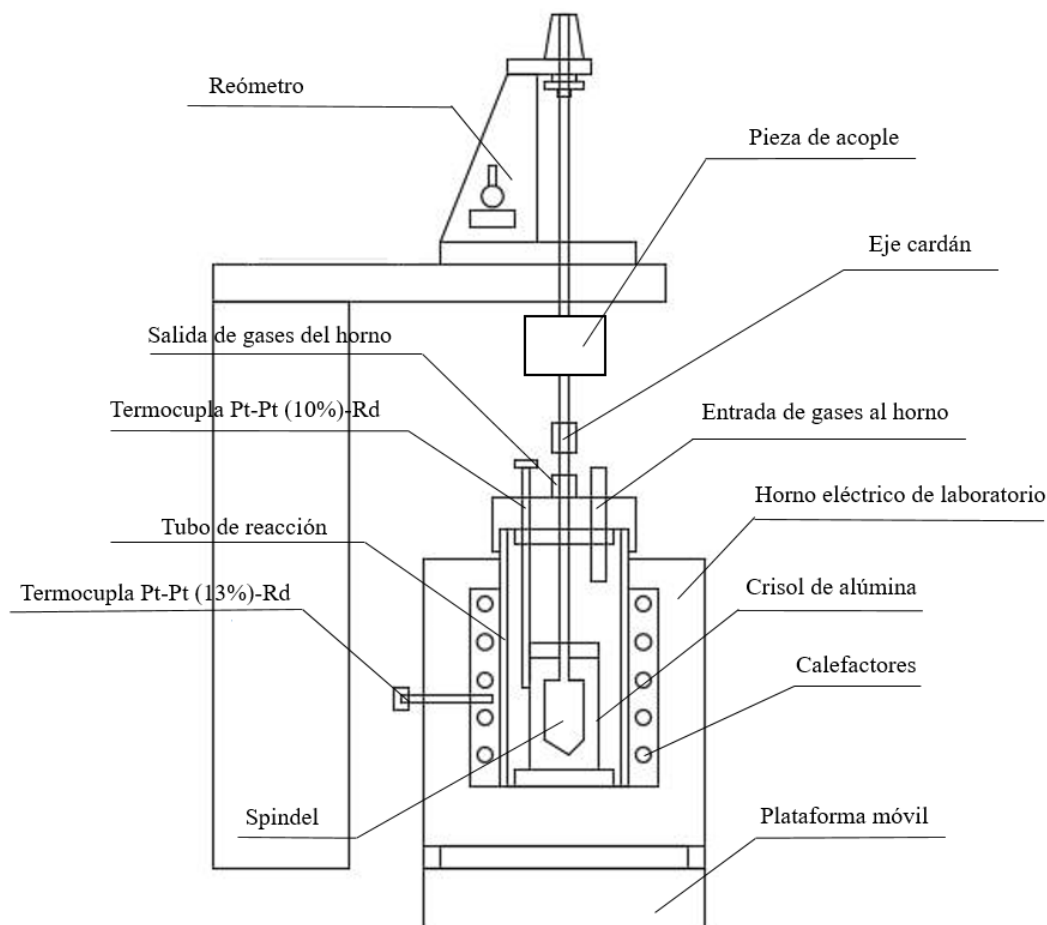


Figura 35. Esquema del interior del horno eléctrico de laboratorio en conjunto con el reómetro.

Para el registro de la temperatura, mientras la medición de viscosidad fue realizada, se dispuso de un tubo de acero inoxidable AISI 310 que guardaba en su interior una termocupla Pt-Pt (10%)-Rd.

La tapa que cubría el tubo de reacción constaba con tres orificios donde se insertaron tres vainas de alúmina; una cerrada y dos abiertas. La primera de ellas correspondía a una vaina que en su interior contenía la termocupla Pt-Pt (13%)-Rd encargada de registrar la temperatura al interior del horno. Las otras dos vainas se conectaron a mangueras para el ingreso y salida de los gases al horno desde el tren de gases y hacia la campana extractora de gases del laboratorio. Además, la tapa contaba con un cuarto orificio el cual poseía una cubierta removible que permitía insertar una lanza al interior del horno, alcanzar el crisol y comprobar tanto el estado de la fase de escoria así

como también su nivel dentro de este. En la Figura 37 se aprecia la tapa del tubo reacción con todas sus partes correspondientes.

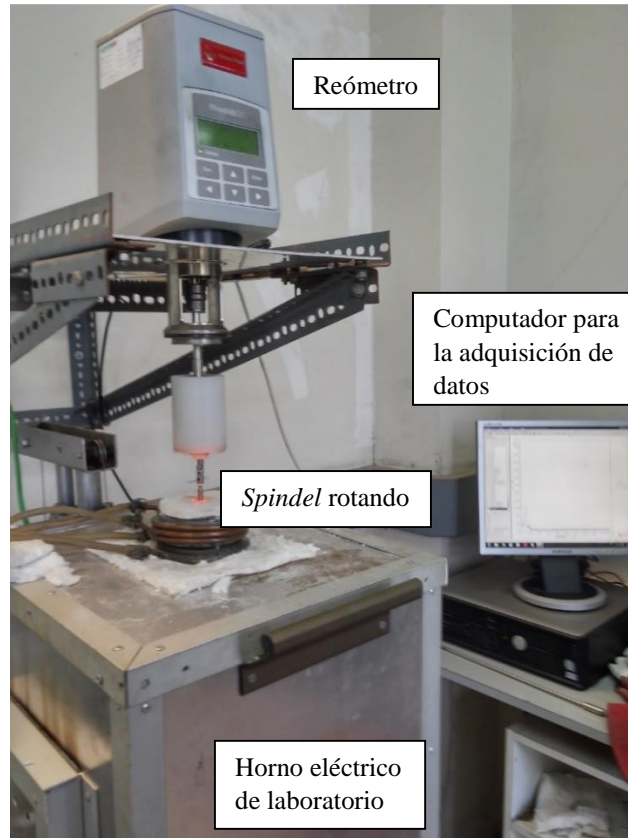


Figura 36. Arreglo experimental del horno de laboratorio y reómetro.



Figura 37. Principales componentes de la tapa del horno eléctrico de laboratorio.

Para la medición de especies generadas es que dentro del tubo de reacción se dispuso de un ladrillo refractario con cuatro orificios tal que soportase, en su interior, cuatro crisoles de alúmina. Estos contenían distintas cantidades de un mismo mineral arcilloso a una temperatura de 1.275 o 1.300°C, según correspondiese, las cuales son las temperaturas más cercanas a las utilizadas industrialmente entre las usadas en este estudio. La Figura 38 muestra la disposición de los materiales dentro del tubo de reacción al interior del horno.

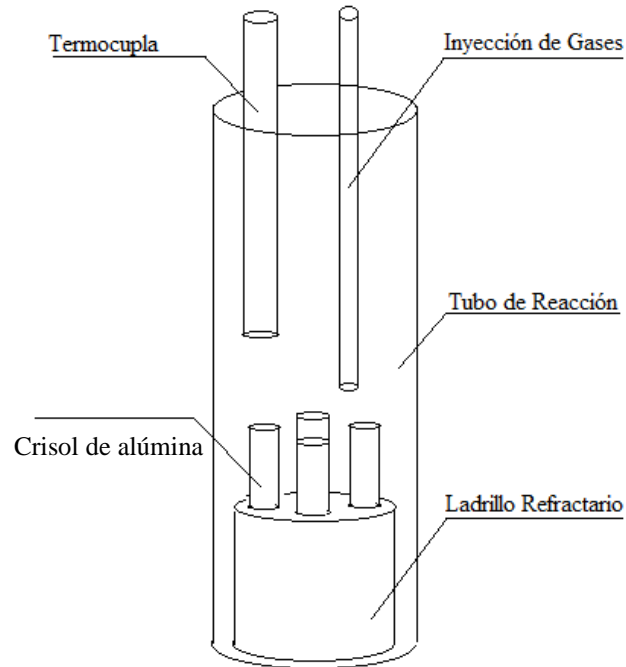


Figura 38. Arreglo de crisoles al interior del tubo de reacción para las pruebas de equilibrio químico.

3.3 Equipos y Materiales

3.3.1 Equipos

- Horno con calefactores eléctricos de carburo silicio, con controlador de temperatura.
- Termocupla Pt-Pt (13%)-Rd.
- Termocupla Pt-Pt (10%)-Rd.
- Sistema de adquisición de datos.
- Flujómetro másico.
- Tren de gases: Tubos de vidrio, mangueras, llaves, o-ring y nueces.

- Reómetro Anton Paar RheolabQC.

3.3.2 Materiales

- Diez crisoles de alúmina, de 52 mm de diámetro externo, 43 mm de diámetro interno y 155 mm de altura.
- Catorce crisoles de alúmina, de 22,5 mm de diámetro externo, 18 mm de diámetro interno y 105,5 mm de altura.
- Crisol de hierro, de 155 mm de diámetro externo, 139 mm de diámetro interno y 180 mm de altura.
- Tubo de reacción de alúmina, 74 mm de diámetro interno y 410 mm de alto.
- Nitrógeno puro Indura 99,99%.
- Dióxido de carbono Indura 99,99%.
- Monóxido de carbono Indura alta pureza.
- Lana de vidrio.
- Sílica gel (anhidrita granular).
- Manómetro.
- Burbujeador.
- Hierro en polvo.
- Óxido de hierro III en polvo.
- Sílice en polvo.
- Caolinita en polvo.
- Montmorillonita en polvo.
- Spindel acero inoxidable AISI 310.
- Aceite de cocina.

- Glicerina.
- Aceite de motor.
- Tubo de acero para termocupla de 6 mm diámetro interior, 8 mm diámetro exterior y 300 mm de largo.

3.4 Procedimiento Experimental

3.4.1 Preparación escoria fayalítica sintética

- Se homogeneizó por roleo 592 gr de hierro en polvo, 2.645 gr de óxido de hierro III en polvo y 1.348 gr de sílice en polvo y se agregó la mezcla en un crisol de hierro.
- Se colocó el crisol en el horno eléctrico y, mientras la temperatura experimental de 1.300 °C era alcanzada, se sopló nitrógeno puro a modo de mantener una atmósfera neutra dentro de este.
- Se esperó durante ocho horas una vez alcanzada la temperatura experimental para llegar al equilibrio y formar escoria fayalítica dentro del crisol.
- Se comprobó que la escoria obtenida correspondía a escoria fayalítica sintética mediante análisis químico y caracterización hiperespectral.

3.4.2 Calibración mediciones de viscosidad

Para la calibración del reómetro se utilizó aceite de cocina, glicerina y aceite de motor. El siguiente procedimiento se realizó para los tres fluidos.

- Se vertió el fluido en el receptáculo original del reómetro y se conectó el *spindel* original. Se seteo el software en modo '*spindel* original', es decir, utilizando todos los parámetros determinados por fábrica.
- Se probaron distintas velocidades de rotación del cilindro interior tal que las mediciones fuesen realizadas en la zona de flujo concéntrico y no fuera de ella.
- Se encontró la velocidad de rotación ideal y se procedió a realizar una medición.
- Se retiró el receptáculo original y el *spindel* original del reómetro. Se lavaron los implementos y se conectó el *spindel* original con el *spindel* modificado al reómetro mediante el acople construido.

- Se vertió el fluido dentro del crisol tal que el *spindel*, una vez dentro de este, quedase completamente sumergido. Se seteó el software en modo '*spindel* modificado', es decir, utilizando los parámetros propios dados por la geometría utilizada, el volumen utilizado y parámetros de calibración obtenidos a lo largo de las pruebas.
- Se probaron distintas velocidades de rotación del cilindro interior tal que las mediciones fuesen realizadas en la zona de flujo concéntrico y no fuera de ella.
- Se encontró la velocidad de rotación ideal y se procedió a realizar una medición.
- Se contrastaron los valores obtenidos de la geometría modificada con la geometría real. Se cambiaron los factores de calibración del software en el modo '*spindel* modificado'. Se repitió este procedimiento hasta que se obtuvieron valores de viscosidad por muestra con un error menor a 5%.

Una vez obtenido un error menor a 5% entre ambas geometrías se procedió a realizar la medición de viscosidad definitiva para los tres fluidos siguiendo el procedimiento anterior sin considerar el cambio en los factores de calibración en el modo '*spindel* modificado'.

3.4.3 Medición de viscosidad de la escoria sintética

El procedimiento experimental consistió en:

- Se encendió y verificó el funcionamiento de todos los equipos.
- Se preparó y pesó tanto la escoria sintética como el mineral de arcilla con el que se dopará.
- Se mezcló e introdujo en el crisol los reactivos. El crisol fue puesto dentro del tubo de reacción en el interior del horno.
- Se colocó el *spindel* en el viscosímetro y se verificó que quedase libre dentro del crisol a modo de que al girar no tocara las paredes de este. Se retiró el *spindel* del viscosímetro.
- Se cerró el tubo de reacción con un tapón y se atornilló la tapa a este. Se conectó tanto la manguera que llevaba el flujo de gases hacia la superficie del baño, así como también aquella que sacaba los gases dentro del horno.
- Se conectó la termocupla que registraba la temperatura del crisol.
- Se abrió la llave de agua que iba conectada a la tapa del horno de modo tal que el sistema de refrigeración de la misma funcionase.
- Se programó la temperatura de los calefactores del horno en 100 minutos a 1.000 °C.

- Se abrió la llave de nitrógeno en un flujo de 200 cc/min cuando la temperatura del baño del crisol alcanzó los 400 °C.
- Se aumentó manual y gradualmente la temperatura de los calefactores del horno a 1.350°C una vez alcanzados los 1.000 °C dentro del baño del crisol.
- Se abrió la llave de CO y CO₂, una vez alcanzada la temperatura experimental, reemplazando en parte el flujo de nitrógeno, para fijar la presión parcial de oxígeno en 10⁻⁸ atm. Esto se consiguió al utilizar 90,91 % N₂, 7,30% CO₂ y 1,79% de CO una vez alcanzada la máxima temperatura experimental de 1.350 °C.
- Se dejó fundir la escoria durante ocho horas hasta alcanzar el equilibrio manteniendo constante la temperatura experimental y el flujo de gases.
- Se cerraron las llaves de paso de los gases, se retiraron las mangueras, se desconectó la termocupla y se retiró el tapón del tubo de reacción.
- Se encendió el reómetro y el computador. Se conectó el *spindel* original y se acopló el modificado.
- Se subió el horno de modo tal que el *spindel* quedase dentro del tubo de reacción, pero fuera del crisol para que aumentase su temperatura antes de ingresar al fundido. Se esperó durante ocho minutos.
- Se subió aún más el horno de modo que el *spindel* quedase dentro del crisol pero fuera del baño de escoria. Se esperó durante ocho minutos.
- Se subió nuevamente el horno de modo que el *spindel* quedase a 10 mm del fondo del crisol. El *spindel* quedó completamente sumergido en el baño.
- Se introdujo el tubo de acero, que contenía la termocupla Pt-Pt (10%)-Rd, hacia el baño de escoria a modo de medir la temperatura a la cual fue medida la viscosidad de este. Se conectó la termocupla al equipo.
- Se registraron los esfuerzos de corte en función de las tasas de deformación del baño dos veces al hacer rotar el *spindel*. La primera fue utilizada para homogenizar el baño mientras que la segunda para registrar el valor experimental de esta.
- Se disminuyó la temperatura dentro del baño en 25°C y se repetió el punto anterior tres veces hasta alcanzar los 1.275°C. De este modo las mediciones de viscosidad se realizaron a 1.275, 1.300, 1.325 y 1.350 °C.

- Se aumentó la temperatura del crisol a 1.350°C. Esto facilitó retirar el *spindel* dentro del crisol.
- Se apagó el viscosímetro y se bajó el horno de modo tal que el *spindel* quedase dentro del tubo de reacción, pero fuera del crisol para que la escoria escurriera hacia el mismo. Se retiró el *spindel* y se enfrió rápidamente en una olla con agua fría.
- Se retiró el crisol del horno y vertió cuidadosamente su contenido en una olla con agua fría para obtener escoria granular.
- Se programó el enfriamiento de los calefactores del horno. Una vez alcanzados los 400 °C se cerró la llave responsable de la refrigeración de la tapa del horno.
- Se quitó la humedad de la escoria obtenida en una estufa calefactora durante cuatro horas.
- Se analizaron los datos registrados por el computador conectado al reómetro.

3.4.4 Análisis químico de la escoria sintética

El procedimiento experimental consistió en:

- Se encendió y verificó el funcionamiento de todos los equipos.
- Se preparó y pesó tanto la escoria sintética como el mineral de arcilla con el que se dopa.
- Se mezcló e introdujeron en cada crisol los reactivos. Los crisoles fueron puestos dentro del tubo de reacción en el interior del horno. El total de crisoles dentro del tubo de reacción fue de cuatro o tres según correspondía.
- Se cerró el tubo de reacción con un tapón y se atornilló la tapa a este. Se conectó tanto la manguera que llevaba el flujo de gases hacia la superficie del baño, así como también aquella que sacaba los gases dentro del horno.
- Se conectó la termocupla que registraba la temperatura del crisol.
- Se abrió la llave de agua que iba conectada a la tapa del horno de modo tal que el sistema de refrigeración de la misma funcione.
- Se programó la temperatura de los calefactores del horno en 100 minutos a 1.000 °C.
- Se abrió la llave de nitrógeno en un flujo de 200 cc/min cuando la temperatura del baño del crisol alcanzó los 400 °C.

- Se aumentó manual y gradualmente la temperatura de los calefactores del horno a 1.300°C o bien a 1.275 °C según correspondía una vez alcanzados los 1.000 °C dentro del baño del crisol.
- Se abrió la llave de CO y CO₂, una vez alcanzada la temperatura experimental, reemplazando en parte el flujo de nitrógeno, para fijar la presión parcial de oxígeno en 10⁻⁸ atm. Esto se consiguió al utilizar 90,9 % N₂, 8,1% CO₂ y 1% de CO, para 1.300 °C y 90,91 % N₂, 8,34% CO₂ y 0,75% de CO, para 1.275 °C.
- Se dejó fundir la escoria durante ocho horas hasta alcanzar el equilibrio manteniendo constante la temperatura experimental y el flujo de gases.
- Se cerraron las llaves de paso de los gases, se retiraron las mangueras, se desconectó la termocupla y se retiró el tapón del tubo de reacción.
- Se sacaron uno a uno los crisoles del interior del horno y se vertió cuidadosamente su contenido en una olla con agua fría para obtener escoria granular. Posteriormente, los crisoles se secaron en una estufa para retirar la humedad remanente producto de este paso.
- Se partió el crisol a la mitad y se preparó una briqueta en caliente. La escoria fue mezclada con transóptico y puesta en el briqueteador el cual fue sometido a una presión de 8 bar y calentado, mediante un calefactor, durante 20 min hasta llegar a 170 °C. Esta temperatura fue mantenida durante otros 20 min. El calefactor fue retirado y la briqueta fue obtenida. Esta fue analizada por un microscopio electrónico de barrido y por un microscopio óptico.
- Se molió la escoria restante en un pulverizador de laboratorio para obtener escoria en polvo. Con 20 gramos se preparó una briqueta en frío y se analizó mediante caracterización hiperespectral en el equipo Hylogger-3.
- Se utilizaron 5 gramos de escoria en polvo para analizar mediante fluorescencia y difracción de rayos X.

3.5 Pruebas Experimentales

3.5.1 Pruebas de Reproducibilidad de Resultados

Para la determinación del buen funcionamiento del viscosímetro y asegurar la reproducibilidad de los resultados se realizaron tres pruebas de viscosidad a tres escorias fayalíticas de igual composición a modo de contrastar la diferencia entre los valores obtenidos. La Tabla 20 muestra las variables más relevantes de la escoria fayalítica probada, así como también condiciones experimentales bajo las cuales se realizaron las mediciones.

Tabla 20. Variables de la escoria fayalítica y experimentales para la medición de viscosidad.

Variable	Prueba 1-3
Óxidos de Hierro Total [w%]	70,59
Sílice [w%]	29,41
Masa Óxidos de Hierro Total [g]	137,65
Masa Fe [g]	25,18
Masa FeO _{1,5} [g]	112,47
Masa Sílice [g]	57,35
Temperatura experimental [°C]	1.285
Flujo N ₂ [cc/min]	220
Flujo CO ₂ [cc/min]	82,4
Flujo CO [cc/min]	8,51
Presión parcial de oxígeno [atm]	0,0000001
Cociente Fe/SiO ₂	1,81
Masa escoria total [g]	200

3.5.2 Pruebas de Medición de Viscosidad

Una vez comprobada la reproducibilidad de las mediciones se realizaron las mediciones de viscosidad de la escoria dopada con minerales arcillosos. Para la determinación de las cantidades adicionadas de caolinita y montmorillonita se consideraron datos operacionales de concentración de estos minerales arcillosos en concentrados de cobre de plantas mineralúrgicas nacionales. La Tabla 21 y Tabla 22 muestran las variables más relevantes de la escoria, la cantidad de mineral de arcilla adicionada y las condiciones experimentales bajo las cuales se realizaron las mediciones. Cabe destacar que para cada prueba se realizaron cuatro mediciones de viscosidad para las cuatro temperaturas estudiadas entre 1.275 y 1.350 °C.

Tabla 21. Variables de la escoria fayalítica dopada con caolinita y condiciones experimentales para la medición de viscosidad.

Variabes	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 4
Óxidos de Hierro Total [%]	70,59	69,18	67,06	64,94
Sílice [%]	29,41	28,82	27,94	27,06
Cantidad de Caolinita en escoria [%]	0	2	5	8
Masa Óxidos de Hierro Total [g]	141,18	138,36	134,12	129,89
Masa Fe [g]	25,82	25,31	24,53	23,76
Masa FeO _{1,5} [g]	115,36	113,05	109,59	106,13
Masa Sílice [g]	58,82	57,6436	55,879	54,114
Masa fayalita [g]	200	196	190	184
Masa Caolinita en escoria [g]	0	4	10	16
Presión parcial de oxígeno [atm]		0,0000001		
Cociente Fe/SiO ₂		1,81		
Masa escoria total [g]		200		

Tabla 22. Variables de la escoria fayalítica dopada con montmorillonita y condiciones experimentales para la medición de viscosidad.

Variables	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 4
Óxidos de Hierro Total [%]	70,59	69,18	67,06	64,94
Sílice [%]	29,41	28,82	27,94	27,06
Cantidad de Montmorillonita en escoria [%]	0	2	5	8
Masa Óxidos de Hierro Total [g]	141,18	138,36	134,12	129,89
Masa Fe [g]	25,82	25,31	24,53	23,76
Masa FeO _{1,5} [g]	115,36	113,05	109,59	106,13
Masa Sílice [g]	58,82	57,6436	55,879	54,114
Masa fayalita [g]	200	196	190	184
Masa Montmorillonita en escoria [g]	0	4	10	16
Presión parcial de oxígeno [atm]	0,0000001			
Cociente Fe/SiO ₂	1,81			
Masa escoria total [g]	200			

3.5.3 Pruebas de Composición de especies presentes en la Escoria Fayalítica

El objetivo de la realización de estas pruebas es determinar las especies presentes en la escoria fayalítica al agregar distintas cantidades de caolinita o montmorillonita. Si bien se podría realizar un análisis químico a la escoria granular resultante luego de la medición de viscosidad esto se descartó dado que:

- i) Una vez finalizada, la muestra sería enfriada desde 1.350 °C según el procedimiento experimental descrito anteriormente, temperatura lejana a la que ocurre industrialmente el proceso de fusión y;
- ii) Si se tomasen muestras para las distintas temperaturas a las que se realiza la reometría, se debería considerar una nueva calibración del reómetro para cada una de ellas debido a que la masa total dentro del crisol disminuye a medida que se realiza el muestreo. Sin embargo, esto es inviable dado que existe escoria adherida al *spindel* lo cual no puede ser cuantificado directamente para cada temperatura y, por lo tanto, no se puede determinar la masa efectiva sobre la cual se realiza la prueba de viscosidad.

En la Tabla 23 y Tabla 24 se evidencia la cantidad de escoria y mineral de arcilla adicionado, así como también la presión parcial de oxígeno y temperatura de trabajo para la realización de las pruebas composición química de las especies formadas en la escoria fayalítica. Nótese que la Prueba 1 y Prueba 2 difieren sólo en el mineral arcilloso adicionado al igual que la Prueba 3 y Prueba 4. Además, las temperaturas estudiadas corresponden a 1.275 y 1.300 °C, las cuales se encuentran más cercanas a la temperatura del proceso y, según la literatura, deberían registrar las mayores viscosidades.

Tabla 23. Variables de la escoria fayalítica dopada con caolinita o montmorillonita para la Prueba 1 y Prueba 2, respectivamente y las condiciones experimentales para la medición de viscosidad.

Variables	Pruebas 1 y 2			
Óxidos de Hierro Total [%]	70,59	69,18	67,06	64,94
Sílice [%]	29,41	28,82	27,94	27,06
Cantidad de mineral de arcilla en escoria [%]	0	2	5	8
Masa Óxidos de Hierro Total [g]	28,24	27,67	26,82	25,98
Masa Fe [g]	5,16	5,06	4,91	4,75
Masa FeO _{1,5} [g]	23,07	22,61	21,92	21,23
Masa Sílice [g]	11,76	11,53	11,18	10,82
Masa fayalita [g]	40	39,2	38	36,8
Masa de caolinita o montmorillonita* [g]	0	0,8	2	3,2
Presión parcial de oxígeno [atm]	0,0000001			
Cociente Fe/SiO ₂	1,81			
Masa escoria total [g]	40			
Temperatura [°C]	1.275			

*Para la Prueba 1 el mineral de arcilla estudiado fue caolinita mientras que para la Prueba 2 fue montmorillonita.

Tabla 24. Variables de la escoria fayalítica dopada con caolinita o montmorillonita para la Prueba 3 y Prueba 4, respectivamente, y las condiciones experimentales para la medición de viscosidad.

Variables	Pruebas 3 y 4			
Óxidos de Hierro Total [%]	70,59	69,18	67,06	64,94
Sílice [%]	29,41	28,82	27,94	27,06
Cantidad de mineral de arcilla en escoria [%]	0	2	5	8
Masa Óxidos de Hierro Total [g]	28,24	27,67	26,82	25,98
Masa Fe [g]	5,16	5,06	4,91	4,75
Masa FeO _{1,5} [g]	23,07	22,61	21,92	21,23
Masa Sílice [g]	11,76	11,53	11,18	10,82
Masa fayalita [g]	40	39,2	38	36,8
Masa de caolinita o montmorillonita* [g]	0	0,8	2	3,2
Presión parcial de oxígeno [atm]	0,0000001			
Cociente Fe/SiO ₂	1,81			
Masa escoria total [g]	40			
Temperatura [°C]	1.300			

*Para la Prueba 3 el mineral de arcilla estudiado fue caolinita mientras que para la Prueba 4 fue montmorillonita.

CAPITULO 4

RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 Caracterización de mineral de arcilla

4.1.1 Caolinita

4.1.1.1 Caracterización hiperespectral

El análisis mineralógico mediante espectroscopia de reflectancia en el rango VNIR-SWIR fue categórico en la identificación de caolinita pura como mineral arcilloso. La Figura 39 muestra el espectro de reflectancia obtenido de la muestra analizada así como aquel de la caolinita en la base de datos de referencia, en el rango de longitud de onda antes señalado. Este análisis fue realizado utilizando la tecnología Hylogger-3 desarrollada por CSIRO en Australia. Es posible apreciar que los picos principales de ambos espectros son coincidentes. El desplazamiento entre las curvas puede ser argumentado producto de factores ambientales como polvo, humedad, temperatura de la habitación, así como también de la cantidad de agua estructural presente en la muestra.

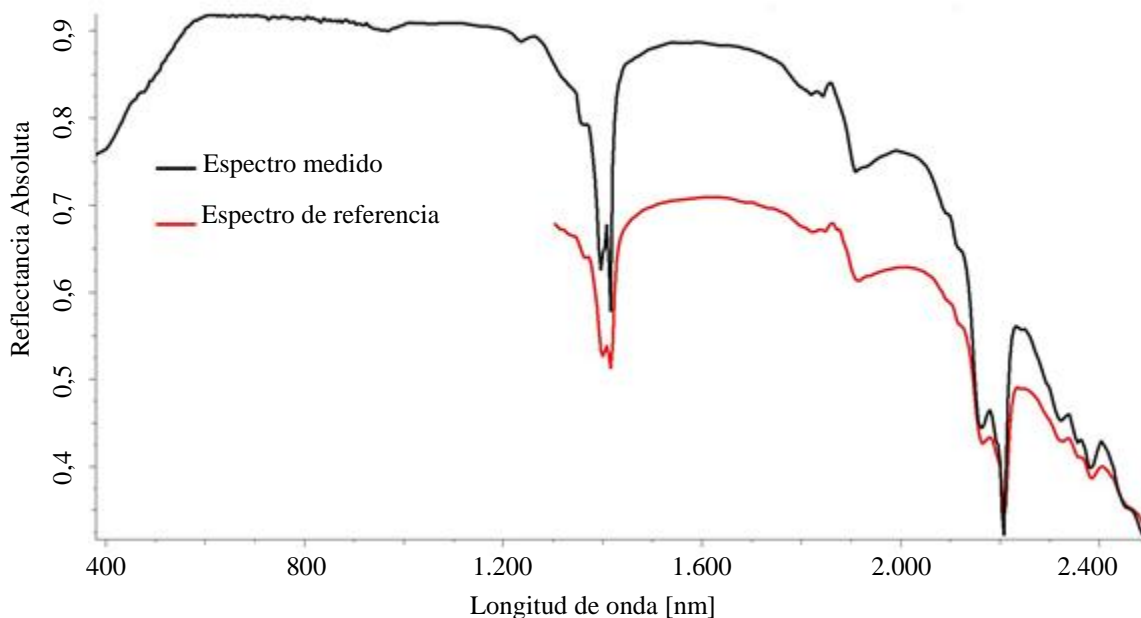


Figura 39. Caracterización hiperespectral para la caolinita. Se aprecia la coincidencia de picos en longitudes de onda particulares entre el espectro medido y el espectro de referencia.

4.1.1.1 Difracción de rayos X

Los resultados del análisis por difracción de rayos X se muestran en la Tabla 25. Junto a la identificación de la caolinita se presentan los compuestos que la conforman y sus cantidades correspondientes en peso. Se aprecia, además, una diferencia considerable entre las cantidades de alúmina cuantificadas. Lo anterior puede ser atribuido a que las mediciones de fluorescencia no se realizaron con un estándar de caolinita por cuanto no se utilizó una curva de calibración para los elementos detectados en esa muestra. Por tanto, se acepta la cuantificación entregada por la difracción dado que estos valores están acordes a los reportados por la literatura.

Tabla 25. Análisis composicional mediante XRD para la caolinita.

Fase	Fórmula química	Abundancia [%]	Compuesto	Abundancia [%]
Caolinita-1A	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	100	Al_2O_3	39,53
			SiO_2	46,51
			H_2O	13,95

4.1.1.2 Fluorescencia de rayos X

Los resultados del análisis de fluorescencia de rayos X se muestran en la Tabla 26. Cabe destacar que ésta técnica no detecta elementos livianos como el hidrógeno o el oxígeno, que sí están presentes en la caolinita. Sin embargo, dichos elementos pueden ser estimados por estequiometría una vez conocidas las especies cristalinas mediante análisis de difracción de rayos X. Nótese que, a pesar de que la técnica de fluorescencia detectó hierro y potasio, la difracción no detectó ningún compuesto asociado a estos elementos. Esto se debe a que el límite de detección de esta técnica es de 3% en peso, es decir, compuestos que se encuentren en una cantidad menor no serán identificados como una fase particular por la difracción de rayos X. Esto se aprecia en la Tabla 26 donde se ha calculado la abundancia de FeO y K_2O por estequiometría resultando en valores menores al 3%.

Tabla 26. Análisis elemental mediante XRF para la caolinita.

Elemento	Abundancia [%]	Compuesto	Abundancia ¹ [%]
Al	15,59	Al_2O_3	29,45
Si	25,09	SiO_2	53,76
Fe	1,31	FeO	1,68
K	1,09	K_2O	1,31

¹ Abundancia calculada en función de los elementos arrojados por XRF para la generación de compuestos esperados.

4.1.2 Montmorillonita

4.1.2.1 Caracterización hiperespectral

La caracterización mediante espectroscopia de reflectancia en el rango VNIR-SWIR utilizando Hylogger-3 arrojó como mineral identificado montmorillonita. Al igual que en el caso de la caolinita se observa la coincidencia de picos principales entre el espectro medido y el espectro de referencia como se aprecia en Figura 40.

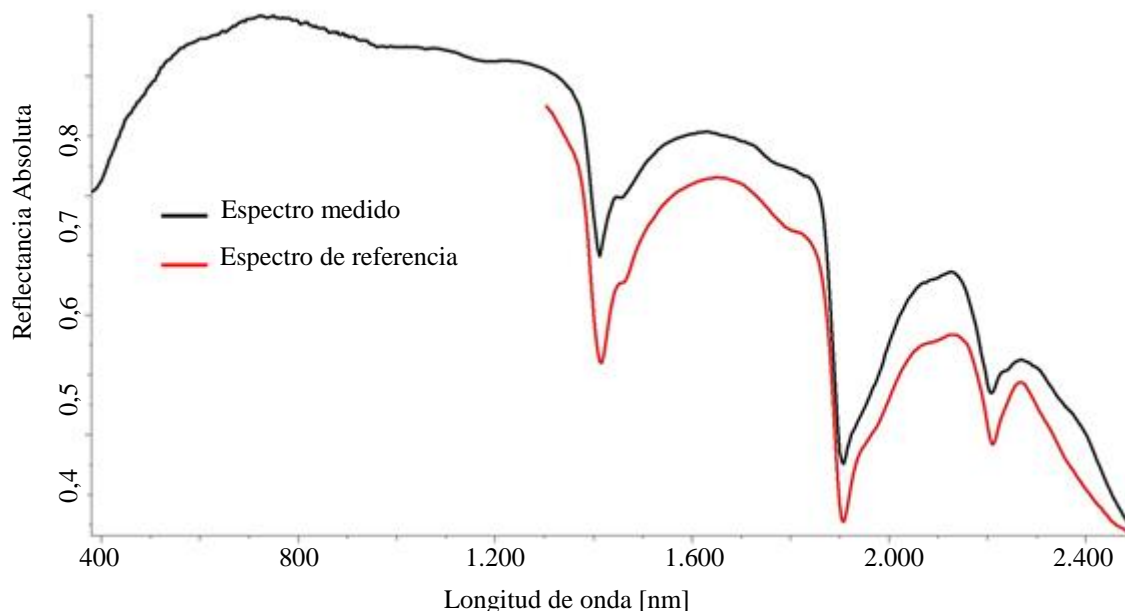


Figura 40. Espectroscopia de reflectancia para montmorillonita. Se aprecia la coincidencia de picos en longitudes de onda particulares entre el espectro medido y el espectro de referencia.

4.1.2.3 Difracción de rayos X

La caracterización mediante difracción de rayos X se muestra en la Tabla 27. Se aprecia la identificación de montmorillonita y la cuantificación de los compuestos que la conforman.

Tabla 27. Análisis composicional mediante XRD para la montmorillonita.

Fase	Fórmula química	Abundancia [%]	Compuesto	Abundancia [%]
Montmorillonita	$MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot H_2O$	100	Al_2O_3	22,16
			SiO_2	65,17
			H_2O	3,91
			MgO	8,76

4.1.2.2 Fluorescencia de rayos X

La caracterización mediante fluorescencia de rayos X se muestra en la Tabla 28. Dentro de los elementos livianos no detectados por la técnica y que si se reportan en la literatura se encuentra el oxígeno y el hidrógeno. Nuevamente, elementos detectados por la fluorescencia no son reportados por los resultados de la difracción dados los límites de detección de esta última. En este caso, tanto el aluminio como el silicio se encuentran en proporciones similares en ambas técnicas siendo el magnesio el valor que más difiere.

Tabla 28. Análisis elemental mediante XRF para la montmorillonita.

Elemento	Abundancia [%]	Compuesto	Abundancia ² [%]
Mg	1,47	MgO	2,44
Al	4,36	Al ₂ O ₃	8,24
Si	14,59	SiO ₂	31,26
K	1,19	K ₂ O	1,43
Ca	1,12	CaO	1,56

4.2 Generación de escoria sintética

Mediante la metodología propuesta en la Sección 3.4.1 fue posible la obtención de fayalita sintética, entendiéndose como tal, a aquel compuesto estequiométrico Fe₂SiO₄ generado bajo condiciones experimentales controladas y que posteriormente será utilizada en los experimentos que conllevan la adición de minerales arcillosos.

4.2.1 Microscopía óptica

La Figura 41 muestra la imagen obtenida mediante microscopía de la escoria fayalítica sintética generada según lo propuesto en la Sección 3.4.1 para la realización de los experimentos de la Sección 3.4.3 y Sección 3.4.4. Se observa la forma característica de fayalita reportada en la literatura en la matriz de la escoria.

² Abundancia calculada en función de los elementos arrojados por XRF para la generación de compuestos esperados.

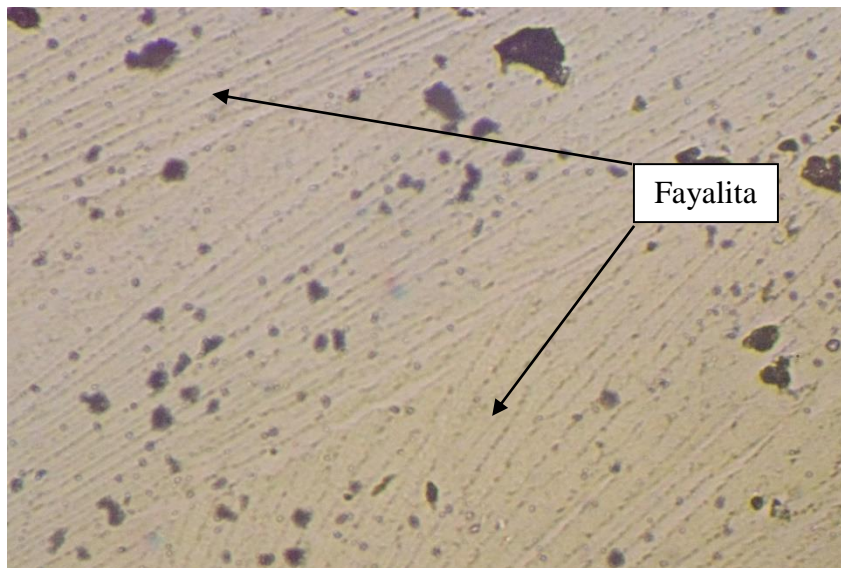


Figura 41. Micrografía de escoria sintética.

4.2.2 Caracterización hiperespectral

La caracterización mediante el uso de Hylogger-3 en el rango TIR (infrarrojo termal) fue categórica al identificar como compuesto fayalita. En la Figura 42 se aprecia la coincidencia de picos principales en longitudes de onda particulares entre el espectro medido y el de referencia de fayalita.

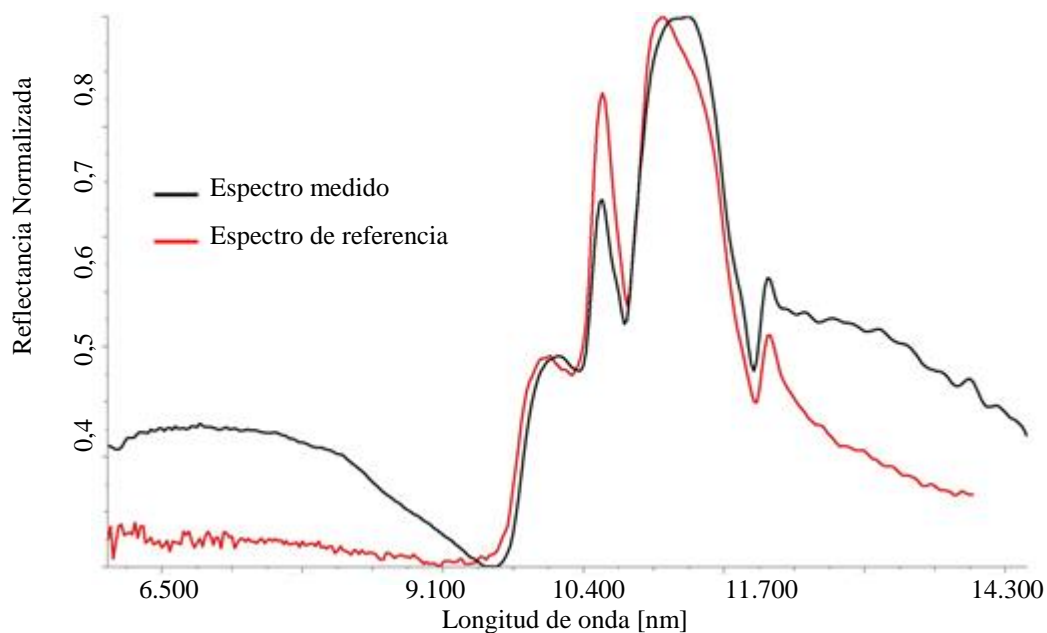


Figura 42. Caracterización hiperespectral para fayalita. Se aprecia la coincidencia de picos en longitudes de onda particulares entre el espectro medido y el espectro de referencia.

4.2.3 Difracción de rayos X

La caracterización mediante difracción de rayos X se muestra en la Tabla 29. Se aprecia que la fase detectada corresponde a fayalita sintética cuya descomposición en óxidos coincide con la reportada por la fluorescencia de rayos X.

Tabla 29. Análisis de especies mediante XRD para la escoria sintética generada.

Fase	Fórmula química	Abundancia [%]	Compuesto	Abundancia [%]
Fayalita (sintética)	2FeO·SiO ₂	100	FeO	70,59
			SiO ₂	29,06

4.2.4 Fluorescencia de rayos X

La caracterización mediante fluorescencia de rayos X se muestra en la Tabla 30. Los elementos principales, sin contar el oxígeno que no es detectado mediante fluorescencia, son identificados por esta técnica. Para la calibración de los resultados arrojados por el equipo se realizaron correlaciones por elemento analizando una misma escoria industrial tanto por XRF como por plasma acoplado inductivamente (ICP). Con ello se obtiene un parámetro de corrección para los elementos Fe, Si, Al y Mg. Nótese que el valor obtenido para la relación Fe/ SiO₂ es 1,83, es decir, 0,02 superior al valor esperado para una fayalita estequiometría.

Tabla 30. Análisis elemental mediante XRF para la escoria sintética generada.

Elemento	Abundancia [%]	Compuesto	Abundancia ³ [%]
Fe	53,12	FeO	68,86
Si	13,56	SiO ₂	29,06
Ca	0,13	CaO	0,09

4.3 Medición de la viscosidad de la escoria fundida

4.3.1 Estudio de la escoria sintética sin dopar

4.3.1.1 Medición de viscosidad

La viscosidad en la escoria fundida fue determinada de manera indirecta mediante el modelo de Newton a través de los valores medidos experimentalmente del torque correspondiente. La zona de tasas de corte utilizadas para realizar esto debe ser aquella de comportamiento laminar concéntrico dado que fuera de ella el fluido se mueve de forma caótica y la trayectoria de sus partículas se torna difícil de predecir. Por otro lado, fuera de la zona de flujo laminar, el torque deja de ser una función lineal de la tasa de corte mientras que la viscosidad deja de ser constante. Más aún, la viscosidad

³ Abundancia calculada en función de los elementos arrojados por XRF para la generación de compuestos esperados.

se vuelve una función de la velocidad de rotación del *spindel*. Dado que se proyecta modelar la viscosidad de la escoria fundida el interior de un reactor de fusión y no, por ejemplo, en puntos de sangrado, es que la viscosidad es calculada en la zona de flujo laminar.

Por consiguiente, es necesario identificar la tasa de corte a partir de la cual comienza la transición entre flujo laminar y flujo helicoidal. Para ello se utilizó la Figura 17 desde donde se obtuvo lo mostrado en la Ecuación 67.

$$Re_c = 120, \text{ dado que } \frac{r_i}{r_e - r_i} = 6. \quad (67)$$

Para la determinación de la zona de flujo laminar concéntrica se realiza lo siguiente:

- i) Escoger de forma arbitraria una tasa de corte $\dot{\gamma}$ sobre la curva de torque para comenzar la iteración.
- ii) Utilizar la Ecuación 12 para determinar la viscosidad de la escoria en función de la tasa de corte propuesta.
- iii) Utilizar la Ecuación 28 para obtener la velocidad angular crítica $\omega_{crítica}$.
- iv) Relacionar $\dot{\gamma}$ con la velocidad de rotación del *spindel* mediante los datos experimentales arrojados por el reómetro. La velocidad de rotación, a su vez, se relaciona con la velocidad angular del fluido mediante la Ecuación 31 para calcular la velocidad angular máxima sobre la cual se propone el cálculo de la viscosidad $\omega_{calculada}$.
- v) Comparar los valores obtenidos para $\omega_{crítica}$ y $\omega_{calculada}$.
 - Si $\omega_{crítica} < \omega_{calculada}$ entonces se repiten los puntos ii), iii), iv) y v) y se continúa la iteración. Nótese que en este caso se han considerado puntos pertenecientes a la zona de flujo helicoidal donde la velocidad angular del fluido excede la velocidad angular crítica permitida.
 - Si $\omega_{crítica} > \omega_{calculada}$ entonces el modelo de viscosidad utilizado mediante la Ecuación 12 se realizó en la zona de flujo laminar concéntrico.

La Figura 43 muestra la tasa de corte, asociada a la velocidad angular crítica, en la cual se aprecia la transición entre la zona de flujo concéntrico y la zona de flujo helicoidal.

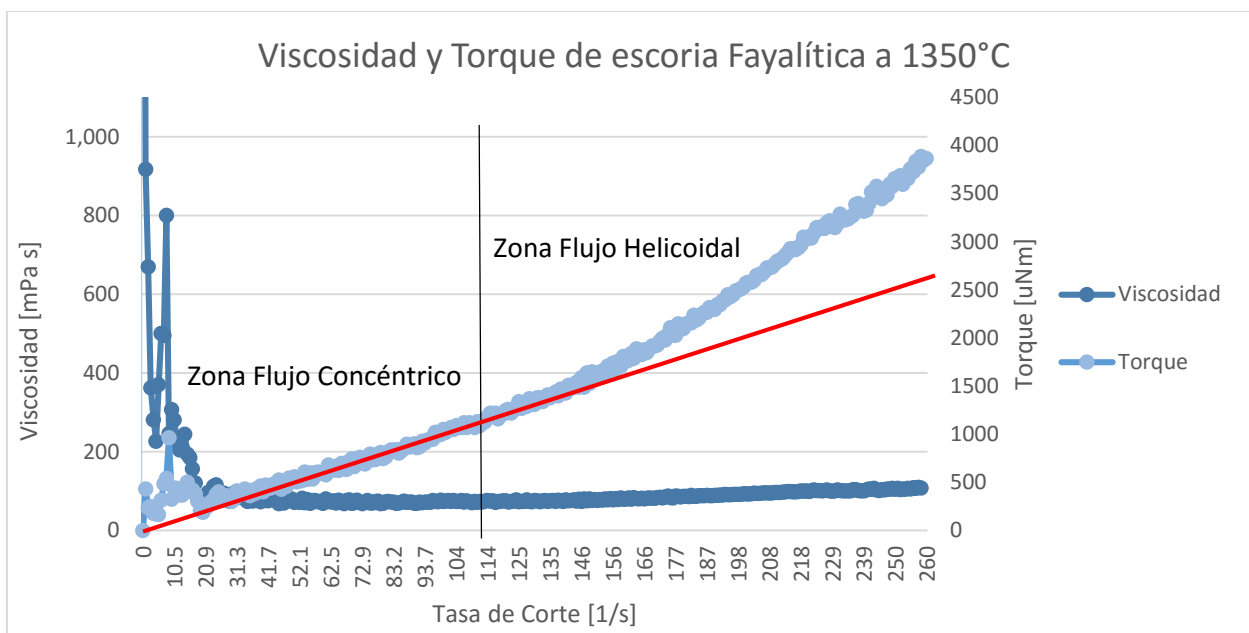


Figura 43. Discriminación entre una zona de flujo concéntrico y otra zona de flujo helicoidal dada una tasa de corte crítica para escoria sintética a 1.350 °C.

La Tabla 31 muestra la velocidad angular crítica obtenida para la fayalita a las distintas temperaturas experimentales estudiadas. Como se habló anteriormente, la tasa de corte crítica se relaciona con la velocidad de rotación del *spindel* y este a su vez, con la velocidad angular crítica según la Ecuación 31.

Tabla 31. Velocidad angular crítica para escoria sintética a distintas temperaturas experimentales.

Temperatura [°C]	Velocidad angular crítica [rad/s]
1.275	25,70
1.300	20,99
1.325	18,77
1.350	17,10

Este análisis es realizado para todos los datos obtenidos. La Tabla 32 muestra los resultados de las reometrías, indicando las viscosidades obtenidas a distintas temperaturas de la escoria Fayalítica sintética. Cabe destacar que durante la realización de las pruebas de reometría la temperatura medida en el baño no varió significativamente (± 2 °C). Se puede apreciar que la tasa de corte máxima está asociada a la velocidad angular crítica, es decir, la viscosidad es calculada en la zona de flujo concéntrico. Nótese que las tasas de corte son un resultado de la medición de viscosidad realizada, en particular, lo es también la tasa de corte crítica.

Tabla 32. Tasa de corte y viscosidad obtenida para escoria sintética a distintas temperaturas experimentales.

Temperatura [°C]	Tasa de corte mínima [1/s]	Tasa de corte máxima [1/s]	Viscosidad [mPa·s]
1.275	40	165	107,95
1.300	40	135	88,171
1.325	40	120	78,823
1.350	40	110	71,808

En la Figura 44 se muestran valores de viscosidad máximos, mínimos y promedios reportados en otros estudios para escoria fayalítica sintética en función de la temperatura (Utigard T. & Warczok A., 1995; Kowalczyk W. *et. al.*, 1995) junto con los valores de viscosidad medidos en este trabajo. Es posible afirmar que estos concuerdan con aquellos reportados en la literatura.

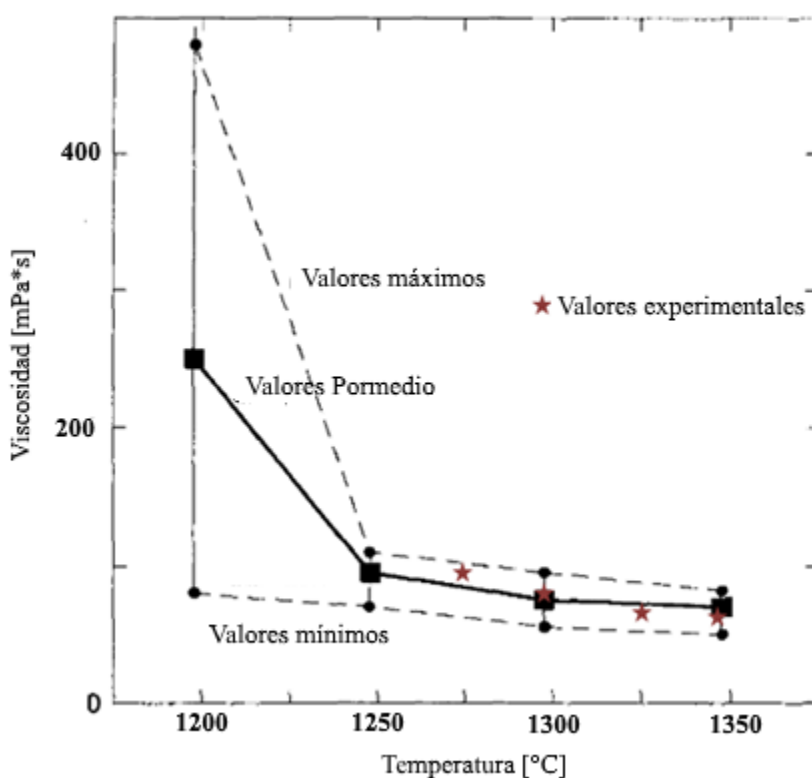


Figura 44. Valores máximos, mínimos y promedios de viscosidad reportados (Utigard T. & Warczok A., 1995; Kowalczyk W. *et. al.*, 1995) y valores experimentales obtenidos en la tesis.

En el Anexo A se muestra la metodología mediante la cual se realizó la calibración del reómetro. Por otro lado, en la Figura 72-75 del Anexo B se muestran las ilustraciones referentes a la relación entre la viscosidad y torque medidos en función de la tasa de corte para la escoria Fayalítica a 1.275, 1.300, 1.325 y 1.350 °C.

4.3.1.2 Caracterización de escoria

Como se habló en la Sección 3.5 la caracterización de escorias se realizó para aquellas con más bajas temperaturas experimentales, es decir, entre los 1.275 y 1.300 °C. El resultado elemental y composicional, mediante fluorescencia y difracción de rayos X respectivamente, es mostrado en la Tabla 33. Las especies identificadas en la escoria Fayalítica corresponden a hercinita ($FeO \cdot Al_2O_3$), magnetita (Fe_3O_4) y fayalita ($2FeO \cdot SiO_2$).

Tabla 33. Análisis elemental y composicional mediante XRF y XRD, respectivamente para 1.275 y 1.300 °C.

Temperatura [°C]	Elemento [%]				Especie [%]		
	Al	Si	Ca	Fe	Hercinita	Fayalita	Magnetita
1.275	4,34	13,52	0,13	53,13	11,99	83,88	4,13
1.300	4,37	13,57	0,13	53,02	12,09	85,49	2,41

La Figura 45 y la Figura 46 muestran una micrografía al utilizar un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) para la muestra de escoria Fayalítica a 1.275 y 1.300 °C, respectivamente. Los distintos colores en ellas representan diferentes especies sobre los cuales es posible realizar de forma adicional un análisis elemental que en las ilustraciones están denotadas como *Spectrum*. Nótese que para una misma especie, el análisis se lleva a cabo en más de una posición a modo de clarificar la diferencia composicional dentro de la misma. La Tabla 34 y la Tabla 35 muestran los resultados del análisis elemental para ciertos espectros medidos en cada micrografía a 1.275 y 1.300 °C, respectivamente. Estos espectros fueron seleccionados con el fin de ser representativos de la muestra, sin embargo, los todos los resultados elementales son mostrados en la Tabla 50 y Tabla 51 del Anexo C.

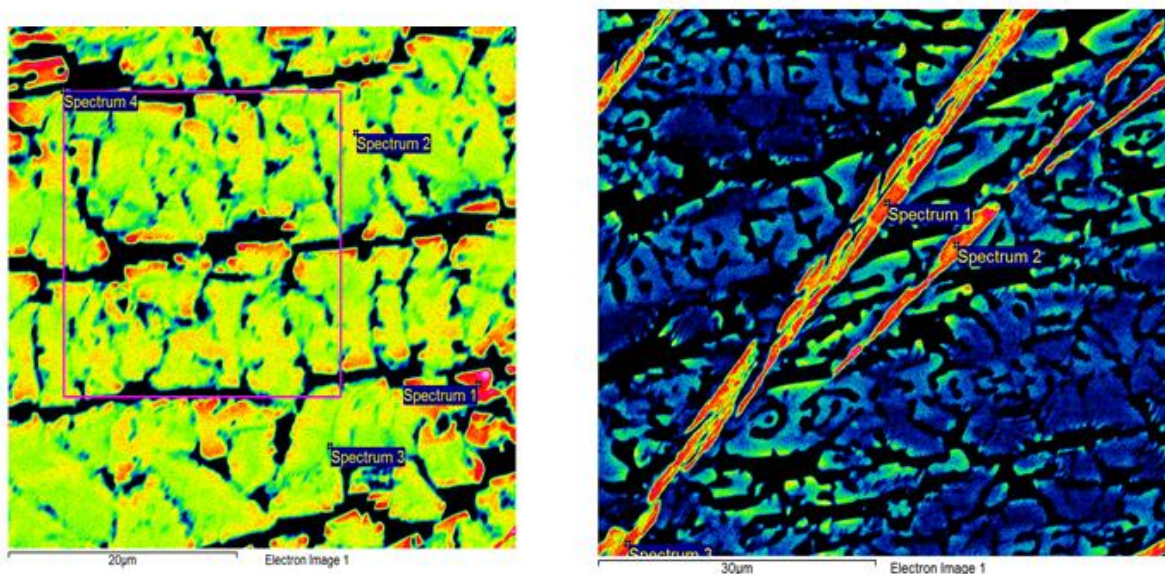


Figura 45. Micrografía SEM muestra de escoria sin dopar a 1.275 °C. A la izquierda una micrografía de la matriz de la escoria en color amarillo-verde. A la derecha una micrografía de los cristales de hercinita en color rojo y de la matriz en color azul.

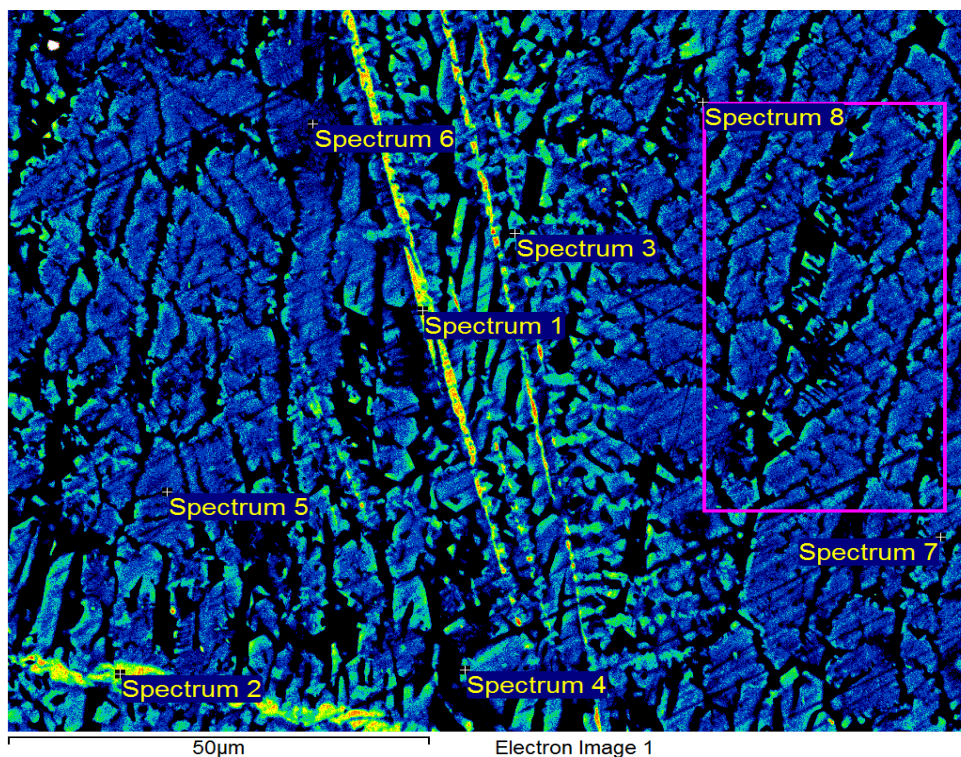


Figura 46. Micrografía SEM muestra de escoria sin dopar a 1.300 °C. En azul se aprecia la matriz de la escoria Fayalítica. En amarillo-verde se observan los cristales de hercinita.

Tabla 34. Análisis químico micrografía SEM a escoria sintética sin dopar a 1.275 °C. Espectros representativos. Nótese que los espectros de la Matriz están referidos a la micrografía de la izquierda de la Figura 44 mientras que los espectros del Cristal a la micrografía de la derecha de la misma figura.

	Matriz		Cristal	
	Espectro 1	Espectro 4	Espectro 2	Espectro 3
Si	14,68	12,43	8,94	9,05
Al	2,36	5,06	2,00	6,11
Fe	46,44	46,47	56,5	50,94
O	36,52	36,03	32,57	33,91
Total	100	99,99	100,01	100,01
SiO ₂	31,46	26,64	19,16	19,39
FeO	59,71	59,75	72,64	65,49
Al ₂ O ₃	4,46	9,56	3,78	11,54
Total	95,62	95,95	95,57	96,42

Tabla 35. Análisis químico micrografía SEM a escoria sintética sin dopar a 1.300 °C. Espectros representativos. Los espectros del cristal están referidos a los colores verde-amarillo mientras que los espectros de la matriz al color azul en la Figura 46.

	Cristal		Matriz	
	Espectro 1	Espectro 2	Espectro 5	Espectro 8
Si	15,67	4,76	12,64	13
Al	6,52	9,27	3,24	5,55
Fe	41,25	53,13	50,46	46,52
O	36,56	32,84	33,66	34,93
Total	100	100	100	100
SiO ₂	33,58	10,20	27,09	27,86
FeO	53,04	68,31	64,88	59,81
Al ₂ O ₃	12,32	17,51	6,12	10,48
Total	98,93	96,02	98,08	98,15

4.3.2 Estudio de la escoria fayalítica dopada con caolinita

4.3.2.1 Medición de viscosidad

La Tabla 36 muestra la velocidad angular crítica obtenida para cada porcentaje en peso de caolinita a las distintas temperaturas experimentales según lo propuesto en la Tabla 21. Nótese que a medida que aumenta la temperatura disminuye la velocidad angular crítica para un porcentaje de arcilla fijo y, para una temperatura fija, aumenta la velocidad angular crítica cuando aumenta la cantidad de caolinita en la escoria.

Tabla 36. Velocidad angular crítica para cada temperatura experimental y caolinita adicionada a la escoria.

	Mineral [%]	Temperatura [°C]	Velocidad angular crítica [rad/s]
Caolinita	2	1.275	32,51
		1.300	23,12
		1.325	19,82
		1.350	18,76
	5	1.275	54,14
		1.300	34,72
		1.325	23,27
		1.350	20,17
	8	1.275	76,05
		1.300	50,05
		1.325	25,69
		1.350	22,98

En la Tabla 37 se presentan los resultados de la viscosidad obtenida, a distintas temperaturas, para la escoria Fayalítica dopada con 2, 5 y 8% en peso de caolinita. Para la determinación de viscosidad se utilizaron los gráficos de viscosidad y torque en función de la tasa de corte mostrada en la Figura 76-87 del Anexo C.

Tabla 37. Rango de tasas de corte donde se obtiene la viscosidad experimental al adicionar 2, 5 y 8% de caolinita a la escoria Fayalítica para todas las temperaturas probadas.

		Temperatura [°C]	Tasa de corte mínima [1/s]	Tasa de corte máxima [1/s]	Viscosidad [mPa·s]
Caolinita	2	1.275	90	180	136,81
		1.300	40	155	101,53
		1.325	60	127	83,25
		1.350	60	121	78,8
	5	1.275	70	200	220,91
		1.300	60	200	145,83
		1.325	40	150	97,72
		1.350	40	130	85,83
	8	1.275	135	220	319,4
		1.300	130	220	207,24
		1.325	40	165	119,71
		1.350	40	147	101,32

4.3.2.2 Caracterización de escoria

En la Tabla 38 se presentan los resultados del análisis elemental y composicional obtenidos por XRF y XRD, respectivamente, para cada escoria Fayalítica dopada con caolinita.

Tabla 38. Resultados del análisis elemental y composicional obtenidos por XRF y XRD, respectivamente, de escoria Fayalítica dopada con caolinita a 1.275 y 1.300 °C.

Temperatura [°C]	Caolinita [%]	Análisis elemental XRF [%]				Análisis composicional XRD [%]		
		Al	Si	Ca	Fe	Hercinita	Fayalita	Magnetita
1.275	2	5,28	13,55	0,14	52,70	13,71	79,64	6,65
	5	6,97	13,63	0,14	52,26	17,03	75,27	7,70
	8	9,16	13,71	0,13	51,61	20,08	67,95	11,96
1.300	2	5,89	13,61	0,13	52,94	15,29	79,84	4,87
	5	7,40	13,69	0,13	52,55	18,12	75,76	6,11
	8	10,07	13,74	0,13	51,01	22,27	68,69	9,04

La Figura 47 muestra una micrografía SEM para la muestra de escoria a 1.275 °C dopada con 8% de caolinita, mientras que la Tabla 39 muestra el análisis elemental para cada uno de los espectros medidos en la micrografía

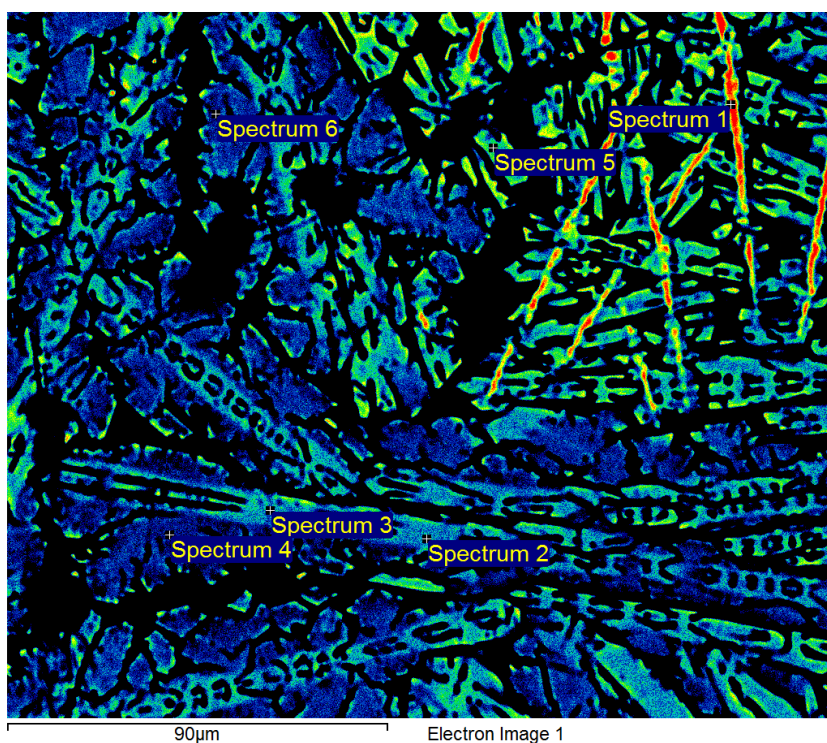


Figura 47. Micrografía SEM a la escoria sintética dopada con 8% de caolinita a 1.275 °C.

Tabla 39. Análisis químico micrografía SEM a la escoria sintética dopada con 8% de caolinita a 1.275 °C.

	Espectro 1	Espectro 2	Espectro 3	Espectro 4	Espectro 5	Espectro 6
Si	7,85	6,68	6,44	5,49	14,97	2,51
Al	7,37	3,79	4,27	8,56	5,59	11,27
Fe	28,96	29,00	26,91	18,29	14,05	20,37
O	55,82	60,53	62,38	67,67	65,39	65,85
Total	100	100	100	100,01	100	100
SiO ₂	11,68	31,01	30,73	26,19	31,29	26,38
FeO	77,54	65,19	63,98	64,49	64,47	62,72
Al ₂ O ₃	5,67	1,19	0,81	6,71	0,94	8,35
Total	94,89	97,38	95,52	97,38	96,70	97,45

La Figura 48, Figura 49 y Figura 50 muestran una micrografía óptica para escoria sintética dopada con 2%, 5% y 8% en peso de caolinita respectivamente y las especies identificadas a 1.275 °C.

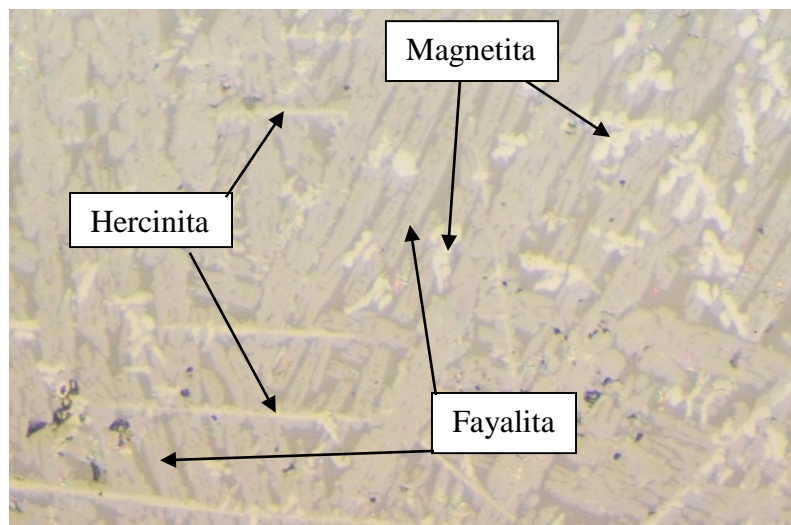


Figura 48. Micrografía óptica para escoria sintética dopada con 2% de caolinita a 1.275 °C, x200.

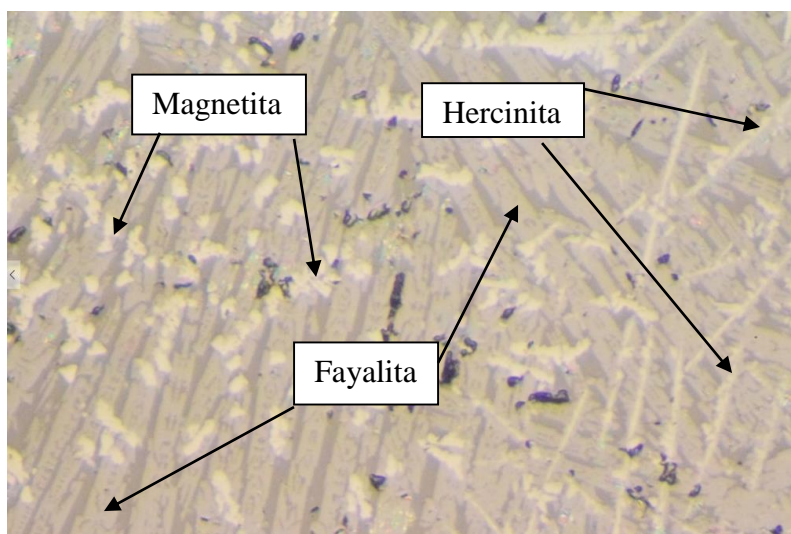


Figura 49. Micrografía óptica para escoria sintética dopada con 5% de caolinita a 1.275 °C, x200.

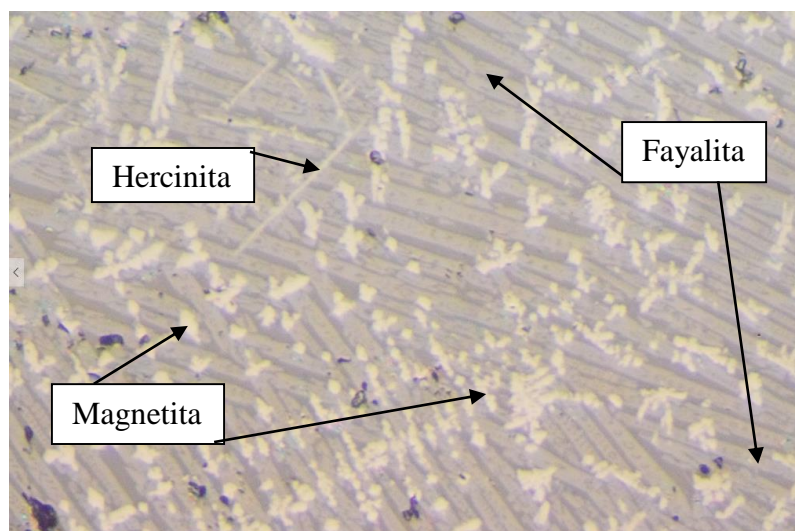


Figura 50. Micrografía óptica para escoria sintética dopada con 8% de caolinita a 1.275 °C, x200.

4.3.3 Estudio de escoria sintética dopada con montmorillonita

4.3.3.1 Medición de viscosidad

La Tabla 40 muestra la velocidad angular crítica obtenida para cada porcentaje en peso de montmorillonita a las distintas temperaturas experimentales. Es importante señalar que a medida que se incrementa la temperatura disminuye la velocidad angular crítica para un porcentaje de arcilla fijo y, para una temperatura fija, aumenta la velocidad angular crítica cuando se incrementa la cantidad de montmorillonita en la escoria.

Tabla 40. Velocidad angular crítica para cada temperatura experimental y montmorillonita adicionada a la escoria.

	Mineral [%]	Temperatura [°C]	Velocidad angular crítica [rad/s]
Montmorillonita	2	1.275	47,36
		1.300	28,21
		1.325	22,10
		1.350	20,58
	5	1.275	61,13
		1.300	36,62
		1.325	33,76
		1.350	32,08
	8	1.275	84,57
		1.300	53,50
		1.325	41,50
		1.350	33,89

En la Tabla 41 se muestra la viscosidad, obtenida mediante el modelo de Newton, para distintas temperaturas experimentales y 2, 5 y 8% en peso de montmorillonita. Para la determinación de viscosidad se utilizaron los gráficos de viscosidad y torque en función de la tasa de corte mostrada en la Figura 88-99 del Anexo B.

Tabla 41. Rango de tasas de corte donde se obtiene la viscosidad experimental al adicionar 2, 5 y 8% de montmorillonita a la escoria Fayalítica para todas las temperaturas probadas.

		Temperatura [°C]	Tasa de corte mínima [1/s]	Tasa de corte máxima [1/s]	Viscosidad [mPa s]
Montmorillonita	2	1.275	160	220	192,36
		1.300	80	153	115,85
		1.325	40	142	99,13
		1.350	40	132	88,81
	5	1.275	180	220	256,76
		1.300	180	220	173,04
		1.325	40	217	141,79
		1.350	140	206	128,25
	8	1.275	100	220	407,36
		1.300	40	220	259,76
		1.325	40	220	189,56
		1.350	60	218	146,69

4.3.3.2 Caracterización de escoria

En la Tabla 42 se aprecia el análisis elemental y composicional entregado por la fluorescencia y difracción de rayos X, respectivamente para cada dopaje de escoria con montmorillonita. En ella se aprecia la formación de olivino $Mg_{0.26}Fe_{1.74}(SiO_4)$ junto a hercinita ($FeO \cdot Al_2O_3$) y magnetita (Fe_3O_4).

Tabla 42. Análisis composicional mediante XRD para 1.275 y 1.300 °C a distintas cantidades de montmorillonita adicionada.

Temperatura [°C]	Montmorillonita [%]	Análisis elemental XRF [%]					Análisis composicional XRD [%]			
		Al	Si	Ca	Fe	Mg	Hercinita	Olivino	Mg	Magnetita
1.275	2	4,99	13,52	0,14	52,69	2,88	10,78	80,35	0	8,87
	5	6,45	13,62	0,16	51,5	2,91	13,24	76,36	0,03	10,4
	8	8,5	13,7	0,18	50,78	2,94	15,89	69,09	0,06	15,02
1.300	2	5,57	13,61	0,11	52,44	2,82	12,28	80,52	0	7,2
	5	7,34	13,69	0,14	51,78	2,89	15,07	75,9	0,12	9,03
	8	9,89	13,74	0,15	51,28	3,02	18,12	69,02	0,31	12,86

La Figura 51 muestra una micrografía SEM para la muestra de escoria a 1.275 °C dopada con 2% de montmorillonita mientras que la Tabla 43 muestra el análisis elemental de algunos puntos y áreas que son mostrados en la micrografía. Nótese que sólo se muestran los espectros medidos más relevantes; la tabla completa con el análisis puntual de todos los espectros se encuentra en la Tabla 52 del Anexo C.

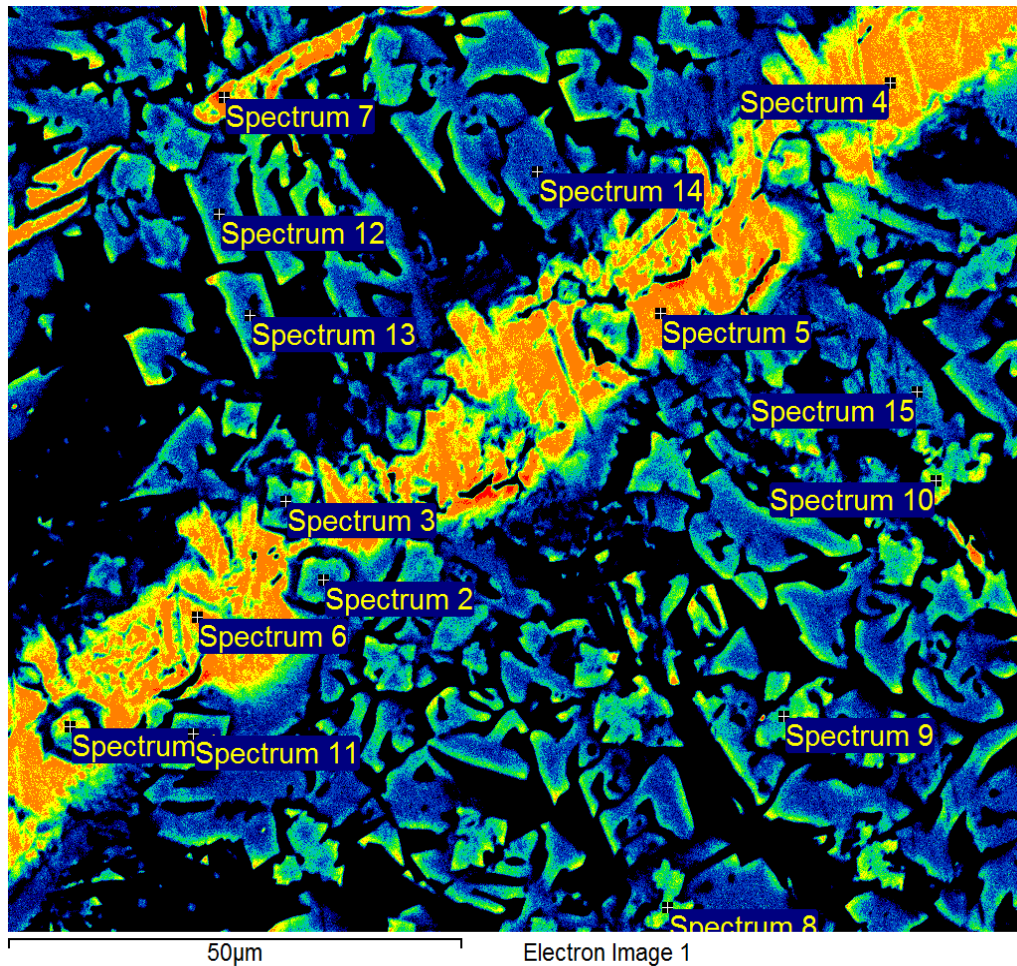


Figura 51. Micrografía SEM a la escoria sintética dopada con 2% de montmorillonita a 1.275 °C. Espectros más relevantes. En naranja se identifican cristales de hercinita y en azul-verde la matriz de olivino.

Tabla 43. Análisis químico micrografía SEM a la escoria sintética dopada con 2% de montmorillonita a 1.275 °C.

	Espectro 2	Espectro 5	Espectro 7	Espectro 9	Espectro 14	Espectro 15
Si	8,20	1,48	1,70	13,49	13,66	14,24
Al	2,25	9,82	9,93	2,83	1,89	0
Fe	57,06	56,46	58,54	45,90	50,26	49,96
O	33,50	32,24	28,83	35,78	34,19	31,80
Mg	1,03	0	0	2,45	3,20	3,18
Total	102,04	100	99	100,45	103,20	99,18
SiO ₂	17,57	3,17	3,64	28,91	29,27	30,51
FeO	73,36	72,59	75,27	59,01	64,62	64,23
Al ₂ O ₃	4,25	18,55	18,76	5,35	3,57	0
MgO	1,71	0	0	4,06	5,31	5,27
Total	95,18	94,31	97,67	93,27	97,46	94,75

La Figura 52, Figura 53 y Figura 54 muestran una micrografía óptica para escoria sintética dopada con 2, 5 y 8% de montmorillonita, respectivamente y las especies identificadas a 1.275 °C.

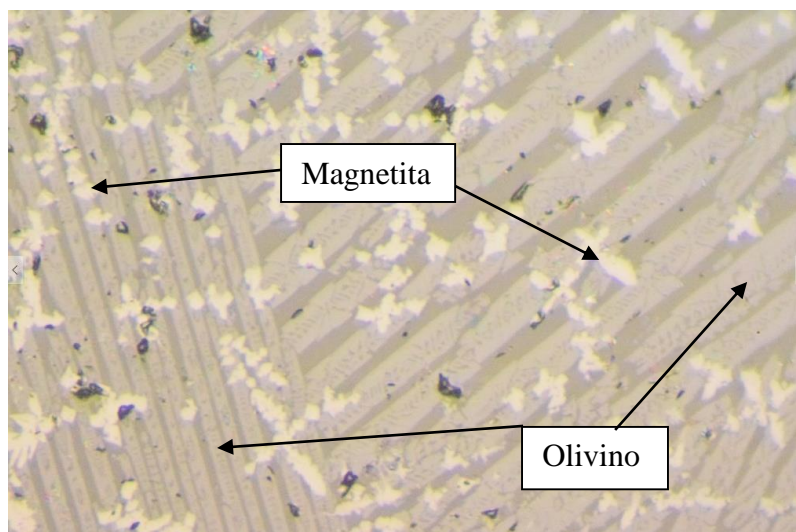


Figura 52. Micrografía óptica para escoria sintética dopada con 2% de montmorillonita a 1.275 °C, x200.

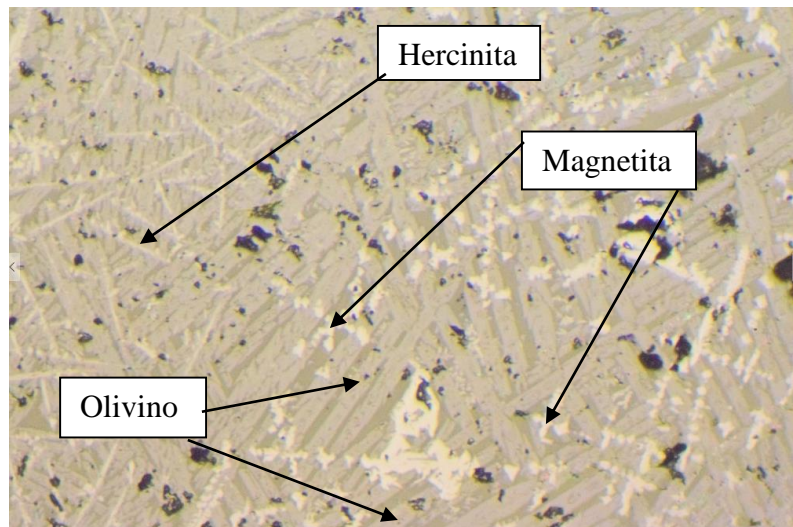


Figura 53. Micrografía óptica para escoria sintética dopada con 5% de montmorillonita a 1.275 °C, x200.

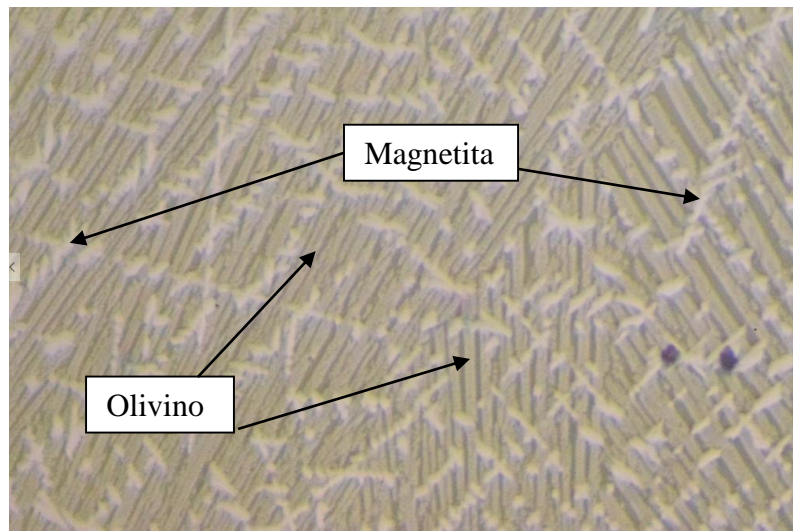


Figura 54. Micrografía óptica para escoria sintética dopada con 8% de montmorillonita a 1.275 °C, x200.

CAPITULO 5

DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 Caolinita

De acuerdo al estudio y observando las especies identificadas y reportadas en la Tabla 38 se aprecia que la presencia de caolinita en concentrados alimentados al proceso de fusión resulta en la ruptura de la estructura de dicho mineral arcilloso a altas temperaturas entregando especies oxidadas y silicatadas al fundido. Como consecuencia de lo anterior la cantidad de fayalita disminuye mientras que la cantidad de hercinita y de magnetita aumentan dentro de la escoria Fayalítica. El incremento del contenido de magnetita a medida que se agrega caolinita aumenta la viscosidad de la escoria dada la formación de complejos férricos que interactúan con la red estructural de la escoria (Vartiainen, A., 1999). Este incremento en la cantidad de magnetita es visto claramente en las micrografías de la Figura 48, Figura 49 y Figura 50.

Por otro lado, el incremento en la cantidad de hercinita, a medida que aumenta el dopaje de caolinita, se produce debido a la descomposición de esta a altas temperaturas aportando sílice y alúmina a la estructura de la cadena silicatada. El aumento en la hercinita conlleva a un incremento en la viscosidad de la escoria dado que para cantidades de alúmina mayores a 5% en peso esta actúa como óxido ácido, es decir, como consumidor de O^{2-} en la escoria (Park H. S., *et. al.*, 2011). El oxígeno libre es encargado de romper enlaces dentro de la estructura de la escoria, por tanto, dado que la alúmina consume oxígeno no enlazante tiene una acción polimerizadora aumentando tamaño de la cadena silicatada y, por consiguiente, su viscosidad.

Más aún, desde un punto de vista iónico, el catión de aluminio Al^{3+} puede reemplazar un catión silicio Si^{4+} dentro de la estructura de la escoria pasando a formar parte de este. En esta situación, la cadena se vuelve más electronegativa y necesita cargas positivas provenientes de otros cationes para balancear cargas, como por ejemplo Fe^{2+} e incluso el mismo Al^{3+} , causando polimerización en la cadena silicatada dado que el aluminio pasa a formar parte de su estructura y genera espacio para la adición de nuevos cationes a la cadena aumentando la viscosidad en la escoria (Genge M., 2011).

Los resultados del análisis SEM de la escoria fayalítica, permiten identificar y cuantificar las especies constituyentes de la fase. El cristal con forma de ‘aguja’ de la Figura 47 corresponde a hercinita, lo cual es reportado por el espectro 1 mientras que el resto de las especies analizadas en la micrografía corresponden a fayalita como se reporta por el espectro 2-6 de la Tabla 39. Además, dentro de la fayalita identificada es posible distinguir dos espectros, correspondientes al 4 y 6, cuya cantidad de aluminio es significativamente mayor a los otros espectros y, por tanto, identificada como fayalita rica en aluminio.

La Figura 55 y la Figura 56 corresponden a la distribución de especies en la fase de escoria fayalítica en función del contenido de caolinita en la alimentación a 1275 y 1300 °C, respectivamente, mientras que los datos correspondientes son señalados en la Tabla 38. Cabe señalar que en la Tabla 33 se reporta aluminio en la escoria, y la consecuente formación de hercinita

producto de la disolución del crisol de alta alúmina dentro del cual se realizaron las pruebas experimentales, siendo a 1.300 °C levemente mayor la cantidad de aluminio reportado que a 1.275 °C.

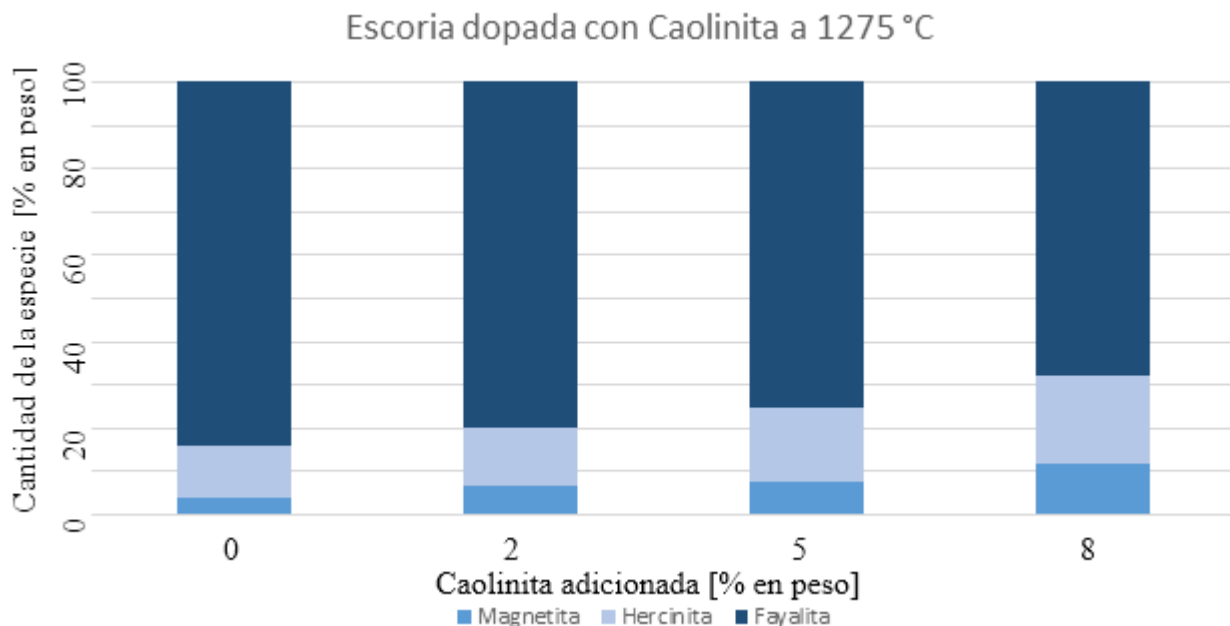


Figura 55. Distribución porcentual de especies constituyentes de la escoria en función del contenido de caolinita en la alimentación, como mineral arcilloso de dopaje, a 1.275 °C.

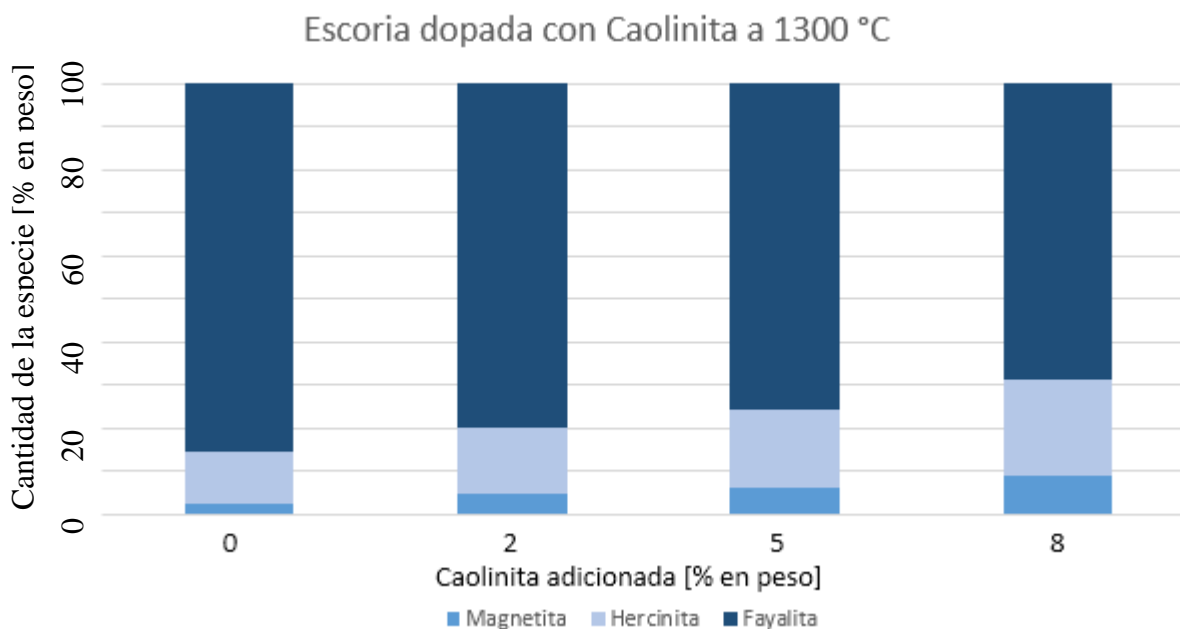


Figura 56. Distribución porcentual de especies constituyentes de la escoria en función del contenido de caolinita en la alimentación, como mineral arcilloso de dopaje, a 1.300 °C.

En base a los resultados obtenidos de las reometrías y reportados en la Tabla 37 se puede graficar la dependencia de la viscosidad y la temperatura para la escoria sintética dopada con caolinita. Como es de esperar, la viscosidad aumenta con la disminución de la temperatura, más aún se aprecia una relación lineal entre el logaritmo natural de la viscosidad y el inverso de la temperatura. Para el cálculo de la energía de activación aparente es posible utilizar la ecuación de Arrhenius ya analizada en la Ecuación 15, relacionando los términos de esta con la regresión lineal obtenida de las curvas. La energía de activación aparente representa el cambio de resistencia friccional para el flujo viscoso. Los valores de energía de activación aparente obtenidos para 0, 2, 5 y 8% de caolinita en la escoria son 76,65, 106,59, 185,82 y 229,05 kJ/mol, respectivamente. Los valores obtenidos se enmarcan en aquellos registrados por la literatura para escorias de fusión (Utigard T.A. & Warczok A., 1995; Kowalczyk W. *et. al.*, 1995; Park H. S., *et. al.*, 2011).

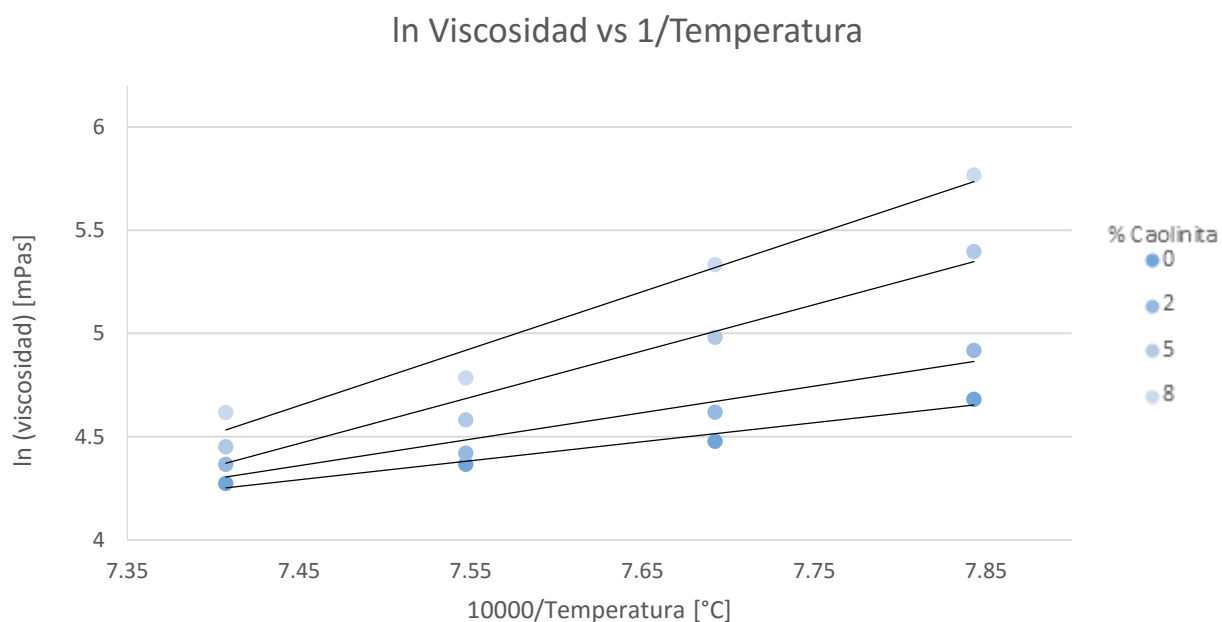


Figura 57. Gráfico semilogarítmico de la viscosidad versus inverso de la temperatura para distintas cantidades de caolinita adicionada a la escoria.

Con los datos de viscosidad obtenidos en la Tabla 37 es posible obtener curvas de viscosidad en función de la cantidad de caolinita para las distintas temperaturas así como también, curvas de viscosidad en función de la temperatura para los distintos porcentajes de caolinita estudiadas como se observa en la Figura 58 y Figura 59.

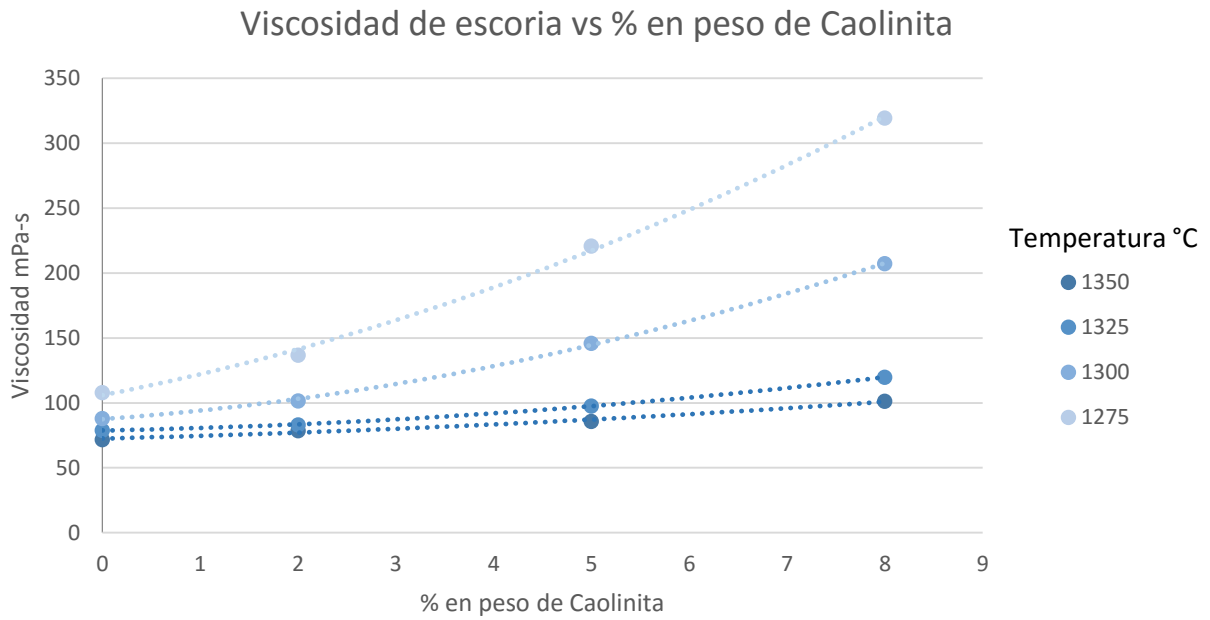


Figura 58. Viscosidad de la escoria en función de la cantidad de caolinita adicionada para las distintas temperaturas experimentales estudiadas.

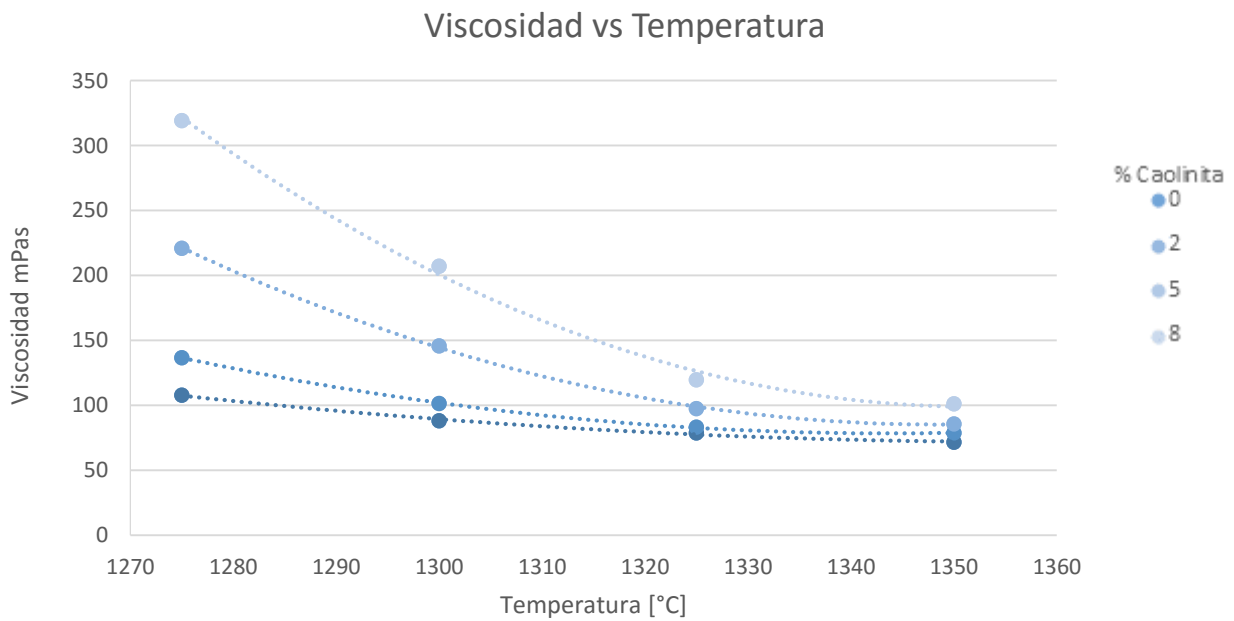


Figura 59. Viscosidad de la escoria en función de la temperatura para las distintas cantidades de caolinita adicionada.

Es posible observar que para todas las temperaturas probadas la viscosidad aumenta a medida que la temperatura disminuye, así como también, para cuando aumenta la cantidad de caolinita en la escoria.

Más aún, se observa que para la mínima temperatura experimental probada, es decir 1.275 °C, la viscosidad aumenta casi 3 veces desde 0 a 8% en peso de caolinita como mineral arcilloso (variando de 107,95 a 319,40 [mPa·s]) mientras que, para la máxima cantidad de caolinita adicionada, es decir 8%, la viscosidad aumentó 3,15 veces desde 1.275 a 1.350 °C (variando de 101,32 a 319,40 [mPa·s]). Por lo tanto, en el caso de escoria fayalítica dopada con caolinita la temperatura y la cantidad en peso del mineral arcilloso parecen actuar en forma conjunta variando la viscosidad de la misma sin que uno de los dos factores sea más preponderante que el otro. Vale la pena destacar que los otros casos no son mencionados dado que se resalta la situación crítica en ambos escenarios, es decir, para los otros puntos de la Figura 58 y Figura 59 la variación de viscosidad es menor que para los dos casos antes listados.

Además, si se analiza la variabilidad de la viscosidad para una temperatura fija variando el dopaje de arcilla, o bien, si se varía la temperatura y se fija el dopaje de arcilla se observa que lo anterior ocurre cuando se adicionó 8% en peso de caolinita y 1275 °C, respectivamente.

Tabla 44. Razón Fe/SiO₂ para distintas cantidades de caolinita adicionada y su consecuente viscosidad a 1.275 y 1.300 °C.

Temperatura [°C]	Caolinita [% en peso]	Fe/SiO ₂	Viscosidad [mPa·s]
1.275	0	1,83	107,95
	2	1,81	136,81
	5	1,79	220,91
	8	1,76	319,40
1.300	0	1,83	88,17
	2	1,82	101,53
	5	1,79	145,83
	8	1,77	207,24

Como se observó en la Tabla 33 a medida que se agregaba caolinita la cantidad de SiO₂ aumentó en la escoria y, por tanto, también lo hizo el grado de polimerización dado que había una mayor cantidad de SiO₄²⁻ disponible para construir las redes estructurales dentro de la escoria aumentando la viscosidad de la misma. En efecto, es posible apreciar en la Tabla 44 como a medida que se incrementa la cantidad de caolinita adicionada en la escoria la relación Fe/SiO₂ disminuye y, a su vez, aumenta la viscosidad para ambas temperaturas probadas como ha sido analizado anteriormente. Nótese además que la relación Fe/SiO₂ es menor para el dopaje de caolinita en la menor temperatura experimental lo cual se correlaciona con las mayores viscosidades medidas y la mayor cantidad de magnetita reportada esta temperatura.

Finalmente, es posible construir un modelo predictivo de viscosidad en función de la temperatura y cantidad de caolinita adicionada en la escoria $\ln(\eta) = f(T, \%(\text{Caol}))$ válido en los rangos de temperatura y composición estudiados utilizando una regresión lineal multivariable, es decir, entre 1.275 y 1.350 °C y 0 a 8% en peso de caolinita en la escoria la cual es expuesta en la Ecuación 68. Para ello se utilizó el software *Microsoft Excel* proponiendo variables dependientes y analizando el error relativo entre la viscosidad modelada y la viscosidad obtenida en el laboratorio. El criterio para la confección del modelo empírico fue que los valores de viscosidad obtenidos experimentalmente no difieran más de un 5% de los valores modelados como es mostrado en la

Tabla 45. De forma adicional se utilizó el software *SPSS Statistics* para la corroboración estadística del modelo propuesto.

$$\begin{aligned} \ln(\eta[mPa \cdot s]) = & 3564.32 - 1847.467 \cdot \frac{10000}{T} + 241.26 \cdot \frac{10000}{T^2} - 10.49 \cdot \frac{10000}{T^3} + 849.69 \cdot \%(\text{Caol}) \\ & - 183.38 \cdot \%(\text{Caol})^2 + 11.99 \cdot \%(\text{Caol})^3 - 5.23 \cdot \frac{10000 \cdot \%(\text{Caol})}{T} \\ & + 0.0024 \cdot \frac{10000 \cdot (1 + e^{\%(\text{Caol})})}{T} + 3.34 \cdot \frac{10000 \cdot \%(\text{Caol})^{0.5}}{T} \\ & + 1152.26 \cdot \left(1 - \frac{\frac{10000 \cdot \%(\text{Caol})}{T}}{1 + \frac{10000 \cdot \%(\text{Caol})}{T}} \right), \quad R_{ajustado}^2 = 0.989 \end{aligned} \quad (68)$$

Tabla 45. Viscosidad experimental y modelada para distintas temperaturas y cantidades de caolinita adicionadas con sus respectivos errores.

Caolinita [% en peso]	Temperatura [°C]	Viscosidad [mPa·s]		
		Experimental	Modelada	Error [%]
0	1.275	107,95	106,72	1,14
	1.300	88,17	91,51	3,79
	1.325	78,82	75,72	3,93
	1.350	71,81	72,85	1,45
2	1.275	136,81	136,56	0,18
	1.300	101,53	103,10	1,55
	1.325	83,25	81,14	2,52
	1.350	78,80	79,75	1,21
5	1.275	220,91	220,12	0,36
	1.300	145,83	145,28	0,38
	1.325	97,72	99,57	1,89
	1.350	85,83	84,86	1,13
8	1.275	319,40	324,83	1,70
	1.300	207,24	197,37	4,76
	1.325	119,71	125,46	4,80
	1.350	101,32	99,81	1,49

Además, la Figura 60 y la Figura 61 muestran una comparación entre el modelo propuesto de la Ecuación 68 junto con aquel propuesto por Utigard *et. al.*, 1995 para los datos experimentales de viscosidad obtenidos a temperaturas de 1275 y 1300 °C, respectivamente. Nótese que si bien el modelo fue ajustado para todas las temperaturas probadas, el modelo de Utigard *et. al.*, 1995 visto en la Ecuación 58-61 necesita la composición de la escoria para el cálculo de viscosidad y, según lo propuesto en la Sección 3.5.3 en esta investigación sólo se estudia la composición de la escoria Fayalítica a 1.275 y 1.300 °C. Es claro que el modelo de viscosidad propuesto en esta investigación para la escoria se ajusta de mejor manera a los datos experimentales que el modelo empírico de Utigard *et. al.*, 1995 para ambas temperaturas probadas siguiendo siempre la misma tendencia. Cabe destacar que las máximas discrepancias de viscosidad obtenidas mediante el modelo de Utigard *et. al.*, 1995 y los valores experimentales ocurren en la máxima cantidad de caolinita adicionada, es decir 8%, siendo 37 y 33% menores para las temperaturas 1.275 y 1.300 °C que la

viscosidad experimental, respectivamente. Además, en promedio, el modelo de Utigard *et. al.*, 1995 se ajusta mejor en 1.300 °C que en 1.275 °C.

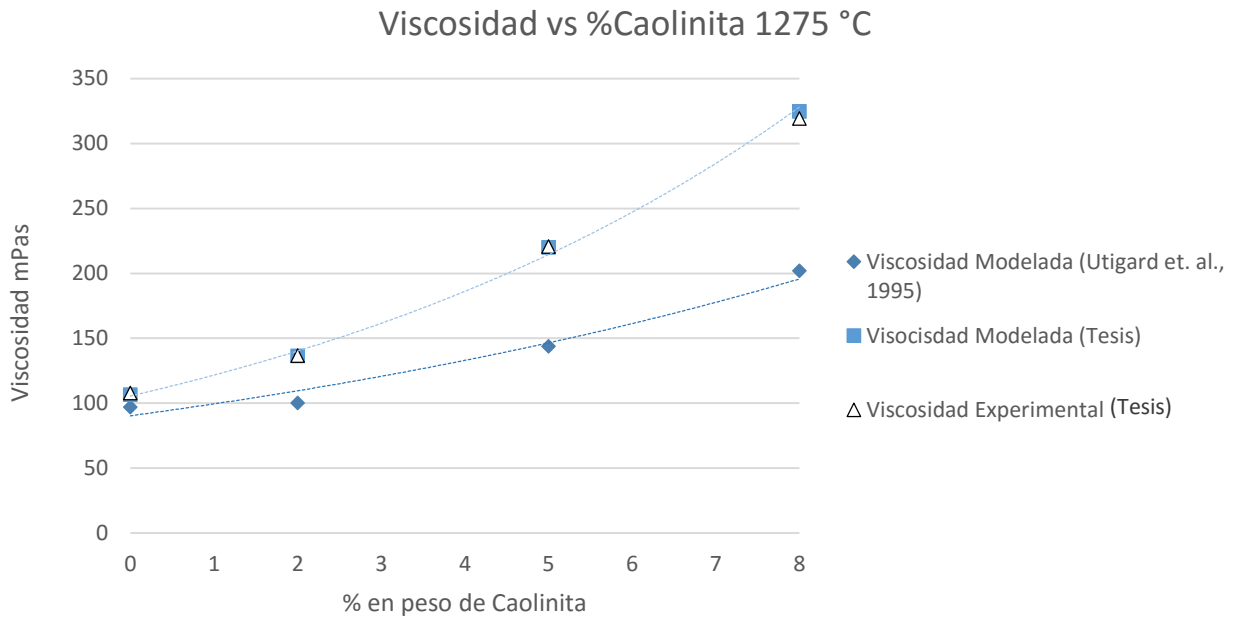


Figura 60. Ajuste del modelo propuesto en la tesis junto con aquel propuesto por Utigard *et. al.*, 1995 a los valores experimentales obtenidos a 1.275 °C de dopaje con caolinita.

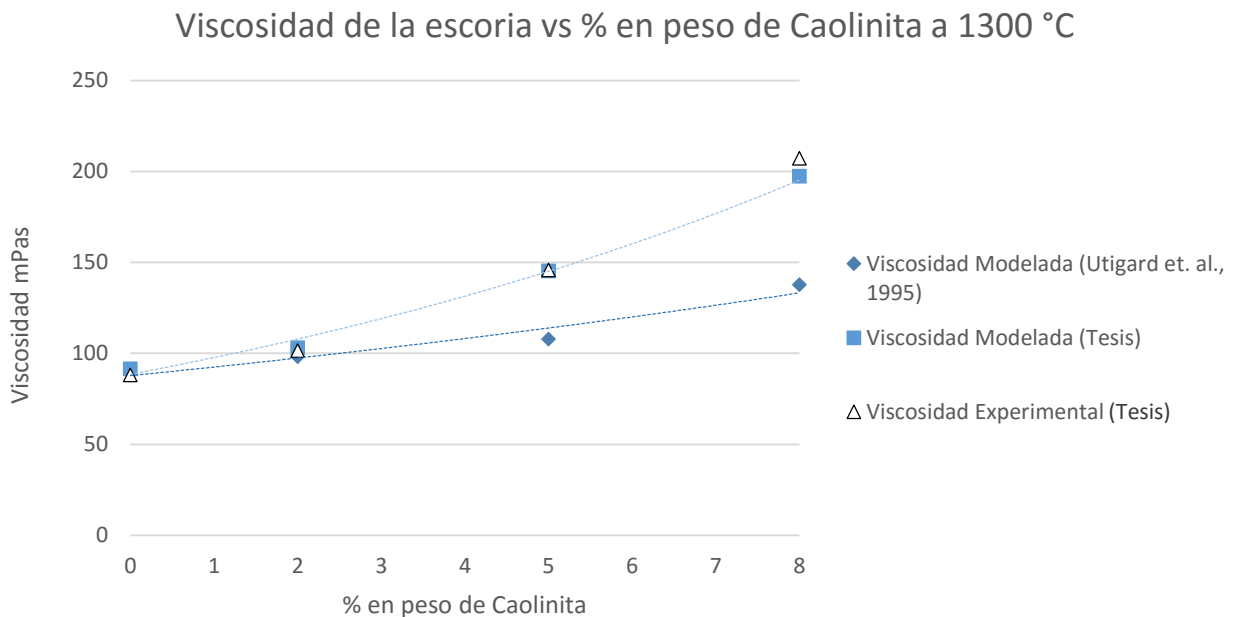


Figura 61. Ajuste del modelo propuesto en la tesis junto con aquel propuesto por Utigard *et. al.*, 1995 a los valores experimentales obtenidos a 1.300 °C de dopaje con caolinita.

5.2 Montmorillonita

Como se muestra en la Tabla 42 a medida que se adicionaba montmorillonita a la escoria sintética la matriz pasó de ser fayalita a olivino de la forma $Mg_{0.26}Fe_{1.74}(SiO_4)$ dada la descomposición del mineral de arcilla a altas temperaturas entregando magnesio el cual interactúa con el hierro de la estructura de la fayalita pasando a formar parte de la solución. La cantidad de olivino en la escoria disminuye en la medida que se agrega montmorillonita dado el aumento en las especies de magnetita y hercinita, así como también MgO que no alcanza a reaccionar para formar parte de la matriz de la escoria, es decir, el hierro comienza a distribuirse preferencialmente en las especies de magnetita y hercinita a medida que se dopa con el mineral de arcilla. A medida que montmorillonita fue adicionada el contenido de SiO_2 aumentó, así como también el grado de polimerización de la escoria dado que hay más SiO_4^{4-} disponible para la construcción de la estructura de la escoria aumentando la viscosidad de la misma. En este sentido, tanto el efecto de la magnetita como el de la hercinita sobre la viscosidad de la escoria fueron explicados anteriormente en la Sección 5.1.

La Tabla 43, donde se muestra la composición química de la micrografía SEM, hace referencia a las especies olivino y hercinita. Nótese que tanto el espectro 5 como el 7 corresponden a mediciones al interior de los cristales de hercinita de la Figura 51 que resultan en contenidos de alúmina mayores al 18%. Dada la composición reportada por los cristales es posible identificarlas como hercinita rica en hierro. El espectro 2 corresponde a uno de los bordes del cristal de hercinita de la Figura 51 el cual alcanza un fuerte aumento en la cantidad de silicio reportado y una caída en la cantidad de aluminio respecto a los espectros anteriores. Además, se identifica magnesio el cual comienza a aumentar conforme se analiza la matriz así como también lo hace la cantidad de silicio tal cual es representado por los espectros 9, 14 y 15. Cabe destacar que el espectro 9, en color verde en la micrografía, corresponde a olivino al igual que los espectros 14 y 15 pero con una mayor concentración de alúmina que estos últimos y parece distribuirse preferencialmente hacia los bordes de la matriz. Por otro lado, las micrografías ópticas mostradas en Figura 52, Figura 53 y Figura 54 muestran que a medida que aumenta la cantidad de montmorillonita adicionada los cristales de magnetita aumentan en la escoria de manera notable lo cual se correlaciona directamente con el aumento en la viscosidad reportada como se discutió anteriormente.

La distribución de especies en la fase de escoria fayalítica en función del contenido de montmorillonita en la alimentación a 1275 y 1300 °C es mostrada en la Figura 62 y Figura 63, respectivamente.

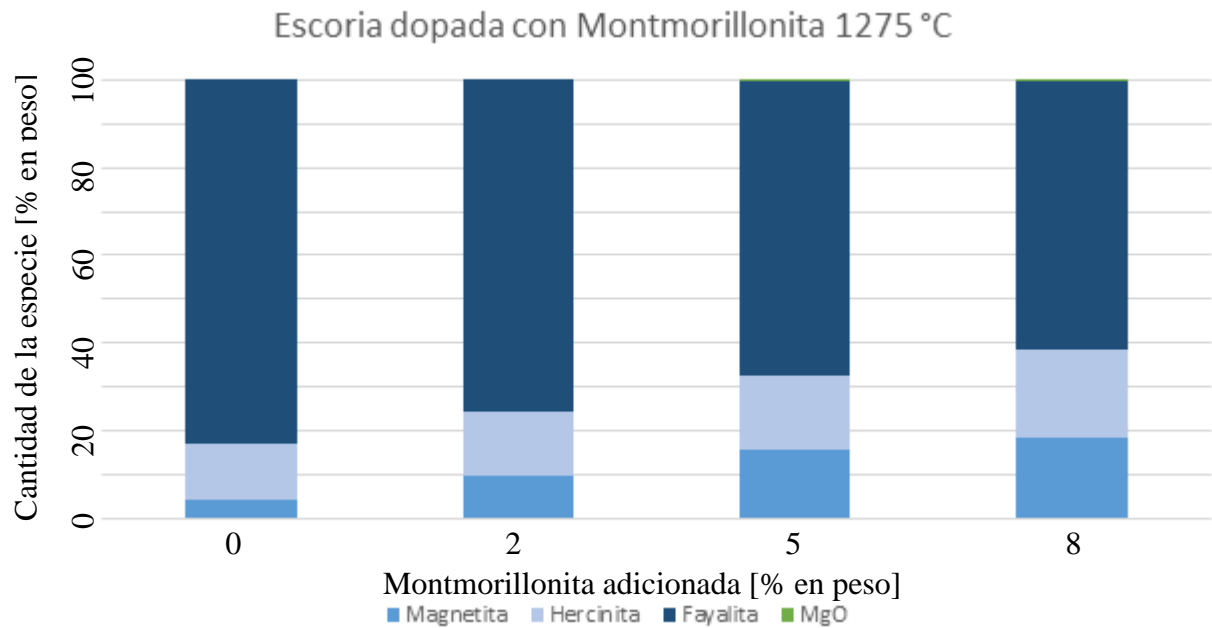


Figura 62. Distribución porcentual de especies constituyentes de la escoria en función del contenido de montmorillonita en la alimentación, como mineral arcilloso de dopaje, a 1.275 °C.

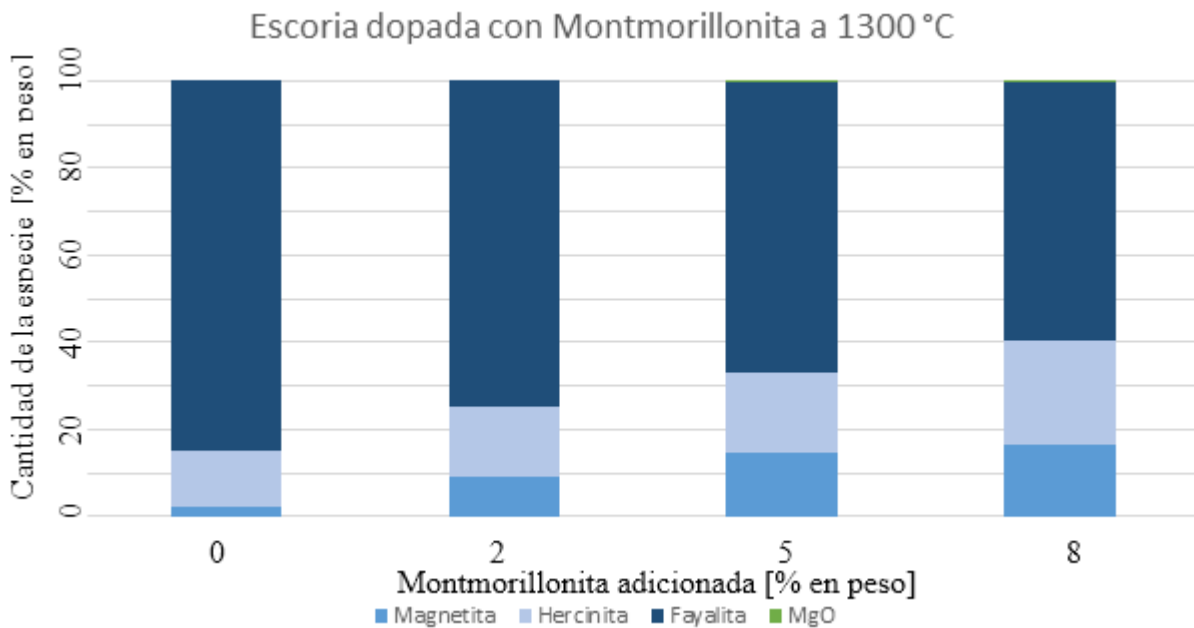


Figura 63. Distribución porcentual de especies constituyentes de la escoria en función del contenido de montmorillonita en la alimentación, como mineral arcilloso de dopaje, a 1.300 °C.

En base a los resultados obtenidos de las reometrías y reportados en la Tabla 41 se grafica la dependencia de la viscosidad y la temperatura para la escoria sintética dopada con montmorillonita es expuesta en la Figura 64. En ella se aprecia un incremento en la viscosidad con la disminución de la temperatura como era de esperar. En efecto, la relación lineal entre el logaritmo natural de la viscosidad y el inverso de la temperatura indican que la escoria dopada con montmorillonita sigue la ecuación de Arrhenius (Ecuación 15). Con ello, los valores de energía de activación aparente obtenidos para la escoria sintética dopada con 0, 2, 5 y 8% de montmorillonita corresponde a 76,65, 142,49, 131,22 y 193,81 kJ/mol, respectivamente.

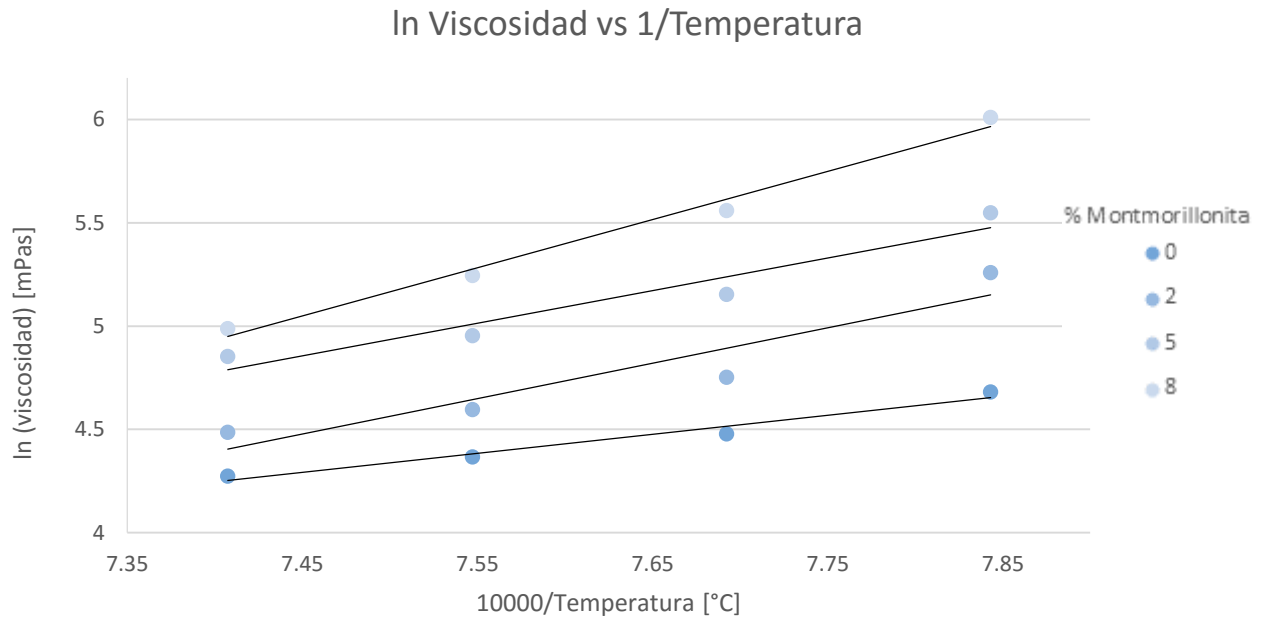


Figura 64. Gráfico semilogarítmico de la viscosidad versus inverso de la temperatura para distintas cantidades de montmorillonita adicionada a la escoria.

Con los datos de viscosidad obtenidos en la Tabla 41 es posible obtener curvas de viscosidad en función de la cantidad de montmorillonita para las distintas temperaturas así como también, curvas de viscosidad en función de la temperatura para los distintos porcentajes de montmorillonita estudiadas como se observa en la Figura 65 y Figura 66.

Resulta evidente que a medida que disminuye la temperatura y que aumenta la cantidad adicionada de montmorillonita a la escoria sintética la viscosidad de esta aumenta. Más aún, se observa que para la mínima temperatura experimental probada, es decir 1.275 °C, la viscosidad se incrementa casi 3,8 veces desde 0 a 8% de dopaje de montmorillonita (variando de 107,95 a 407,36 [mPa·s]) mientras que para la máxima cantidad de montmorillonita adicionada, es decir 8%, la viscosidad aumentó 2,8 veces desde 1.275°C a 1.350 °C (variando de 146,69 a 407,36 [mPa·s]). Por consiguiente, en el caso de la escoria fayalítica dopada con montmorillonita la cantidad de mineral arcilloso adicionado parece tener un efecto más preponderante sobre la variación de viscosidad de la escoria que los cambios de temperatura. Al igual que en la discusión del dopaje con caolinita, en el texto sólo se han listado los escenarios críticos respecto a la variación de la viscosidad.

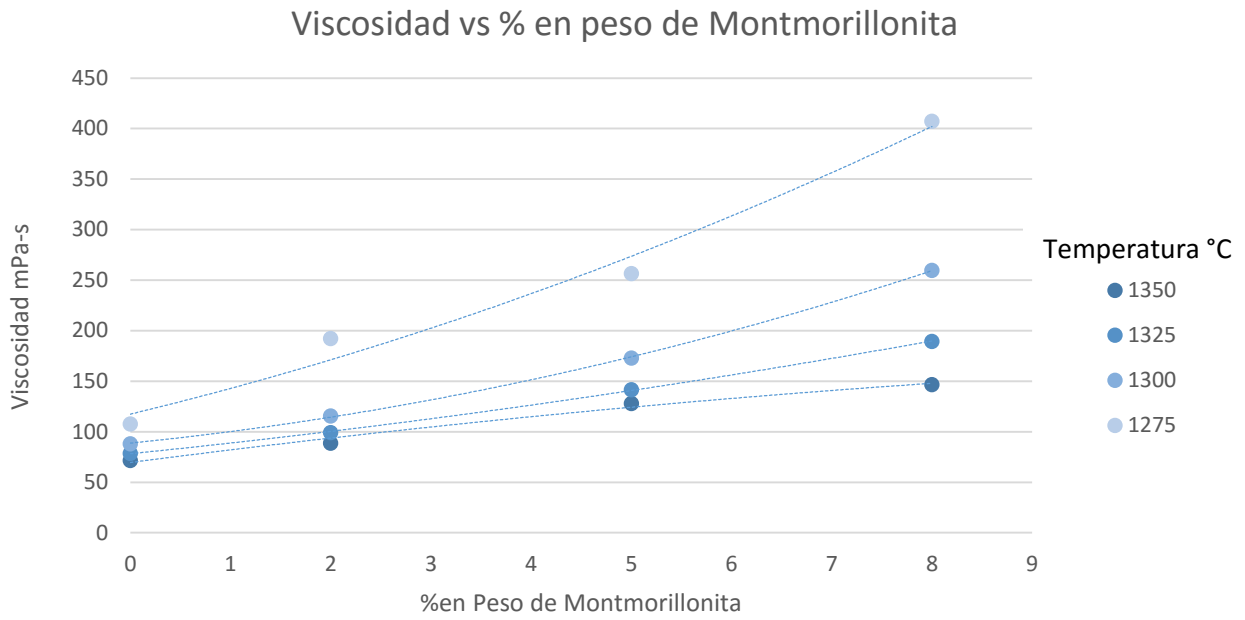


Figura 65. Viscosidad de la escoria en función de la cantidad de montmorillonita adicionada para las distintas temperaturas experimentales estudiadas.

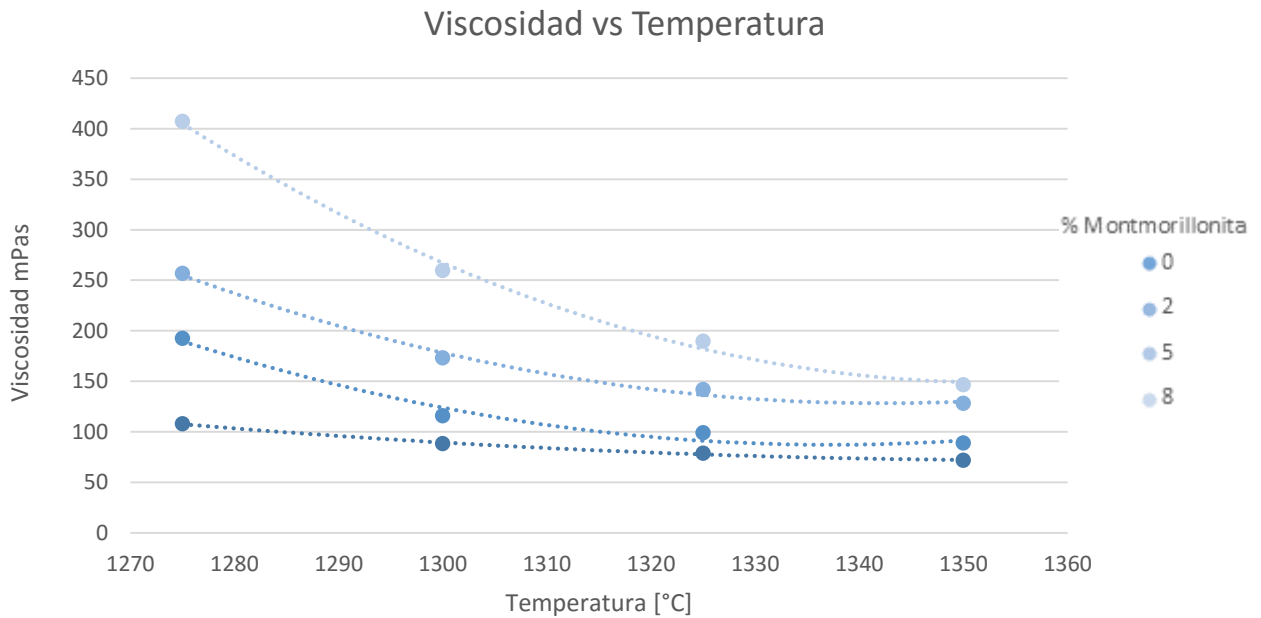


Figura 66. Viscosidad de la escoria en función de la temperatura para las distintas cantidades de montmorillonita adicionada.

La Tabla 46 muestra la relación Fe/SiO_2 para las distintas cantidades de montmorillonita adicionada a 1.275 y 1.300 °C junto con las viscosidades experimentales obtenidas. Se aprecia que una disminución en Fe/SiO_2 conlleva a un aumento en la viscosidad para ambas temperaturas probadas. Más aún, la menor temperatura experimental muestra menores Fe/SiO_2 comparada con

la misma cantidad de mineral de arcilla adicionado que a 1.300 °C. Esto se debe a que un descenso en la temperatura de la fase oxidada implica una disminución en el área de escoria líquida lo cual promueve la precipitación de magnetita.

Tabla 46. Razón Fe/SiO₂ para distintas cantidades de montmorillonita adicionada y su consecuente viscosidad a 1.300 °C y 1.275 °C.

Temperatura [°C]	Montmorillonita [% en peso]	Fe/SiO ₂	Viscosidad [mPa·s]
1.300	0	1,83	88,17
	2	1,80	115,85
	5	1,76	173,04
	8	1,74	259,76
1.275	0	1,83	107,95
	2	1,79	192,36
	5	1,75	256,76
	8	1,72	407,36

Con los valores de viscosidad obtenidos es posible construir un modelo predictivo en función del porcentaje de montmorillonita en la escoria, así como también de la temperatura $\ln(\eta) = f(T, \%(\text{Mont}))$ válido en los rangos experimentales estudiados utilizando una regresión lineal multivariable la cual es mostrada en la Ecuación 69. En la Tabla 47 se muestran los valores experimentales de viscosidad, así como también los modelados para las distintas condiciones experimentales siendo el criterio de confección del modelo que el error entre ambos valores no exceda el 5%.

$$\begin{aligned}
 \ln(\eta[\text{mPa} \cdot \text{s}]) = & -2995.4 + 1188.7 \cdot \frac{1}{T} - 157.1 \cdot \frac{1}{T^2} + 6.9 \cdot \frac{1}{T^3} + 2561.4 \cdot \%(\text{Mont}) - 556.9 \cdot \%(\text{Mont})^2 \\
 & + 36.4 \cdot \%(\text{Mont})^3 + 16.5 \cdot \frac{\%(\text{Mont})}{T} - 3624.9 \cdot \frac{\frac{\%(\text{Mont})}{T}}{1 + \frac{\%(\text{Mont})}{T}} + 0.07 \cdot \frac{1 + e^{\%(\text{Mont})}}{T} \\
 & - 0.6 \cdot \frac{\%(\text{Mont})^3}{T}, \quad R_{\text{ajustado}}^2 = 0.998 \quad (69)
 \end{aligned}$$

Tabla 47. Viscosidad experimental y modelada para distintas temperaturas y cantidades de montmorillonita adicionadas con sus respectivos errores.

Montmorillonita [%]	Temperatura [°C]	Viscosidad [mPa·s]		
		Experimental	Modelada	Error [%]
0	1.275	107,95	108,49	0,50
	1.300	88,17	87,19	1,12
	1.325	78,82	79,41	0,74
	1.350	71,81	71,73	0,11
2	1.275	192,36	191,44	0,48
	1.300	115,85	118,31	2,12
	1.325	99,13	96,41	2,75
	1.350	88,81	89,85	1,17
5	1.275	256,76	254,63	0,83
	1.300	173,04	173,83	0,46
	1.325	141,79	144,17	1,68
	1.350	128,25	126,61	1,28
8	1.275	407,36	410,69	0,82
	1.300	259,76	256,07	1,42
	1.325	189,56	190,28	0,38
	1.350	146,69	147,04	0,24

Finalmente, la Figura 67 y la Figura 68 muestran una comparación entre el ajuste del modelo de Utigard *et. al.*, 1995 y el modelo propuesto en la presente tesis respecto a los datos experimentales obtenidos. Si bien ambas curvas siguen la misma tendencia, es claro que el modelo propuesto en la presente investigación se ajusta mejor a los datos experimentales que aquel propuesto por Utigard *et. al.*, 1995.

La discrepancia entre el ajuste de ambos modelos puede ser argumentada en función de que el modelo empírico de Utigard *et. al.*, 1995 fue construido en base a escoria industrial donde no se consideraron variables operacionales importantes como lo es la presión parcial de oxígeno a la cual se está realizando el proceso de fusión a diferencia del modelo propuesto en esta tesis, donde este parámetro es fijo, controlado y conocido. En otras palabras, en esta investigación el equilibrio alcanzado en las pruebas experimentales es distinto de aquellos generados en las diferentes plantas desde donde se extrajeron los datos industriales lo que conlleva a discrepancias entre los valores de viscosidad.

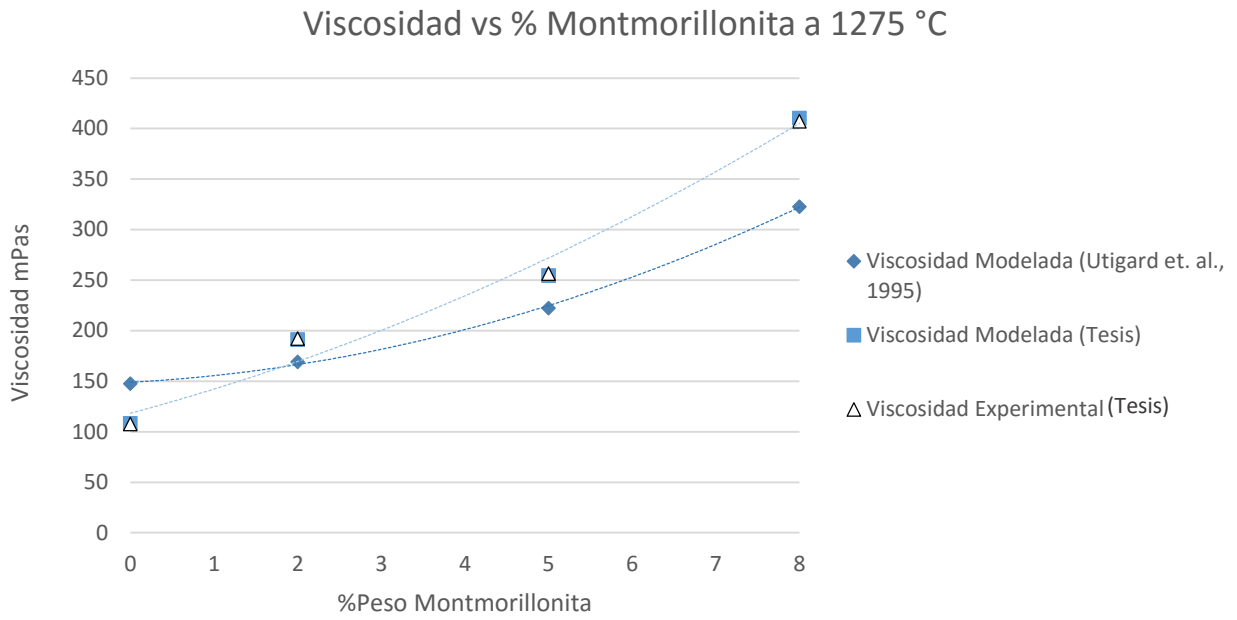


Figura 67. Ajuste del modelo propuesto en la tesis junto con aquel propuesto por Utigard *et. al.*, 1995 a los valores experimentales obtenidos a 1.275 °C de dopaje con montmorillonita.

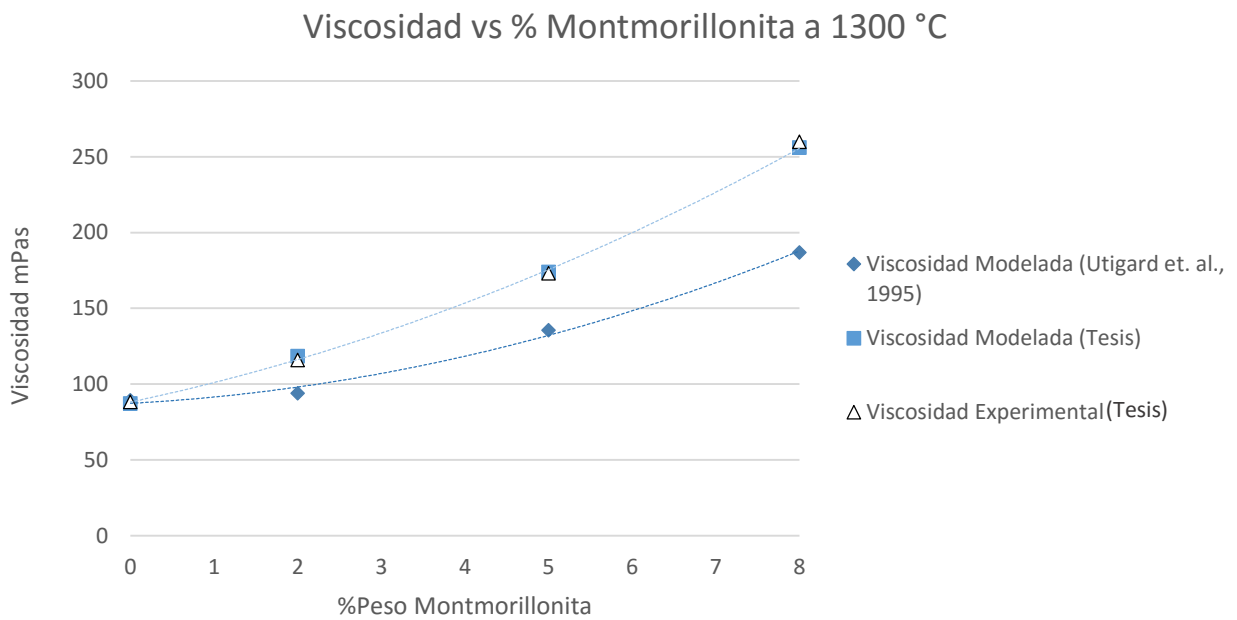


Figura 68. Ajuste del modelo propuesto en la tesis junto con aquel propuesto por Utigard *et. al.*, 1995 a los valores experimentales obtenidos a 1.300 °C de dopaje con montmorillonita.

5.3 Comparación entre caolinita y montmorillonita

En primera instancia, es necesario realizar una validación de las mediciones de viscosidad según lo propuesto en la Sección 4.3.1.2. Para ello, se utiliza la viscosidad promedio obtenida de la Tabla 49 del Anexo A correspondiente a 94,58 [mPa·s] y se compara con la viscosidad obtenida mediante los modelos propuestos en esta investigación. Realizando lo anterior se obtiene una viscosidad de 99,54 [mPa·s] lo cual arroja un error de 5,25%. Si bien el error supera el 5% impuesto sobre los datos experimentales para la obtención de los modelos, no se escapa del valor obtenido en la realidad. Más aún, si se consideran los modelos por separado, el modelo propuesto en la Ecuación 69 se ajusta de mejor manera que el de la Ecuación 68 resultando en errores de 2,39% y 8,04%, respectivamente como es observado gráficamente en la Figura 69. Más aún, para escorias fayalíticas sin adición de mineral arcilloso el modelo de la Ecuación 69 presenta una alta relación con la curva de viscosidades experimentales. Vale la pena mencionar, que tanto los modelos graficados como los datos experimentales graficados en la Figura 69 corresponden a escoria Fayalítica sin dopaje de mineral arcilloso con el objetivo de tener un punto de comparación con el dato de validación.

Nótese que esta medición de viscosidad previa fue utilizada con un doble propósito: por un lado, permite validar el modelo de viscosidad al analizar el error obtenido con el valor experimental, y por otro lado, dado que se realizaron tres mediciones independientes cuyos valores tuvieron una discrepancia menor a 1 [mPa·s] se puede afirmar que los valores de viscosidad obtenidos en laboratorio son reproducibles entre sí.

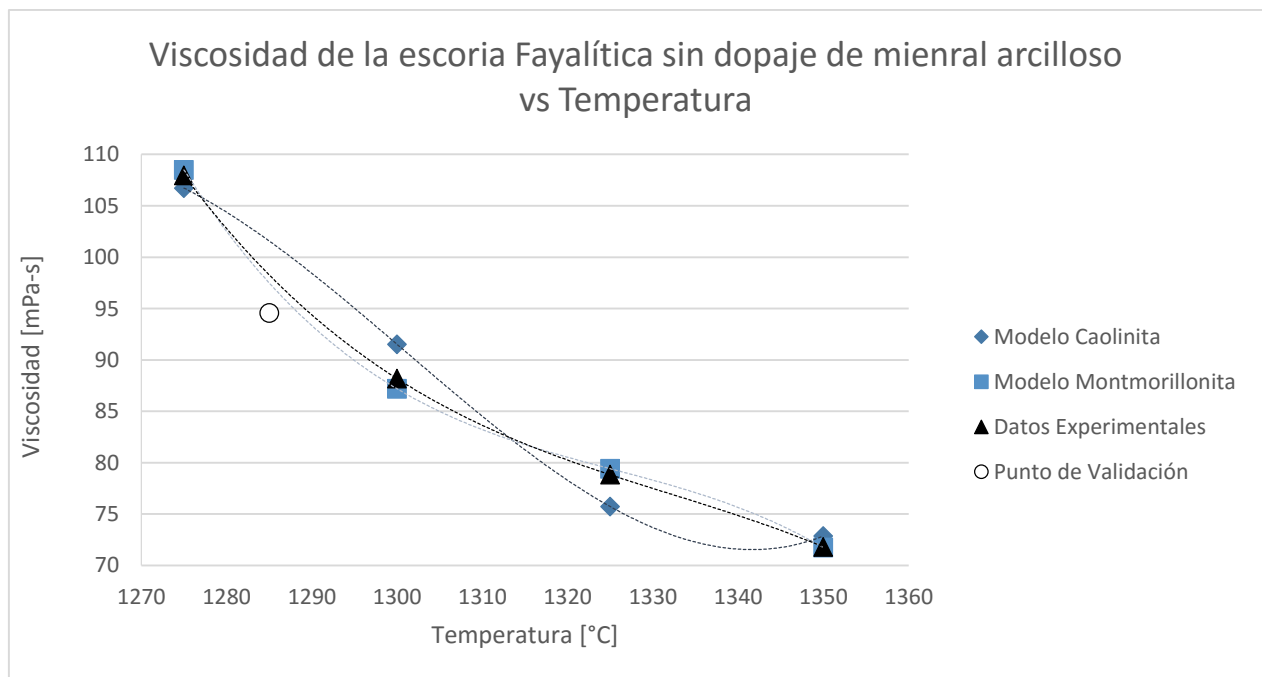


Figura 69. Comparación entre los modelos propuestos en esta investigación y un dato experimental no considerado en la realización de los modelos. Vale la pena mencionar que tanto los modelos como los datos experimentales graficados corresponden a escoria Fayalítica sin dopaje de mineral arcilloso.

Como se observó en la Tabla 42 dada la adición de montmorillonita a la escoria sintética la matriz pasó de fayalita a olivino dado el contenido de magnesio presente en este mineral de arcilla, situación que no ocurrió en el caso del dopaje con caolinita donde la matriz fayalítica se mantuvo durante todas las pruebas experimentales. La cantidad de alúmina fue mayor para 1.300 °C para todas las cantidades de mineral de arcilla adicionado lo cual podría ser argumentado por una mayor disolución del crisol de alta alúmina a esta temperatura. La presencia de alúmina en la escoria implica un desplazamiento en la línea *liquidus* para escorias fayalíticas u olivina en el ternario $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ como fue estudiado por Henao *et. al.*, 2006. Para la presión parcial de oxígeno estudiada y 1.300 °C se mostró que la adición de alúmina disminuía el área líquida de la escoria aumentando la cantidad de magnetita presente en la fase.

Del mismo modo, la adición de MgO tiene un efecto similar a estas condiciones experimentales desplazando la línea *liquidus* y aumentando el contenido de magnetita en la escoria (Henao *et. al.*, 2006). Es de esperar, por tanto, que la presencia de montmorillonita en concentrados sulfurados alimentados al proceso de fusión resulten en una mayor generación de magnetita, bajo un escenario invariante de control operacional, que la presencia de caolinita en el mismo reportándose mayores viscosidades por la presencia del primer mineral arcilloso antes mencionado. Esto se aprecia claramente al comparar las micrografías de las escorias dopadas con caolinita (Figura 48-50) y montmorillonita (Figura 52-54) a 1.275 °C vistas anteriormente. Además, las diferencias de viscosidad reportadas por el dopaje de caolinita o montmorillonita pueden ser vistas en la Tabla 37 y Tabla 41, respectivamente.

Como se discutió anteriormente la presencia de magnetita afecta fuertemente la viscosidad de la escoria y dados los resultados experimentales obtenidos se espera que la concentración de ella sea más preponderante, en cuanto a cambios en la viscosidad, que la presencia de hercinita en la misma. En efecto, mediante la comparación de la composición de minerales de arcillas se obtiene que la caolinita tiene un 43% más de alúmina que la montmorillonita mientras que esta posee un 27% más de sílice que la primera. En otras palabras, resultaba factible esperar que la escoria dopada con caolinita tuviera una mayor cantidad de hercinita mientras que la escoria dopada con montmorillonita presentara mayores cantidades en la fase silicatada de la matriz. Más aún, en las Tabla 44 y Tabla 46 se aprecia que para todas las razones Fe/SiO_2 probadas, los valores obtenidos para el dopaje con montmorillonita resultaron ser menores que aquellos con caolinita, lo cual se relaciona directamente con la mayor viscosidad y cantidad de sílice en la escoria producto de la adición de este mineral de arcilla.

El estudio de la energía de activación aparente para el dopaje con caolinita y montmorillonita entrega que las mayores energías de activación se obtienen con la adición del primer mineral de arcilla antes mencionado. Esto puede parecer paradójico dado que la viscosidad y la energía de activación aparente pueden ser modeladas por una función de la forma $E_a = a + b \cdot \log \mu$ (Utigard *et. al.*, 1995), es decir, mayor viscosidad implicaría una mayor energía de activación. Sin embargo, las menores energías de activación aparentes dado el dopaje con montmorillonita pueden ser explicadas dado el mal ajuste lineal obtenido al graficar el logaritmo de la viscosidad versus el inverso de la temperatura (R^2 entre 0.88 y 0.97) comparado con el ajuste de las curvas para las escorias con dopaje de caolinita (R^2 entre 0.92 y 0.98). En otras palabras, el mal ajuste del modelo de Arrhenius a los datos experimentales significa que las variables consideradas por él no logran explicar el comportamiento de la escoria fayalítica con dopaje de minerales arcillosos. Los modelos propuestos en esta investigación explican el comportamiento de la viscosidad de la escoria

presentando altos coeficientes de correlación ajustados, adicionando más variables dependientes relacionadas al inverso de la temperatura y a la cantidad en peso de mineral arcilloso dopado.

Finalmente, es apreciable que considerando una temperatura fija y variando la cantidad del mineral de arcilla adicionado o bien, manteniendo un dopaje fijo y variando la temperatura las viscosidades experimentales reportadas dada la adición de montmorillonita a la escoria siempre fueron mayores a aquellas reportadas por la adición de caolinita. Aún más, anteriormente se analizó que la adición de caolinita y la variación de la temperatura de fusión de la escoria parecían tener un efecto conjunto sobre la viscosidad de esta y que, sin embargo, la adición de montmorillonita resultaba ser más preponderante sobre la variación de viscosidad que cambios en la temperatura.

En otras palabras, para el caso de la caolinita parece ser que la disminución de la temperatura, y la consecuente disminución en la oscilación atómica, pondera lo mismo que el aumento en la cantidad de SiO_4^{4-} proveniente de la disociación de la adición del mineral de arcilla encargado de polimerizar la estructura de la escoria incrementando su viscosidad. Por otro lado, para el caso de la adición de montmorillonita parece ser que la mayor cantidad de sílice adicionada, producto de la disociación de este mineral arcilloso comparado con la caolinita, juega un rol primordial en el aumento de viscosidad de la escoria juntamente con la mayor cantidad de magnetita generada y la adición de óxido de magnesio en la matriz de fayalita que la polimerización de la cadena silicatada producto de una disminución de temperatura.

Las variables consideradas en las Ecuaciones 68 y 69 son dependientes de la temperatura, de la cantidad de mineral arcilloso y de la interacción de ambos factores. La dependencia inversa de la temperatura con el logaritmo natural de la viscosidad es incorporada considerando la Ecuación 17, la cual también es utilizada como sustento de otros modelos de viscosidad revisados en la literatura (Urbain G., 1987, Riboud, P. *et. al.*, 1987, Iida, T. *et. al.*, 2000). Dado que el ajuste de las curvas abordado en las Figura 57 y 64 conllevan un coeficiente de correlación promedio de 0.92 y 0.93, respectivamente, se presume que otras variables dependientes de la temperatura pueden explicar la discrepancia de valores, por cuanto se agregan variables dependientes de la temperatura de mayores órdenes.

Cabe destacar que para que la escoria fluya, debe primero adquirir una mínima cantidad de energía, o energía de activación, a partir de la cual una unidad de SiO_4^{4-} se puede mover respecto a otra dentro de la fase fundida (Sridhar S., 2002). La fracción de moléculas que posee dicha energía cinética mayor que la energía de activación puede ser calculada a partir de una distribución de Maxwell-Boltzmann proveniente de la mecánica estadística la cual es proporcional a $e^{\frac{E_a}{A \cdot T}}$. Por lo tanto, teniendo en consideración la energía de activación se explica la relación exponencial de la viscosidad con el inverso de la temperatura de la Ecuación 17.

Las variables dependientes de la composición son utilizados de forma polinomial (Urbain G., 1987), exponencial (Riboud, P. *et. al.*, 1987) y como función raíz cuadrada (Utigard T. *et. al.*, 1995) en los modelos de viscosidad revisados en la literatura.

Nótese que la escoria fayalítica corresponde a una solución multicomponente donde existe un solvente base y varios solutos en solución. En particular, en el caso de las escorias dopadas con minerales arcillosos, tanto la distribución de los cationes constituyentes de estos así como también el equilibrio termodinámico, quedan caracterizados por el efecto de cada catión en el sistema y, a la vez, por la presencia de los otros cationes presentes los cuales tienen incidencia sobre las fuerzas

interatómicas en el mismo. Se ha determinado que el coeficiente de actividad de un soluto en este tipo de soluciones queda determinado por la Ecuación 70 (Bale C. *et. al.*, 1990) donde ϵ_m^n y ρ_m^n representan los parámetros de interacción de n sobre m de primer y segundo orden, respectivamente.

$$\ln\gamma_X = \ln\gamma_X^0 + N_X \cdot \epsilon_X^X + N_Y \cdot \epsilon_X^Y + N_X^2 \cdot \rho_X^X + N_Y^2 \cdot \rho_X^Y + N_X \cdot N_Y \cdot \rho_X^{(X,Y)} \quad (70)$$

El constituyente principal de la escoria fayalítica corresponde a Si^{4+} , mientras que como soluto se encuentra tanto el Fe^{2+} y el Fe^{3+} . Si bien la interacción entre el silicio y el hierro es conocido resultando en la formación de fayalita y magnetita en la presión parcial de oxígeno y temperatura estudiadas, el efecto de la Al^{3+} proveniente de los minerales arcillosos implica un reemplazo preferencial del férrico dentro de la estructura de la magnetita $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ para dar lugar a hercinita $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Luego, el coeficiente de actividad de la Al^{3+} dada la interacción de ambos cationes sobre el solvente fundido puede ser al reemplazar $X = \text{Al}$ e $Y = \text{Fe}$ en la Ecuación 70. Dado que esto se relaciona directamente con la concentración de la descomposición de los minerales arcillosos en sus constituyentes y estos, a su vez, afectan la viscosidad de la escoria según lo observado en la Figura 58 y Figura 65 es que se propone una relación entre el logaritmo natural de la viscosidad y la concentración de los minerales arcillosos en la escoria fayalítica. Vale la pena destacar que la forma de la Ecuación 70 puede ser expandida en tantos grados como se desee dado que es el resultado de la expansión de Taylor de una ecuación diferencial.

5.4 Proyección industrial

Como fue visto anteriormente, los minerales arcilloso como la caolinita y la montmorillonita, son categorizados como filosilicatos los cuales poseen propiedades marcadamente hidrofílicas. Dado lo anterior la principal forma mediante la cual estas pueden llegar al concentrado es a través del agua arrastrada al mismo. La recuperación de ganga, por tanto, está relacionada con la recuperación de agua mediante un factor de arrastre que es una función del tamaño de la partícula, de la forma y del tipo de espumante utilizado, entre otras cosas. Dado que los minerales arcillosos tienen forma plana y poseen granulometrías entre 2-5 micrones, dependiendo de las condiciones operacionales de la etapa de chancado y molienda, son arrastradas fácilmente al concentrado especialmente porque tienden a romperse sin oponer mayor resistencia. Tomando en cuenta lo anterior es que se puede asumir un factor de arrastre igual a la unidad con lo cual la recuperación de ganga es igual a la recuperación de agua (Trahar, 1981), la cual operacionalmente varía entre 20-30% en peso.

Tomando un valor conservador de recuperación de agua de 30% lo cual conlleva un arrastre de mineral arcilloso de 30 % en peso en la etapa de flotación y considerando la información entregada por la Tabla 9 se obtiene que en promedio el concentrado llega a la etapa de fusión con 2,1% de montmorillonita y 3,7% de caolinita. Vale la pena recordar, que los valores mostrados en la Tabla 9 corresponden al porcentaje en peso de minerales arcillosos contenidos en la alimentación a la planta de flotación respecto al total alimentado. Claramente, este valor es una función de la mineralogía del yacimiento, así como también, de factores operacionales como fue discutido

anteriormente. Estos valores se utilizan para ilustrar el análisis de un concentrado alimentado al proceso pirometalúrgico del cobre.

Utilizando ambos modelos de viscosidad anteriormente propuestos en la Ecuación 68 y Ecuación 69 es posible simular la viscosidad de la escoria producida al tratar un concentrado con 2,1% de montmorillonita y 3,7% de caolinita asumiendo que las fases oxidadas, es decir tanto la caolinita como la montmorillonita disociadas a altas temperaturas, se distribuyen completamente en la escoria. Para esta distribución se pronostican viscosidades de 358,00 y 245,16 [mPa·s] para 1.275 y 1.300 °C, respectivamente. Vale la pena mencionar que para este cálculo no se ha considerado la interacción entre los minerales arcillosos asumiendo que la disociación a la temperatura del proceso de estos entrega al fundido silicatado compuestos de forma independiente. Sin embargo, pruebas de viscosidad adicionales deben ser realizadas considerando una escoria Fayalítica dopada con una mezcla de minerales arcillosos en distintas proporciones.

Los resultados experimentales pueden ser correlacionados cualitativamente con el atrapamiento mecánico de cobre y el desgaste del ladrillo refractario del reactor de fusión utilizado. Nótese que estos deben ser entendidos como resultados potenciales cuya aplicabilidad dependerá de la validación industrial, previa validación a nivel piloto.

Cualitativamente, se podría relacionar la viscosidad de una escoria Fayalítica heterogénea con la cantidad de magnetita que ella contiene. Considerando el caso base, aquel de fusión de un concentrado sulfurado de cobre libre de minerales arcillosos, la presencia de éstos bajo un escenario operacional invariante, resultará en un aumento del contenido de magnetita en una escoria fayalítica heterogénea y por consiguiente en un incremento de la viscosidad de la fase. En efecto, la viscosidad para una escoria Fayalítica producto del tratamiento pirometalúrgico del concentrado base alcanza valores de 107,95 y 88,171 [mPa·s] para 1.275 y 1.300 °C, respectivamente según la Tabla 32, lo cual comparado con los valores simulados para un concentrado arcilloso tratado en el proceso de fusión (358,00 y 245,16 [mPa·s] para 1.275 y 1.300 °C, respectivamente) evidencian un aumento en la viscosidad en torno a tres veces para ambos casos.

Además, dado que el concentrado arcilloso considerado contiene un 70% más de caolinita que de montmorillonita es de esperar que la cantidad de alúmina presente en la escoria posterior al proceso de fusión sea considerable desplazando la línea *liquidus*, disminuyendo el área de trabajo operacional en la fundición, aumentando aún más la cantidad de magnetita presente en esta.

De particular relevancia es la cantidad de magnetita en la escoria puesto que ella se correlaciona con el atrapamiento mecánico de cobre en la misma. En efecto, la Figura 70 se muestra la relación entre el contenido de magnetita, la cantidad de cobre atrapado mecánicamente en la escoria y el grado de mata producido con datos industriales obtenidos de varias fundiciones alrededor del mundo. Se observa una relación directa entre el contenido de magnetita en la escoria y el grado de mata, así como también con el atrapamiento mecánico de cobre. Es posible apreciar que para valores menores a 10-11% de magnetita la pérdida de cobre arrastrado en la escoria parece seguir una recta de baja pendiente registrando valores menores al 1% de cobre atrapado. Sin embargo, un cambio de pendiente notable ocurre a concentraciones de magnetita mayores a 10-11% registrándose en algunos casos hasta 7% de Cu mecánicamente atrapado en la escoria.

En virtud de lo antes expuesto, es de esperar que la cantidad de magnetita generada en la etapa de fusión de un concentrado rico en minerales arcillosos, bajo un escenario operacional invariante,

supere el rango de 10-11% en peso sobre todo si la temperatura de trabajo del horno de fusión desciende de los 1.275 °C lo cual suele ocurrir en la operación, en particular del Convertidor Teniente, donde se trabaja en temperaturas que varían entre los 1.200 °C y 1.250 °C. Con ello se esperaría que la cantidad de cobre atrapado mecánicamente supere el 1% y, considerando que operacionalmente se suelen retratar escorias con porcentajes de cobre mayor a 0,5% la cantidad atrapada dado este concentrado será considerable. Vale la pena mencionar que estas temperaturas no fueron probadas en laboratorio dado que a temperaturas menores a 1.250 °C pequeñas variaciones en la temperatura, impuesta por los calefactores del horno, generan grandes cambios en la viscosidad reportada por encontrarse en la zona cercana a la *liquidus*.

Ahora bien, si se observa de manera aislada el efecto que tiene cada uno de los dos minerales arcillosos estudiados se esperaría que si se alimentan concentrados con contenidos menores a 5% en peso de montmorillonita la cantidad de cobre atrapado mecánicamente en la etapa de fusión no exceda el 1%. Sin embargo, concentrados ricos en montmorillonita con contenidos entre 5-8% en peso podrían causar grandes pérdidas de cobre en la fase de escoria variando de 2 a 4% siendo más marcado el efecto cuanto menor sea la temperatura del proceso. Por otro lado, concentrados alimentados a la etapa de fusión con contenidos de caolinita menores a 8% no deberían generar pérdidas de cobre atrapado en la escoria mayor a 1%. Nótese que el análisis cualitativo está referido a los rangos de composición estudiados debido a que se requieren más experimentos para demostrar que no existe un comportamiento no lineal asociado al dopaje de minerales arcillosos por sobre el 8% en peso a la escoria Fayalítica. El efecto de ambos minerales de arcilla sobre el atrapamiento mecánico de cobre se torna complejo dado que no se realizaron experimentos que permitan observar la interacción de ellas y la distribución de especies dentro de la escoria producto de la descomposición de las mismas a altas temperaturas, aunque se pueden realizar proyecciones como se mencionó anteriormente.

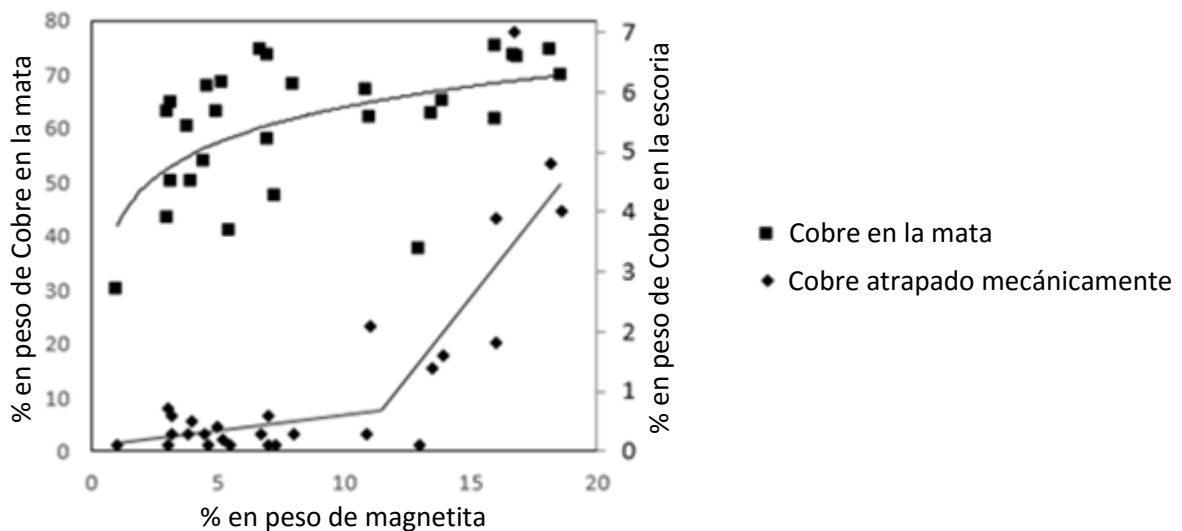


Figura 70. Relación entre la magnetita en la fase de escoria con el grado de mata generado y el cobre atrapado mecánicamente entre 1.200-1.300 °C. Confección propia.

Otro efecto adverso relevante, producto de la presencia de minerales arcillosos en un concentrado durante su fusión, es el consumo del ladrillo refractario de la mampostería del horno. Makkipa *et.*

al., 1980 separa el consumo de los ladrillos refractarios como una función de factores químicos (como la atmósfera al interior del horno, los productos de reacción de la mata y escoria fundida), factores térmicos (como la distribución de temperatura al interior del horno, los gradientes de temperatura en el revestimiento de las paredes, acumulación de calor en las paredes) y factores mecánicos (como la velocidad de combustión de gases, características físicas de los reactantes al interior del horno).

Lo anterior se resume en que el consumo del ladrillo refractario tiene relación con fenómenos de corrosión (químicos) y de erosión (físicos). La erosión está fuertemente ligada a la fluidodinámica de las fases fundidas que están presentes o circulan al interior del reactor y del gas de reacción que se suministra al mismo, es decir depende principalmente de la tecnología de fusión. Como es de esperar, aquellas tecnologías que inyectan oxígeno al interior de la cámara ya sea mediante lanzas o toberas, como el Convertidor Teniente, Convertidor Noranda, Proceso Vanyukov, Proceso Isasmelt y Proceso Mitsubishi, conllevan una alta erosión del refractario dadas las condiciones generadas al interior de estos equipos. Por otro lado, las tecnologías de calentamiento directo o en baño, como por ejemplo el Horno Flash Outotec o Inco Flash, tienen un menor efecto erosivo sobre los ladrillos refractarios (Schlesinger *et. al.*, 2011). Por lo general, los ladrillos refractarios más utilizados corresponden a aquellos ladrillos básicos compuestos por cromo-magnesita dada su baja porosidad y alta capacidad para soportar ambientes erosivos y corrosivos.

Por otro lado, la corrosión del ladrillo refractario es una función de la composición de la escoria fundida y de su interacción con el mismo puesto que están fabricados de óxidos de magnesio y cromo (ladrillo de cromo-magnesita, $MgO-Cr_2O_3$). El contacto de la escoria con el refractario y su eventual infiltración a través de él, puede ser entendido en términos de reacciones químicas del contacto sólido-fundido dado que los poros del ladrillo se encuentran interconectados entre sí mediante canales abiertos, la escoria es capaz de entrar y atacar los límites de grano constituyentes del refractario disolviéndolos y provocando que estos pasen a formar parte de la fase de escoria alterando su composición (Goñi C., 2004).

Al analizar ladrillos refractarios que han sido atacados por escoria fayalítica se ha observado que los granos de periclasa, MgO , que lo conforman pasan de formar un conglomerado a granos aislados que han sido atacados mediante los bordes de grano de los mismos (Bazán *et. al.*, 2012). Además, el grado de basicidad de la escoria que se infiltra afecta fuertemente la cinética de disolución de los granos del ladrillo. Escorias con alto grado de basicidad promueven la disolución de la cromita del refractario mientras que la magnesita evidencia mayor estabilidad química en este ambiente (Bazán *et. al.*, 2006). Por otro lado, escorias con baja basicidad disuelven la magnesia del ladrillo, a diferencia de la mayor resistencia que presenta la cromita en este caso. Es de esperar, por tanto, que ladrillos con razones de Cr_2O_3/MgO altas sean resistentes a la infiltración de escorias ácidas. Sin embargo, se ha encontrado que si la razón Fe_2O_3/Cr_2O_3 o Al_2O_3/Cr_2O_3 se incrementa en la escoria la resistencia de los ladrillos disminuye (Barthel H., 1981).

En efecto, la alúmina y el hierro presentes en la escoria reaccionan con la periclasa del ladrillo refractario formando un *spinel* $MgO \cdot Al_2O_3$ y $MgSiO_3$ en el ladrillo así como también magnetita que va a la fase oxidada de la escoria. La magnetita formada puede volver a reaccionar con más periclasa del ladrillo disolviendo aún más el refractario y formando otro complejo $MgO \cdot Fe_2O_3$ que formará parte del refractario en el proceso (Bazán *et. al.*, 2012).

Por otro lado, la velocidad de infiltración de la escoria tiene una relación inversa con la viscosidad (Goñi C., 2004). Por lo tanto, se desprende que si disminuye la temperatura del fundido también lo haga la velocidad de infiltración dado que hay una menor agitación molecular y viscosidad en la escoria. Además, la velocidad de infiltración disminuye conforme pasa el tiempo dado que la presión ejercida por los gases al interior de los ladrillos desacelera el paso del fundido. Es de esperar que el avance del fundido ocurra hasta que llegue a su temperatura de solidificación a partir de la cual detendrá su avance y se estancará dentro de él actuando como tapón a infiltraciones futuras.

En función de las especies obtenidas al dopar escoria, tanto con caolinita como con montmorillonita, se esperaría que estas incrementen la disolución del ladrillo refractario dado que la presencia de estos minerales de arcilla entregan alúmina al fundido lo cual, además de reaccionar con la periclasa del ladrillo formando *spineles* ricos en silicatos y alúmina, desplaza la línea *líquidus* generando una mayor cantidad de magnetita en el mismo; compuestos que como se analizó previamente causan la desintegración de los granos de periclasa que conforman la mayoría del ladrillo refractario. Lo anterior es reforzado por el hecho de que la razón Al_2O_3/Cr_2O_3 incrementa a medida que aumenta la cantidad de minerales arcillosos en la escoria, lo cual implica una disminución en la resistencia de los ladrillos refractarios al ataque del fundido infiltrativo a través de los poros del mismo.

Nótese que los resultados expuestos tanto en la Tabla 38 como en la Tabla 42 dan evidencia que, a mayor temperatura experimental existe un mayor contenido de alúmina en la composición de la escoria post-equilibrio termodinámico. Además, una comparación entre ambas denota una mayor cantidad de alúmina al adicionar caolinita en la escoria. Por lo tanto, se esperaría que la presencia de caolinita en concentrados de cobre tenga un efecto más marcado sobre la disolución del ladrillo refractario en el proceso de fusión que la presencia de montmorillonita en el mismo.

Además, realizando un análisis de la velocidad de infiltración de la escoria fundida a través de los poros del ladrillo refractario, se esperaría que a medida que aumente la cantidad de minerales de arcilla en la misma la velocidad de infiltración disminuya. Este efecto es producto del aumento de viscosidad provocado por la caolinita y montmorillonita en la escoria de fusión. Cabe destacar que las menores viscosidades son reportadas a la menor temperatura experimental probada, es decir, a 1.275 °C. Finalmente, se esperaría que la presencia de montmorillonita en concentrados de cobre tenga mayor efecto sobre la velocidad de infiltración de escorias de fusión en ladrillos refractarios que la presencia de caolinita en los mismos.

CAPITULO 6

CONCLUSIONES

El estudio experimental a escala laboratorio permitió estudiar y clarificar los efectos de la temperatura y del contenidos de minerales arcillosos de caolinita o montmorillonita, sobre la viscosidad de escorias de fusión fayalíticas en ambientes de atmosfera controlada. Dados los resultados obtenidos, aquellos más relevantes corresponden a:

Presencia de caolinita en concentrados y su efecto sobre las escorias fayalíticas durante el equilibrio termodinámico en la operación unitaria de fusión

- Respecto al efecto de la temperatura, se observó que su aumento conlleva una disminución de la viscosidad de la escoria evidenciando una relación lineal entre el logaritmo natural de ésta propiedad y el inverso de la temperatura. Para clarificar el efecto particular del contenido de caolinita sobre la viscosidad de la escoria, se calculó la energía de activación aparente, concluyendo un aumento de la propiedad de transporte con el aumento del contenido del mineral arcilloso.
- Considerando la variación de viscosidad de la fase fundida, ya sea fijando la temperatura, o bien la cantidad de mineral arcilloso adicionado a la escoria fayalítica, se observó que esta resultó ser máxima a 1.275 °C u 8% en peso de caolinita, respectivamente bajo un escenario de variables independientes. Lo anterior significó un aumento en la propiedad de transporte de 3 veces, cuando la cantidad de mineral arcillo en la carga pasó de 0 a 8% en peso, y 3,15 veces cuando la temperatura pasó de 1.350 a 1.275 °C. En otras palabras, tanto el contenido de caolinita en la carga, como la disminución en la temperatura de la escoria parecen tener la misma ponderación sobre la variación de la viscosidad de la fase fundida.
- En las escorias, la relación Fe/SiO₂ disminuyó con el aumento del contenido de caolinita en la carga. Lo anterior se explica con el aporte de la sílice contenida en la caolinita y el correspondiente incremento del ión SiO₄⁴⁻, que tiene un rol polimerizador dentro de la estructura de la fase fundida. De acuerdo a lo anterior, un aumento del contenido de caolinita en la carga conlleva una correspondiente disminución de la razón Fe/SiO₂ lo que resulta en un aumento de la viscosidad que se potencia a menores temperaturas.
- La descomposición de la caolinita en la carga durante la fusión conlleva la aparición y aumento relativo del catión Al³⁺ en la fase fundida. Lo anterior resulta en el reemplazo del ión férrico en la estructura de la magnetita y la consecuente formación de hercinita. La alúmina proveniente de la hercinita desplaza la línea *liquidus* de la fase de escoria fayalítica, reduciendo el área líquida e incrementando la cantidad de magnetita relativa.
- El modelo de viscosidad propuesto en esta investigación fue comparado con el de Utigard *et. al.*, 1.995, al respecto, se obtuvieron mejoras sustanciales de ajuste considerando su

aplicabilidad a data experimental. Lo anterior se atribuye a que el modelo de referencia fue construido en base a data industrial obtenida de distintas tecnologías de fusión y por consiguiente a presiones parciales de oxígeno y temperaturas variadas, a diferencia del modelo propuesto en esta tesis, en donde dichos parámetros son conocidos e invariantes. En efecto, discrepancias de hasta un 37% entre los datos modelados por el modelo de referencia y los datos experimentales fueron observados.

- Se esperaría que, para un reactor de fusión tipo CT operando con un enriquecimiento de oxígeno de 60%, una temperatura de operación de 1.300 °C y bajo condiciones operacionales invariantes, cantidades mayores a 8% en peso de caolinita generen diferenciales de pérdidas de cobre atrapado en la escoria mayor a 1-2%, en relación a un concentrado libre de minerales arcillosos. Lo anterior considera un escenario donde el concentrado alimentado al proceso de fusión sólo contiene caolinita como ganga en las cantidades antes mencionadas.

Presencia de montmorillonita en concentrados y su efecto sobre las escorias fayalíticas durante el equilibrio termodinámico en la operación unitaria de fusión

- La tendencia del efecto de la temperatura y cantidad de mineral arcilloso en la carga sobre la viscosidad de escorias fayalíticas observado para la caolinita es válido también para la montmorillonita. En otras palabras, un aumento en esta propiedad de transporte se registró al disminuir la temperatura o al aumentar la cantidad de montmorillonita adicionada en la carga. La justificación de lo anterior es explicado por la disminución de la razón Fe/SiO_2 , el aumento en el ión Al^{3+} , la disminución de la zona líquida y el consecuente aumento de la magnetita sólida en la fase heterogénea y fundida de escoria.
- Tomando una temperatura fija y variando la cantidad del mineral arcilloso en la carga o bien, manteniendo la cantidad de montmorillonita fija y variando la temperatura, las viscosidades resultantes de las escorias fundidas siempre fueron mayores que aquellas relacionadas con caolinita. Esta diferencia es atribuida a la liberación de MgO en la fase fundida por parte de la montmorillonita, la cual acentúa aún más el efecto generado por la alúmina, desplazando la curva *liquidus* y aumentando la cantidad de magnetita sólida relativa en la escoria. En efecto, comparado con la caolinita, la adición de las mismas cantidades en peso de montmorillonita en la carga resultó en mayores cantidades de magnetita en la escoria para todas las temperaturas estudiadas.
- La variación de la viscosidad de la escoria respecto a la temperatura y a la cantidad de montmorillonita en la carga, mostró la misma tendencia que en los casos con caolinita, sin embargo, se observó que para 1.275 °C la viscosidad aumentó casi 3,8 veces variando la cantidad de mineral arcilloso en la carga de 0 a 8% en peso, mientras que para 8% en peso de montmorillonita en la carga, la viscosidad aumentó 2,8 veces de 1.350 a 1.275°C. De lo anterior se desprende que la cantidad de mineral arcilloso en la carga parece tener un efecto más preponderante sobre la variación de viscosidad de la escoria que los cambios de temperatura.

- Se esperaría que, para un reactor de fusión tipo CT operando con un enriquecimiento de oxígeno de 60%, temperatura de operación de 1.300 °C y bajo condiciones operacionales invariantes, cantidades de 5-8% en peso de montmorillonita contenidas en concentrados sulfurados de cobre alimentados a la etapa de fusión, generen diferenciales de pérdidas de cobre atrapado en la escoria entre 2-4% en peso respecto a tratar el mismo concentrado pero libre de arcillas. Lo anterior, considera un escenario donde el concentrado alimentado al proceso de fusión sólo contiene montmorillonita como ganga en las cantidades antes mencionadas. Por cuanto, la presencia de montmorillonita resulta más crítica que la de caolinita en relación al atrapamiento mecánico de cobre.

Proyección industrial

Para esta sección se considera que, dada su naturaleza, los minerales arcillosos presentes en los concentrados sulfurados de cobre alimentados a la etapa de fusión del proceso pirometalúrgico, se distribuyen completamente a la fase oxidada una vez alcanzado el pseudo-equilibrio a alta temperatura. Si bien, lo anterior resulta esperable dado que la descomposición a altas temperaturas de los minerales arcillosos conlleva la liberación de óxidos, silicatos e hidróxidos al fundido que tienen preferencia por la fase de escoria dentro del reactor, se reconoce que investigación adicional debe ser realizada para demostrar esta teoría. El concentrado sulfurado de cobre utilizado para el caso de estudio correspondió a aquel con contenidos promedio de 2,1 y 3,7% en peso de montmorillonita y caolinita, respectivamente, según el benchmarking de la Tabla 9.

Si bien no se realizaron experimentos que considerasen una mezcla de minerales arcillosos, en función de los resultados obtenidos en esta investigación, se esperaría que el concentrado tratado en un reactor de fusión tipo CT operando con un enriquecimiento de oxígeno de 40%, temperatura de operación de 1.300 °C y bajo condiciones operacionales invariantes, genere cantidades entre 10 y 12% de magnetita en la fase de escoria. Lo anterior significa un aumento de entre tres a cuatro puntos porcentuales respecto a aquellas escorias generadas producto de la fusión de concentrados no arcillosos mediante esta tecnología. En virtud de lo anterior:

- Se esperaría que este concentrado genere de 1-2% en peso diferencial de cobre atrapado mecánicamente en la operación respecto a la línea base. La cantidad de magnetita reportada en la escoria aumenta casi cuatro veces en relación a aquella escoria generada a partir de un concentrado de cobre sin presencia de minerales arcillosos bajo condiciones invariantes. Por tanto, y dado que se suelen tratar escorias con 0,5% de cobre, se recomendaría el tratamiento de las mismas a modo de recuperar el metal de interés.
- Se esperaría que la presencia de minerales arcillosos en concentrados sulfurados de cobre conlleve un efecto adverso sobre la disolución del ladrillo refractario en el proceso de fusión. Del presente estudio se proyecta que la aceleración de la disolución del ladrillo por corrosión sea mayor en presencia de caolinita que de montmorillonita y que los efectos adversos se vean potenciados a mayores temperaturas de operación.
- Se esperaría que, en comparación a la caolinita como mineral arcilloso, la presencia de montmorillonita en concentrados sulfurados de cobre conlleve a una disminución más

marcada en la velocidad de infiltración de escorias fayalíticas en ladrillos refractarios durante la etapa de fusión. Comparando dos concentrados alimentados, con y sin presencia de minerales arcillosos, es esperable que la tensión superficial de la escoria sea menor en el segundo caso, siendo más fácil la penetración de la escoria hacia la mampostería refractaria, lo cual se condice con las menores viscosidad reportadas en escorias fayalíticas sin adición de mineral arcilloso en la carga.

Finalmente, la presente investigación busca marcar un precedente en cuanto a los modelos predictivos de viscosidad de escoria fayalítica en función del contenido de minerales arcillosos en concentrados de cobre alimentados a la etapa de fusión del proceso pirometalúrgico, como la caolinita y la montmorillonita. Aplicando los resultados obtenidos fue posible la correlación de estos con dos de los problemas operacionales más comunes en el tratamiento de concentrados, como el atrapamiento mecánico de cobre en la escoria y el desgaste de la mampostería refractaria.

CAPITULO 7

RECOMENDACIONES PARA ESTUDIOS FUTUROS

En el marco del efecto de la disminución de leyes de yacimientos cupríferos sobre las distintas etapas del procesamiento de mineral, en particular, de la metalurgia extractiva vía pirometalurgia es que se analizó el efecto de la caolinita y montmorillonita en la alimentación a la etapa de fusión. Sin embargo, para que la aplicación de los modelos predictivos desarrollados sea efectiva más información relevante se hace necesaria.

A grandes rasgos, las recomendaciones más importantes a desarrollar incluyen:

- La realización de mediciones de viscosidad dada la adición de illita a escoria sintética bajo las mismas condiciones trabajadas. Este producto que los minerales de arcilla pueden ser clasificados en tres grandes clases que corresponden a la caolinita, montmorillonita e illita.
- La realización de pruebas de viscosidad que incluyan mezclas de los tres minerales de arcilla a modo de completar la información y mejorar el modelo predictivo propuesto.
- La realización de pruebas de viscosidad a escorias industriales a modo de validar el modelo predictivo propuesto.
- La realización de pruebas que incluyan la variación de la presión parcial de oxígeno dentro del horno para poder simular las condiciones operacionales de distintas tecnologías de fusión.
- La realización de pruebas de atrapamiento mecánico de cobre en equilibrio mata-escoria a distintas cantidades de minerales de arcilla, temperatura, presión parcial de oxígeno y tiempo de sedimentación y su relación con la viscosidad de la escoria.
- La realización de pruebas de desgaste refractario por corrosión dada la adición de minerales de arcilla a la escoria fundida y su relación con la viscosidad de la misma.

CAPITULO 8

BIBLIOGRAFÍA

Andrade E.N. da C. (1934). Theory of viscosity of liquid. *Phil. Mag.* 17, 497-698.

Arnold, B.J., Aplan, F.F. (1986). The effect of clay slimes on coal flotation, Part 2: the role of water quality. *Int. J. Miner. Process.* 17, pp. 243–260.

Ayadi Afef Jmal, Julien Soro, Amel Kamoun & Samir Baklouti (2013). Study of clay's mineralogy effect on rheological behavior of ceramic suspensions using an experimental design. *IJRRAS* 14, pp. 374-384.

Bale Christopher and Pelton Arthur (1990). The Unified Interaction Parameter Formalism: Thermodynamic Consistency and Applications. *Metallurgical Transactions A*. Volume 21A.

Barnes H.A., Hutton J.F., Walters K (1989). *An Introduction to Rheology*. Elsevier Science Publishers, Amsterdam.

Barnes H. A. (2000). *A handbook of elementary rheology*. University of Wales Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Aberystwyth.

Barthel H., "Wear of Chromium Magnesite Bricks in Copper smelting Furnaces", *Interceram*, vol. 30, 250 – 258, 1981.

Bazán V., Goñi Ch., Castellá L., Brandaleze E., Verdeja L. F. y Parra R. (2006). Estimación de la viscosidad de escorias fayalíticas utilizando el modelo de cálculo k_{ψ} y el método experimental del plano inclinado. *Revista Metalurgia Madrid*, pp. 84-90.

Bazán V., Brandaleze E., Parra R. & Goñi C. (2012). Penetration and dissolution of refractory of magnetite-chrome by fayalite slag. *Dyna*, Junio. pp. 48-55.

Bird R. B., Stewart W. E., Lightfoot E. N. (1987). *Transport Phenomena*.

Bird R. B., Stewart W. E., Lightfoot E. N. (2006). *Transport Phenomena*. 2a. ed. 2006.

- Bockris J. O'M., Mackenzie, J.D., & Kitchener, J.A. (1955). Viscous flow in silica and binary liquid silicates. *Transactions of the Faraday Society*, vol. 57, 1955. pp. 1734–1748.
- Bodnar (1977), Survey of physical properties of slag systems in copper metallurgy. *Advances in Extractive, Metallurgy*, ed. M.J. Jones, IMM, London, pp. 35-38.
- Boggs, S. (2006). *Principles of Sedimentology and Stratigraphy*, 4th edition. Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.
- Bulatovic S., Wyslouzil D.M. & Kant C. (1999). Effect of clay slimes on copper, molybdenum flotation from porphyry ores. *Proceedings of Copper 99-Cobre International Environment Conference, Volume II-Mineral Processing/Environment, Health and Safety*. The Minerals, Metals & Materials Society.
- Cardona Nubia (2011). *Contribución al análisis fisicoquímico de las pérdidas de cobre en escorias*. Tesis doctoral, Universidad de Concepción. pp. 40-41.
- Chapman S. & Cowling T. G. (1941). *Mathematical Theory of Non-Uniform Gases: An Account of the Kinetic Theory of Viscosity, Thermal Conduction and Diffusion in Gases*, Cambridge University Press.
- Collins, B., Napier-Munn, T.J., Sciarone, M., The production, properties and selection of ferrosilicon powders for heavy-medium separation, 1974. *J. South. Afr. Inst. Min. Metall.* 75, pp. 103–119.
- Connelly, D. (2011), High clay ores — a mineral processing nightmare. *Australian Journal of Mining. Mineral Processing—Flotation and Separation*, pp. 28–29.
- de Kretser, R.G., Boger, D.V. (1992). The compression, dewatering and rheology of slurried coal mine tailings. *Proceedings 5th Australian Coal Science Conference, Newcastle, Australia*, pp. 422–429.
- Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J. (1992). *An Introduction to Rock Forming Minerals*. Addison Wesley Longman Limited, England.

- Diaz C. (1974). INCRA Monograph III, The thermodynamic properties of copper-slag system, in INCRA series on the metallurgy of copper, pp. 31.
- Genge M. (2013). Igneous Petrology. Cap 7, pp. 1-4.
- Goñi C. (2004). Desarrollo y aplicación de modelos de corrosión refractaria para un convertidor Peirce-Smith. Tesis doctoral. Universidad de Concepción. pp. 125-129.
- Hadamard. J. S. & Rybczqnski. W. (1911). C. R. Acad. Sci. 152, pp. 1735-1738.
- Hatschek, E. (1928). The Viscosity of Liquids. G. Bell and Sons, London, pp. 84 – 86.
- Henao, Hector, M.; Ohno, Hiroyuki; Itagaki, Kimio. (2006). Effect of Al₂O₃ or MgO Addition on Liquidus of FeO_x Corner in FeO_x-SiO₂-CaO Slag at 1250 and 1300 °C. Advanced proceedings of metals and materials: Proceedings of the International Symposium.
- Iida, T., Sakai, H., Kita, Y. and Shigeno, K (2000). An Equation for Accurate Prediction of the Viscosities of Blast Furnace Type Slags from Chemical Composition. ISI International, Vol. 40, pp. S110-S114.
- Kaiura, T.M. Toguri, G. Marchant (1977). Viscosity of Fayalite-Based Slags. Metall. Soc. CIM, Annual Volume 1977, pp. 156-160.
- Kekkonen Marko, Oghbasilasie Haile, Louhenkilpi Seppo (2012) Viscosity models for molten slags, Department of Materials Science and Engineering. Aalto University publication series.
- Kennard H. (1938). Kinetic Theory of Gases, McGraw-Hill, Nueva York.
- Kondratiev, A., Jak, E. & Hayes, P. (2002). Predicting Slag Viscosities in Metallurgical Systems. Jom Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, pp. 41-45.
- Kowalczyk W., Mroz, A. Warczok & Utigard T.A. (1995). Viscosity of Copper Slags from Chalcocite Concentrate Smelting, 1995, Volume 26B, 1223.

- Mackey P. J. (1982). The physical chemistry of copper smelting slags-a review. *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol. 21, N°3, pp. 221-260.
- Makipaa, M. and Taskinen, P. (1980). Refractory Wear in Copper Converters. I. Blister Copper/Refractory Interactions. *Scand. J. Metall.*, vol. 9, (6), pp. 273-281.
- Milheiro F.A.C., Freire M.N., Silva A.G.P., Holanda J.N.F. (2005). Densification behavior of a red firing Brazilian kaolinitic clay, *Ceramic International* 31, pp. 757-763.
- Mills K.C. (1993). The influence of structure on the physico-chemical properties of slags. *ISIJ International*, vol. 33, pp. 148–156.
- K.C. Mills, L. Yuan, & R.T.Jones (2011). Estimating the physical properties of slags. *The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*.
- Mitchell J.K. (1993). *Fundamentals of soil behavior*. Second edition. John Wiley and Sons, Inc., New York. 437. Chapter 3, Soil Mineralogy, p. 32.
- Morinaga K., Suginoara, T. & Yanagase, T. (1975). The electrical conductivity of CaO-SiO₂-Fe₂O₃ and Na₂O-SiO₂-Fe₂O melts. *Journal of the Japan Institute of Metals*, vol. 39. pp. 1312–1317.
- Muan, A., Osborn, F. (1955) *Phase Equilibria among oxides in steelmaking*, American Iron and Steel Institute, Addison-Wesley Pub. Co., 1965, pp. 236.
- Mysen, B.O. (1988). *Structure and Properties of Silicate Melts*. Elsevier, Amsterdam.
- Ndlovu Bulelwa, Farrokhpay Saeed, Bradshaw Dee (2013). The effect of phyllosilicate minerals on mineral processing industry. *International Journal of Mineral Processing*, pp. 149–156.
- Ng K.W., Kapusta J.P.T., Harris R., Wraith A. E., & Parra R. (2005). Modeling Peirce-Smith converter operating costs. *Journal of Metals*, pp. 52-57.
- Park Hyun-Shik, Park Su Sang & Sohn Il, (2011). The Viscous Behavior of FeO_t-Al₂O₃-SiO₂ Copper. *The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International Smelting Slags*.

- Parra R., Verdeja L., Barbés M., Goñi Ch. & Bazán V. (2004). Analyzing furnace-lining integrity using nodal wear modelling. *JOM*, pp. 29-36.
- Reynolds Osborne (1883). An experimental investigation of the circumstances which determine whether the motion of water shall be direct or sinuous, and of the law of resistance in parallel channels. *Philosophical Transactions of the Royal Society* 174, pp. 935–982.
- Riboud, P.V., Roux, Y., Lucas, L-D. & Gaye, H. (1981). Improvement of continuous casting powders. *Fachberichte Hüttenpraxis Metallweiterverarbeitung*, Vol. 19, pp. 859- 869.
- Roghani, G., Takeda, Y., & Itagaki, K. (2000). Phase equilibrium and minor element distribution between FeOx-SiO₂-MgO-based slag and Cu₂S-FeS matte at 1573 K under high partial pressure of SO₂. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 31B, pp. 705-712.
- Schlesinger, King, Sole & Davenport (2011). *Extractive Metallurgy of Copper*, pp. 73-88.
- Seetharaman, S., Mukai, K. and Du Sichen (2004). Viscosities of slags - an overview. VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts. The South African Institute of Mining and Metallurgy.
- Shi, F.N., Napier-Munn, T.J. (2002). Effects of slurry rheology on industrial grinding performance, *Int. J., Miner. Process.* 65, pp. 125–140.
- Sridhar, S. (2002), Estimation models for molten slag and alloy viscosities. *Slag properties, JOM*, 46-50.
- Środoń, J., (2006). Quantitative analysis of clay minerals in *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science*, 1. Elsevier Ltd, pp. 765–786.
- Tangsathitkulchai, C. (2003). The effect of slurry rheology on fine grinding in a laboratory ball mill. *Int. J. Miner. Process.* 69, 29–47.
- Tao, D., Dopico, P.G., Hines, J., Kennedy, D. (2010). An experimental study of clay binders in fine coal froth flotation, *Proceedings of the International Coal Preparation Congress*, Lexington, USA, pp. 478–487.

- Trahar W.J. (1981). A rotational interpretation of the role of particle size in flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 8. pp. 289-327. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.
- Tremolada J., Dzioba R., Bernardo-Sanchez A. Menendez-Aguado J.M. (2010). The pregrabbing of gold and silver by clays during cyanidation under agitation and heap leaching conditions. *Int. J. Miner. Process.* 94, pp. 67–71.
- Sibel Tunç & Osman Duman (2008). The effect of different molecular weight of poly (ethylene glycol) on the electrokinetic and rheological properties of Na- Bentonite suspensions, *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 317, pp. 93-99.
- Urbain, G. (1974). *Revue Internationale des Hautes Temperatures et des Refractaires*, vol. 11, pp. 133.
- Urbain, G. (1987). Viscosity estimation of slag. *Steel Research*, Vol. 58, No. 3, pp. 111- 116.
- Urrutia N. (2016). Estudio reológico de relaves basado en técnicas de caracterización avanzada de minerales. Tesis para optar al Grado de Magíster en Ciencias de la Ingeniería, Mención Metalurgia Extractiva. Universidad de Chile.
- Utigard T.A. & Warczok A. (1995). Density and viscosity of Copper/Nickel sulphide smelting and converting slags. *Copper International Conference, Volume IV- Pyrometallurgy of Copper*, 423-437.
- Vadász, P., Tomásek, K., & Havlik, M. (2001). Physical properties of FeO-Fe₂O₃-SiO₂-CaO melt systems. *Archives of Metallurgy*, 46, pp. 279-291.
- Van Vuuren CPJ., Snyman CP, Boshoff AJ. (2000). Gold losses from cyanide solutions Part I: The influence of the silicate minerals. *Miner. Eng.*; 13 (8-9), pp. 823–830.
- Vartiainen, A. (1998). Viscosity of Iron-Silicate Slags at Copper Smelting Conditions. *Sulfide Smelting'98: Current and Future Practices*, 363-371.
- Vignes Alain (2011). *Extractive Metallurgy 1 Basic Thermodynamics and Kinetics*, pp. 73-130.

- Viswanath D.S., Natarajin G. (1989). Data Book on the Viscosity of Liquids. Hemisphere, New York.
- Waseda Y. & Toguri J. M. (1978). The structure of the molten FeO-SiO₂ system. Metall. Trans 9B, pp. 595-601.
- Whitbourne Lew, Huntington Jon & Munday Tim (2011). CSIRO's HyLogging™ Systems – Production Proven Technology for the Exploration and Mining Sector. Exploration Technologies 2011, pp. 85-88.
- Wilke C. R. & Fairbanks D. F. (1950). Diffusion Coefficients in Multicomponent Gas Mixtures. Ind. Eng. Chem., 42 (3), pp 471–475.
- Yazawa, A., & Kameda, A. (1953). Copper smelting. I. Partial liquidus diagram for FeS-FeO-SiO₂ system. Technology Reports of the Tohoku University, 16, pp. 40-58.
- Zhang H., Sun F., Xiaoyan S., Zhang B., & Xin H. (2012). The Viscous and Conductivity Behavior of Melts Containing Iron Oxide in the FeO_t-SiO₂-CaO-Cu₂O System for Copper Smelting Slags. The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International 2012.

CAPITULO 9

ANEXO A: Calibración del Reómetro

Calibración a temperatura ambiente

La Tabla 48 muestra las viscosidades obtenidas para los tres fluidos utilizados una vez ajustados los parámetros de calibración al usar el modo ‘*spindel* modificado’ en el software. Las viscosidades fueron obtenidas al modelar los resultados experimentales con el modelo de Newton. Es posible apreciar que para todas las mediciones efectuadas se obtuvo un error menor al 5% y además entrega un rango de confiabilidad de medición entre 54 [mPa·s] y 420 [mPa·s].

Tabla 48. Contraste entre valores de viscosidad obtenidos al utilizar la geometría real, la modificada y el error entre los valores.

	Viscosidad [mPa·s]		
	Geometría Real	Geometría Modificada	Error [%]
Aceite de Cocina	54,36	54,38	0,04
	54,42	54,48	0,12
	54,46	54,47	0,04
Glicerina	424,36	421,70	0,63
	424,64	422,48	0,51
	424,71	423,22	0,35
Aceite de Motor	353,24	350,18	0,87
	341,80	348,96	2,09
	336,55	347,71	3,32

Comprobación de calibración a altas temperaturas

La Tabla 49 muestra los valores de viscosidad obtenidos para la temperatura experimental mientras que la Figura 71 muestra tanto la viscosidad como el torque para la última de las pruebas de reproducibilidad. Se aprecia que la diferencia entre el valor máximo y el valor mínimo obtenido difiere en menos de 1 [mPa·s] por cuanto se espera que las realizaciones de los experimentos posteriores sean reproducibles entre sí.

La relevancia de esto radica en que dadas las condiciones de los materiales utilizados no es posible realizar las mediciones por tiempos mayores a los 30 minutos dado que, de lo contrario, el *spindel* tiende a romperse y permanecer sumergido en el baño fundido. Por otro lado, la temperatura experimental escogida es tal que, una vez generado el modelo de viscosidad, los valores obtenidos experimentalmente pueden ser comprobados a través del modelo para justificar el mismo.

Tabla 49. Temperatura experimental, tasa de corte y viscosidad para la escoria estudiada.

Temperatura [°C]	Temperatura mínima [°C]	Temperatura máxima [°C]	Tasa de corte mínima [1/s]	Tasa de corte máxima [1/s]	Viscosidad [mPa·s]
1.285	1.284	1.285	40	144	94,549
1.285	1.284	1.285	40	144	94,167
1.285	1.283	1.285	40	146	95,018

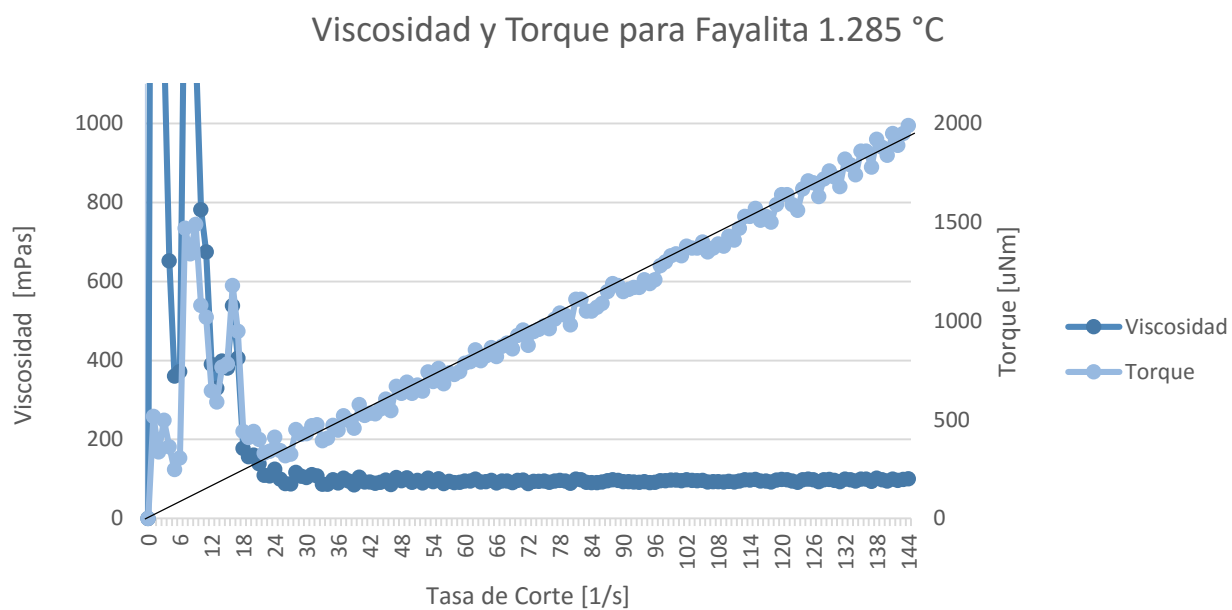


Figura 71. Viscosidad y torque para escoria sintética a 1.285 °C.

ANEXO B: VISCOSIDAD Y TORQUE EN FUNCIÓN DE TASA DE CORTE

9.1 Escoria Fayalítica sin dopaje de mineral arcilloso

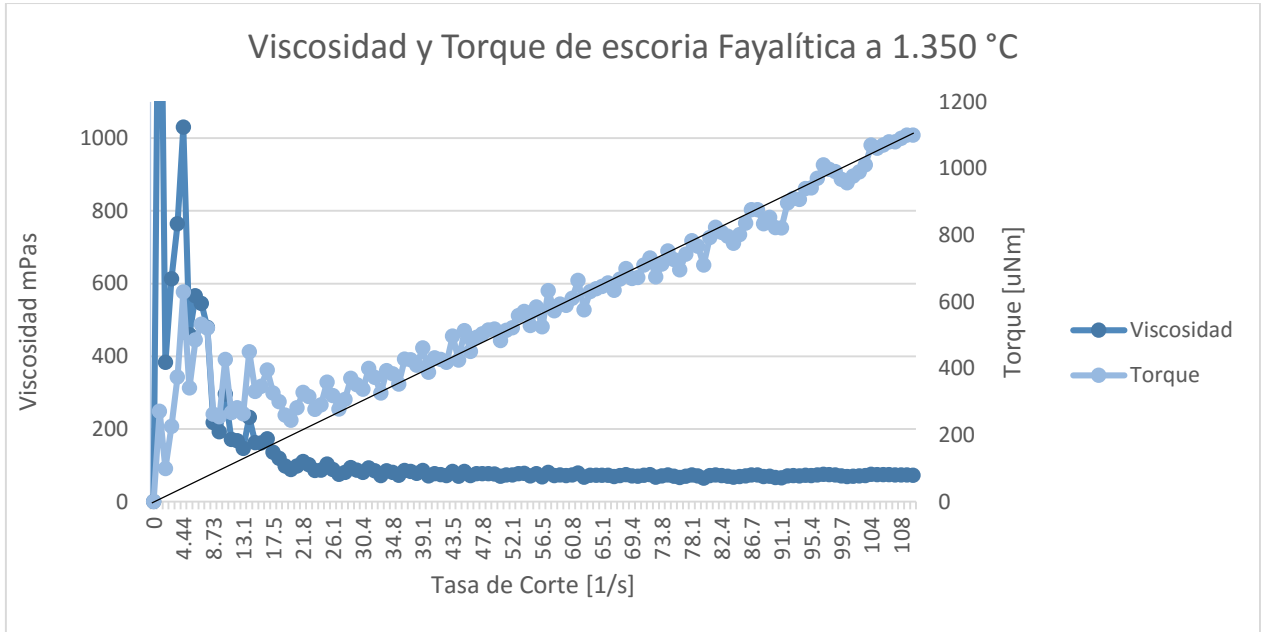


Figura 72. Viscosidad y torque para escoria fayalítica a 1.350 °C.

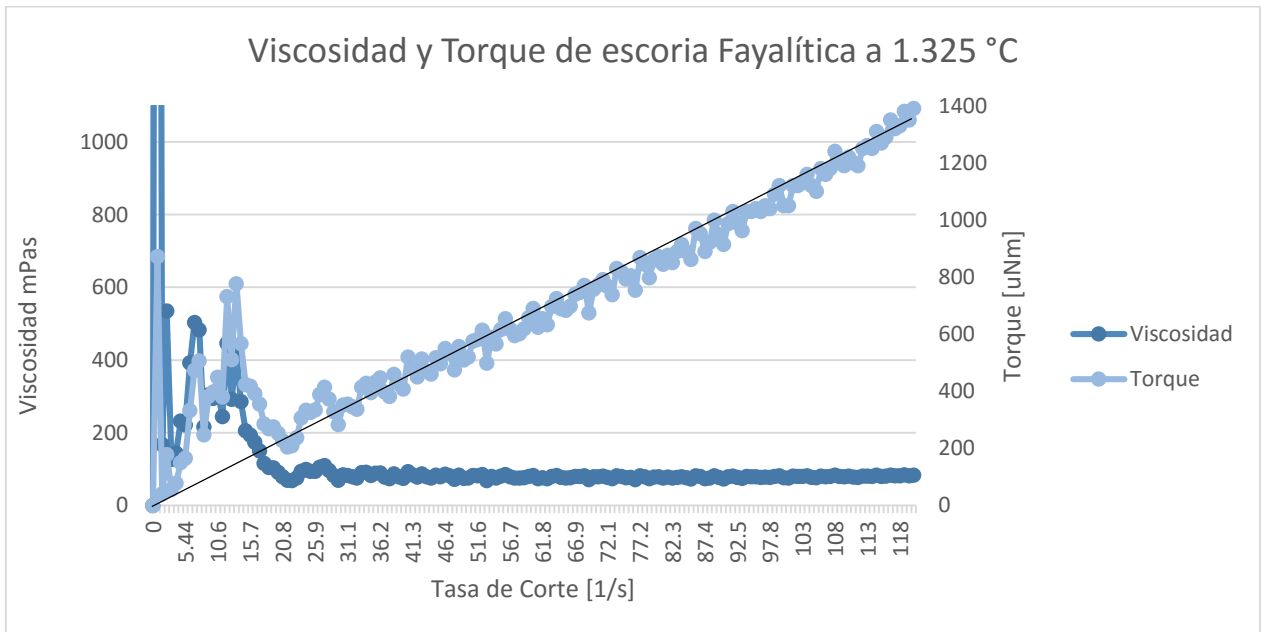


Figura 73. Viscosidad y torque para escoria fayalítica a 1.325 °C.

Viscosidad y Torque de escoria Fayalítica a 1.300 °C

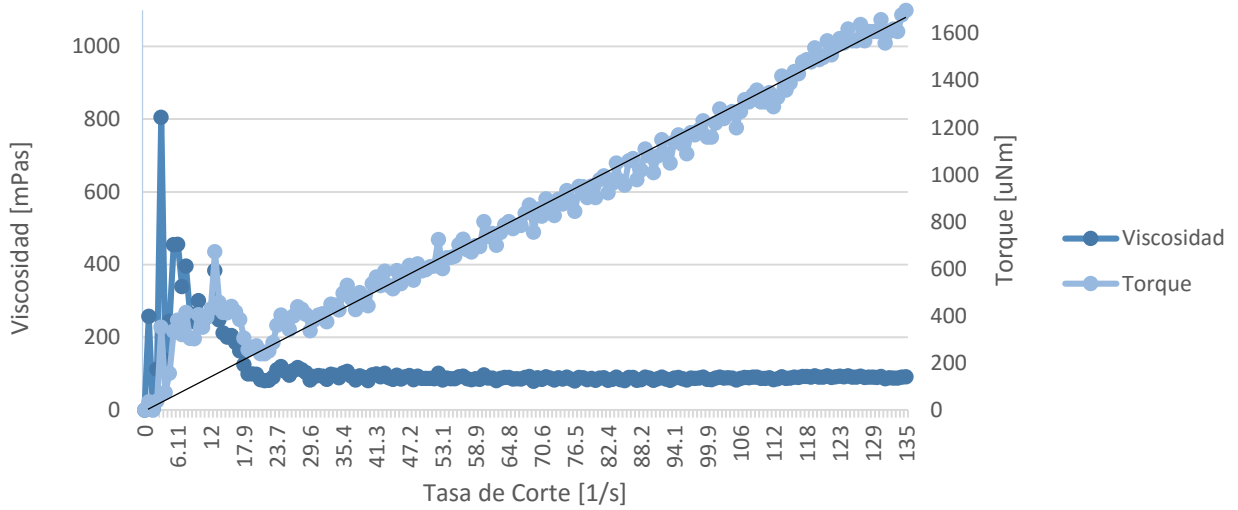


Figura 74. Viscosidad y torque para escoria fayalítica a 1.300 °C.

Viscosidad y Torque de escoria Fayalítica a 1.275 °C

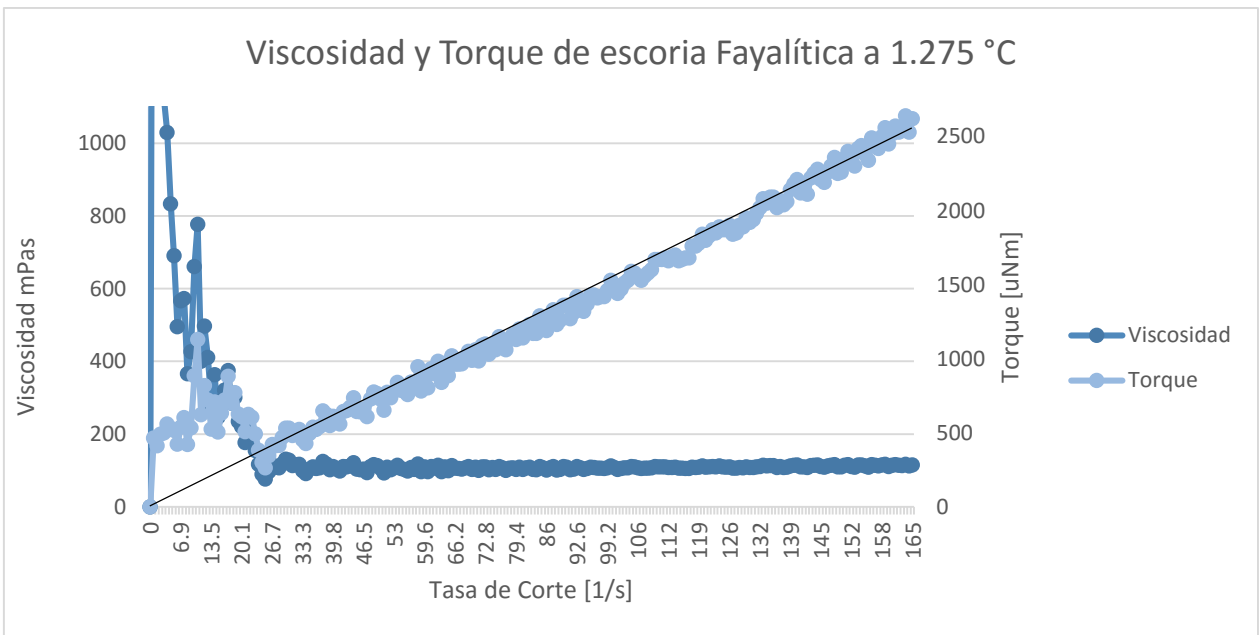


Figura 75. Viscosidad y torque para escoria fayalítica a 1.275°C.

9.2 Escoria Fayalítica dopada con 2% de caolinita

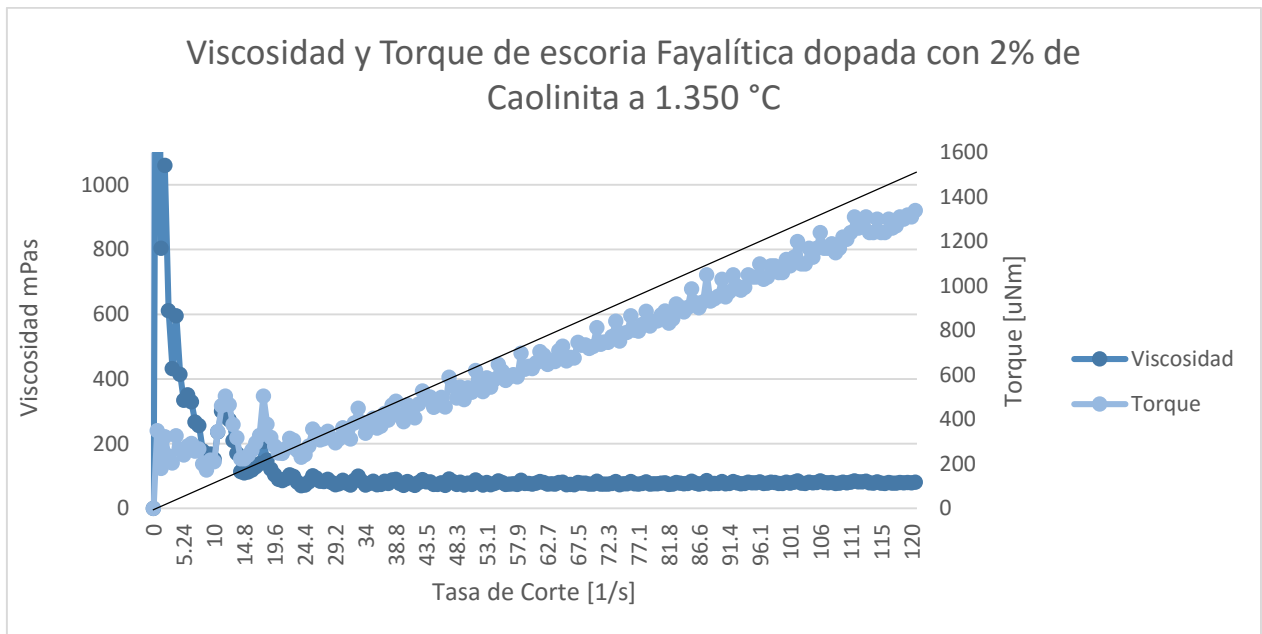


Figura 76. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 2% de caolinita a 1.350 °C.

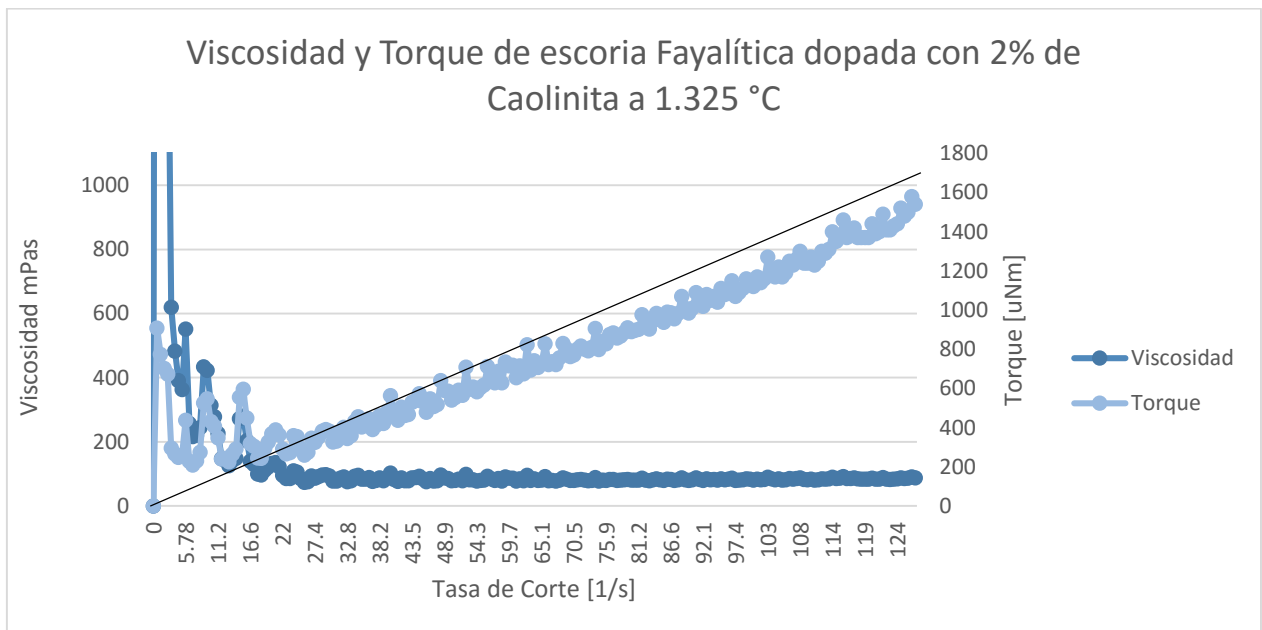


Figura 77. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 2% de caolinita a 1.325 °C.

Viscosidad y Torque de escoria Fayalítica dopada con 2% de Caolinita a 1.300 °C

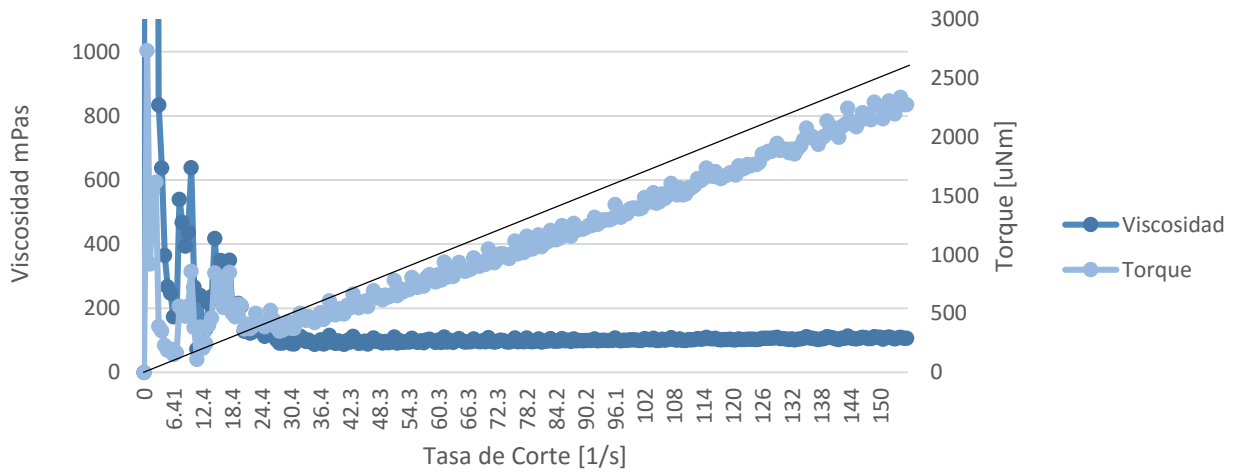


Figura 78. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 2% de caolinita a 1.300 °C.

Viscosidad y Torque de escoria Fayalítica dopada con 2% de Caolinita a 1.275 °C

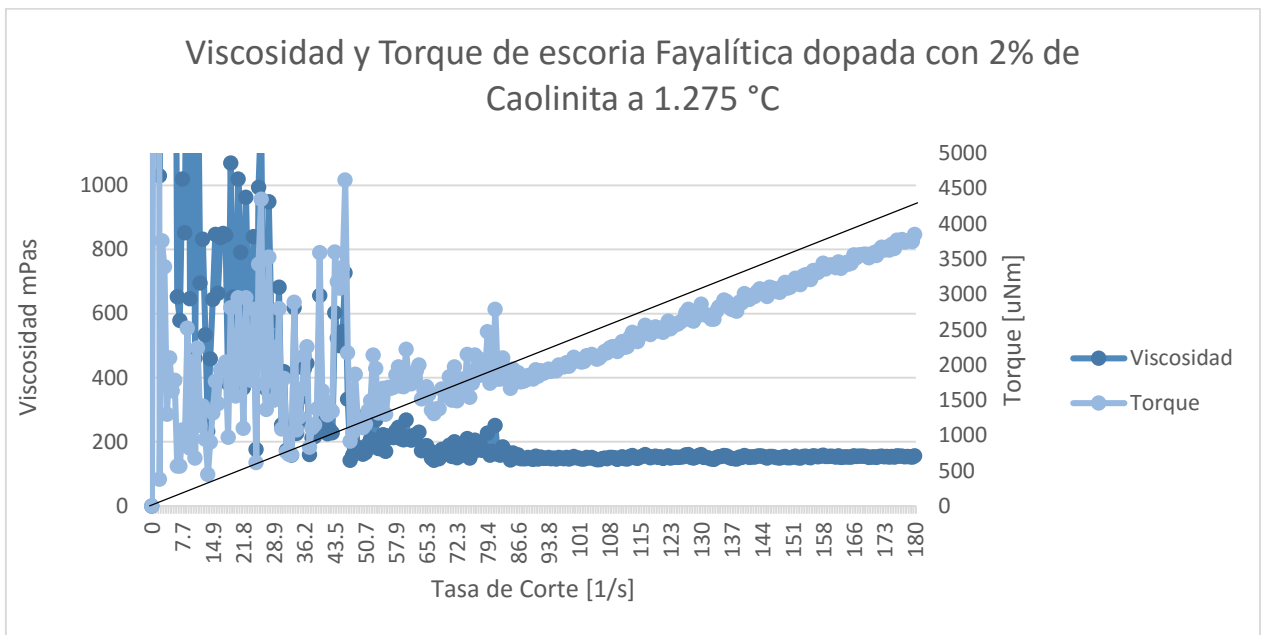


Figura 79. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 2% de caolinita a 1.275 °C.

9.3 Escoria Fayalítica dopada con 5% de caolinita

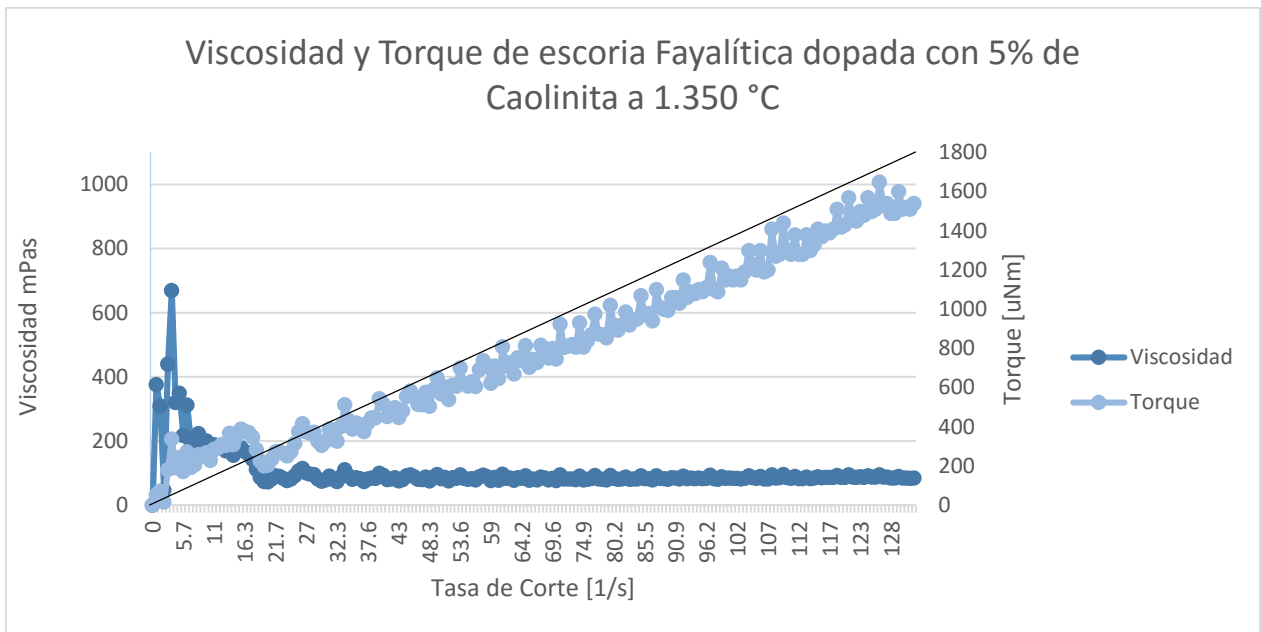


Figura 80. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 5% de caolinita a 1.350 °C.

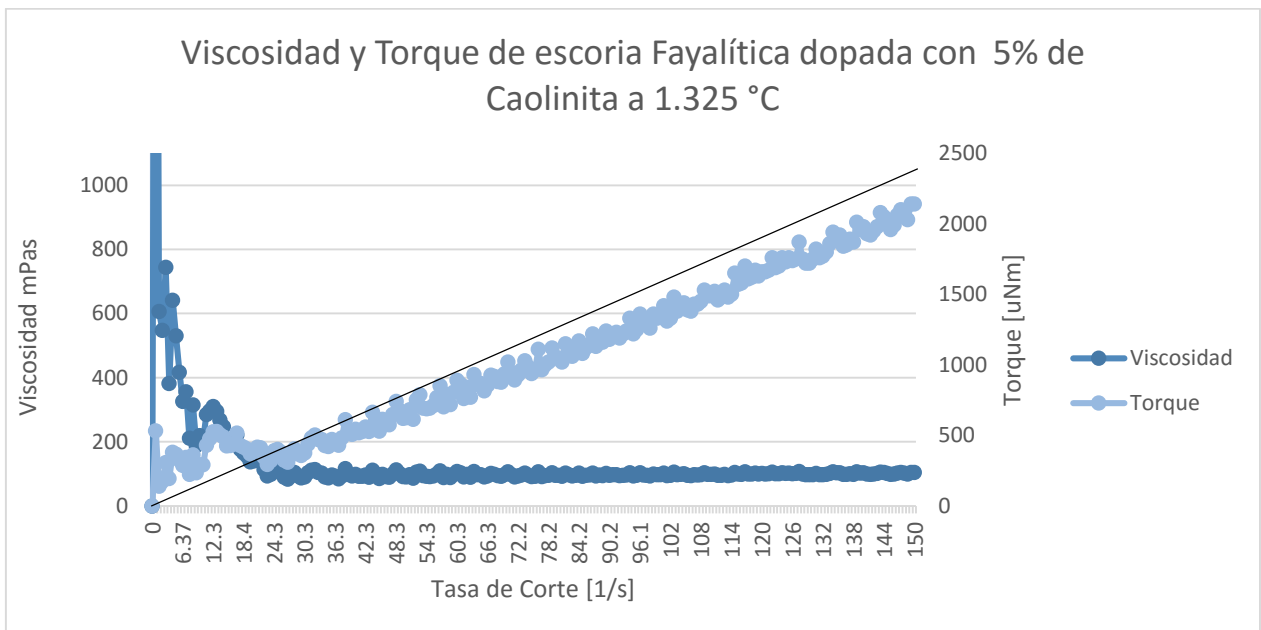


Figura 81. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 5% de caolinita a 1.325 °C.

Viscosidad y Torque de escoria Fayalítica dopada con 5% de Caolinita a 1.300 °C

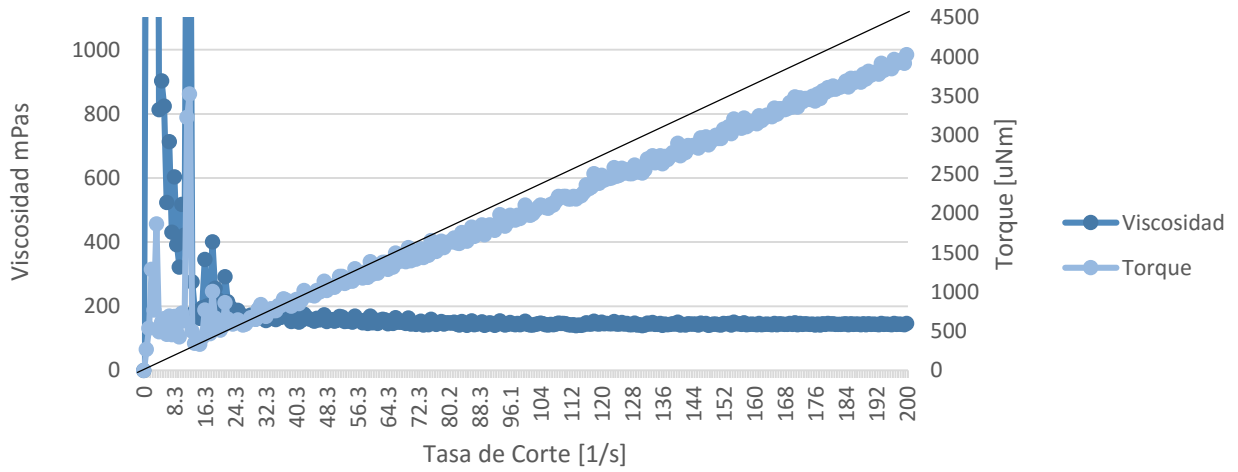


Figura 82. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 5% de caolinita a 1.300 °C.

Viscosidad y Torque de escoria Fayalítica dopada con 5% de Caolinita a 1.275 °C

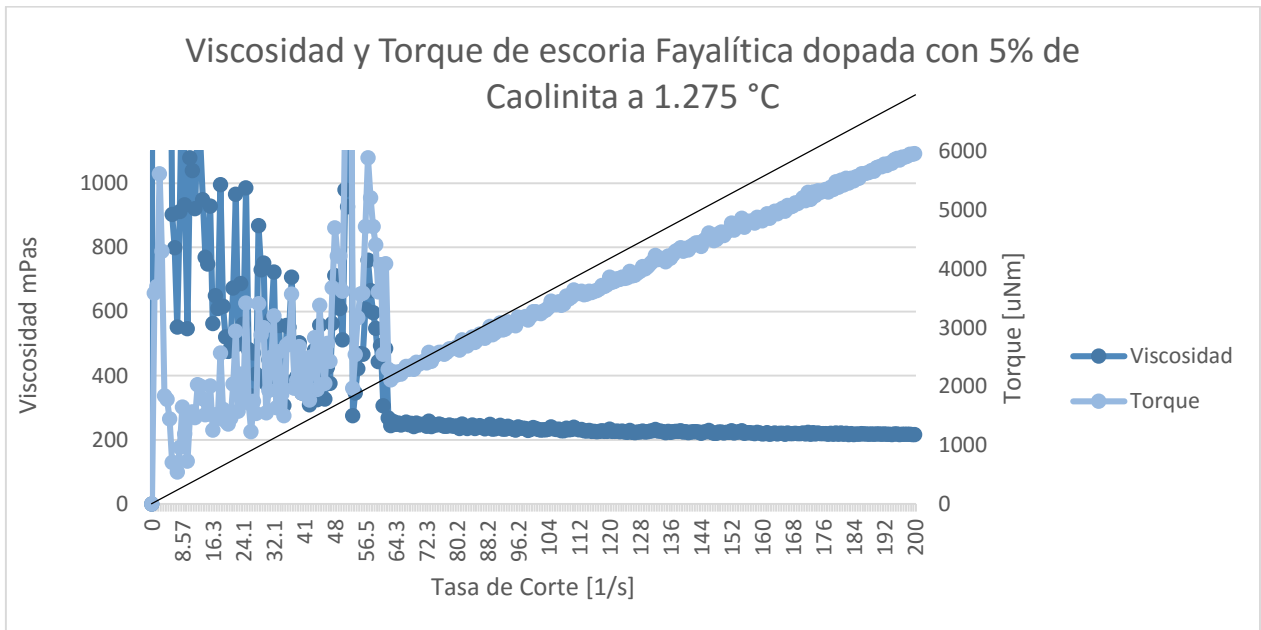


Figura 83. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 5% de caolinita a 1.275 °C.

9.4 Escoria Fayalítica dopada con 8% de caolinita

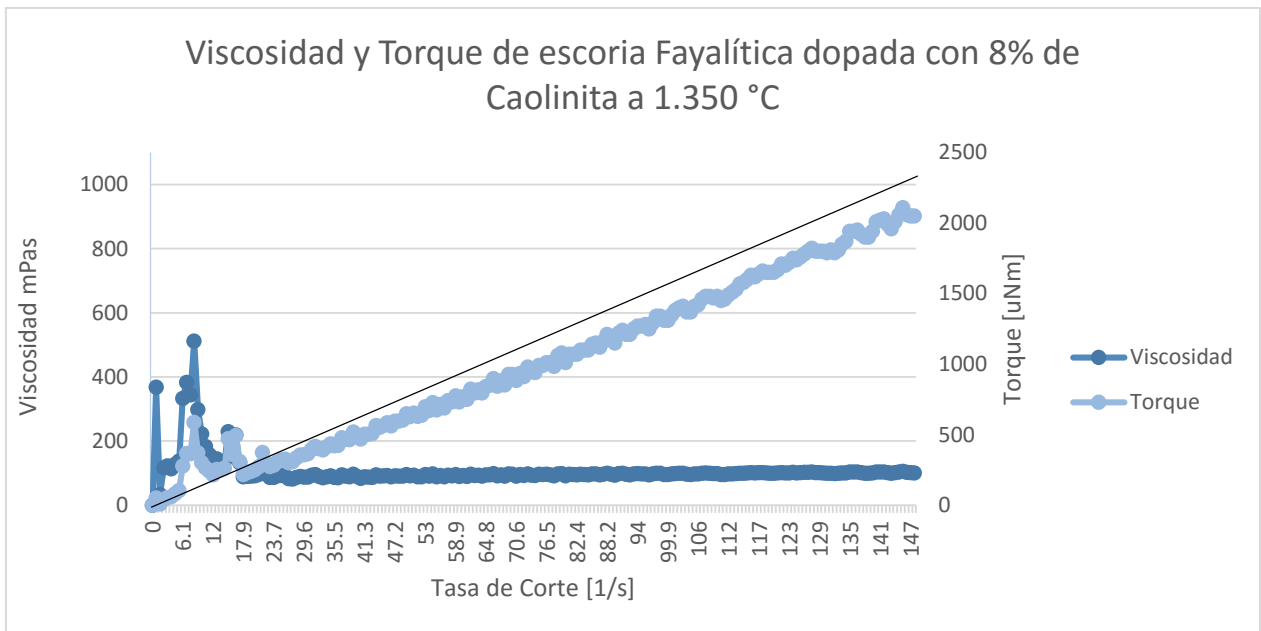


Figura 84. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 8% de caolinita a 1.350 °C.

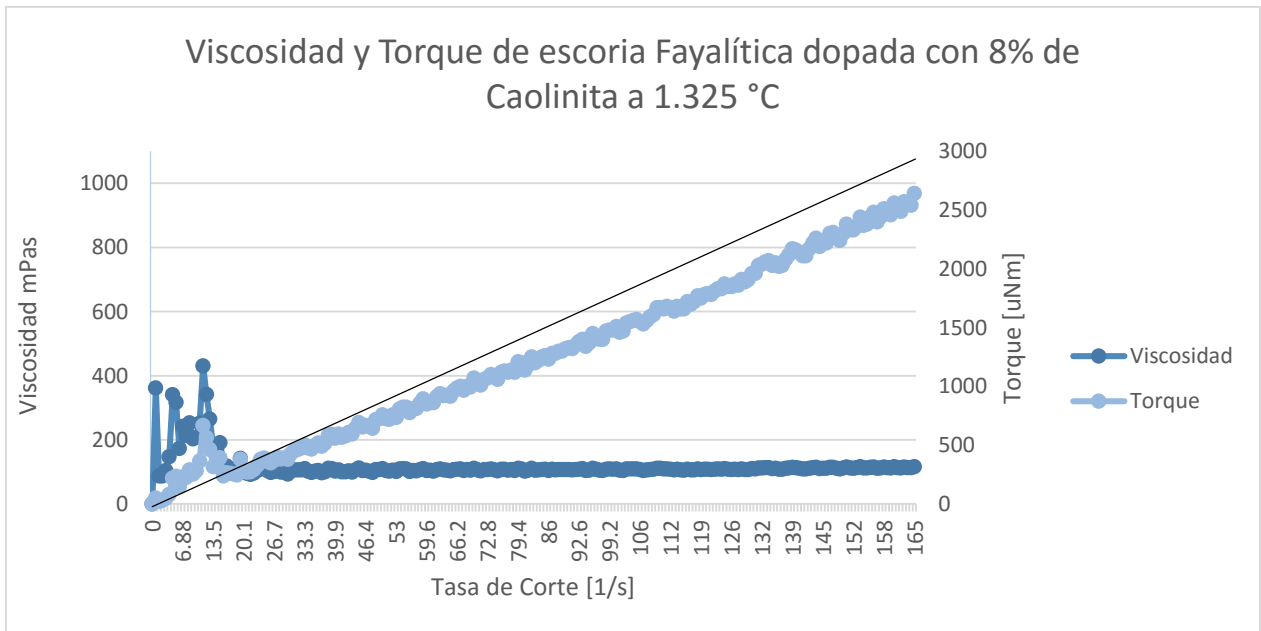


Figura 85. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 8% de caolinita a 1.325 °C.

Viscosidad y Torque de escoria Fayalítica dopada con 8% de Caolinita a 1.300 °C

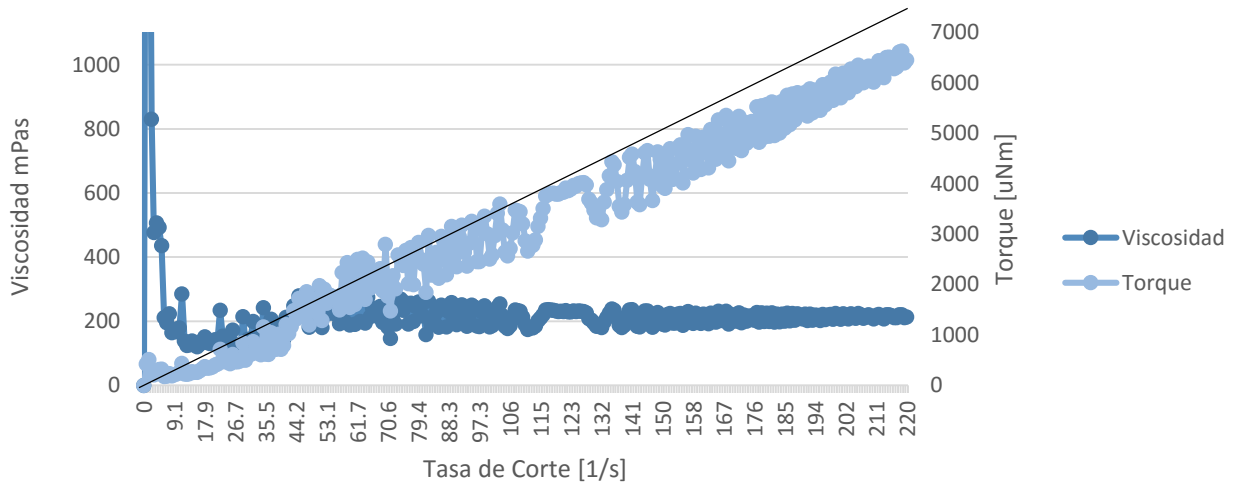


Figura 86. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 8% de caolinita a 1.300 °C.

Viscosidad y Torque de escoria Fayalítica dopada con 8% de Caolinita a 1.275 °C

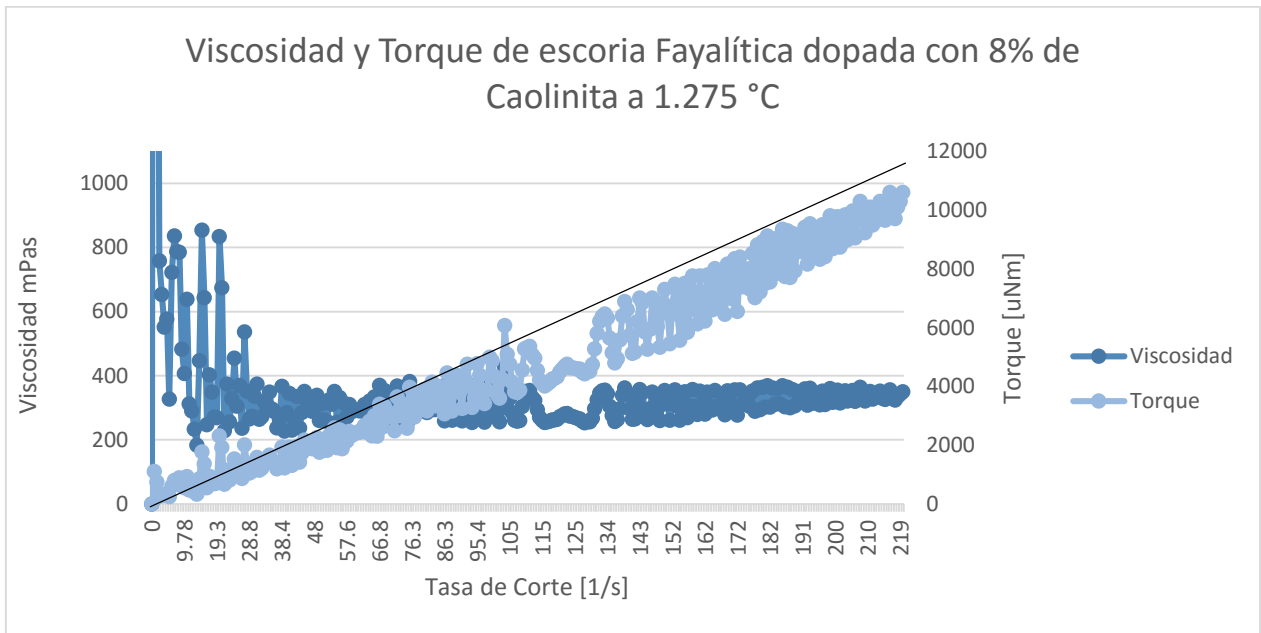


Figura 87. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 8% de caolinita a 1.275 °C.

9.5 Escoria Fayalítica dopada con 2% de montmorillonita

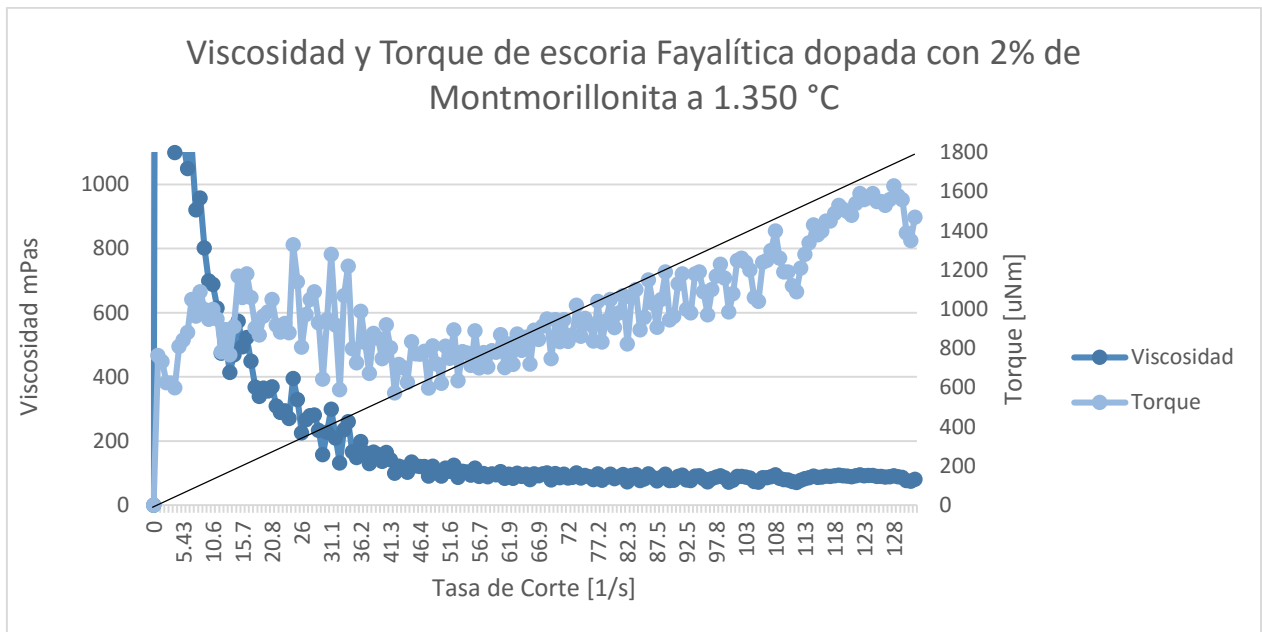


Figura 88. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 2% de montmorillonita a 1.350 °C.

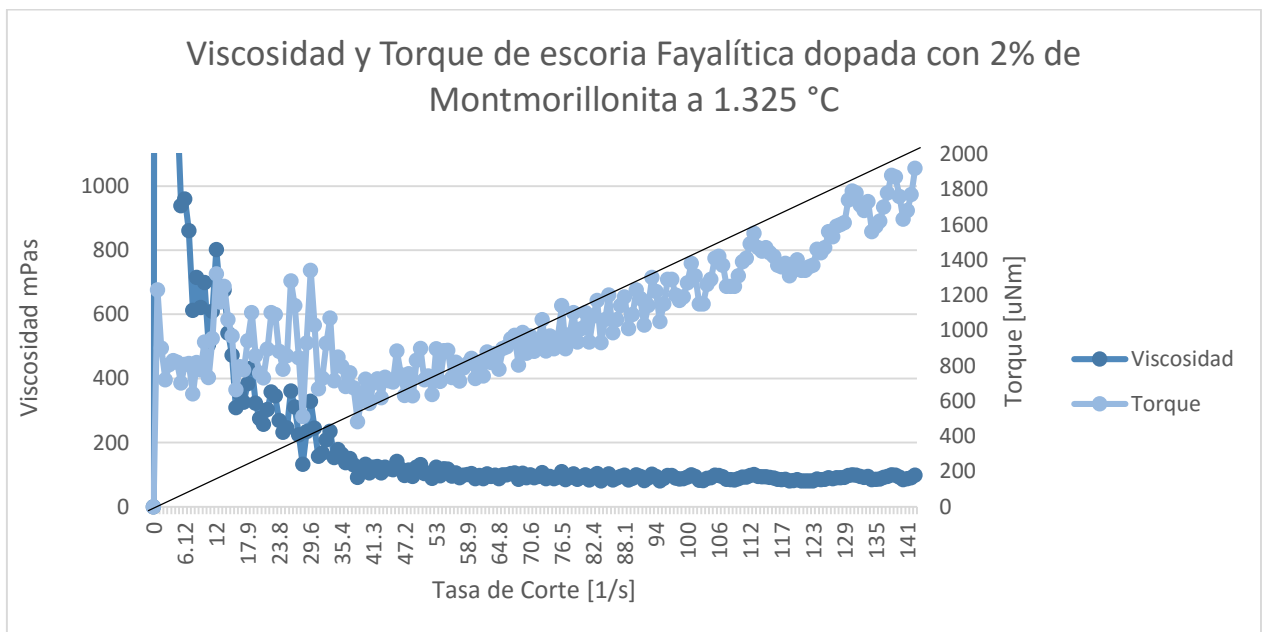


Figura 89. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 2% de montmorillonita a 1.325 °C.

Viscosidad y Torque de escoria Fayalítica dopada con 2% de Montmorillonita a 1.300 °C

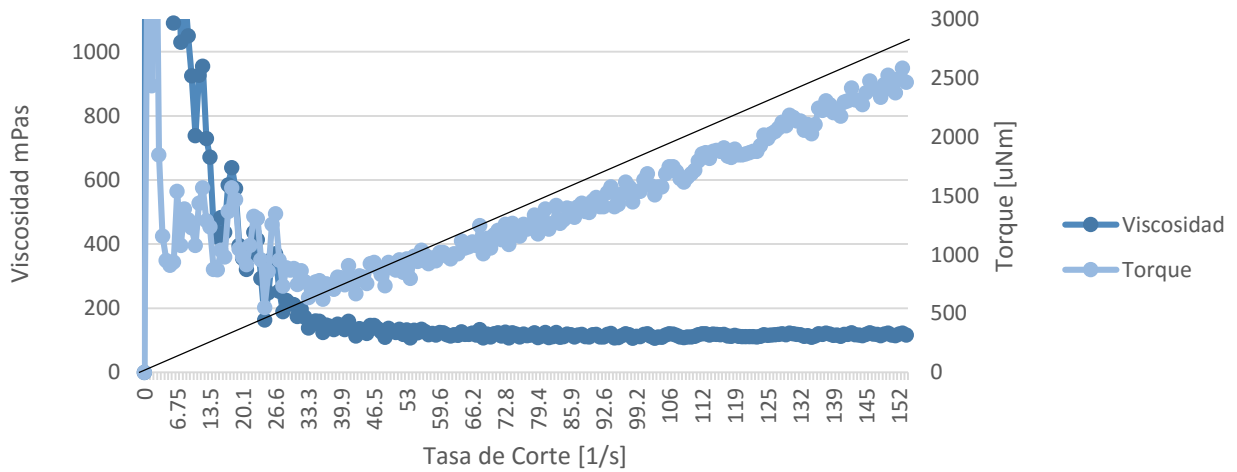


Figura 90. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 2% de montmorillonita a 1.300 °C.

Viscosidad y Torque de escoria Fayalítica dopada con 2% de Montmorillonita a 1.275 °C

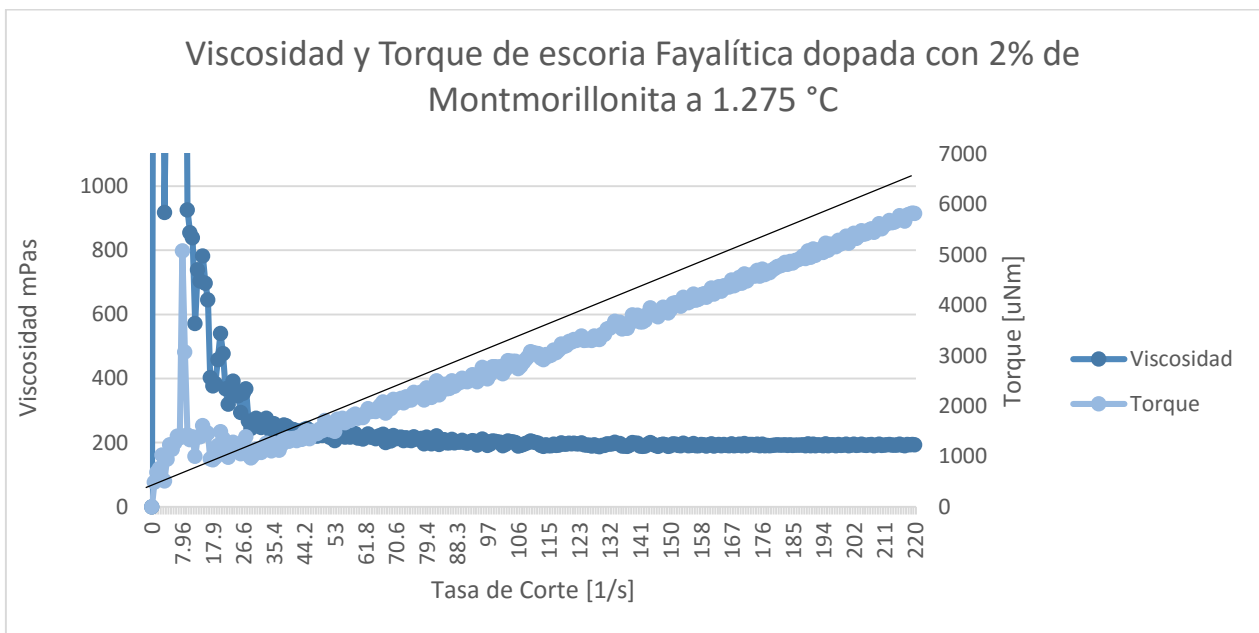


Figura 91. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 2% de montmorillonita a 1.275 °C.

9.6 Escoria Fayalítica dopada con 5% de montmorillonita

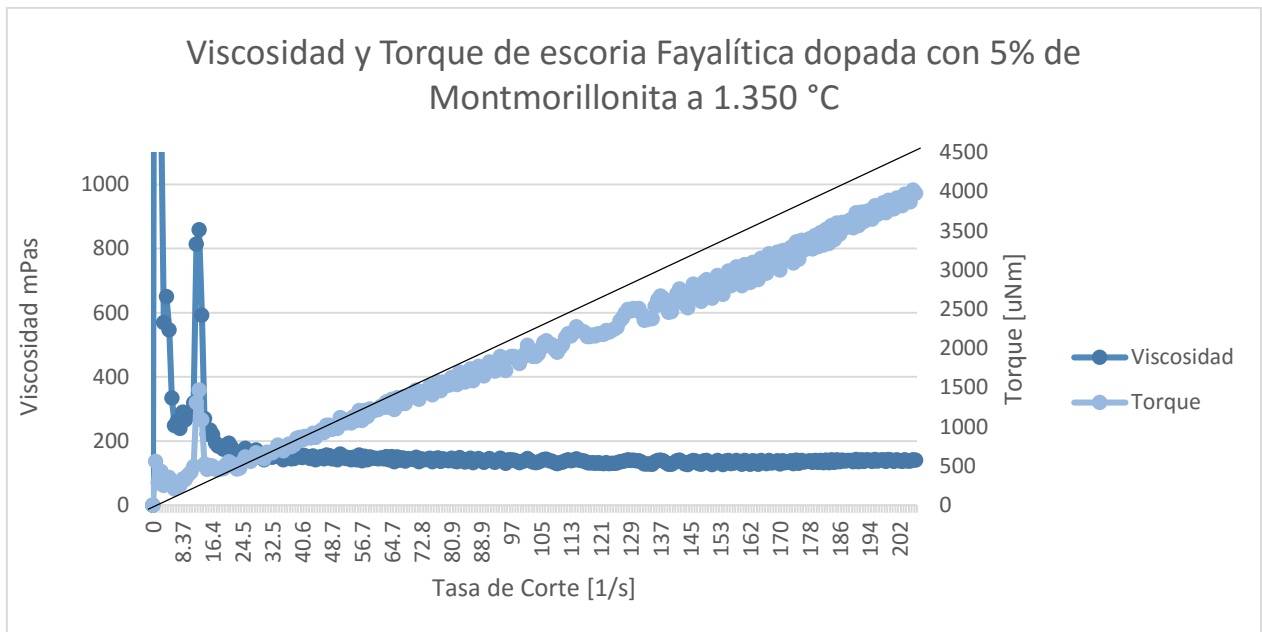


Figura 92. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 5% de montmorillonita a 1.350 °C.

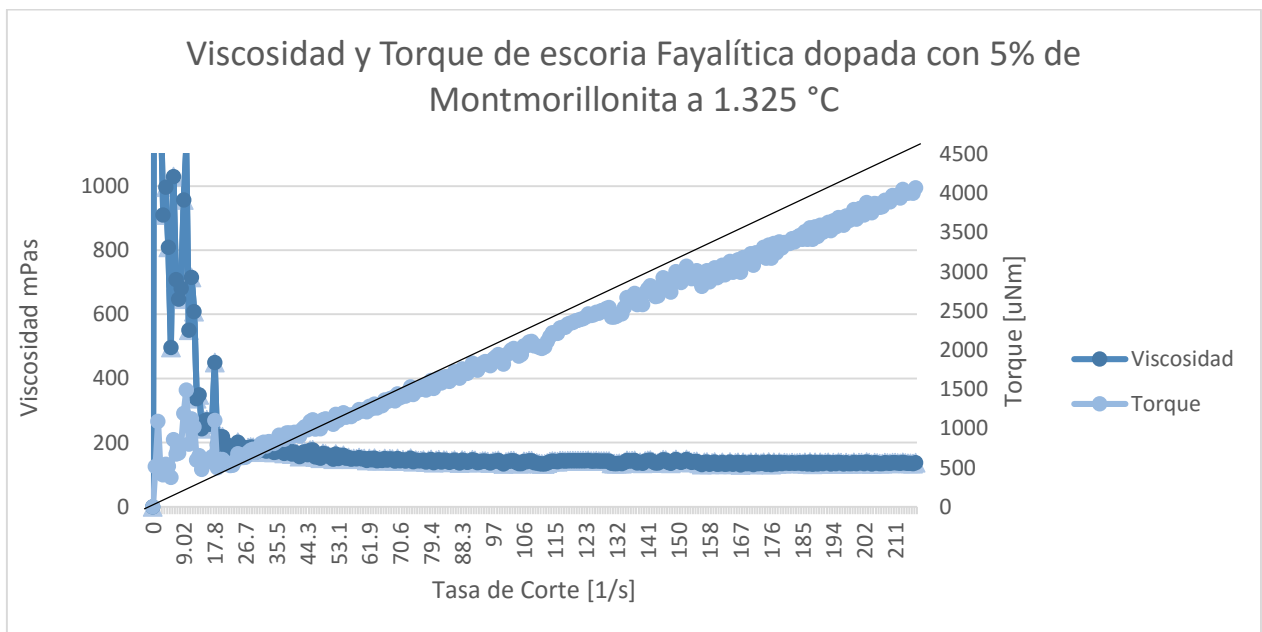


Figura 93. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 5% de montmorillonita a 1.325 °C.

Viscosidad y Torque de escoria Fayalítica dopada con 5% de Montmorillonita a 1.300 °C

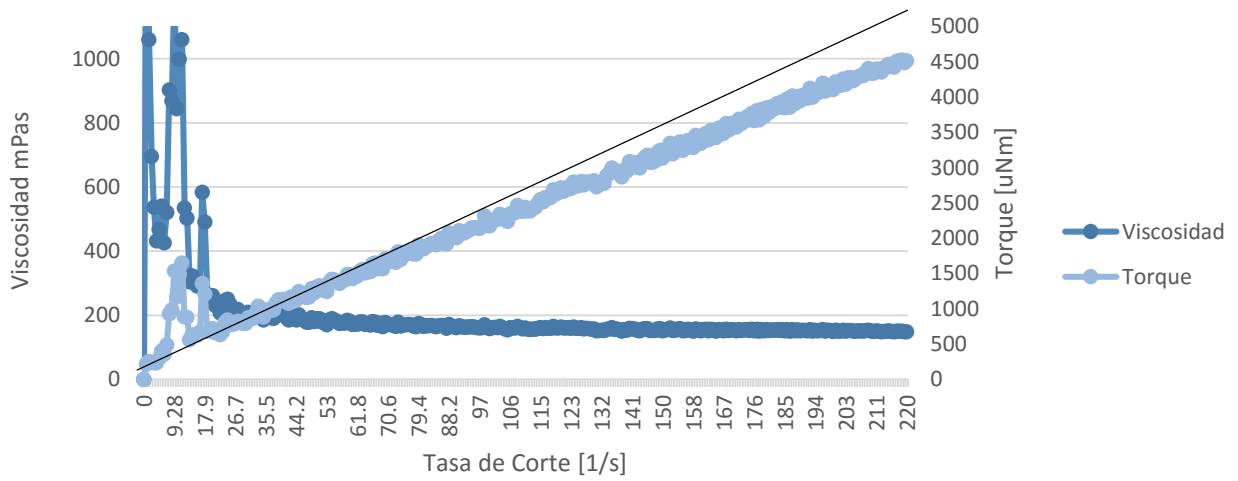


Figura 94. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 5% de montmorillonita a 1.300 °C.

Viscosidad y Torque de escoria Fayalítica dopada con 5% de Montmorillonita a 1.275 °C

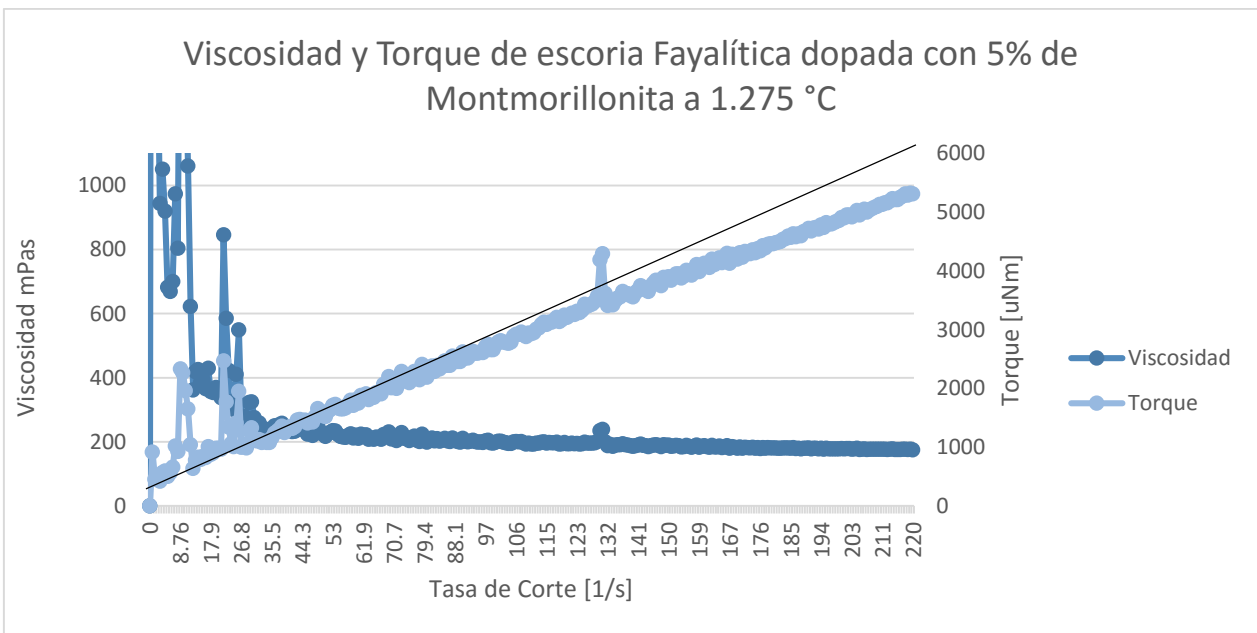


Figura 95. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 5% de montmorillonita a 1.275 °C.

9.7 Escoria Fayalítica dopada con 8% de montmorillonita

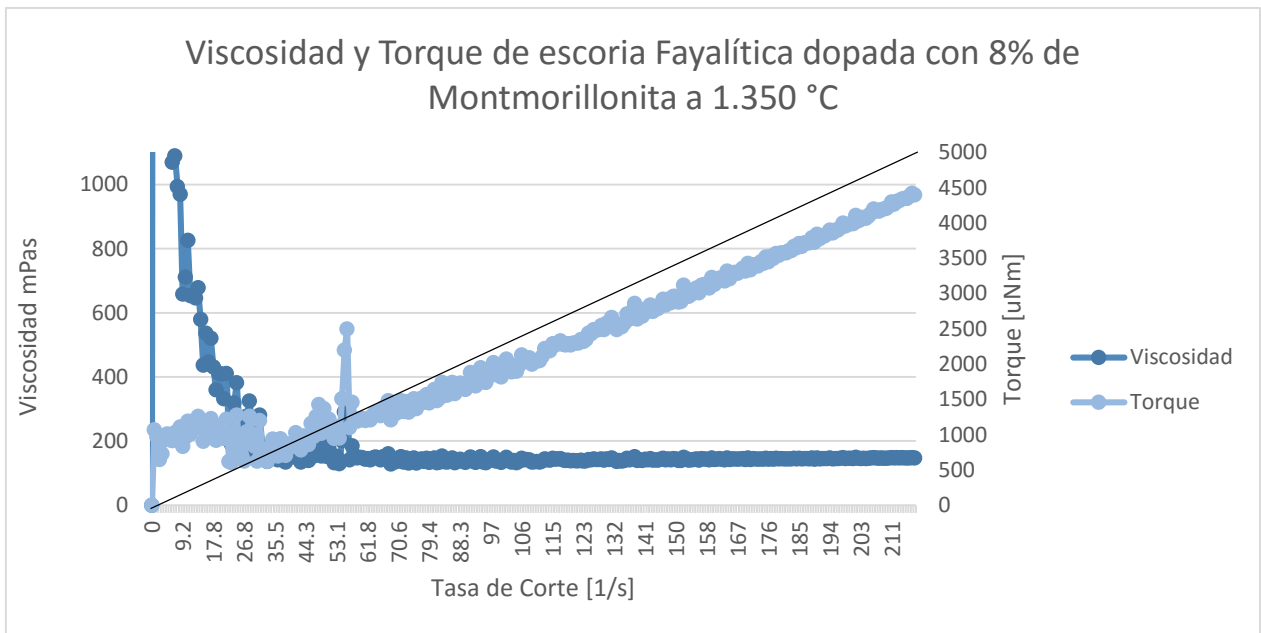


Figura 96. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 8% de montmorillonita a 1.350 °C.

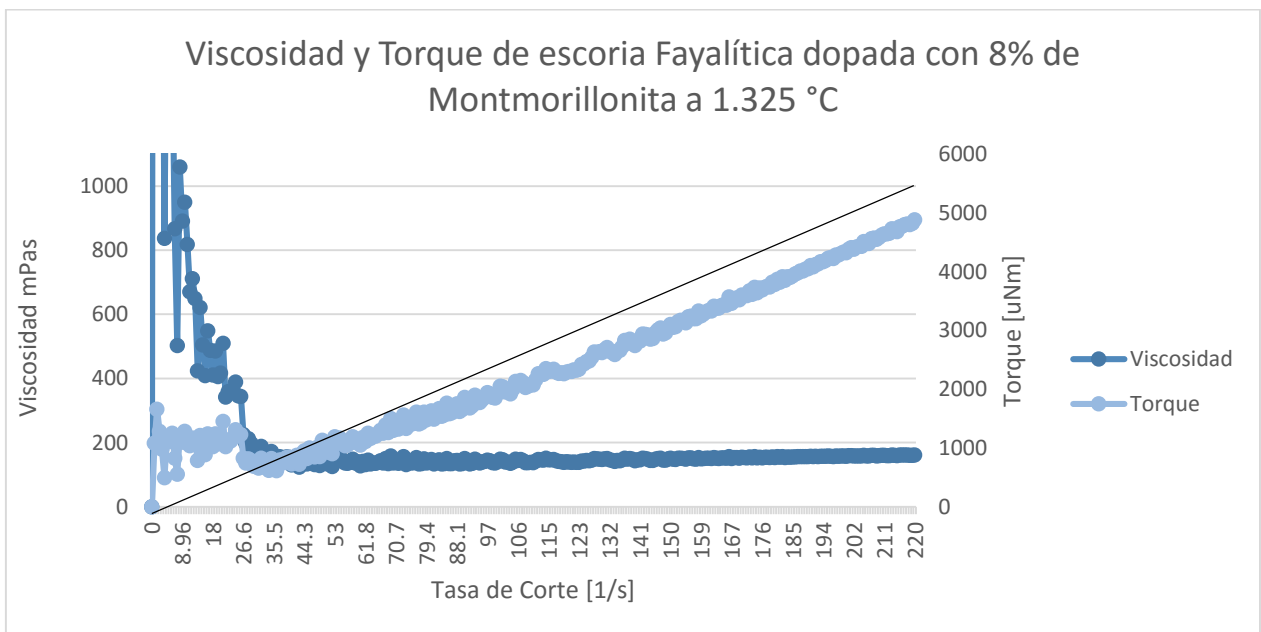


Figura 97. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 8% de montmorillonita a 1.325 °C.

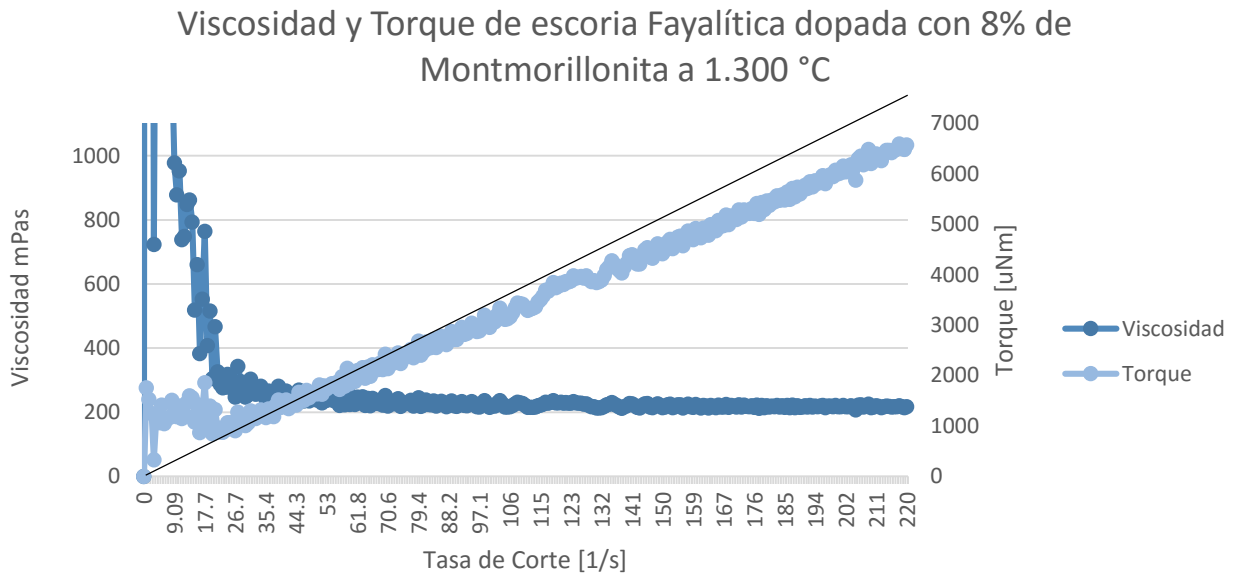


Figura 98. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 8% de montmorillonita a 1.300 °C.

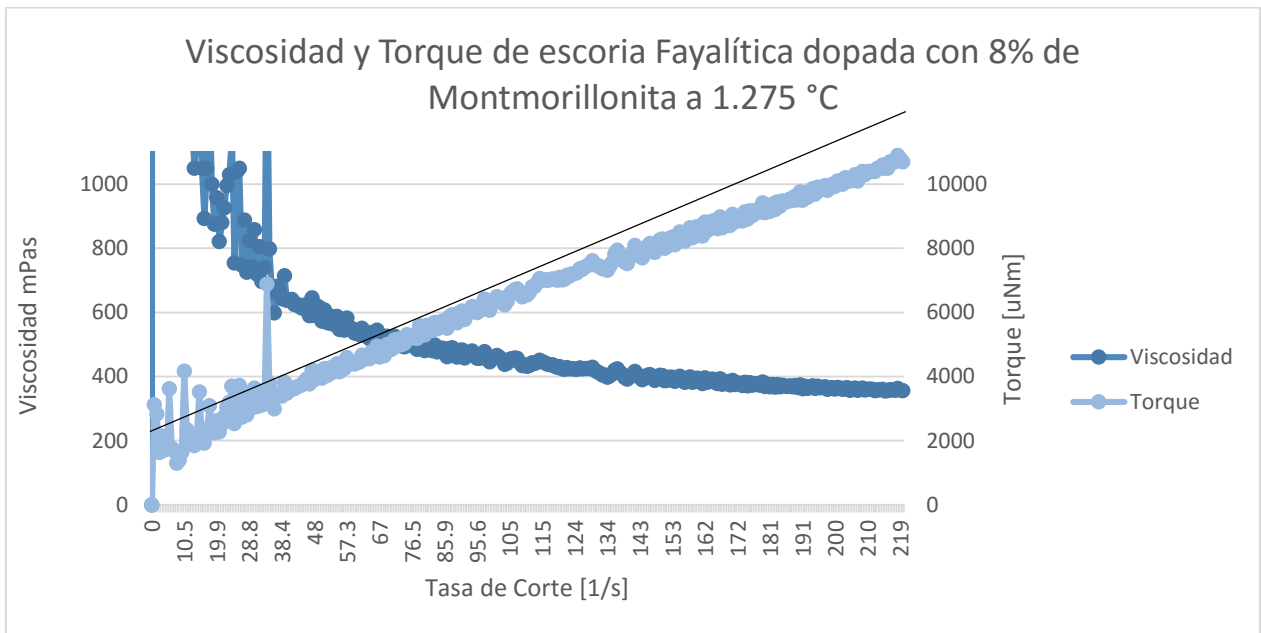


Figura 99. Viscosidad y torque de escoria fayalítica dopada con 8% de montmorillonita a 1.275 °C.

ANEXO C: CARACTERIZACIÓN SEM

9.8 Análisis químico SEM de escoria Fayalítica sin dopar 1.275 y 1.300 °C

Tabla 50. Análisis químico micrografía SEM a escoria sintética sin dopar a 1.275 °C.

	Matriz			
	Espectro 1	Espectro 2	Espectro 3	Espectro 4
Si	14,68	13,40	11,85	12,43
Al	2,36	1,75	4,38	5,06
Fe	46,44	50,05	48,99	46,47
O	36,52	34,80	34,78	36,03
Total	100,00	100,00	100,00	99,99
SiO ₂	31,46	28,71	25,39	26,64
FeO	59,71	64,35	62,99	59,75
Al ₂ O ₃	4,46	3,31	8,27	9,56
Total	95,62	96,37	96,65	95,95

	Cristal		
	Espectro 1	Espectro 2	Espectro 3
Si	7,39	8,94	9,05
Al	3,43	2,00	6,11
Fe	56,36	56,50	50,94
O	32,82	32,57	33,91
Total	100,00	100,01	100,01
SiO ₂	15,84	19,16	19,39
FeO	72,46	72,64	65,49
Al ₂ O ₃	6,48	3,78	11,54
Total	94,78	95,57	96,42

Tabla 51. Análisis químico micrografía SEM a escoria sintética sin dopar a 1.300 °C

	Espectro 1	Espectro 2	Espectro 3	Espectro 4
Si	15,67	4,76	18,33	12,17
Al	6,52	9,27	4,38	2,98
Fe	41,25	53,13	40,89	51,73
O	36,56	32,84	36,40	33,12
Total	100,00	100,00	100,00	100,00
SiO ₂	33,58	10,20	39,28	26,08
FeO	53,04	68,31	52,57	66,51
Al ₂ O ₃	12,32	17,51	8,27	5,63
Total	98,93	96,02	100,12	98,22
	Espectro 5	Espectro 6	Espectro 7	Espectro 8
Si	12,64	11,94	15,74	13
Al	3,24	4,20	6,48	5,55
Fe	50,46	49,46	42,52	46,52
O	33,66	34,40	35,26	34,93
Total	100,00	100,00	100,00	100,00
SiO ₂	27,09	25,59	33,73	27,86
FeO	64,88	63,59	54,67	59,81
Al ₂ O ₃	6,12	7,93	12,24	10,48
Total	98,08	97,11	100,64	98,15

9.9 Análisis químico SEM escoria con 2% de montmorillonita a 1.275 °C

Tabla 52. Micrografía SEM a la escoria sintética dopada con 2% de montmorillonita a 1.275 °C.

	Espectro 1	Espectro 2	Espectro 3	Espectro 4	Espectro 5
Si	1,69	8,20	8,96	1,46	1,48
Al	8,45	2,25	2,81	10,84	9,82
Fe	57,56	57,06	56,08	57,11	56,46
O	32,30	33,50	34,15	29,59	32,24
Mg	0,00	1,03	1,23	0,00	0,00
Total	100,00	102,04	103,23	99,00	100,00
SiO ₂	3,62	17,57	19,20	3,13	3,17
FeO	74,01	73,36	72,10	73,43	72,59
Al ₂ O ₃	15,96	4,25	5,31	20,48	18,55
MgO	0,00	1,71	2,04	0,00	0,00
Total	93,59	95,18	96,61	97,03	94,31
	Espectro 6	Espectro 7	Espectro 8	Espectro 9	Espectro 10
Si	6,22	1,70	13,80	13,49	16,23
Al	4,71	9,93	2,81	2,83	2,71
Fe	61,38	58,54	49,98	45,90	44,97
O	29,69	28,83	31,41	35,78	33,09
Mg	0,00	0,00	2,33	2,45	2,55
Total	102,00	99,00	100,33	100,45	99,55
SiO ₂	13,33	3,64	29,57	28,91	34,78
FeO	78,92	75,27	64,26	59,01	57,82
Al ₂ O ₃	8,90	18,76	5,31	5,35	5,12
MgO	0,00	0,00	3,86	4,06	4,23
Total	101,14	97,67	99,14	93,27	97,72

	Espectro 11	Espectro 12	Espectro 13	Espectro 14	Espectro 15
Si	13,69	17,87	17,49	13,66	14,24
Al	1,79	1,54	1,44	1,89	0,00
Fe	48,82	44,70	43,86	50,26	49,96
O	31,71	32,88	32,21	34,19	31,80
Mg	2,28	2,63	2,59	3,20	3,18
Total	98,29	99,62	97,59	103,20	99,18
SiO2	29,34	38,29	37,48	29,27	30,51
FeO	62,77	57,47	56,39	64,62	64,23
Al2O3	3,38	2,91	2,72	3,57	0,00
MgO	3,78	4,36	4,30	5,31	5,27
Total	95,49	98,67	96,59	97,46	94,75

ANEXO D: SEXTA CONVENCION CUBANA DE CIENCIAS DE LA TIERRA, GEOCIENCIAS 2015

Forma de presentación:

Evento MINERÍA 2015

Oral Poster

MODELO GEOMETALURGICO PREDICTIVO DEL COMPORTAMIENTO DE ESCORIAS DE FUSION EN FUNCION DE LA PRESENCIA DE ARCILLAS CONTENIDAS EN CONCENTRADOS DE COBRE

Leandro Voisin Aravena ^(1, 2), **Christian Ihle Bascuñan** ^(1, 2), **Victor Montenegro Gonzalez** ⁽¹⁾ y **Gonzalo Jeldres Cáceres** ^(1, 2)

(1) Departamento de Ingeniería de Minas, Universidad de Chile, Av. Tupper 2069, Santiago, Chile; lvoisin@ing.uchile.cl

(2) Advanced Mining Technology Center (AMTC), Universidad de Chile, Av. Tupper 2007, Santiago, Chile.

La presencia de óxidos como la alúmina, cromita y cal entre otros, contenidos en concentrados de cobre, tiene un efecto importante en características como densidad y viscosidad de las escorias que se forman en el proceso pirometalúrgico para la producción de cobre metálico. En particular, en la primera operación unitaria del proceso productivo, denominada fusión, se inyecta al reactor pirometalúrgico un agente oxidante gaseoso, generalmente aire enriquecido con oxígeno, y se adiciona sílice como fundente para lograr la fusión del concentrado sulfurado y consecuente separación física de, una fase sulfurada concentrada rica en cobre denominada mata y, otra fase oxidada rica en hierro denominada escoria. Esta última, resulta ser compleja de representar y predecir su comportamiento puesto que tiende a colectar todos aquellos óxidos inicialmente contenidos en los concentrados más aquellos que se forman durante la etapa a partir de la oxidación de impurezas. La composición de las escorias tiene un efecto directo sobre su densidad y viscosidad y éstas a su vez sobre el atrapamiento mecánico de cobre y consumo de ladrillos refractarios. Los óxidos primarios contenidos en los concentrados sulfurados de cobre suelen estar contenidos en arcillas que acompañan al mineral en su procesamiento y flotan junto a los sulfuros en la etapa de concentración.

En la presente investigación se caracterizaron, mediante hiper-espectrometría, XRD y XRF e ICP, diversos tipos de arcillas puras así también como concentrados sulfurados de cobre y escorias producidas por plantas concentradoras y fundiciones ubicadas en Chile, respectivamente, y se correlacionaron entre sí considerando condiciones operacionales y variables termodinámicas específicas de la etapa de fusión como composición, temperatura y presión parcial de oxígeno empleando data termodinámica existente en la literatura, para finalmente construir modelos geometalúrgicos que permiten predecir propiedades de densidad y viscosidad de las escorias de fusión y sus efectos sobre las pérdidas de cobre por atrapamiento mecánico y sobre el consumo de ladrillos refractarios.

ANEXO E: COPPER 2016

EFFECT OF MONTMORILLONITE ON THE VISCOSITY OF SMELTING COPPER SLAG AND ITS RELATION WITH COPPER IN TRAP AND REFRACTORY BRICK CONSUMPTION

G. Jeldres, L. Voisin

Advanced Mining Technology Center (AMTC) and

Mining Department (DIMin), University of Chile,

Av. Tupper 2069, Santiago, Chile

V. Montenegro

Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization (CSIRO) Chile

Apoquindo 2827, Las Condes, Santiago, Chile

gjeldres@ing.uchile.cl

ABSTRACT

Clay minerals, which are usually presented into the gangue associated with copper sulphide ores, follow the concentrate that is generated during the froth flotation process, and their presences have a significant effect on some transport phenomena properties of the slag that is formed during the pyrometallurgical process for metallic copper production. Behavior of slag turns to be complex and unpredictable because, even under controlled operational conditions, it tends to collect additional oxides formed during the oxidation of minor elements contained into concentrates, and also those dissolved from refractory bricks during the operation.

In this study, synthetic fayalite slags were prepared and doped with different amounts of montmorillonite in a magnesia crucible and then, they were melted by using an electric furnace under controlled partial pressure of oxygen of 10^{-8} atmospheres for 4 hours. After reaching the equilibrium, rheometric tests were taken to determine the effect of that clay mineral on slag viscosity and liquidus area at temperatures of 1275°C and 1350°C. Finally, the crucible was quenched into cold water and samples were taken and characterized by using XRD and XRF prior calibration with ICP.

From the study, it was determined a clear dependency of the content in charge of montmorillonite on the molten slag viscosity, it was observed a sharply increase in that property mainly due to the distribution of alumina and silica between both, molten matrix and crystals present into the slag, under the experimental conditions. The results were compared with those obtained from industrial slags in order to clarify the problematic of copper in trap and the refractory brick consumption.