



**UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA DE MINAS**

**MODELAMIENTO DEL ENFRIAMIENTO CONTROLADO DE
ESCORIAS DE FUSIÓN DE COBRE**

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

CARLOS CRISTÓBAL HUNT RECABARREN

**PROFESOR GUÍA:
LEANDRO VOISIN ARAVENA**

**MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
WILLY KRACHT GAJARDO
CHRISTIAN IHLE**

**SANTIAGO DE CHILE
2017**

RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE: Magister en Metalurgia Extractiva
POR: Carlos Cristóbal Hunt Recabarren
FECHA: 27/01/2017
PROFESOR GUIA: Leandro Voisin A

MODELAMIENTO DEL ENFRIAMIENTO CONTROLADO DE ESCORIAS DE FUSIÓN DE COBRE

Cuando ocurre un enfriamiento lento de la escoria de fusión de Cobre en ollas o recipientes, esta permite la sedimentación de gotas de cobre y sulfuro de cobre pudiendo observarse 2 fases, la superior en donde se encuentra la matriz de la escoria con cobre diseminado y una inferior la cuál ha sido nombrada como un botón de cobre. El tiempo de enfriamiento de las escorias de cobre afecta directamente sobre sus propiedades, dependiendo la velocidad en la cual se solidifiquen

El objetivo del presente trabajo es crear un modelo de sedimentación y coalescencia de gotas de metal blanco y de cobre metálico mediante el enfriamiento controlado de escorias de fusión de cobre del Convertidor Teniente, el cuál prediga la formación del botón de mata, así como también la composición y las características de la escoria remanente, mediante herramientas computacionales apoyadas con pruebas experimentales.

Se realizan pruebas en el laboratorio de pirometalurgia del Departamento de Ingeniería de Minas de la Universidad de Chile, las cuales consideran la utilización de un horno de fusión a alta temperatura que permite llegar a los 1350°C y simulaciones llevadas a cabo con el software de modelación Ansys el cual corresponde a un CFD. El volumen de control para las pruebas corresponde un crisol cilíndrico de alúmina con un diámetro interno de 18 mm, una altura de 105 mm y un espesor de paredes de 2 mm, en donde la escoria utiliza alrededor de 45 mm de altura y se pretende identificar la recuperación de cobre en la sección inferior (botón de cobre).

En relación al tipo de enfriamiento las pruebas experimentales demuestran que desde bajos tiempos de sedimentación se tienen altos porcentajes de recuperación de cobre en la sección inferior, sin embargo, para los mismos tiempos, el tipo de enfriamiento si tiene una influencia aumentando en hasta un 9% la recuperación de cada una de las pruebas. En las simulaciones se observa un comportamiento diferente con respecto a las pruebas experimentales con respecto a los valores de recuperación lo cual es debido a las condiciones iniciales impuestas en las simulaciones que representa de mejor manera el enfriamiento, pero si demuestran la similitud que se obtiene en las pruebas experimentales para ambos tipos de enfriamiento (súbito y por convección natural).

Para el enfriamiento controlado se observa una concentración considerable para bajas rampas de enfriamiento en el cual se llega a obtener un crecimiento constante de la recuperación en la zona inferior de hasta un 38% para la rampa de 0,5°/min (400 minutos de enfriamiento) lo cual indica que a mayores tiempos puede crecer la recuperación en el botón de cobre. Con respecto a la concentración de Cobre se observa un crecimiento considerable para las pruebas cuando se superan los 100 minutos de enfriamiento llegando a concentraciones cercanas a un 87% en el fondo del crisol y una ley promedio de la sección inferior de 69,3% de Cobre (para la rampa de 0,5°/min), el cual puede ser recirculado a la etapa de conversión.

MODELING CONTROLLED COOLING OF COPPER SMELTING SLAG

Slow cooling of the copper smelting slag occurs in pots or vessels and allows the sedimentation of metallic copper and copper sulphide droplets where 2 principal phases being observed. The upper phase where the slag matrix is found with copper scattered and lower phase which has been named as a copper button. The cooling time of copper slags directly affects their properties, depending on the speed at which they solidify

The objective of this work is to create a sedimentation and coalescence model of white metal and metallic copper drops by the controlled cooling of copper smelting slag of the Teniente Converter, which predicts the formation of the matte button, as well as the characteristics of the remaining slag, using computational tools supported by experimental tests.

Tests are carried out in the pyrometallurgy laboratory of the Department of Mine Engineering of the University of Chile, in a high temperature melting furnace that allows to reach 1350° C and CFD simulations are carried out with the software of Ansys modeling. Experimental Tests are carried out in a cylindrical alumina crucible (internal diameter 18 mm, height 105 mm and thickness of walls 2 mm), where the slag use about 45 mm of height and identify the recovery of copper in the lower section (copper button) is the purpose.

Experimental tests show that from low settling times there are high rates of recovery of copper in the lower section, however, for the same times, the type of cooling has an influence increasing up to 9 % Recovery of each tests in natural cooling. Simulation results has different behavior respect to the experimental tests in values of recovery which is due to the initial conditions imposed in the simulations that represent the cooling better, but they demonstrate the similarity that is obtained in the experimental tests for both types of cooling (quenching and by natural convection)

Finally, Considerable concentration is observed in controlled cooling simulations for low cooling ramps in which a constant growth of the recovery in the lower zone of up to 38% is reached for the ramp of 0.5 ° / min (400 minutes of Cooling), which indicates that the copper button recovery may grow at greater times. Regarding the Copper concentration, there is considerable growth for the tests when they exceed the 100 minutes of cooling reaching concentrations close to 87% in the bottom of the crucible and an average grade of the lower section of 69.3% of Copper (for the ramp of 0.5 ° / min), which can be recirculated to the conversion stage.

DEDICATORIA

En honor a mi amada madre
por toda una vida de
amor y esfuerzo

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer a mi profesor guía Leandro Voisin y a los miembros de mi comisión Christian Ihle y Willy Kracht por su apoyo.

Quisiera manifestar mis más profundos agradecimientos a mi compañera de vida, por todos estos lindos años de amor y felicidad N.V.R.T.

A mis familiares cercanos por todo su apoyo durante mis años de estudios, a mi madre Verónica y Rodrigo, también a mi padre Carlos, Andrea y Amanda por su buena disposición y largas charlas intelectuales.

Por último agradecer a todos mis hermanos Valentina, Matías, Florencia, Amanda y Santiago por ser mi inspiración.

TABLA DE CONENIDO

1.	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1.	Presentación del tema	3
1.2.	Motivación del trabajo	4
1.3.	Objetivos	5
1.3.1.	Objetivo General.....	5
1.3.2.	Objetivos Específicos	5
1.4.	Alcances.....	6
2.	ANTECEDENTES	8
2.1.	Antecedentes generales del Cobre	8
2.2.	Fusión de Concentrados de Cobre	11
2.2.1.	Mata de Cobre	15
2.3.	Escorias de Cobre	20
2.3.1.	Escorias Calcio Ferríticas y Olivinas	25
2.3.2.	Escorias de Horno Reverbero	26
2.3.3.	Viscosidad, conductividad y gravedad específica de Escorias.....	29
2.3.4.	Convertidor teniente	30
2.3.5.	Escorias del CT.....	35
2.4.	Tratamiento de escorias	38
2.4.1.	Pérdidas de cobre.....	39
2.4.2.	Mecanismos y fenómenos en el tratamiento de escorias.....	40
2.4.3.	Recuperación de metales valiosos desde escorias de cobre	44
2.4.4.	Flotación de escorias	50
2.4.5.	Usos alternativos para la escoria de fundición	52
2.5.	Sedimentación.....	54
2.5.1.	Sedimentación de Inclusiones Esféricas en un Líquido [60].....	55
2.5.2.	Densidad	57
2.6.	Coalescencia	59
2.6.1.	Modelamiento de coalescencia.....	60
2.6.2.	Modelo de coalescencia gravitacional de las inclusiones [96].....	63
2.6.3.	Simulación de la coalescencia	66
2.7.	Enfriamiento de escorias.....	68
2.7.1.	Efectos del enfriamiento en escorias de Cobre.....	71
2.7.2.	Efectos del enfriamiento en otras escorias	79

3.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	80
3.1.	Arreglo experimental.....	80
3.2.	Materiales y herramientas.....	82
3.2.1.	Escoria de cobre.....	83
3.2.2.	Herramienta computacional.....	84
3.3.	Pruebas experimentales.....	85
3.3.1.	Variables de las pruebas.....	86
3.3.2.	Procedimiento experimental.....	86
3.3.3.	Caso base.....	87
3.3.4.	Set A.....	87
3.3.5.	Set B.....	88
3.4.	Simulaciones del Enfriamiento.....	89
4.	MODELAMIENTO.....	91
4.1.	Nomenclatura.....	91
4.2.	Definición modelo.....	92
4.2.1.	Número de Stokes.....	92
4.3.	Modelo Mixture.....	93
4.3.1.	Limitaciones del modelo [109].....	93
4.3.2.	Ecuación de continuidad.....	94
4.3.3.	Ecuación de momentum.....	94
4.3.4.	Ecuación de energía.....	95
4.3.5.	Ecuación de fracción de volumen para las fases secundarias.....	95
4.3.6.	Concentración superficial.....	95
4.3.7.	Yao-Morel Model.....	96
4.4.	Geometría.....	98
4.5.	Set-up.....	99
4.5.1.	Condiciones de borde.....	100
4.5.2.	Condiciones iniciales.....	101
5.	RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	102
5.1.	Pruebas experimentales.....	102
5.1.1.	Caso base.....	104
5.1.2.	Enfriamiento súbito (Quenching).....	105
5.1.3.	Enfriamiento natural (por convección natural).....	114
5.1.4.	Comparación por tipo de enfriamiento.....	122
5.2.	Simulaciones.....	123

5.2.1.	Parámetros de caracterización de las fases:	124
5.2.2.	Simulación enfriamiento súbito (Quenching).....	126
5.2.3.	Simulación enfriamiento por convección natural.....	129
5.2.4.	Simulación enfriamiento controlado	132
5.2.5.	Comparación y análisis de las simulaciones	135
6.	CONCLUSIONES.....	139
7.	TRABAJO FUTURO	141
8.	BIBLIOGRAFÍA	142

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Enriquecimiento del mineral hacia el metal de cobre [27]	10
Figura 2 Principales etapas de la producción de Cobre.....	10
Figura 3 Diagrama de Flujo del proceso Pirometalúrgico del Cobre	12
Figura 4 Principales reacciones químicas en la etapa de fusión a mata [30].....	13
Figura 5 Diagrama de fases implicado Fe-O-S-SiO ₂ , que indica la inmiscibilidad Mata-Escoria debido a la adición de fundente [31]	14
Figura 6 Solubilidad de Cobre en escorias fayalíticas a 1300°C en equilibrio con matas de Cobre [18]	16
Figura 7 Diagrama de Fases Cu ₂ S-FeS [36].	17
Figura 8 Porcentaje de Cobre en las escorias en función de la Ley de Mata [18].....	18
Figura 9 Diagrama ternario Cu-Fe-S con matas de Cobre y separación de la fase metálica [36].	18
Figura 10 Diagrama parcial Cu ₂ S-FeS- Óxidos de Fe, con la composición de matas d diferentes procesos de fusión y la región de predominancia de las matas [27].....	19
Figura 11 Estructura de los poli-iones de Silice en escorias fundidas y el impacto de la presencia de óxidos básicos como Cal y Magnesia [18].	21
Figura 12 Región líquida de escorias fayalíticas en el diagrama ternario FeO-Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ para 1200°C y 1250°C [37].	22
Figura 13 Región líquida y composición de Cobre disuelto en escorias “Cu ₂ O”-“FeO”-SiO ₂ -CaO a PO ₂ =10 ⁻⁸ atm.....	26
Figura 14 Muestra de Escoria de Okiep, zona superior vesicular o espumosa y zona inferior masiva de alta densidad [45].....	27
Figura 15 Mineralogía compleja de gránulos consiste en bornita, cobre nativo y asociaciones Ni-Fe alojados en una matriz vítrea de ortopiroxeno [45].....	28
Figura 16 Líneas liquidus a 1200°C y 1300°C para escorias calcio ferríticas	30
Figura 17 Visión esquemática del Convertidor Teniente [18]	33
Figura 18 Diagrama simplificado de Operación del CT y sus escorias.....	36
Figura 19 Sistema Cu-Fe-S-SiO ₂ -O a 1250°C [57].....	37
Figura 20 Efecto de la adición de H ₂ O ₂ en la extracción de Cu, Zn y Pb. (Izq.) Lixiviación en medio amoniaco, (Der) Lixiviación en ácido clorhídrico.....	45
Figura 21 Diagrama de Recuperación de metales valiosos desde escorias de cobre [67].....	46
Figura 22 Esquema de campo magnético en la reducción de magnetita [69]	48
Figura 23 diagrama de flujo para la generación de cobre y la etapa de reducción de escorias [74]	49
Figura 24 Diagrama de flujo resumido de tratamiento de escorias por Flotación.....	50
Figura 25 Circuito de flotación y de recuperación de agua - DIA Potrerillos [75]	51
Figura 26 Densidad de escoria vs temperatura y razón Fe ₂ O ₃ /FeO [48].	58
Figura 27 Densidad de la escoria en presencia de Sílice para diferentes relaciones de contenido de Fe [48]	58
Figura 28 Esquema de una colisión entre 2 gotas	61
Figura 29 Diagrama de Colisión de gotas: (a) Coalescencia; (b) Rebote; (c) Coalescencia; (d) y (e) Separación [93].....	62
Figura 30 Principio de Coalescencia gravitacional	64
Figura 31 Contenido de cobre en matriz de escoria en forma de inclusiones v/s tiempo para sedimentación y coalescencia.....	66

Figura 32 Propuesta de tratamiento de escorias	69
Figura 33 Contenido porcentual de Cobre en colas de Flotación de escorias para distintos tamaños de molienda [98].....	70
Figura 34 Tamaño de gotas de cobre, Escoria enfriada por aire (izquierda), Escoria enfriada lentamente (Derecha) [100].....	72
Figura 35 La Fase del sistema Cu-Fe-S-O a 1500°K (1227°C) y 1700°K (1427°C) (aCu=aFe=1) [101]	74
Figura 36 (a) imagen SEM de escoria cruda, (b) imagen SEM de escoria modificada [101].....	75
Figura 37 Bloque de Cobre depositado al fondo por separación natural [101].....	76
Figura 38 (a) Izq. Muestra de escoria enfriada por agua con alta velocidad de enfriamiento, (b) Der. Muestra de escoria enfriada por Nitrógeno con velocidad media de enfriamiento (barra de escala de 10 micrones) [103].....	77
Figura 39 (a) Izq. Muestra de escoria enfriada lentamente con presencia de Cobre Cu, Fayalita F y Magnetita M (b) Der. Muestra de Escoria enfriada durante 40 Horas con presencia de fayalita 1, Magnetita 2, Escoria vítrea 3, Cobre metálico 4, Mata 5. (Barra de escala de 100 micrones) [103]	77
Figura 40 Imagen referencial de los crisoles de reacción.....	81
Figura 41 Esquema del arreglo experimental para las pruebas de fusión y enfriamiento de la escoria	82
Figura 42 Fotos del arreglo experimental en laboratorio (a) Izq. Vista de la cámara de reacción, (b) Der. Vista al interior del crisol reactor	82
Figura 43 Imágenes en microscopio de la presencia de cobre en las escorias como Cobre metálico y metal blanco [1]	84
Figura 44 Diseño experimental para determinar estado inicial de la escoria con enfriamiento súbito	87
Figura 45 Diseño experimental para determinar cinética de sedimentación y coalescencia del cobre con Enfriamiento súbito por nitrógeno	88
Figura 46 Diseño experimental para determinar cinética de sedimentación y coalescencia del cobre con Enfriamiento en convección natural	89
Figura 47 Geometría del crisol y malla que representa el volumen de control a estudiar.....	98
Figura 48 Secciones del interior del crisol (fase escoria).....	98
Figura 49 Elementos de la malla que representa la superficie de la escoria de estudio	99
Figura 50 Presentación del tamaño de los Bins (metros)	100
Figura 51 User define function.....	101
Figura 52 Diferencia de microestructuras en función de tiempo de enfriamiento [113].....	102
Figura 53 Escoria enfriada súbitamente luego de 8 minutos al interior del reactor (Caso base) 104	
Figura 54 Imágenes de pruebas con enfriamiento súbito a diferentes tiempos	105
Figura 55 Imágenes de pruebas con enfriamiento súbito a diferentes tiempos seccionada	106
Figura 56 Sección 1 de pruebas con enfriamiento súbito (A2) 2 minutos de sedimentación; (A3) 4 minutos de sedimentación; (A5) 16 minutos de sedimentación.....	107
Figura 57 Superposición imágenes de la sección 2 muestra A2 / A4 / A5para enfriamiento súbito	109
Figura 58 Superposición imágenes de la sección 3 muestra A2 / A3/ A4 / A5para enfriamiento súbito	111
Figura 59 Distribución granulométrica de inclusiones en muestras de enfriamiento súbito Sección 2	113
Figura 60 Distribución granulométrica de inclusiones en muestras de enfriamiento súbito Sección 3	113

Figura 61 Imágenes de pruebas con enfriamiento por convección natural a diferentes tiempos	114
Figura 62 Sección 1 de pruebas con enfriamiento por convección natural (B2) 2 minutos; (B3) 4 minutos; (B4) 8 minutos y (B5) 16 minutos de sedimentación	115
Figura 63 Superposición imágenes de la sección 2 muestra B2 / B3 / B4 / B5 para enfriamiento por convección natural	117
Figura 64 Superposición imágenes de la sección 3 muestra B2 / B3/ B4 / B5 para enfriamiento por convección natural	119
Figura 65 Distribución granulométrica de inclusiones en muestras de enfriamiento por convección natural Sección 2	121
Figura 66 Distribución granulométrica de inclusiones en muestras de enfriamiento por convección natural Sección 3	121
Figura 67 Distribución granulométrica inicial de inclusiones de cobre y metal blanco en escoria fayalítica [39, 69, 103]	123
Figura 68 Distribución de la Concentración de cobre metálico (Cu ₀) en el crisol para enfriamiento súbito	126
Figura 69 Distribución de la Concentración de metal blanco (Cu ₂ S) en el crisol para enfriamiento súbito	127
Figura 70 Distribución de temperatura en el crisol al finalizar el enfriamiento súbito	128
Figura 71 Distribución de la Concentración de cobre metálico (Cu ₀) en el crisol para enfriamiento por convección natural	129
Figura 72 Distribución de la Concentración de mata (Cu ₂ S) en el crisol para enfriamiento por convección natural	130
Figura 73 Distribución de temperatura en el crisol al finalizar el enfriamiento por convección natural	131
Figura 74 Distribución de la Concentración de Cobre metálico en el crisol para enfriamiento controlado a 10, 5, 3, 1 y 0,5°/min.	132
Figura 75 Distribución de la Concentración de mata Cu ₂ S en el crisol para enfriamiento controlado a 10, 5, 3, 1 y 0,5°/min	133
Figura 76 Distribución de temperatura en el crisol al finalizar el enfriamiento controlado a 10, 5, 3, 1, y 0,5°/min.	134
Figura 77 Ley de Cobre en el crisol para pruebas de sedimentación a diferentes tiempos (Enfriamiento súbito)	135
Figura 78 Ley de Cobre en el crisol para pruebas de sedimentación a diferentes tiempos (Enfriamiento por convección natural)	135
Figura 79 Ley de Cobre en el crisol para pruebas de sedimentación a diferentes tiempos (Enfriamiento controlado)	136
Figura 80 Distribución de tamaño de inclusiones de Cobre y Metal Blanco luego de simulaciones de enfriamiento controlado en la escoria modificada (secciones 2, 3, 4 y 5)	137
Figura 81: Interfaz Workbench 17.1	149
Figura 82: Interfaz SpaceClaim - Dimensiones geometría interior crisol.	149
Figura 83: Interfaz Meshing – Visualización malla.	150
Figura 84: Interfaz Fluent Setup	150
Figura 85: Setup – Genera – Task Page.	151
Figura 86: Setup – Materials – Task Page.	151
Figura 87: Ventana Create/Edit Materials.	152
Figura 88: Setup – Models – Task Page.	152
Figura 89: Activación Population Balance Model.	153
Figura 90: Presentación del tamaño de los Bins	154

Figura 91: Setup – Boundary Conditions – Task Page.....	154
Figura 92: Edit boundary condition.....	155
Figura 93: Pestaña User-Defined.....	155
Figura 94: Solution – Solution Initialization – Task Page.....	156

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Producción de las fundiciones de Cobre y estimativo de la producción de escorias a nivel mundial año 2009 [24].....	8
Tabla 2 Propiedades térmicas del cobre [27].....	9
Tabla 3 Composición típica de la escoria de Cobre [27].....	9
Tabla 4 Porcentaje promedio de distribución de los elementos en la fusión de cobre [29]	12
Tabla 5 Distribución probable de elementos en la producción de mata de Cobre [35].....	16
Tabla 6 Densidad de matas de Cobre [27].....	19
Tabla 7 Composición de Escorias en función de la alimentación a diferentes hornos de fusión (concentrado, fundente, y polvos) [38].....	23
Tabla 8 Propiedades físicas y mecánicas de Escorias de Cobre [2, 41]	24
Tabla 9 Características generales del Convertidor Teniente [18].....	31
Tabla 10 Datos mecánicos y operacionales de los convertidores teniente de Codelco (Caletones y Chuquicamata) [18]	32
Tabla 11 Distribución de impurezas durante la operación del Convertidor teniente [50].....	34
Tabla 12 análisis QEMSCAN de la muestra de escoria [78]	52
Tabla 13 Comparación del producto de la recuperación de cobre según tipo enfriamiento [98]..	70
Tabla 14 Composición de escoria usada en los experimentos [100].....	71
Tabla 15 Comparación de Resultados de flotación para enfriamiento rápido y lento [100]	72
Tabla 16 Composición de la escoria estudiada [101].....	73
Tabla 17 Composición química de la Escoria enfriada por agua [104].....	78
Tabla 18 Contenidos de las muestras de escoria sintetizada [104].....	78
Tabla 19 Componentes principales de la escoria de Cobre por análisis ICP [1].....	83
Tabla 20 Composición de la escoria por elemento [1]	83
Tabla 21 Pruebas experimentales del Set A	87
Tabla 22 Pruebas experimentales del Set B.....	88
Tabla 23 Descripción de las simulaciones.....	90
Tabla 24 Resultados del contenido de cobre en la sección 1 para enfriamiento súbito	107
Tabla 25 Área ocupada por las inclusiones de cobre en función del tiempo en la sección 2	110
Tabla 26 Área ocupada por las inclusiones de cobre en función del tiempo en la sección 3	112
Tabla 27 Presencia de cobre por secciones para enfriamiento súbito	112
Tabla 28 Resultados del contenido de cobre en la sección 1 para enfriamiento por convección natural	115
Tabla 29 Área ocupada por las inclusiones de cobre en función del tiempo en la sección 2	118
Tabla 30 Área ocupada por las inclusiones de cobre en función del tiempo en la sección 3	120
Tabla 31 Presencia de cobre por secciones para enfriamiento por convección natural	120
Tabla 32 Parámetros de las fases presentes [39, 48, 106,114]	124
Tabla 33 Tiempos de simulación real.....	132
Tabla 34 Resultados porcentuales de distribución de gotas de Cobre y Metal blanco en simulaciones de enfriamiento controlado.	137
Tabla 35 Recuperación másica de cobre en la sección 1 (botón de Cobre)	138

1. INTRODUCCIÓN

El control de la composición de las escorias de Cobre en las fundiciones es uno de los temas importantes que influyen en el funcionamiento eficiente y estable de estos procesos, ya que las mejoras en los procesos industriales de producción de cobre requieren un conocimiento detallado de las propiedades de la escoria y de los efectos de los fundentes tales como la SiO_2 y CaO .

Este capítulo entrega un contexto del trabajo que se va a realizar y el porqué es un tema que merece atención, insertando al lector al análisis de las escorias de fusión de concentrados de Cobre, en especial al interés que genera el estudio de su posterior tratamiento y las variables principales que afectan sobre su estructura, en donde también se incluye la motivación y objetivos del trabajo. Este trabajo pretende identificar y definir el comportamiento de las escorias mientras son enfriadas en diferentes formas y tiempos, con la finalidad de poder determinar sus propiedades y así vislumbrar las consecuencias de su posterior tratamiento mediante molienda y flotación [1].

Durante la producción de cobre pirometalúrgico se requiere de un proceso de fusión que es una etapa importante para formar dos fases líquidas diferentes llamados mata de cobre y escoria. La fusión de concentrados produce una fase rica en Cobre (mata) y otra de materiales oxidados (escoria) gracias a la adición de flujo de sílice. Sin embargo, todos los procesos de fundición de cobre están acompañados con pérdidas en las escoria entre 0,7 y 2,3% de Cu [2]. Generalmente la producción de una tonelada de cobre fino conlleva la generación de alrededor de 2,2 toneladas de escoria, la cual genera grandes impactos medioambientales y de disposición, por lo cual muchas fundiciones han tratado de explorar posibilidades de utilizar las escorias de cobre de una manera productiva, las cuales están compuestas principalmente por Hierro y Sílice (alrededor de un 25-40% de cada uno), además de una cantidad no despreciable de metales preciosos y un porcentaje de cobre entre el 0,5-3% [3]. Producto de estos últimos componentes es que cobra una gran importancia el tratamiento de las escorias, ya que puede significar un aumento de valor en la cadena productiva dada la recuperación de metales, por lo que es considerada como un recurso secundario de metales en vez de un producto de descarte.

Desde los comienzos de la era industrial las escorias han sido clasificadas como desechos, sin embargo, son muy importantes en la producción debido a que protegen los metales de la oxidación y remueve las impurezas no deseadas [4]. Se han estudiado varios métodos de recuperación de cobre desde las escorias, desde su tratamiento hidrometalúrgico, el pirometalúrgico y la mezcla de ambos, pero el enfoque que últimamente está generando una mayor observación es la separación de elementos valiosos mediante el proceso de flotación. Sin embargo, debido a que las escorias de cobre son consideradas óxidos que contienen principalmente Fe, Si, Al, Ca y Mg es que también se han estudiado métodos para recuperar fierro, los cuales incluyen operaciones de sobre-oxidación

a alta temperatura, chancado y separación magnética [5], procesamiento de minerales mediante la molienda en multi-etapas [6] y el proceso de reducción directa [7].

Es importante mencionar que de acuerdo al origen y características las escorias pueden ser clasificadas según 3 categorías principales, denominadas escorias ferrosas, escorias no ferrosas y escorias de incineración; las cuales en algunos casos pueden presentar propiedades incluso mejores que los minerales de fuentes primarias, pero comúnmente contienen una cantidad de metales pesados y elementos dañinos por sobre las condiciones deseadas, lo cual trae consigo problemas medioambientales en su disposición en vertederos debido la cantidad de tierra que ocupa y también a la contaminación de agua [8]. Por lo anterior, es que es deseable tratar las escorias, recuperar metales y/o utilizarlas.

La utilización de las escorias ferrosas compuestas principalmente por escorias de Alto horno ("Blast Furnace") y de acero ha sido estudiada desde hace más de cien años y se ha encontrado uso como fertilizante fosfatado, en la producción de cemento, en la recuperación de suelos [8-9]. La tecnología generalmente aplicada para recuperar el scrap de acero (90% de fierro) y el concentrado de óxido de fierro (55% de Fierro) desde la escoria de acero es el procesamiento de minerales y son utilizados como alimentación para el proceso de sinterización, del alto horno y de la fabricación de acero [10], lo cual no solo ahorra recursos, sino que también mejora el proceso de fabricación de acero producto del Manganeseo, Óxido de Calcio y Óxido de Magnesio presente en el material recirculado[11-12].

Para el caso de las escorias no ferrosas, son las de cobre las que han generado la mayor cantidad de investigación durante los últimos 100 años [13], desde donde se puede recuperar Cobre, Níquel y Cobalto principalmente, además de algunos metales preciosos [14]. De la producción de Cobre se obtienen sobre los 24 millones de toneladas de escoria a nivel mundial con un contenido de Cobre bajo un 0,8% el cual es descartada como desecho o convertida en producto con propiedades similares al basalto (cristalina) u obsidiana (vítrea) dependiendo del enfriamiento [2]. Estas escorias pueden ser utilizadas aprovechando sus propiedades físicas y mecánicas, por lo cual es un tema de estudio de muchas investigaciones logrando encontrar usos en diversos campos como valor agregado en la producción de cemento, relleno, abrasivos, áridos, vidrio, azulejos y en la recuperación de metales valiosos.

Cuando una escoria líquida de Cobre es enfriada lentamente, esta forma una fase densa, con un producto cristalino, mientras que cuando es enfriada en agua de manera brusca los resultados de su rápida solidificación generan una escoria amorfa. Esta última tiene una mayor absorción de agua en comparación con la enfriada lentamente (mediante aire) debido a que presenta una textura más porosa. La escoria que se enfría por aire tiene un color oscuro y una apariencia vítrea.

Desde el punto de vista medioambiental son consideradas materiales indeseables debido a la presencia de trazas de elementos tóxicos como Ag, As, Ba, Cd, Cu, Pb, Sb y Zn [15], los cuales

pueden generar contaminación a suelos y ríos producto de los procesos de meteorización y lixiviación [16]. La liberación de metales tóxicos podría ser controlado por varios factores como el pH, contenido de metales y composición mineralógica [17], por lo cual, es recomendable realizar una caracterización química y mineralógica a las escorias en una primera etapa, ya que típicamente las escorias no ferrosas como el caso de las escorias de cobre tienden a tener un mayor potencial de impacto negativo en el medioambiente comparado con las escorias ferrosas [15].

1.1. Presentación del tema

Es bien sabido que, incluso en las fundiciones más eficiente, hay pérdidas de cobre en la escoria desechada, la cual después del enfriamiento y solidificación, consiste en una matriz de silicatos de hierro, donde se incluyen las gotas de mata ($\text{Cu}_2\text{S} - \text{FeS}$), metal blanco (Cu_2S) y de cobre metálico (Cu^0) [18]. El alto contenido en cobre requiere un tratamiento para su recuperación, la cual no sólo es necesaria por razones económicas sino también por las implicaciones ambientales [19]. Es por esto que es necesario realizar un tratamiento de escorias que permita aumentar las utilidades del negocio y a la vez realizarlo de una manera sustentable con el medio ambiente.

Los procedimientos empleados actualmente para la recuperación de Cu de la escoria consisten básicamente en devolver escoria para el proceso pirometalúrgico, siguiendo opcionalmente dos vías diferentes [20]:

1.- La escoria se envía a un horno eléctrico en el que se prolonga el tiempo de sedimentación de las especies portadoras de Cu. La fase más pesada obtenida fundido se sangra periódicamente desde el horno y se envía a un convertidor para su conversión a cobre blíster.

2.- La escoria se somete a enfriamiento / solidificación, trituración, molienda y flotación para obtener un concentrado de Cu de 30 a 60%. La recuperación de escoria por flotación implica la solidificación de la escoria en moldes, cucharones o pozos, enfriamiento por días, reducción de tamaño a 50 micras y más pequeños para obtener un 30 a 60% Cu concentrado que debe ser totalmente enviado a fundición, lo que genera el aumento de la capacidad de fundición o sustitución por algunos concentrado primarios.

En el horno eléctrico utilizado para la limpieza de escoria se mantiene o aumenta la temperatura haciendo pasar una corriente eléctrica a través de los electrodos de carbono sumergidos en la escoria. Los hornos están diseñados para dar residencia escoria veces de 1 a 10 h. Estos tiempos permiten la sedimentación de la mayor parte de las gotas de mata. Sin embargo sus elevados costos operacionales han llevado a eliminar esta etapa debido a que no es rentable para el negocio, generando escorias de entre 8-10% de Cobre desde los convertidores teniendo sin otra opción que no sea el enfriamiento (solidificación).

Es debido a esto que es interesante analizar el comportamiento de la escoria de cobre del Convertidor Teniente mediante su enfriamiento, para poder identificar diferencias en su cristalización que entregue información para su posterior tratamiento, tomando en consideración que en la actualidad en Chile se están desarrollando ya algunos proyectos que consideran el tratamiento de escorias mediante flotación.

Cuando ocurre un enfriamiento lento de la escoria, esta permite la sedimentación de gotas de cobre y sulfuro de cobre pudiendo observarse 2 fases, la superior en donde se encuentra la matriz de la escoria con cobre diseminado y ciertas propiedades físico químicas y una inferior la cuál ha sido nombrada como un botón de cobre, el cual puede ser recirculado en el proceso de la fundición. El tiempo de enfriamiento de las escorias de cobre afecta directamente sobre sus propiedades, lo cual claramente será dependiendo de la forma y velocidad en la cual se solidifiquen y podría tener una notable incidencia en su posterior tratamiento, afectando a la forma de recuperar el cobre presente y a los costos operacionales para su recuperación [21-22].

Los principales fenómenos involucrados en el enfriamiento de la escoria, que se destacan como puntos favorables son:

- El enfriamiento controlado (lento) de la escoria permite que ocurra la coalescencia de gotas de cobre metálico y sulfuros mejorando la velocidad de sedimentación de las gotas de Cobre.
- El enfriamiento controlado (lento) permite la cristalización de la matriz de escoria, modificando sus propiedades químicas, físicas y mecánicas, favoreciendo su posterior tratamiento dada su menor dureza.
- La agitación de la escoria no favorece la sedimentación de las gotas de cobre, por lo cual, es importante la condición de quietud del baño para lograr la concentración necesaria.

1.2. Motivación del trabajo

La motivación principal consiste en poder generar un aporte en la cadena de valor del tratamiento de las escorias, con el enfoque en el estudio del mecanismo de enfriamiento de las escorias tomando en consideración la generación condiciones que mejores su posterior tratamiento. Con esto poder identificar y modelar la importancia y los efectos del tipo y forma de enfriamiento con la visión de poder incorporar las principales variables que inciden en el fenómeno.

A la fecha se conoce que el tipo y tiempo de enfriamiento de las escorias dependerá directamente en su estructura y distribución de componentes, sin embargo, no se cuenta con un estudio detallado sobre el efecto, que puedan entregar información sobre las mejores condiciones operacionales con vista en su posterior tratamiento. Lo anterior es muy relevante con las tendencias actuales que

consideran en su tratamiento etapas de conminución, en donde los costos de producción pueden variar considerablemente según la estructura de las escorias.

Debido a lo anterior es importante seleccionar el método apropiado para el enfriamiento de escorias, un método clásico incluye el vertido de escorias en pozos y realizar el enfriamiento de manera superficial con lluvia en forma spray de agua, lo cual genera una baja recuperación de cobre en el proceso de flotación con una molienda tradicional, otro método también utilizado es el enfriamiento en ollas, con el cual se logra una buena recuperación en etapas posteriores de flotación, típicamente el método de enfriamiento puede ser caracterizado dependiendo del contenido de cobre en los relaves de flotación, para lo cual típicamente se tiene un contenido de 0,5-0,9% para enfriamiento en pozos y de 0,22-0,35% de Cu para enfriamiento en ollas.

Por lo ya planteado, es clara la importancia que tiene el enfriamiento en la realización y rendimiento del posterior tratamiento, situación que podría ser optimizada si se cuenta con análisis del comportamiento del cobre presente en la escoria mediante su enfriamiento. Adicionalmente esta investigación puede entregar a las operaciones que generen escorias técnicas para su transporte y disposición.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo General

Crear un modelo de sedimentación y coalescencia de gotas de metal blanco y de cobre metálico mediante el enfriamiento controlado de escorias de fusión de cobre del convertidor teniente, el cuál prediga la formación del botón de mata, así como también la composición y las características físicas de la escoria remanente, mediante herramientas computacionales CFD apoyadas con pruebas experimentales.

1.3.2. Objetivos Específicos

Para las pruebas experimentales se pretende analizar las diferentes regiones que son creadas producto de la sedimentación de cobre presente, con la finalidad de poder obtener información cualitativa sobre la distribución de las diferentes especies presentes y a su vez mediante análisis microscópico poder inferir un análisis cuantitativo de la incidencia del tiempo y forma del enfriamiento con respecto a la formación de la matriz cristalina.

En particular se busca obtener información que permita definir tasas óptimas de enfriamiento que mejoren el procesamiento futuro de escorias (reducción de tamaño y recuperación en flotación), considerando la formación de la fase rica de cobre para su recirculación a la fundición y la formación cristalina de la matriz con cobre diseminado con énfasis en su dureza y recuperación.

Como objetivos específicos se tiene:

- Determinar la cinética de sedimentación y coalescencia del cobre mientras la escoria permanece a alta temperatura (baño fundido) sin agitación y luego es enfriada súbitamente (Enfriamiento forzado con nitrógeno).
- Determinar la cinética de sedimentación y coalescencia del cobre mientras la escoria permanece a alta temperatura (baño fundido) sin agitación y luego es enfriada de manera natural (enfriamiento convectivo).
- Determinar la cinética de sedimentación y coalescencia del cobre mientras la escoria permanece a alta temperatura (baño fundido) sin agitación y luego es enfriada de manera controlada.
- Desarrollar un Modelo predictivo de recuperación de Cu en enfriamiento controlado.

Los objetivos cumplen la finalidad de generar una herramienta para poder conocer la composición de la matriz de escoria, con el objetivo de maximizar la rentabilidad de su posterior tratamiento, ya sea desde el punto de vista de reducción de costos por tipo/forma de enfriamiento o un aumento de ganancias producto de un aumento en la recuperación por flotación.

1.4. Alcances

Este trabajo comienza con una revisión profunda de los procesos de tratamiento de escorias y recuperación de elementos de interés, así como los efectos en el enfriamiento de metales fundidos, sin embargo no intenta determinar cuál de estos es el más importante o el que tiene una mejor performance, sino más bien intenta entregar información que pueda mejorar las técnicas de tratamiento con enfoque en el enfriamiento y cristalización de escorias.

El estudio se centrará en las escorias del proceso de fusión de cobre generadas por el Convertidor teniente (reactor utilizado generalmente en las fundiciones de Chile para el proceso de fusión de concentrados) con especial énfasis en el comportamiento de las inclusiones de cobre presente como Cobre metálico y Sulfuro de Cobre como Cu_2S .

Se realizará un estudio fluido dinámico para caracterizar la sedimentación y coalescencia de las inclusiones de cobre en una matriz (escoria fayalítica) para diferentes tasas de enfriamiento, lo cual pretende entregar una caracterización de la escoria secundaria (composición de la matriz) y la

cinética del proceso para diferentes tipos de enfriamiento con el soporte de pruebas experimentales realizadas a escala de laboratorio.

El modelamiento trata, de una manera simple, de ser un aporte para definir un óptimo técnico para el enfriamiento controlado de escorias fayalíticas de fusión de cobre, por lo que no pretende ser una caracterización general de todas las escorias ni de todas las fundiciones, sino aportar con un protocolo definido de caracterización del enfriamiento en su forma y tiempo.

Por último el enfoque será sobre la recuperación de cobre debido a su alto contenido en las escorias (sobre un 10%) y no serán analizados otros metales valiosos.

2. ANTECEDENTES

2.1. Antecedentes generales del Cobre

El cobre es uno de los metales más utilizados en la sociedad moderna. Su producción anual corresponde alrededor de 16 a 20 millones de toneladas métricas finas [23], el cual proviene desde la producción primaria de depósitos minerales, a lo cual debe añadirse lo que es menor cantidad, pero no despreciable, que aporta el reciclaje de objetos y scrap.

Tabla 1 Producción de las fundiciones de Cobre y estimativo de la producción de escorias a nivel mundial año 2009 [24]

País	Producción de Cu (Mill ton)	Escoria de Cu generada (Mill ton)
China	3.4	8
Japan	1.6	4
Chile	1.5	4
Russia	0.8	1.8
India	0.7	1.6
USA	0.6	1.3
Germany	0.5	1.1

En la naturaleza, el cobre existe principalmente como un sulfuro de cobre con hierro presente como la calcopirita (CuFeS_2), Bornita (Cu_5FeS_4), Calcosina (Cu_2S), en donde aproximadamente el 90% de la producción mundial primaria de cobre proviene de yacimientos de sulfuros minerales. Estos sulfuros de Cobre no son adecuados para su tratamiento por vía hidrometalúrgica, debido a que no presentan una buena disolución en medio acuoso ácido, por lo cual la mayoría de su producción se realiza por métodos pirometalúrgicos.

En la naturaleza la Ley de cobre de los sulfuros en depósitos generalmente está dentro del rango de los 0,5-2%, la cual es una concentración muy baja para una proceso de fundición directa que sea rentable económicamente por la cantidad de elementos sin interés a fundir. Por lo cual se requiere una serie de pasos previos como el chancado, molienda, flotación y secado para luego comenzar con las etapas a alta temperatura de la nave de fundición que son la Fusión, Conversión y Refinación [25].

El cobre es un metal que ha sido muy estudiado durante la historia humana de los últimos 9000 años, por lo cual se conocen prácticamente todas sus características y una que está presente en los sulfuros de Cobre es el cambio de sus propiedades mecánicas como la dureza, elongación y resistencia a la tracción cuando su tratamiento a altas temperaturas genera una recristalización [26]. La dependencia de la temperatura de recristalización y el tamaño de granos durante el proceso de calentamiento previo a la deformación del enfriamiento y el grado de pureza del cobre pueden ser determinados desde diagramas. A su vez el cobre es considerado unos de los metales con mayor

conductividad térmica luego de la plata, algunas propiedades térmicas pueden ser observadas en la tabla 2.

Tabla 2 Propiedades térmicas del cobre [27]

Propiedad	Unidad	Valor
Punto de fusión	K	1356
Punto de ebullición	K	2868
Calor de fusión	J/g	210
Capacidad calorífica específica a 293°K	J/g/K	0.385
Promedio de calor específico (0-300°C)	J/g/K	0.411
Promedio de calor específico (0-1000°C)	J/g/K	0.437
Conductividad térmica a 293°K	W/m/K	394

En tecnologías modernas de fusión como el caso del reactor Noranda y del convertidor Teniente (CT) las escorias remanentes del proceso contienen una gran cantidad de Cobre (sobre un 10% en peso), por lo cual una etapa de limpieza de escorias es siempre incluida en diagrama del proceso. Estas escorias son denominadas fayalíticas y sus principales constituyentes son los óxidos de hierro y la Sílice presentes entre un 20-55% en peso. A continuación se presenta una tabla que indica las componentes principales de las escorias fayalíticas de cobre [25].

Tabla 3 Composición típica de la escoria de Cobre [27]

Slag	Composition (wt%)									
	Cu	Ni	Co	Fe	Si	Pb	Zn	Mg	Al	Ca
Cu smelter slag 1 ^a	1.43	—	0.72	20.70	15.37	—	8.90	2.53	2.56	6.26
Cu smelter slag 2	1.35	0.04	4.09	28.43	15.38	1.16	1.70	2.15	3.22	5.13
Cu smelter slag 3	1.01	0.02	0.10	39.65	18.50	—	0.72	1.69	1.27	2.80
Cu converter slag 1 ^b	4.36	—	0.45	52.18	—	—	0.64	—	—	—
Cu converter slag 2	6.35	—	—	44.53	14.27	0.21	2.66	—	—	—
Cu converter slag 3	3.25	—	0.05	44.17	22.4	—	1.56	—	—	—
Cu cleaning slag ^c	0.77	—	—	43.38	13.21	0.11	—	0.45	1.56	1.43

^aCu smelter slag: 1. Lubumbashi, DR Congo, 2. Guandong, China, 3. Etibank Ergani, Turkey

^bCu converter slag: 1. Ergani Copper Plant, Turkey, 2. Karadeniz Bakir Isletmeleri, Turkey, 3. Black Sea Copper Works, Turkey.

^cCu cleaning slag: ENAMI, Chile.

Como ya se ha mencionado es importante aumentar el contenido de cobre del material para poder realizar el tratamiento pirometalúrgico, por lo cual una operación que generalmente se lleva a cabo en el beneficio es la flotación por espumas para generar un concentrado con alto contenido de cobre (30% aproximadamente). Este proceso se desarrolla en 2 etapas principales, la primera es una concentración colectiva de metales y a segunda una selectiva para su separación [26]. La figura 1

indica la reducción completa de masa con el enriquecimiento del contenido de cobre en las etapas desde el depósito mineral hasta la obtención del metal.

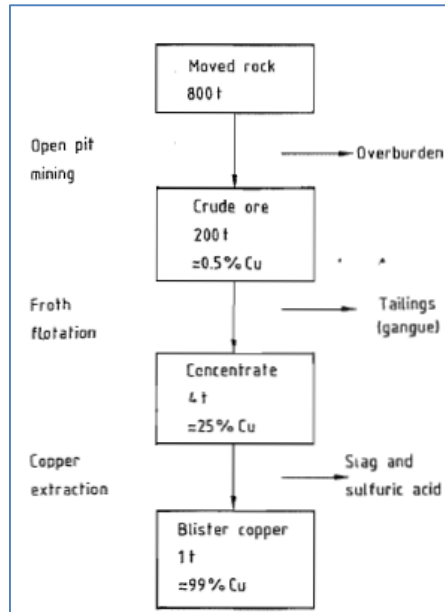


Figura 1. Enriquecimiento del mineral hacia el metal de cobre [27]

Para el procesamiento de minerales se cuenta con una primera etapa de conminución que incluye equipos de chancado y molienda con clasificación por tamaño y posteriormente la etapa de beneficio que incluye la flotación primaria (Rougher) y etapas de flotación posteriores (Cleaner/re-Cleaner/Scavenger). La figura 2 ilustra las principales etapas del tratamiento de minerales sulfurados y oxidados de cobre.

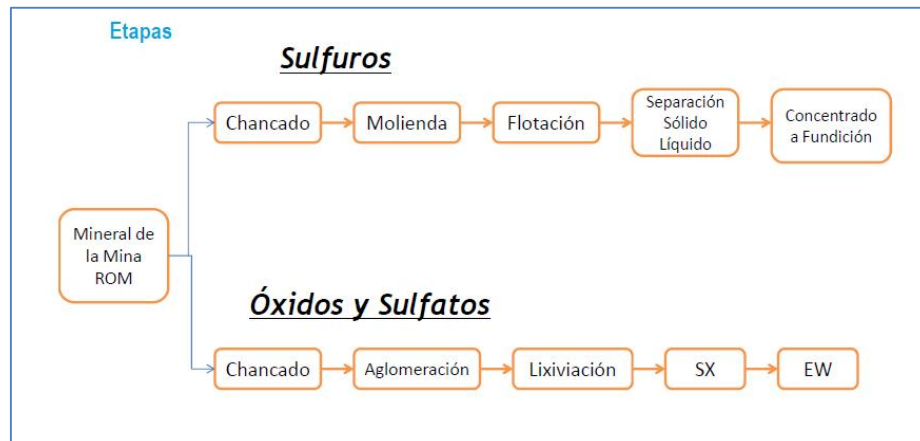
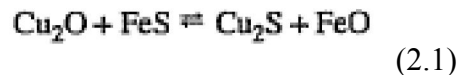


Figura 2 Principales etapas de la producción de Cobre

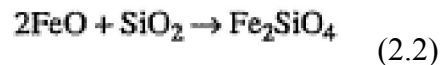
2.2. Fusión de Concentrados de Cobre

La fusión de concentrados produce 2 fases líquidas al interior de los reactores que son inmiscibles; la primera es una con mayor densidad de sulfuros que contiene la mayor cantidad de cobre y es denominada mata, la cual es un producto intermedio del proceso de obtención de cobre metálico y una fase de óxidos denominada escoria.

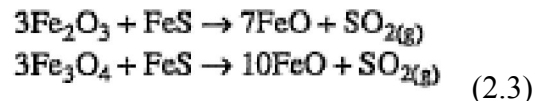
El equilibrio más importante en la fase de mata es la relación entre los óxidos y sulfuros de cobre y fierro [27].



El fierro (II) reacciona con la adición de sílice como fundente para formar la fayalita, el cual es un silicato ferroso que corresponde al principal componente de la escoria.



A su vez los sulfuros de fierro reaccionan con los óxidos de fierro mayores para formar fierro (II) conocido como Wustita y a su vez reducen los contenidos de magnetita (Fe_3O_4), la cual es compleja para la operación de los hornos de fusión debido a su alto punto de fusión (1590°C). [28].



La fusión de concentrados genera también una tercera fase, la cual es gaseosa y está compuesta principalmente por dióxido de azufre (SO_2). Alrededor de 20 elementos son removidos del cobre y pasan a ser parte de la escoria y gases, sin embargo, los metales preciosos como la Plata, Oro, Platino y Paladio son colectados casi en su totalidad por la fase de mata, con lo cual siguen al producto de la operación a sus siguientes etapas de refinación. Los elementos que tienen una gran afinidad con la fase de escoria son el Calcio, el Magnesio y el Aluminio. En la tabla 4 se puede apreciar la distribución de los diferentes componentes en la fusión de concentrados.

Tabla 4 Porcentaje promedio de distribución de los elementos en la fusión de cobre [29]

Element	Matte	Slag	Flue dust
Arsenic	35	55	10
Antimony	30	55	15
Bismuth	10	10	80
Selenium	40	—	60
Tellurium	40	—	60
Nickel	98	2	—
Cobalt	95	5	—
Lead	30	10	60
Zinc	40	50	10
Tin	10	50	40
Silver and gold	99	1	—

Es importante mencionar que los concentrados de Cobre no son oxidados completamente en una sola etapa sin la formación de mata (Producto intermedio) debido al alto consumo de combustible, la gran generación de calor (difícil de controlar la temperatura), arrastre de muchas impurezas a la fase de cobre y grandes pérdidas de Cobre en las escorias. Por lo anterior es que el proceso de oxidación es llevado a cabo en 2 o más etapas en donde se van removiendo escorias intermedias. La figura 3 muestra un diagrama típico de las etapas de refinación del concentrado de Cobre.

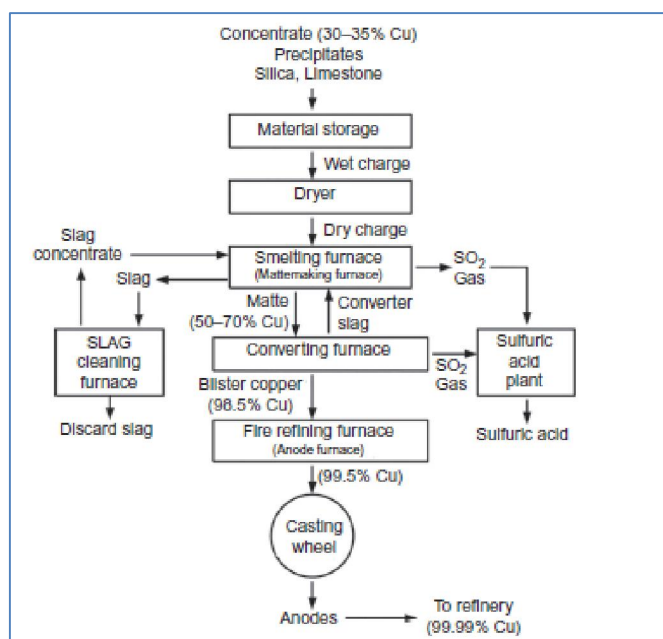


Figura 3 Diagrama de Flujo del proceso Pirometalúrgico del Cobre

En la figura se indican las etapas principales con su contenido de cobre en cada una de los productos. Las reacciones químicas principales que ocurren durante la oxidación de sulfuros (etapa de fusión) se muestran en la figura 4.

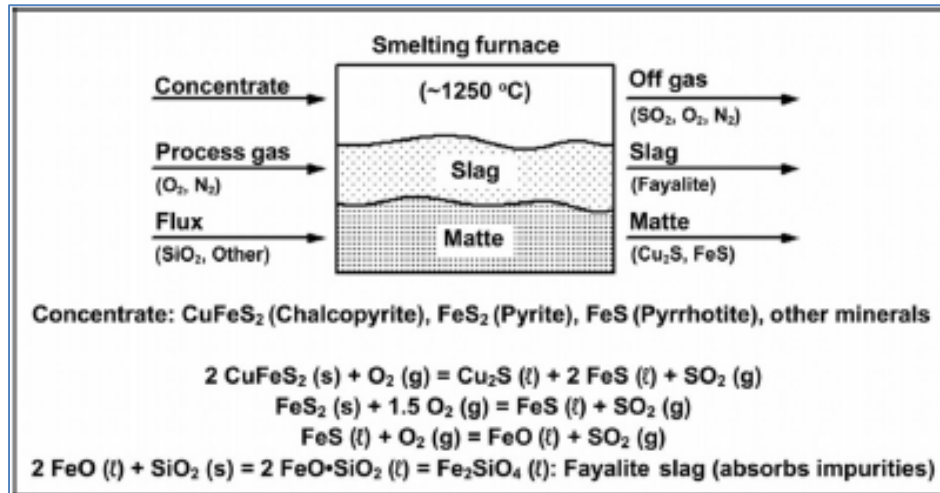
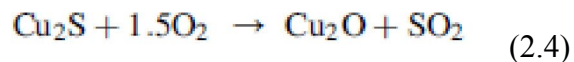
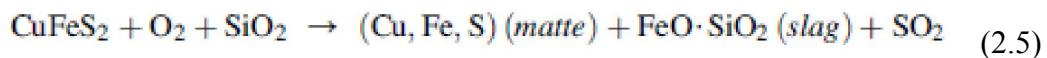


Figura 4 Principales reacciones químicas en la etapa de fusión a mata [30]

Mediante altas condiciones de oxidación el Cobre puede oxidarse formando óxido cuproso (Cu₂O), el cual se disuelve en la fase de escorias, lo cual aumenta las pérdidas de Cobre en la escoria.



Adicionalmente durante la reacción de oxidación se van a generar una mezcla de FeO, FeS y SiO₂ sobre los 1200°C, lo cual puede ser representado mediante un diagrama que indica que mediante la adición de sílice se va aumentando la diferencia de composiciones de las 2 fases inmiscibles (ver figura 5). Las líneas a, b, c y d representan el equilibrio y las composiciones de los líquidos mata y escoria que representan la ecuación general de fusión a mata.



Durante esta reacción generalizada se indica que el fierro y azufre presente en los concentrados de Cobre reaccionan con el oxígeno, el cual es añadido como aire enriquecido (porcentaje de O₂ por sobre el del aire), las cuales aportan el calor necesario el proceso. Típicamente el exceso de calor es controlado por la adición de nitrógeno en el aire de procesos, ya que el nitrógeno no reacciona y debe ser calentado durante el proceso generando una baja del calor disponible.

Otro aspecto relevante del proceso de producción de cobre es que además de remover Fierro y azufre presentes hay una gran cantidad de impurezas no deseadas que son removidas en la fase de escoria.

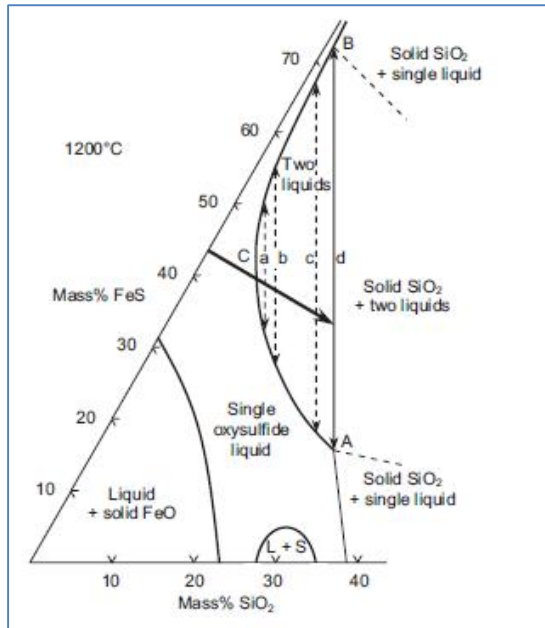
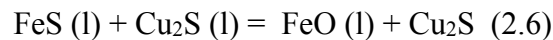


Figura 5 Diagrama de fases implicado Fe-O-S-SiO₂, que indica la inmiscibilidad Mata-Escoria debido a la adición de fundente [31]

El equilibrio que es importante en la etapa de fusión a mata, así como para la eliminación de Hierro en la etapa de conversión es:



$$\Delta G^\circ = -35.000 - 4,6T \text{ cal/mol} \quad (2.7)$$

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) = \frac{a_{\text{Cu}_2\text{S}} \cdot a_{\text{FeO}}}{a_{\text{Cu}_2\text{O}} \cdot a_{\text{FeS}}} \quad (2.8)$$

$$K (1473^\circ\text{K}) = 10^4 \quad (2.9)$$

Asumiendo que a 1473°K; $a_{\text{Cu}_2\text{S}} = a_{\text{FeS}} = 1$; $a_{\text{FeO}} = 0,3$; $a_{\text{Cu}_2\text{O}} = 3 \cdot 10^{-5}$ entonces el FeS será oxidado mucho antes que el Cu₂S [30].

Considerando la reacción anterior es que un gran contenido de FeO en la escoria y una baja presencia de FeS en la mata pueden desequilibrar la reacción generando más pérdidas de Cobre en las escorias y adicionalmente puede ocurrir la sobre oxidación del FeO, lo cual produce la formación de magnetita (Fe₃O₄). Es debido a lo anterior que la adición de sílice como fundente es fundamental, ya que permite controlar la actividad del FeO gracias a la formación de fayalita.

Además, las viscosidades de escorias de fundición aumentan a medida que aumenta la concentración de sílice, lo cual hace que la manipulación de escoria más difícil, y también reduce la velocidad a la que las partículas sedimentan hacia la mata a través de la capa de escoria. Si las partículas se sedimentan con demasiada lentitud pueden permanecer en la escoria como inclusiones

lo que genera un aumento en las pérdidas de Cu, por lo cual es muy importante mantener los niveles de FeO y Adición de SiO₂ en equilibrio.

Algunas consideraciones generales del proceso de fusión de concentrados son las siguientes:

1.- Se realiza el contacto de las partículas sólidas de concentrado y fundente con el Oxígeno del aire de procesos al interior del reactor, lo cual genera una rápida oxidación de las partículas mediante reacciones exotérmicas, en donde su energía liberada permite la fusión de los productos. En algunos procesos como el Flash Outokumpu es esencial asegurar una buena cinética de reacción ya que el contacto es menor a 1 segundo [32]. Para el caso de la fusión por baño el concentrado es adicionado por toberas a una mezcla de mata y escoria fundida, por lo que el proceso de oxidación ocurre de una manera indirecta y el factor limitante en la cinética es la velocidad a la que el flujo de sílice se disuelve en la mata, donde reacciona con FeS disuelto y oxígeno para generar escoria [33].

2.- Permitir la sedimentación de la mata a través de la fase de escoria para ser depositada en la fase inferior de mata, para lo cual es necesaria una zona de baja turbulencia. Es importante una baja viscosidad de la escoria para asegurar la sedimentación, lo que es mejorado con un aumento en la temperatura de los líquidos, sin embargo, también produce un mayor costo operacional y desgaste de la mampostería del reactor.

3.- Sangrado de las fases líquidas de manera intermitente cuando han logrado un espesor suficiente. Los orificios de sangrado se ubican en zonas que minimicen la mezcla de escoria y mata. La alimentación y retiro de gases en los reactores ocurre de manera continua.

2.2.1. Mata de Cobre

La característica más importante de las matas de cobre es la ley que presentan, es decir, el porcentaje másico de cobre presentes en ellas, el cual generalmente fluctúa entre los 45-75% de Cu, que es equivalente a 56-94% Cu₂S. Cuando la ley de la mata se va incrementando ocurre un aumento en la actividad del Cu₂S, lo cual genera un aumento de la concentración de cobre en las escorias producto de la formación de Cu₂O (ver figura 6), dado una desviación del equilibrio [34], pero a su vez aumenta la generación de calor, reduce el costo de combustibles, reduce el tiempo de conversión e incrementa la concentración de SO₂ en la salida de gases. El resto de la mata consiste principalmente de FeS.

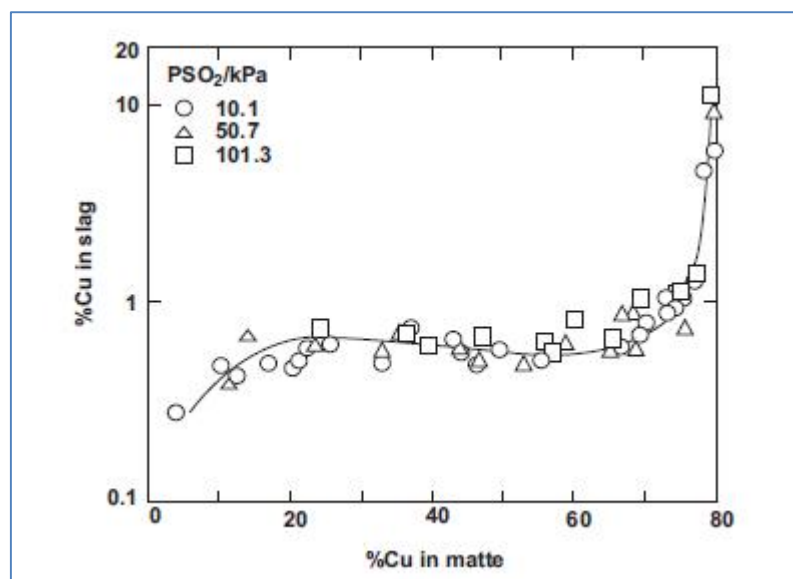


Figura 6 Solubilidad de Cobre en escorias fayalíticas a 1300°C en equilibrio con matas de Cobre [18]

La tabla 5 muestra la distribución probable de los elementos en la fase de mata y escoria como resultado de la operación de fusión de concentrados.

Tabla 5 Distribución probable de elementos en la producción de mata de Cobre [35]

	Matte	Slag	Volatilized ^a
Copper	99	1	0
Alkali/alkaline-earth elements, aluminum, titanium	0	100	0
Ag, Au, Pt-group elements	99	1	0
Antimony	30	30	40
Arsenic	10	10	80
Bismuth	15	5	80
Cobalt	40	55	5
Lead	20	10	70
Nickel	50	45	5
Selenium	75	5	20
Zinc	15	45	40

^aNot including solid dust from the furnace.

La inmiscibilidad entre mata y escoria aumenta con el incremento en el contenido de sílice, con una gran razón S/Fe también aumenta la integridad de separación (al igual como se indicó con óxidos de Ca y alúmina). Existe una solubilidad presente en la mata de oxígeno y sílice, sin

embargo, se ha observado que el incremento de Cu_2S en la mata disminuye esa solubilidad considerablemente, por lo cual típicamente en la mata se encuentra alrededor de un 1% de Oxígeno.

Las matas no están compuestas por poli-iones como las escorias, sino más bien se representa como sales fundidas. Su gravedad específica es mayor que las escorias, lo cual hace que formen una capa en el fondo de los hornos de fusión. La viscosidad de la mata es inferior a las escorias, sin embargo, los hornos generalmente operan alrededor de los 1250°C , para asegurar una escoria fundida y una mata a alta temperatura que facilite su sangrado y transporte. La siguiente figura indica que sus puntos de fusión son inferiores a los 1200°C .

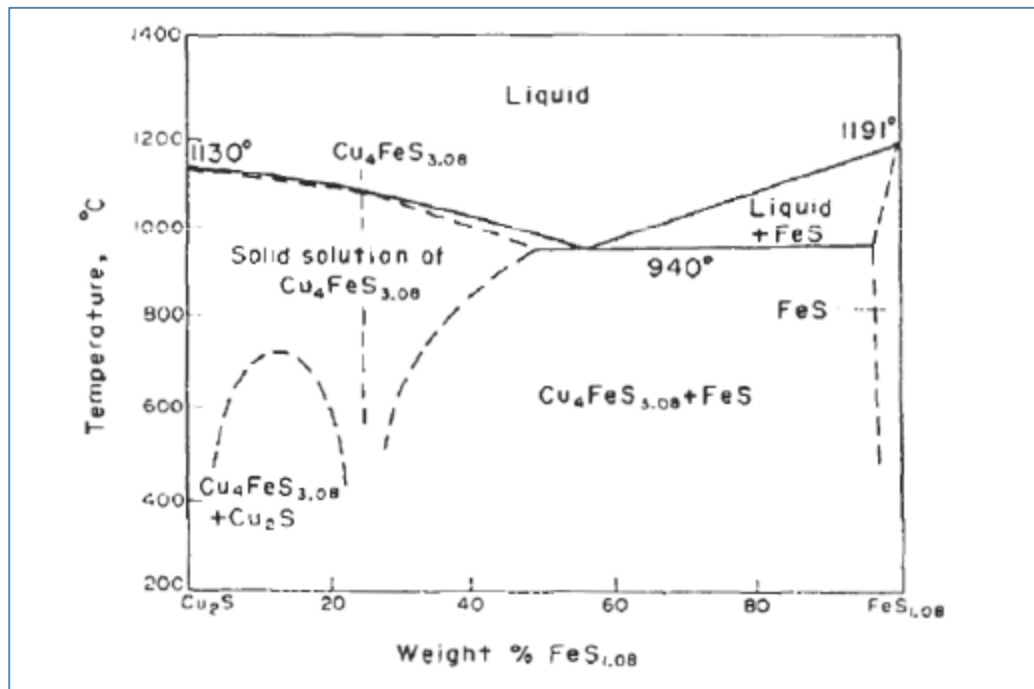


Figura 7 Diagrama de Fases Cu_2S - FeS [36].

En la Figura 7, se puede observar la línea liquidus para diferentes composiciones de la mata entre el Cu_2S y FeS , la cual en las operaciones actuales tiende a tener una temperatura menor debido a las impurezas presentes en los concentrados que son arrastradas a la fase de mata. La figura 8 relaciona el contenido de Cobre en las escorias en función de la ley de las matas de Cobre, en donde se puede observar que para las matas de fusión que contienen sobre un 75% de Cobre el incremento de la pérdida de Cobre en la escoria (previa al tratamiento) es notable.

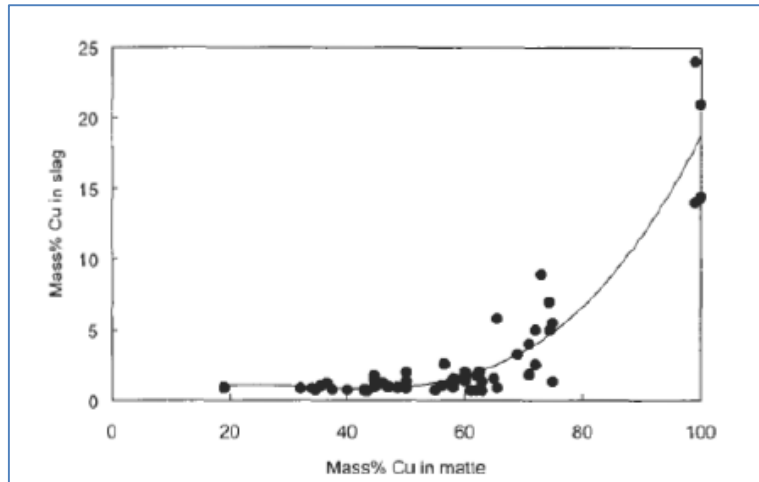


Figura 8 Porcentaje de Cobre en las escorias en función de la Ley de Mata [18].

En el proceso de Fusión de concentrados de Cobre las matas están compuestas casi en su totalidad por Cu, Fe y S con pequeños contenidos de impurezas y metales preciosos, por lo cual pueden ser identificadas como un sistema ternario de Cu-Fe-S para poder caracterizarlas. La figura 9, indica las composiciones de matas de Cobre y su inmiscibilidad frente a una fase de metálica de Cobre que generalmente se presenta en los reactores de Fusión. En estado líquido la fase de mata es una mezcla homogénea de sulfuros de Cobre (I) y Hierro (II) en el sistema pseudobinario Cu_2S - FeS [27].

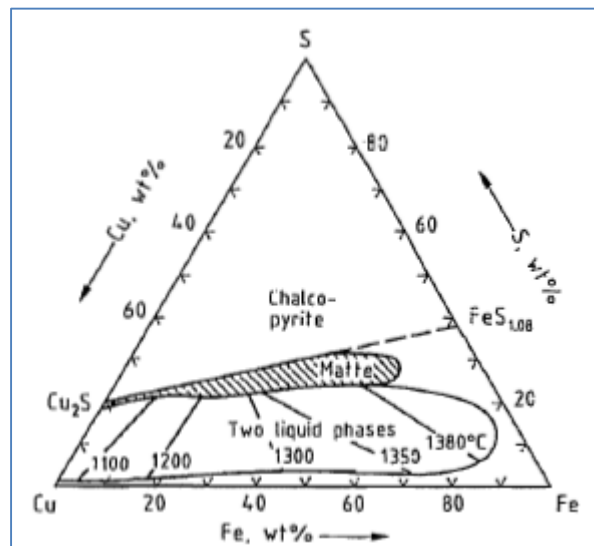


Figura 9 Diagrama ternario Cu-Fe-S con matas de Cobre y separación de la fase metálica [36]

Típicamente los arseniuros y los antimoniuros son solubles en las matas fundidas, pero su solubilidad decrece con el incremento en la ley de Cobre, dado lo anterior cuando se tiene que para altas concentraciones de arsénico hay una nueva fase que puede ser separada la cual es denominada speiss. Esta fase es producida bajo condiciones reductoras en el alto horno y su descomposición es

muy compleja. La composición de varias matas se muestra en la figura 10, con un sistema parcial de Cu_2S - FeS - ($\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{FeO}$), el cual corresponde a un corte del diagrama cuaternario Cu-Fe-S-O.

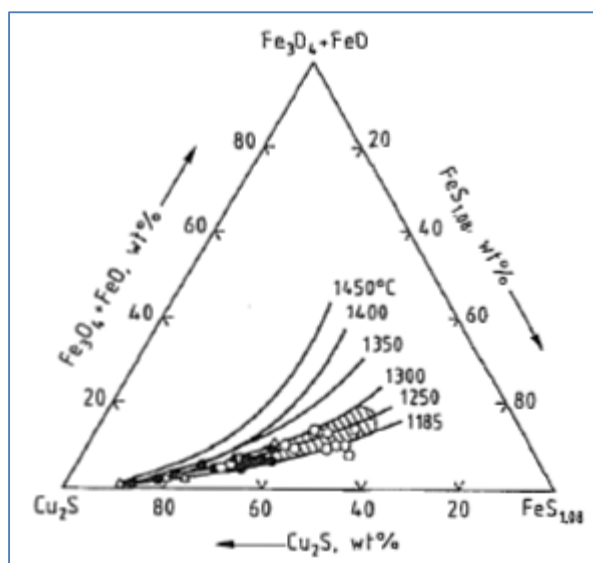


Figura 10 Diagrama parcial Cu_2S - FeS - Óxidos de Fe, con la composición de matas d diferentes procesos de fusión y la región de predominancia de las matas [27]

La densidad de las matas puede ser observada en la tabla 6.

Tabla 6 Densidad de matas de Cobre [27]

Estado Mata	Unidad	Valor
Matas Sólida	[g/cc]	4,8 – 5,8
Mata líquida (30% Cu - 40% Fe - 30%S)	[g/cc]	4,1
Mata líquida (50% Cu - 24% Fe - 26%S)	[g/cc]	4,6
Mata líquida (80% Cu - 0% Fe - 20%S)	[g/cc]	5,2

Las viscosidades de las matas son mucho más bajos que los de las escorias. Los datos obtenidos en la década de 1960 mostraron que los valores de viscosidad dinámica de masas fundidas en el sistema FeS - Cu_2S oscilaron entre 0.002 - 0.004 $\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$, con un mínimo en cerca de 65% en peso. La temperatura tiene poco impacto en estos valores. Como resultado, la elección de la temperatura de funcionamiento en los hornos de fundición es impulsada principalmente por las características de la escoria fundida.

2.3. Escorias de Cobre

La escoria es una solución de óxidos fundidos, los cuales incluyen principalmente los óxidos de Hierro que son removidos desde los concentrados de Cobre como el FeO (Wustita) y Fe₃O₄ (Magnetita), a su vez tiene altos contenidos de fundentes (SiO₂, CaO, etc...) los cuales son generalmente añadidos en la carga para formar escorias con ciertas propiedades y condiciones de oxidación. Otros óxidos pueden estar presentes como es el caso de hematita (Fe₂O₃), Alúmina (Al₂O₃), Sílice (SiO₂), Cal (CaO), y magnesia (MgO), además de pequeñas cantidades de sulfuros que pueden ser disueltos en escorias tipo fayalíticas (FeO-SiO₂).

Se han publicado numerosos datos experimentales sobre los equilibrios entre las escorias de Fe-O-S-Si- (Ca-Mg-Al) y el cobre metálico o mata [16]. Los estudios experimentales anteriores utilizaron la técnica Homogeneización y enfriamiento súbito (Quenching) con las muestras contenidas en crisoles de cuarzo, óxido de magnesio o alúmina.

Después del enfriamiento brusco, se separan físicamente las fases de escoria y mate (y / o cobre metálico), y se miden las composiciones de cada fase. Esas técnicas tienen las siguientes limitaciones. Los resultados obtenidos a partir del análisis de fase en bloque tienen incertidumbres dependiendo de las proporciones y composiciones de las fases sólida y mate o de cobre suspendidas en la fase de óxido líquido. Las fases de óxido cristalino formadas debido a la interacción crisol-escoria se encuentran comúnmente suspendidas dentro de la fase de disolución de óxido líquido en diferentes proporciones. Además, es posible que el metal mate o cobre también esté atrapado como gotitas dentro de la solución de óxido líquido. Es prácticamente imposible garantizar una separación física completa de la fase de óxido líquido del óxido cristalino y de las fases de metal mata o cobre atrapadas cuando se intenta analizar la fase de óxido líquido mediante procedimientos químicos. Como consecuencia de la limitación impuesta por el crisol, los datos experimentales para los equilibrios entre líquido y mate o metal de cobre en condiciones relevantes para la fundición de cobre no se informan en la literatura [4].

Las escorias pueden ser clasificadas según su estructuras o componentes, en primer lugar por su estructura es que se definen como ácidas, básicas o neutras. Cuando se tiene Sílice o alúmina (Óxidos ácidos) estos polimerizan formando poli-iones como los que se pueden observar en la figura 11 [18].

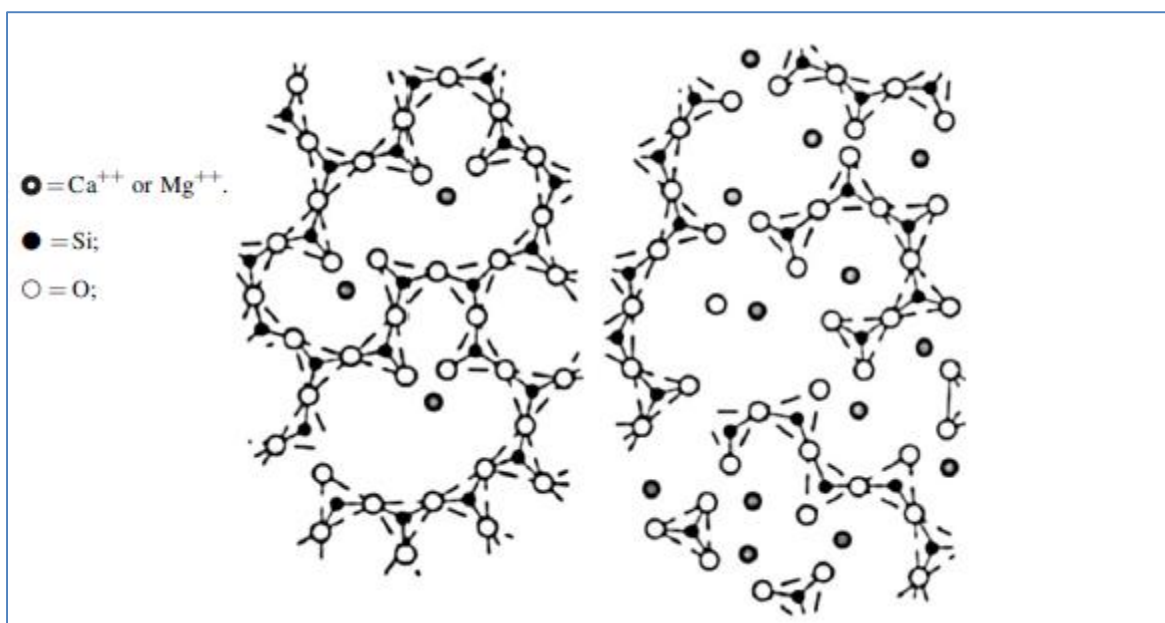


Figura 11 Estructura de los poli-iones de Silice en escorias fundidas y el impacto de la presencia de óxidos básicos como Cal y Magnesia [18].

Los poli-iones son los que le entregan a las escorias ácidas una alta viscosidad, lo cual generalmente dificulta la operación de los reactores en las fundiciones y aumenta el cobre que queda atrapado en la capa de escorias. A su vez las escorias ácidas disminuyen la solubilidad de otros óxidos ácidos, lo cual es un problema para la operación ya que muchas impurezas que están presentes como óxidos ácidos no son removidas en las escorias y permanecen en la mata de Cobre como el caso de los óxidos de Arsénico, Bismuto y Antimonio.

Lo anterior puede ser modificado mediante la adiciones de óxidos básicos como es el caso de la Cal (CaO) y Magnesia (MgO), los cuales rompen los poli-iones en estructuras unitarias, lo cual tiene un efecto en la disminución de las viscosidades y un aumento en la solubilidad de óxidos ácidos. Adicionalmente, su inclusión permite hasta cierto límite disminuir el punto de fusión de las escorias, por lo cual, las escorias de Cobre también tienen presentes pequeñas cantidades de óxidos básicos.

Otros óxidos que están presentes en las escorias de Cobre son el FeO y Cu₂O, los cuales son considerados neutros y reaccionan con menor intensidad con los poli-iones de la estructura silícea, además tienen un efecto en la disminución el punto de fusión y la viscosidad de las escorias.

Las escorias que son producidas en las fundiciones de Cobre contienen principalmente FeO, Fe₂O₃ y SiO₂, con pequeños contenidos de MgO, CaO y Al₂O₃ y es denominada *escoria fayalítica*, debido a que es el mineral que precipita generalmente al ser enfriadas las escorias (Fe₂SiO₄). La figura 12 muestra los límites de la composición de la región líquida de escorias fayalíticas para el sistema en el diagrama ternario FeO-Fe₂O₃-SiO₂ a 1200 y 1250°C (1473 y 1523°K)

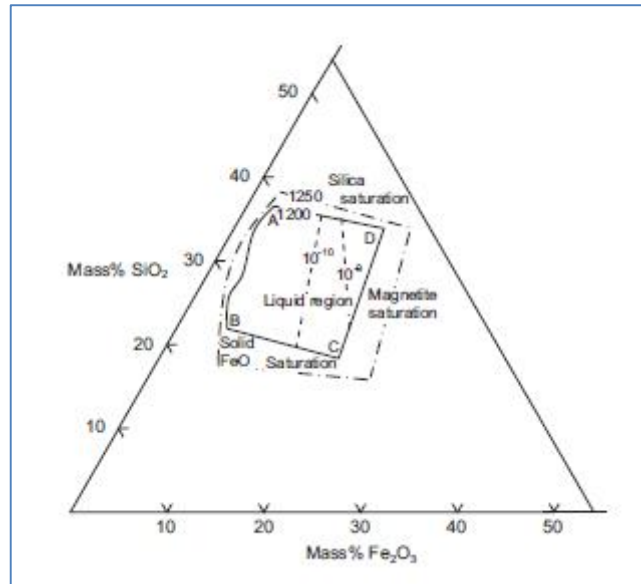
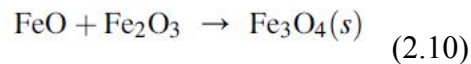


Figura 12 Región líquida de escorias fayalíticas en el diagrama ternario FeO-Fe₂O₃-SiO₂ para 1200°C y 1250°C [37].

El proceso de fusión de opera típicamente trabaja dentro de la región y cercano a la línea de saturación de la magnetita C-D. En la figura 12 se puede apreciar una fracción del diagrama ternario de escorias fayalíticas en donde se identifican regiones de saturación de sílice (sobre la región líquida), Saturación de FeO (abajo de la región líquida) y Saturación de magnetita (derecha de la región líquida), esta última ocurre por disolución de FeO y Fe₂O₃ que forma magnetita.



La reacción anterior puede ser prevenida (precipitación de magnetita sólida) controlando las condiciones de oxidación y la temperatura operacional. Por último en la región izquierda la escoria se satura por Hierro metálico y por fayalita sólida, pero es una condición que nunca ocurre en las operaciones de fusión de Cobre. La siguiente tabla indica la composición de las escorias en algunas fundiciones a nivel mundial con su contenido de Cobre presente, en donde es un gran desafío para la operación manejar y/o controlar la cantidad de Cobre disuelto en ellas.

Tabla 7 Composición de Escorias en función de la alimentación a diferentes hornos de fusión (concentrado, fundente, y polvos) [38]

Smelter/process	Concentrate					Flux			Matte			Slag			
	Cu	Fe	S	SiO ₂	H ₂ O	SiO ₂	CaO	Fe	Cu	Fe	S	Cu	SiO ₂	Total Fe	CaO
La Caridad Outokumpu flash	26	26	35	6	8	90	0.1	0.4	65	10	21	2-3	31	43	
Caraiba Outokumpu flash	32	25	33	7	8	97	2	0	62	12	22	2.3	31	42	
Huelva Outokumpu flash	31	23	31	7	7-8	94-97	0.2	0.9	62	13	20	1.5	28	42	2
Hayden Inco flash	28	25	31	6	10	92	0.4	1.3	59	14	23	1.2	34	36	2
Potreros Teniente	30	25	32	4	8	86	0.2	0.5	71	5	21	8	25	38	
Home Noranda	22	30	30	7	5-10	75	2	2	70	3	20	6.0	30	36	1
Mount Isa Isasmelt	25-27	24-26	27-29	11-13	7	87	0.3	1	60	15	23	2.6	33	41	1.5
Zhongtiaoshan Ausmelt	23-26	26-29	29-32	5-13	7-12				60	15	23	0.7	32	36	5
Glogow 2 OK flash direct-to-copper	28	3.3	11	17		92-95		1-2	>95		0.5	14.3	31	6.4	14
Gresik Mitsubishi	30	24	29	10		90	0	<2	68	8	21	0.7	34	36	5
Naoshima Mitsubishi	34	21	24	17	12	85			68	8	21	0.7	36	40	5

Debido a la capacidad de las escorias para disolver elementos específicos es usada en la eliminación de impurezas metálicas tales como As, Sb, Pb, sin embargo, también es la ruta principal de pérdida de metales valiosos (Cu, Ni) de allí la importancia de entender su estructura y propiedades fisicoquímicas [39].

La composición de una escoria específico depende del tipo de horno, el proceso metalúrgico producción y la composición del mineral extraído. En general, los porcentajes de los principales óxidos de la escoria de cobre pueden ser variados en los rangos siguientes.

- Fe₂O₃: 35-60%,
- SiO₂: 25-40%,
- CaO: 2-10%,
- Al₂O₃: 3-15%,
- CuO : 0,3 a 2,1%,
- MgO: 0.7-3.5%

Por otro lado si consideramos las propiedades físicas de la escoria de cobre se tiene que la densidad de la escoria de cobre varía entre 3 y 5 g / cm³ basado en la cantidad de contenido de hierro. El peso específico promedio de escoria de cobre es de aproximadamente 3,5 g/cm³, lo cual que

significa escoria de cobre es más densa que los agregados naturales ordinarios, en general, la absorción de agua de escoria de cobre es muy baja. Cuando la escoria líquida se enfría lentamente, se forma un producto denso, duro cristalino mientras que la solidificación rápida mediante el vertido de la escoria fundida en agua da escoria granulada amorfa. La escoria de cobre granulada tiene una absorción de agua más alta en comparación con la escoria de cobre refrigerado por aire debido a su textura más porosa.

La principal fuente de pérdidas de cobre en una Fundición es la escoria de descarte (otros casos son la pérdida de cobre en los polvos de chimenea, calderas y precipitadores electrostáticos), el cual está cuantificado entre 1% y un 3% del cobre inicialmente alimentado. Por lo anterior la Fundiciones emplean una etapa de recuperación de escorias para controlar esta pérdida a un nivel económico adecuado [40].

Antiguamente con los sistemas de tratamiento de Horno Reverbero-Convertidor PS, se tenía una ventaja sobre la generación y tratamiento de escorias, ya que el Horno de Reverbero produce escorias con muy bajo contenidos de Cobre y a la vez es capaz de tratar las escorias generadas en los Convertidores CPS. En la actualidad con otros sistemas de fusión-Conversion es inevitable tener escorias con más altos contenidos de cobre, por lo cual requieren un proceso externo para su tratamiento (FSF, Convertidor Teniente, Etc.)

La escoria fundida se descarga desde el horno entre 1000 - 1300°C. Cuando la escoria líquida se **enfría lentamente**, se forma un producto cristalino denso y cuando la solidificación es rápida como mediante el vertido de la escoria fundida en agua se genera una escoria granulada amorfa. La escoria de cobre que se encuentra por lo general es un vidrio de silicato de hierro impuro con pequeñas inclusiones de cobre y sulfuro de cobre. La composición química de la escoria varía con los tipos de horno o proceso de tratamiento. Algunas propiedades físicas y mecánicas de la escoria de cobre se muestran en la tabla 8.

Tabla 8 Propiedades físicas y mecánicas de Escorias de Cobre [2, 41]

Appearance	Black, glassy, more vesicular when granulated
Unit weight	2800–3800(kg/m ³)
Absorption, %	0.13
Bulk density	144–162 lbs per cubic feet
Conductivity	500 μs/cm
Sp. gravity	2.8–3.8
Hardness	6–7 Moh
Moisture	< 5%
Water soluble chloride	< 50 ppm
Abrasion loss, %	24.1
Sodium sulphate soundness loss, %	0.90
Angle of internal friction	40–53

La escoria de cobre enfriada por aire tiene un color negro y aspecto vítreo. La gravedad específica varía con contenido de hierro, de un mínimo de 2,8 hasta un máximo de 3,8. La unidad de peso de la escoria de cobre es algo mayor que la de agregado convencional. La capacidad de absorción del material es típicamente muy baja (0,13%). La Escoria de cobre granulado (granalla) es más porosa y por lo tanto, tiene una menor gravedad específica y la capacidad de absorción más alta que la escoria de cobre refrigerado por aire. La escoria de cobre granulado se compone de partículas angulares, de forma regular, sobre todo entre 4,75 y 0,075 mm (tamiz N ° 200) en tamaño [2, 42].

2.3.1. Escorias Calcio Ferríticas y Olivinas

El desarrollo del reactor Mitsubishi trajo consigo la adopción de escorias basadas en el CaO, las cuales son conocidas como escorias calcio-ferríticas, esto debido a que la formación de crestas de magnetitas en el rector cuando se inyectaba gas con alto contenido de oxígeno hacía imposible el proceso de conversión. Por otro lado el óxido de Calcio (CaO) reacciona con la magnetita, el cobre metálico y el O₂ para formar una escoria en base Cu₂O-CaO-Fe₃O₄. Estas escorias típicamente contienen 14-16%Cu, 40-55% de Fe y 15-20% de CaO.

Las escorias calcio ferríticas tienen una baja viscosidad entre 0.025-0.04 Kg/ms y su gravedad específica está en el rango 3,1-3,8 el cual es menor a las fayalíticas. LA tensión superficial es 0,58-0,60 N/m, lo cual mejora la velocidad sedimentación una vez fundidas. En este tipo de escorias la presencia de CaO disminuye la actividad de la hematita, lo cual previene la formación de magnetita, lo que a su vez reduce la solubilidad del Cu₂O que significa una menor pérdida de Cobre. También son escorias más básicas lo cual disminuye la actividad de Óxidos de As y Sb mejorando su remoción [18].

Típicamente las escorias Calcio Ferríticas presentan una muy baja solubilidad de Sílice, lo cual dificulta la fusión de concentrados con altos niveles de Sílice y otra dificultad es su comportamiento corrosivo con los ladrillos refractarios de Corno-Magnesia utilizados en los hornos de fusión y conversión de Cobre. Por lo cual, se han llevado a cabo numerosas investigaciones durante la última década para encontrar un tipo más adecuado. La figura 13 muestra la región líquida a 1250 ° C durante escorias en el sistema CaO-FeOx-SiO₂ a diferentes potenciales de oxígeno [43]. Escorias de esta región han sido llamados escorias (Fe, Ca) 2SiO₄) silicato de calcio ferroso (FCS) o Olivinas. Sus propiedades representan una relación entre los de ferrita de calcio y escorias Fayalita. Como resultado, son una posible alternativa a fayalita como escorias de fundición de cobre.

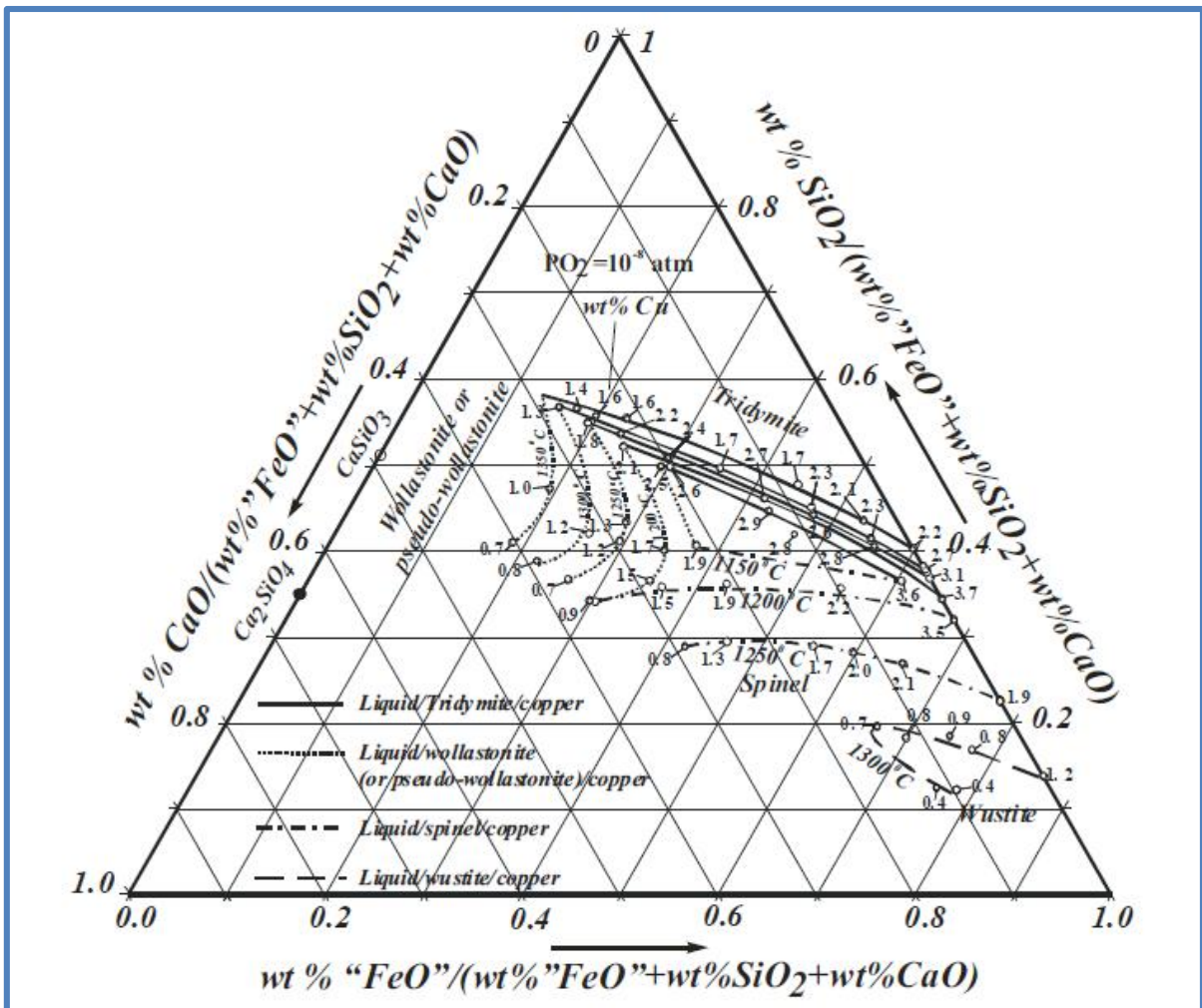


Figura 13 Región líquida y composición de Cobre disuelto en escorias “Cu2O”-“FeO”-SiO2-CaO a PO2=10-8 atm.

2.3.2. Escorias de Horno Reverbero

Una de las escorias más comunes en las fundiciones antiguas es la generada por los hornos de reverbero, como en el caso del distrito de Okiep, que se encuentra a 600 km al norte de Ciudad del Cabo, el cual es el distrito minero más antiguo del país y ha sido un productor de cobre por más de 150 años. En este distrito las fundiciones de cobre han producido escoria de vertederos que van desde aproximadamente 10.000 m³ a más de 1,5 millones de m³. Sin embargo, la minería llegó a su fin en 2007 y el distrito ha estado bajo la rehabilitación sistemática lento pero, desde entonces, por lo que ha sido catalogado como una zona altamente contaminada con el daño ambiental significativo [44].

Mientras las minas estaban en funcionamiento hubo reiterados intentos de recuperar el cobre de las escorias mediante la flotación, sin embargo, producto de la falta de estimación de los recursos y la no existencia de estudios geometalúrgicos que indicaran las fases presentes, es que no se obtuvieron buenas recuperaciones (bajo el 50%) y sumado al aumento de costo en molienda, falla en los

equipos producto de la abrasividad de la escoria y la caída del precio del cobre es que se decidió abandonar estos procesos de recuperación. No obstante, parte de la escoria se usó como aditivo para generar cemento Portland. Debido a lo anterior es importante poder determinar la orientación física y química (identificación, Morfología, y texturas) de las fases minerales presentes en las escorias, para lo cual se tomaron 30 muestras de los 3 botaderos principales y se analizaron mediante.

- Microscopio de luz
- Fluorescencia de rayos X (determinación de elementos mayores)
- Espectrómetro dispersivo de longitud de onda (para análisis de cristales)
- Microscopio electrónico de barrido (SEM) (identificación de fases minerales, determinar su composición química y relaciones de textura)

La escoria es de grano muy fino, que parece homogénea, se rompe con una textura concoidal y tiene una dureza superior a 7 en la escala de Moh. En promedio, la escoria masiva tiene una densidad relativa de 3,5 y el tipo vesicular o espumosa es variable entre 2,1 y 2,7 (ver figura 14). Este contraste podría permitir la separación en base a la densidad de sí, por ejemplo, el tipo de espuma demuestra ser menos bien mineralizado que el tipo masivo. Microscópicamente la escoria de las dos áreas muestra las mismas características texturales que consisten en una matriz vítrea de grano fino atravesada por cantidades variables de fases cristalinas. La proporción de vidrio para fases cristalinas varía, pero nunca es inferior al 60% de vidrio. A nivel químico todas las escorias del distrito tienen una composición química típica de hierro sílice-magnesio-aluminio-calcio con pequeñas cantidades de sodio, potasio, titanio, manganeso y cromo. Por otro lado el contenido de cobre de las escorias varía entre 0,11% y 0,42% y se compara bien con los datos de escoria reportados por Fairfax (1955). Las concentraciones de hasta 1% de zinc, 0,36% de tungsteno, 0,15% de cobalto y 137 ppm de molibdeno se ha informado de las escorias Nababeep. No hay ninguna diferencia significativa entre la química y la separación de la escoria espumosa y masiva, por lo que la separación basada en la diferencia de densidad no tendría ningún propósito.

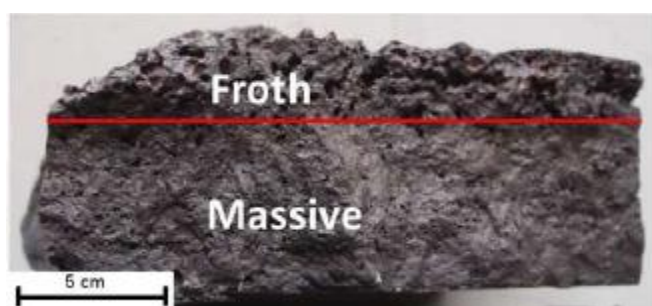


Figura 14 Muestra de Escoria de Okiep, zona superior vesicular o espumosa y zona inferior masiva de alta densidad [45]

La mineralogía matriz se compone principalmente de una fase vítrea rica en sílice, la cual generalmente constituye más del 60% de la matriz de escoria y alberga grandes granos cristalinos

de olivino hierro magnesio ((Mg, Fe) 2SiO_4) y ortopiroxeno hierro y magnesio ((Mg, Fe) SiO_3). La zona vítrea tiene una composición de Si-Fe-Al-Mg-Ca en orden de abundancia disminuye con cantidades menores de azufre, cromo y trazas de cobre, zinc y de tungsteno. Los Gránulos presentes en la escoria se difunden a través de estas y no muestran ninguna preferencia por cualquiera de los tipos masiva o espumosa. En general, los gránulos tienen todos la misma forma esferoidal, pero su composición mineralógica pueden ser mono-mineral o compleja, que consiste en varios sulfuro, aleación o fases metálicas de elementos (figura 15) La mayoría de los gránulos consisten en bornita (Cu_5FeS_4), calcosina (Cu_2S), Covelina (CuS) o combinaciones de los mismos y se han confirmado mediante difracción de rayos X.

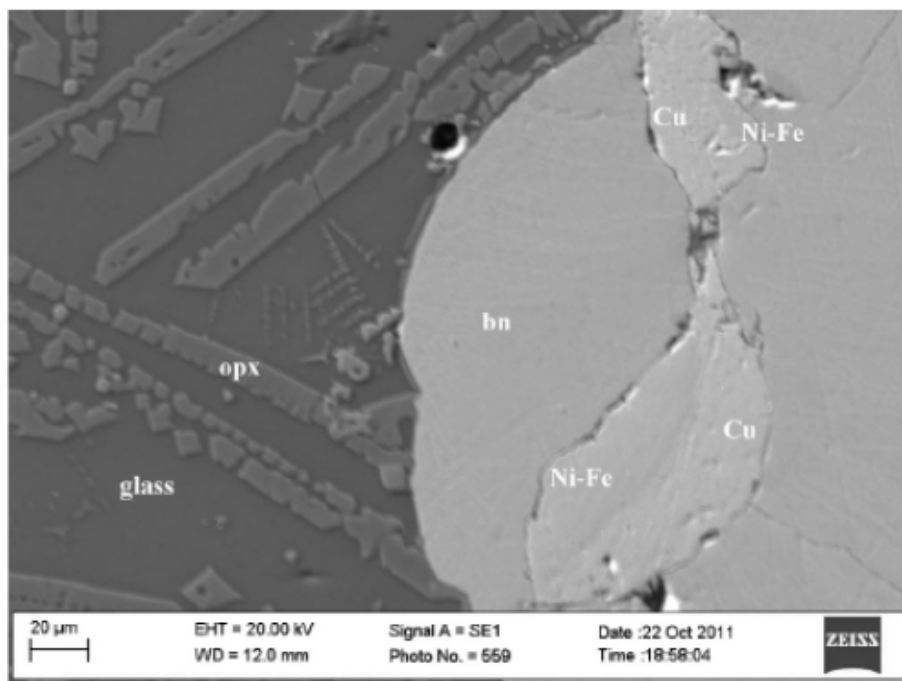


Figura 15 Mineralogía compleja de gránulos consiste en bornita, cobre nativo y asociaciones Ni-Fe alojados en una matriz vítrea de ortopiroxeno [45]

La escoria de reverbero presentada tuvo una mala recuperación en etapas de flotación producto posiblemente de la etapa de molienda incluida que no permitía la liberación necesaria, debido al desconocimiento estructural, sin embargo, la escoria fue en todos los casos enfriada bruscamente lo cual generó una matriz vítrea muy dura (cercana a 7 en escala de Moh) con muy pocos cristales, lo que hace difícil la recuperación del cobre presente vía flotación. A pesar del alto contenido de Cobre, éste está presente en gránulos esféricos diseminados al interior de la escoria producto a que no hubo tendencia a generarse coalescencia de gotas de cobre.

2.3.3. Viscosidad, conductividad y gravedad específica de Escorias

La viscosidad de las escorias tiene influencia sobre el movimiento de esta fase en los reactores, pero a su vez de sus inclusiones en etapas de sedimentación, por lo cual es muy importante conocer su valor en función de su composición y temperatura. La viscosidad es definida como la resistencia de un fluido a fluir o como la constante de proporcionalidad que relaciona el gradiente de velocidad local en un medio, con la fuerza de corte que causa este gradiente según la ecuación:

$$F = \eta A \frac{du}{dx} \quad (2.11)$$

Donde F es fuerza, A es área, u es velocidad y x es longitud. La unidad SI para la viscosidad es kg/(m·s) o Pa·s. La unidad CGS para la viscosidad es el poise. Además se sabe que, en general, la viscosidad de las escorias disminuye con el incremento en la temperatura y presentan comportamiento de fluido Newtoniano [46].

La ecuación de Arrhenius es muy utilizada para representar la variación de la viscosidad con la temperatura

$$\eta = AA * \exp(BA/T) \quad (2.12)$$

En donde AA es una constante que depende de la estructura de la scoria y BA=Eη /R*, donde Eη es la energía de activación de un fluido viscoso (que también es dependiente de la estructura) y R* corresponde a la constante de los gases.

Sin embargo, la relación de Weymann y otras ecuaciones han sido utilizadas en trabajos debido a que generan un ajuste ligeramente mejor

$$\eta = AW * T * \exp(BW/T) \quad (2.13)$$

En donde AW y BW son similares a los parámetros ya definidos AA y BA, pero con diferentes valores.

Muchas mediciones se han realizado para la determinación de la viscosidad de escorias fundidas [47], las cuales se utilizaron para generar un modelo que calcula la viscosidad de las escorias en función de su temperatura y composición [48]. El modelo se basa en calcular una relación de viscosidad (VR), el cual es la relación entre la cantidad porcentual de óxidos ácidos en la escoria (A) y la cantidad porcentual óxidos básicos en la escoria (B). En resumen VR= A/B en donde:

$$\text{➤ } A = \% \text{ SiO}_2 + 1,5(\% \text{ Cr}_2\text{O}_3) + 1,2(\% \text{ ZrO}_2) + 1,8(\% \text{ Al}_2\text{O}_3) \quad (2.14)$$

$$\text{B} = 1,2(\% \text{FeO}) + 0,5(\% \text{Fe}_2\text{O}_3 + \% \text{PbO}) + 0,8(\% \text{MgO}) + 0,7(\% \text{CaO}) + 2,3(\% \text{Na}_2\text{O} + \% \text{K}_2\text{O}) + 0,7(\% \text{Cu}_2\text{O}) + 1,6(\% \text{CaF}_2) \quad (2.15)$$

Luego mediante un análisis de regresión se relaciona VR con la viscosidad con la base de datos existente encontrándose la siguiente expresión.

$$\log \mu(\text{kg/m} \cdot \text{s}) = -0,49 - 5,1\sqrt{\text{VR}} + \frac{-3660 + 12,080\sqrt{\text{VR}}}{\text{T(K)}} \quad (2.16)$$

La figura 16 muestra el efecto de la temperatura y composición en la viscosidad.

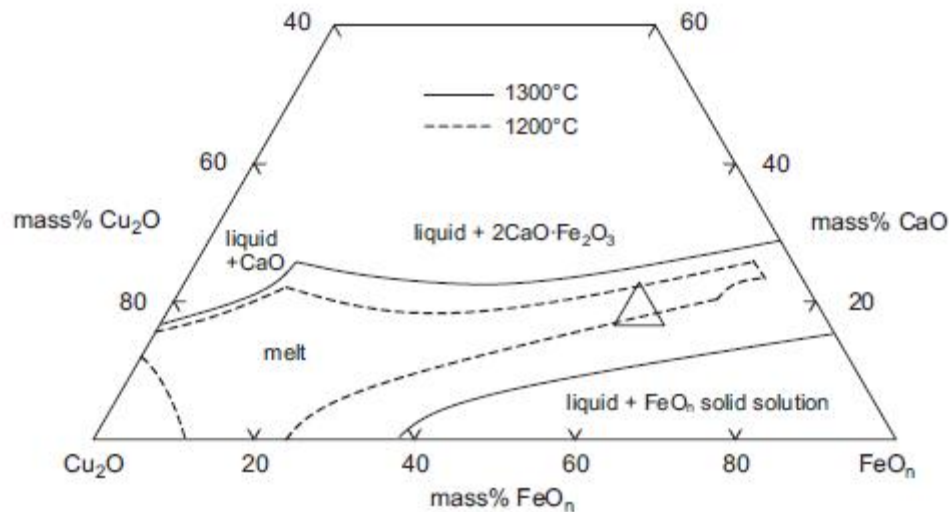


Figura 16 Líneas liquidus a 1200°C y 1300°C para escorias calcio ferríticas

La gravedad específica de las escorias varía entre los 3,3 a 4,1, el cual se incrementa con el contenido de Hierro y decrece levemente con el aumento de la temperatura. Por otro lado la conductividad eléctrica está relacionada fuertemente con la temperatura con un rango entre los 5-20 $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ y se incrementa con los óxidos de Cu y Fe y con la basicidad. La tensión superficial de las escorias de fusión es 0,35-0,45 N/m, la cual incrementa con la basicidad, pero no es influenciado por la temperatura [18].

2.3.4. Convertidor teniente

El convertidor teniente (CT) es un reactor que comparte muchas características con el horno de fusión Noranda, que tienen una dimensión típica como se describe en la tabla 9, Este reactor típicamente contiene capas de mata de cobre que tiene una ley en el rango 70-74% de Cu y una fase de escoria. Para el funcionamiento se adiciona aire enriquecido con Oxígeno mediante toberas sumergidas en la capa de mata (es decir, en la capa inferior).

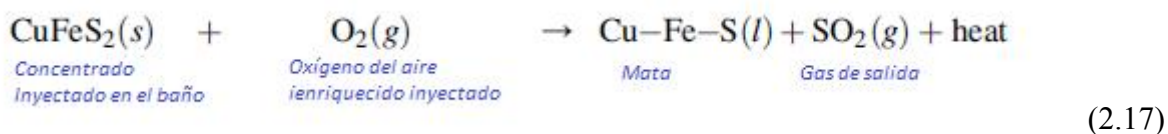
Tabla 9 Características generales del Convertidor Teniente [18]

Característica	UM	Valor
Diámetro	m	4-5
Longitud	m	14-26
Espesor de acero	m	0,05
Espesor ladrillos refractarios	m	0,5
Toberas	Nº	35-50
Diámetro de toberas	cm	5-6

La adición de concentrado en el reactor puede ser estado seco o húmedo (8%), siendo más común la operación con concentrado seco que es introducido posterior a una etapa de secado a muerte (<0,2% humedad). La adición de fundente, recirculaciones, y scrap se realizan por la boca superior del reactor.

Los productos principales son una mata de cobre que bordea los 74% de Ley con un contenido de Hierro 3-7% y un 20% de S, una escoria con 6-10% de Cu que sale a 1200-1250°C y gases con 20-26% de SO₂. La Mata es enviada al proceso de conversión (Convertidores Peirce Smith), la escoria hacia un proceso de recuperación de Cobre y los gases a una etapa de enfriamiento y recuperación de polvos para luego ser direccionados a la planta de ácido sulfúrico [18].

El Calor necesario para el proceso es obtenido prácticamente en su totalidad por las reacciones de oxidación del Hierro y el Azufre presentes en el concentrado, sin embargo pequeñas cantidades de Gas natural o Carbón Coke son añadidos como suplementos calóricos.



En la actualidad los Convertidores teniente han demostrado ser una operación unitaria suficiente para el proceso de fusión, generando así el fin de la era de los hornos reverberos, los cuales anteriormente les proporcionaban una mata de Cobre. Los parámetros operacionales de 2 Convertidores tenientes están en la tabla 10 y en la figura 17 hay una vista esquemática de sus componentes principales.

Tabla 10 Datos mecánicos y operacionales de los convertidores teniente de Codelco (Caletones y Chuquicamata) [18]

Smelter	Codelco Caletones, Chile	Codelco Chuquicamata, Chile
Startup date	1989	2003
Furnace details, inside brick		
Length × diameter, m	21.1 × 4.2	22 × 5
Slag layer thickness, m	0.45–0.75	0.9–1.0
Matte layer thickness, m	0.9–1.2	1.0–1.2
Active slag tapholes	1	1
Active matte tapholes	2	1
Temperature measurement	0	
Auxiliary burners	0	0
Time between tuyere line repairs	³ / ₄ year	1.5 years
Time between complete re-lines	1.5 years	1.5 years
Refractory consumption	13,500 kg/campaign	1.8 kg per tonne of Cu
Tuyere details		
Tuyeres (total)	48	55
Diameter, cm	6.35	6.35
Active air blast tuyeres	43 (operating 34)	49
Concentrate injection tuyeres	5	6
Feed, tonnes/day (dry basis)		
Dry concentrate through tuyeres	2100	2200–2500
%Cu in dry concentrate	26–28	30–33
Quartz flux	160–220	150–200
%SiO ₂ in flux	94.5–98.4	90
Other	264–300 solid reverts 0–75 molten slags	400–600 solid reverts 0–50 Teniente or flash furnace dust
Tuyere blast details		
Flowrate per tuyere	20–27 Nm ³ per minute	18–22 Nm ³ per minute
Vol.-% O ₂	35–38	39–42
Oxygen consumption per tonne per tonne of concentrate	310–330 kg industrial oxygen, 95.5% O ₂	210 kg
Products, tonnes/day		
Matte, tonnes/day	801–909 (72–74% Cu)	990–1150 (72–74% Cu)
Slag, tonnes/day	1600–1900, 6–10% Cu	1550–1800 (6–10% Cu)
Mass% SiO ₂ /mass% Fe	0.57	0.66–0.68
Cu-from-slag recovery method	Slag cleaning furnace	Electric slag cleaning fce
Cu recovery, converter slag	Recycle to Teniente fce	Electric slag cleaning fce
Vol.-% SO ₂ , leaving furnace	25.5–26.4	25
Matte/slag/offgas temps, °C	1220/1240/1250	1220/1240/1250
Hydrocarbon fuel	0	0

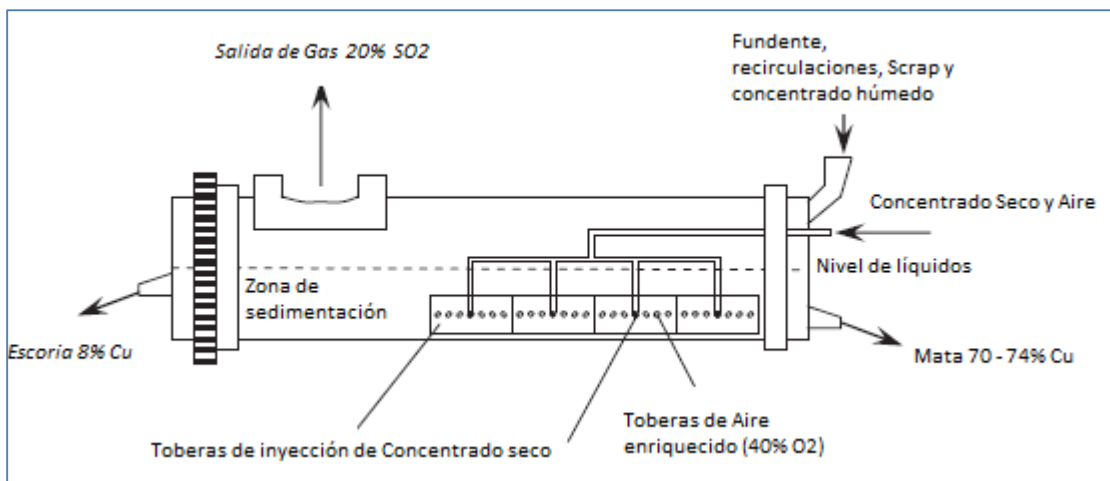


Figura 17 Visión esquemática del Convertidor Teniente [18]

La operación del Convertidor Teniente comienza con un precalentamiento con quemadores QOP (Oxígeno-Petróleo), luego se introduce una carga de mata fundida desde una olla con las toberas levantadas y se comienza el soplado de aire enriquecido. Luego se gira el horno a su posición de operación donde las toberas quedan posicionada en la fase de mata, recién en ese momento comienza la adición de concentrado seco, lo cual se realiza con un incremento paulatino en la alimentación.

Control Operacional del CT

El control de la operación consiste en la inyección continua de concentrado y soplado de aire por 4-6 toberas sumergidas; al mismo tiempo ocurre el soplado continuo de aire enriquecido con oxígeno (40% O₂). LA salida de los productos es por sangrado intermitente de mata y escoria mediante orificios laterales y el gas es removido de manera continua hacia campanas de extracción [49].

El control de la operación tiene los objetivos de controlar la composición de mata y escoria y a su vez proteger los ladrillos refractarios mediante la operación mientras se aumenta la velocidad de operación. Para lo anterior la temperatura de los líquidos es medida mediante pirómetros ópticos a través de 2 toberas o desde los orificios de sangrado. La temperatura de la escoria alrededor de los 1240°C es controlada mediante el enriquecimiento de oxígeno (por la cantidad de Nitrógeno que actúa como enfriador) y la alimentación. La composición de la mata y la escoria son medidas insitu por análisis de rayos X y se tiene su valor en un desfase máximo de 1-2 horas. Algunas técnicas para controlar la composición es ajustar el flujo de fundente y el oxígeno añadido.

El control sobre los niveles de los líquidos se realiza mediante la inserción de una barra de acero de manera vertical desde el techo del reactor y se procura mantener los niveles lo más constante que sea posible asegurando que la capa de mata este por sobre 0,5 m del nivel de las toberas para

asegurar la eficiencia del uso de oxígeno [18]. Durante la operación del reactor muchas impurezas son removidas a la fase de escoria y gases tales como As, Bi, Pb, Sb y Zn, en la tabla 11 se puede ver la distribución.

Tabla 11 Distribución de impurezas durante la operación del Convertidor teniente [50]

Element	% to matte	% to slag	% to offgas
As	6	7	87
Bi	23	40	37
Ni	80	19	1
Pb	22	25	53
Sb	19	30	51
Se	58	39	1
Zn	11	85	4

El Convertidor Teniente es un reactor autógeno, ya que utiliza la energía de las reacciones químicas para generar el calor necesario que lleve a los líquidos a las temperaturas de operación, lo cual sumado a la falta de sensores para medir ciertas variables relevantes hacen que el control del proceso sea muy complejo. La altura (niveles) de las fases presentes son variables muy importantes ya que caracterizan directamente los productos presentes en el reactor, y determinan cuando y cuanto metal blanco y escoria serán enviados a los convertidores Peirce Smith y hornos de limpieza respectivamente. Sin embargo, su determinación es muy compleja debido a la alta temperatura, por lo cual muchos autores han propuesto técnicas no invasivas para su medición en línea, basadas en la temperatura externa del reactor, o en el registro de la amplitud ondas mecánicas ingresadas por las toberas [51-52]. Incluso en la última década se ha utilizado un sistema en el interior de los convertidores que mide la electro-resistividad de un electrodo montado en el orificio de escoria, sin embargo, estos métodos no invasivos no han sido muy empleados en la industria y se ha utilizado la medición clásica por barra de acero que demuestra superficialmente el nivel de las fases debido a su simplicidad y bajo costo.

Para una correcta medición de los niveles es necesario generar la medida lejos de la zona de toberas, debido a la perturbación que genera la operación de soplado [53]. Adicionalmente se le suma la dificultad de las variaciones de interpretación de cada observador, es decir, la pericia del operador en identificar el nivel desde la barra de acero, por lo cual en los últimos años se ha desarrollado una máquina de visión para reemplazar el ojo humano, en donde se captura la información con una cámara digital que mediante un algoritmo de procesamiento de imágenes extrae las características relevantes para determinar la medición [54]. Lo anterior disminuye riesgos oculares a las personas, tiene una medición más precisa y los datos son registrados con mayor velocidad.

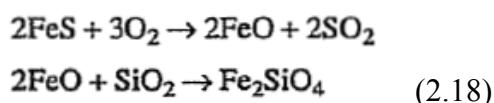
Schaaf et al, en el 2010 desarrollaron un modelo de control predictivo del Convertidor teniente el cual tiene el objetivo de estimar las variables importantes del proceso que no son medidas en línea

y revelaron el potencial de la formulación propuesta para describir las tendencias de las variables de proceso medidas de forma intermitente, tales como los análisis químicos y los niveles de fase líquida, demostrando así el valor del modelo como herramienta de toma de decisiones [55]. Las estimaciones de fase líquida producidas por el modelo propuesto pueden usarse para evaluar si los productos disponibles satisfacen los niveles requeridos de metal blanco para cargar los convertidores Peirce-Smith y la escoria para los hornos de limpieza. Las estimaciones de metal blanco también serían útiles en la prevención de la formación de espuma. Otros beneficios fueron:

- ✓ Mayor eficiencia térmica del proceso de fusión y conversión debido a la reducida variación en los niveles de la fase líquida y la temperatura.
- ✓ Más estable tiempos de procesamiento del convertidor de Peirce-Smith debido a la menor variación en la concentración de cobre de metal blanco.
- ✓ Disminución de las pérdidas de cobre causadas por el atrapamiento mecánico en la escoria gracias al control superior de la concentración de magnetita de escoria.
- ✓ Extensión de la vida útil del convertidor debido al control de la temperatura.

2.3.5. Escorias del CT

Las principales reacciones en la fusión son la oxidación del sulfuro Fierro (II) y la escorificación del Fierro (II) por adición de fundente (Sílice).



Lo anterior se puede graficar como el movimiento a lo largo del sistema pseudo-binario de Cu_2S - FeS para formar un sulfuro de cobre (I) (ver figura 7 en el capítulo 2.2.1)

Las escorias formadas durante esta etapa en el convertidor teniente corresponden principalmente a Silicatos de Fierro (II) (40-50% de Fe) con un alto contenido de magnetita (15-25% Fe_3O_4). El contenido de Cobre bordea los 4-8 % y en algunos casos de mala operación puede llegar a estar cercano a los 15%, con lo cual debe ser llevada a una etapa de descobrización. Estas escorias presentan una alta viscosidad [27].

Las escorias del convertidor teniente son llevadas a un proceso de reducción intensa de la magnetita y cobre presente por la inyección de reductores (sólidos, líquidos o gaseosos) directos en la escoria mediante toberas seguidas de una etapa de sedimentación. La reducción de la magnetita genera una disminución de la viscosidad y mejora la sedimentación del cobre a la fase del fondo (Zona rica de

Cobre), en donde los productos fundidos son una escoria de descarte con un 1% aproximado de Cobre y una mata de Cobre con 60-70% de Cobre. La descobrización de la escoria es dispuesta en botaderos (ver figura 18).

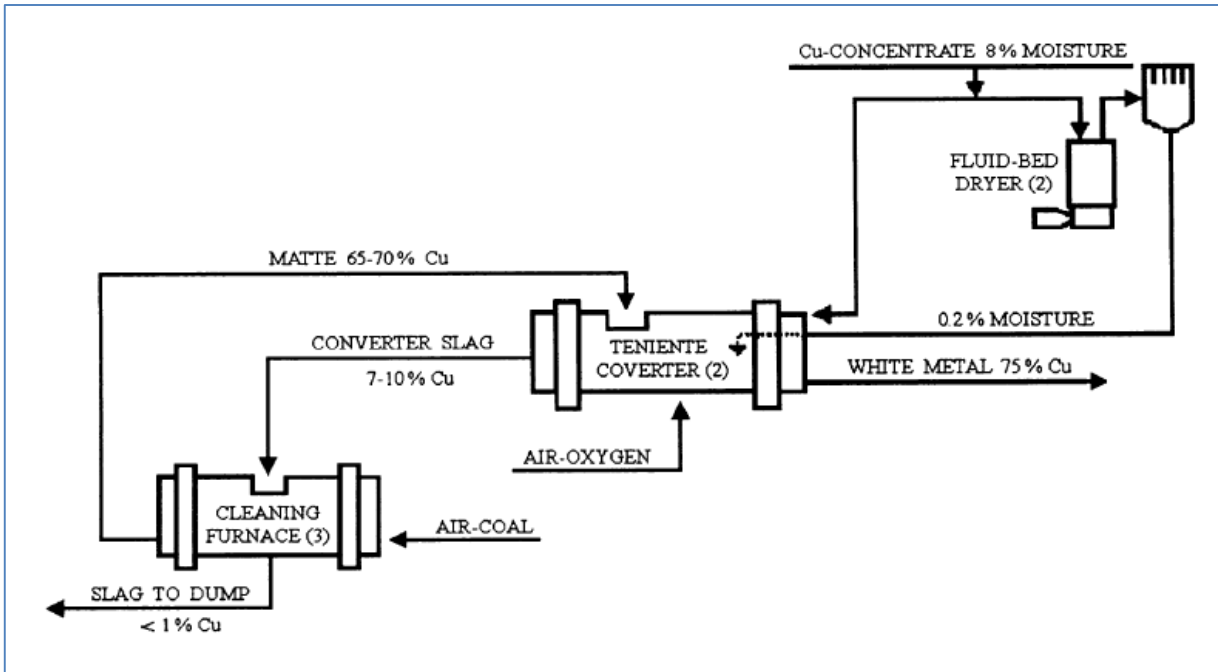


Figura 18 Diagrama simplificado de Operación del CT y sus escorias

Las pérdidas de cobre en escorias en el CT pueden ser presentadas en la base del sistema Cu-Fe-S-O-SiO₂ en el cual se presentan 4 fases condensadas y una gaseosa (oxígeno). Según los datos termodinámicos disponibles y la relación entre fases las regiones predominantes de operación han sido calculadas a los 1250°C (ver figura 19), Las líneas discontinuas en la Figura corresponden a la condición de coexistencia de mate con aproximadamente 60% en peso de cobre, escoria casi saturada con sílice y Hierro con baja actividad de óxido de cobre 10^{-3} - 10^{-4} y una fase gaseosa con baja concentración parcial Presión de oxígeno de aproximadamente 10^{-5} Pa y baja presión parcial de dióxido de azufre en el orden entre 10 - 10^{-1} Pa en el horno de limpieza de escorias El Teniente. Lo cual significa un proceso en donde se reduce el contenido de magnetita y óxido de Cobre [56].

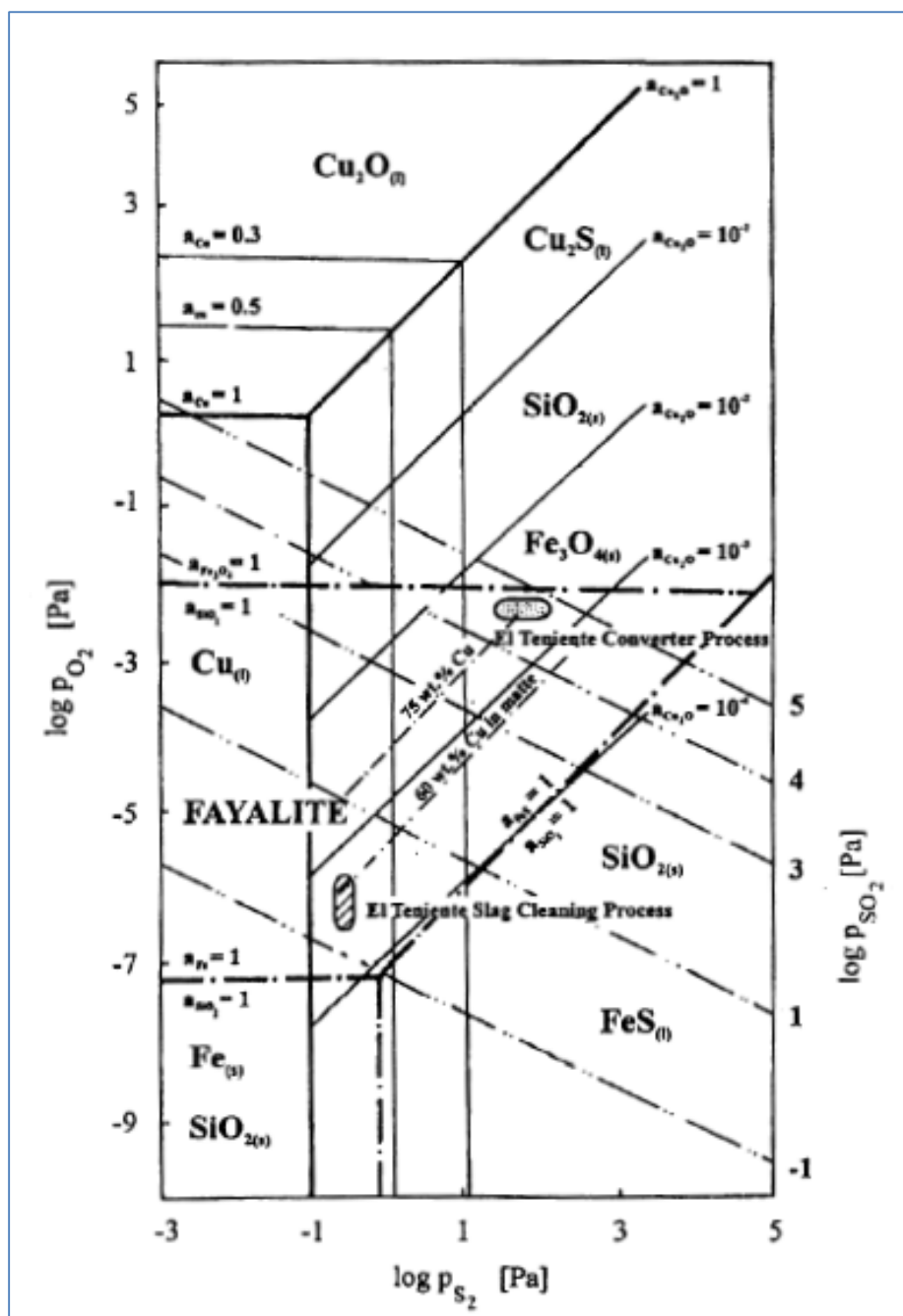
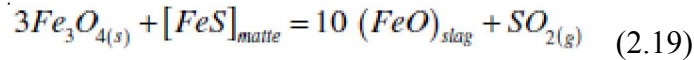


Figura 19 Sistema Cu-Fe-S-SiO₂-O a 1250°C [57]

Las escorias de cobre del CT son tratadas mediante 2 etapas, primero en donde ocurren reacciones químicas una segunda en donde el proceso físico de sedimentación ocurre, y es bien sabido que la cantidad de magnetita tiene un rol principal en la cantidad de cobre que se tiene en la escoria de descarte del proceso.

A pesar de las contradicciones en la forma en que el cobre se pierde en las escorias se mantienen 2 formas principales como válidas que son las pérdidas mecánicas y las fisicoquímicas. Las pérdidas mecánicas corresponden a partículas que son atrapadas mecánicamente como gotas de mata que coexisten con la matriz de escoria, estas pueden medir desde micrones a milímetros en diámetro.

Algunos autores identifican que estas gotas se mantienen en suspensión o son flotadas por el ascenso de burbujas de SO₂ que se originan con la siguiente reacción:



Luego mediante la coalescencia de las gotas de mata estas tienden a sedimentar al fondo del reactor, en donde su velocidad de sedimentación puede ser calculada según la ley de Stokes.

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{g(\rho_1 - \rho_2) \cdot r_D^2}{\mu_2} \quad (2.20)$$

Las pérdidas fisicoquímicas son producto de la disolución de Cobre en la fase de escoria en forma de óxido y de sulfuro como muestra la siguiente ecuación [56]:

$$\%Cu_{sol} = \%Cu_{Cu_2O} + \%Cu_{Cu_2S} \quad (2.21)$$

En resumen las pérdidas mecánicas son difíciles de predecir pero el efecto de la viscosidad es significativo, Por lo tanto, existe una razón para creer que una buena composición de escoria con baja viscosidad y un reactor bien mezclado con buena coalescencia de partículas finas dará como resultado menores pérdidas mecánicas de cobre en una escoria de descarte.

2.4. Tratamiento de escorias

La eliminación de grandes cantidades de escoria de cobre a menudo presenta problemas de gestión de residuos, ya que la escoria de cobre se clasifica como residuo peligroso debido a que contiene metales pesados [58]. Dadas las regulaciones ambientales cada vez más estrictas, los costos de tratamiento de residuos y la disponibilidad limitada de sitios de eliminación es que el desarrollo de nuevas prácticas de manejo de desechos se ha vuelto cada vez más significativo en los últimos años. En este sentido, la recuperación de los metales de interés, el reciclaje y la utilización de la escoria de cobre como sustituto de los recursos naturales para la producción de productos de valor agregado, suelen ser las opciones propicias para el manejo de estos desechos. Shen y Forssberg [8] proporcionaron una revisión exhaustiva de la recuperación de metales de varias escorias incluyendo escorias de cobre. Por su parte Gorai et al. [2] informó que las potenciales propiedades físico-mecánicas de las escorias de cobre, es decir, alta estabilidad, resistencia a la abrasión, características de solidez, etc., podrían explotarse para su uso potencial en la producción de cementos mezclados, herramientas abrasivas, pavimentos, abrasivos, azulejos, vidrio, etc... De las

muchas opciones las propiedades cementosas y la utilización de la escoria de cobre como un reemplazo parcial de cemento Portland han recibido el mayor interés con éxito limitado [59].

2.4.1. Pérdidas de cobre

Es necesario distinguir si el cobre en la escoria está presente en formas de gotas de metal o mata suspendido (mecánicamente atrapado) en la escoria y el que se encuentra disuelto químicamente en la escoria líquida (en forma de Cu^+ generalmente)

Cobre suspendido: Puede sedimentar si se entrega suficiente tiempo para que ocurra, dada la velocidad de sedimentación de las gotas de metal o mata a través de la capa de escoria. La velocidad de sedimentación es función de la viscosidad de la escoria, densidad relativa del metal respecto de la escoria y del tamaño de gotas que sedimentan. En este caso juega un rol muy relevante el contenido de magnetita, ya que su presencia tiende a dificultar la sedimentación de cobre en la escoria (lo anterior producto de un aumento en la viscosidad de la escoria y por la flotación de pequeñas gotas de mata por la generación de SO_2 gaseoso)

Cobre Disuelto: Se produce producto de la solubilidad parcial entre las fases presentes en los reactores, ya que el Cu_2S es soluble en FeO líquido, caso que es controlado con la presencia de Sílice adecuada. Además el Cu_2O es soluble en escorias fayalíticas y es determinado por las condiciones de oxidación del baño. Considerando lo anterior el cobre disuelto está relacionado con las siguientes variables físico-químicas: Ley de la mata, composición de la escoria, potencial de oxígeno y de azufre en el sistema y la temperatura.

En la Figura 8, en donde se muestra la relación de pérdidas de cobre en la escoria con relación a ley de mata, no se observa una simple variable que identifique la pérdida de Cu , pero si en casos extremos, en donde la mata tiende a leyes cercanas al metal blanco (78-79%) se observa un creciente componente de Cobre en escorias.

Dentro de las estrategias para poder minimizar la cantidad de cobre perdido en las escorias se encuentra [18]:

➤ **Minimizar la masa de escoria generada:** La disminución en la generación de escoria puede lograr una disminución en las pérdidas de cobre, sin embargo disminuir la masa de escoria puede ser un trabajo bastante complejo. Se tienen las siguientes posibilidades:

1.- Maximizar las leyes de los concentrados: el menor contenido de ganga, requiere menos flujo de fundentes y por ende realiza una menor generación de escoria. Sin embargo, esta acción produce el costo de perder recuperación de cobre en el proceso de Flotación

2.- Adición de menos fundentes: deseablemente puede reducir la producción de escoria y disminuir su viscosidad ayudando a la sedimentación, sin embargo, también aumenta la

actividad del FeO fomentando la generación de Cu_2O y más magnetita (no deseable). La precipitación de magnetita sólida incrementa la viscosidad de las escorias y a su vez incrementa el contenido de cobre como resultado.

- Minimizar la concentración de cobre en las escorias: La concentración de cobre puede ser disminuido por: Maximizar la fluidez de las escorias, previniendo la formación de magnetita sólida y/o con alta temperatura en el baño, Adicionando suficiente sílice para inmiscibilidad de fases (Mata-Escoria), Otorgando grandes zonas de sedimentación (zonas quietas), Previniendo grandes niveles de escorias dentro del reactor, Previniendo el contacto de la mata con la escoria. La adición de Carbón puede también reducir el contenido de magnetita sólida a Wustita líquida
- Procesar las escorias para recuperar el cobre: Las condiciones para fomentar que las gotas de mata suspendidas puedan sedimentar hacia la capa de Mata son la baja viscosidad de las escorias, baja turbulencia, largo tiempo de residencia, capa delgada de escoria. Las condiciones anteriores generalmente son difícil de lograr, por sobre todo el tiempo de residencia, debido a los apremios operacionales. Adicionalmente con el deseo de incrementar las leyes de las matas los problemas se tornan más complejos. Dado lo anterior las fundiciones desde los años 60 han construido mecanismos separados para la limpieza de las escorias

Estos reactores tienen 2 propósitos principales:

- a) Permitir que terminen de sedimentar las gotas de mata hacia la capa inferior
- b) Facilitar la reducción del cobre disuelto

2.4.2. Mecanismos y fenómenos en el tratamiento de escorias

Los tratamientos actuales de recuperación de cobre en escorias no son lo suficientemente óptimos desde el punto de vista de recuperación, económico y medioambiental, por lo cual la separación selectiva o enriquecimiento del metal de interés en una fase metálica puede conducir una optimización del potencial disponible, sin embargo, antes de avanzar en esta temática es importante identificar los mecanismos y fenómenos involucrados en el tratamiento de escorias.

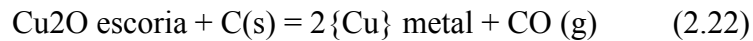
Las escorias como se mencionó anteriormente consisten en una fase de óxidos con altas cantidades de Hierro y Silicio y la presencia de cobre generalmente es en forma de sulfuros o cobre metálico y en menores cantidades en forma de óxido de cobre. Por lo anterior es que para lograr la concentración y futura recuperación del cobre es necesarios realizar una sedimentación de las gotas de cobre (O sulfuros de cobre), lo cual es ayudado mediante la reducción de la escoria, ya que mediante este proceso ocurre una disminución del contenido de magnetita reduciendo la viscosidad del fundido.

Mecanismos de Reducción [60]

Los mecanismos mediante el cual procede la reducción de un óxido de cobre o de hierro disuelto en una escoria líquida, son:

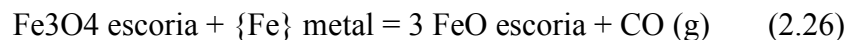
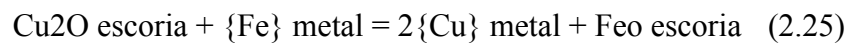
Reducción Directa

La reducción directa ocurre cuando se contactan material carbonáceo sólido con el óxido metálico disuelto en la escoria, reaccionando con éste para producir metal o Wustita (FeO) en el caso de la magnetita (Fe₃O₄). Sin embargo, el mecanismo de reacción directa sólo ocurre inicialmente cuando existe el contacto entre la partícula de carbón y el óxido metálico a reducir, ya que casi instantáneamente se forma una película o capa de gas de monóxido de carbono que impide el contacto directo entre el carbón y el óxido metálico. Es así como la reducción se lleva a cabo de manera indirecta a través del monóxido de carbono (CO). Para metales condensados, de esta reacción resulta la formación de una interface compuesta por cuatro fases: carbón-gas escoria, más una fase metálica que puede nuclear alrededor de la fase gaseosa. Para producir hierro metálico, es necesario reducir considerablemente la magnetita para poder reducir la Wustita (FeO) a hierro metálico.



Reducción Vía Hierro

Si en un sistema de reducción de escorias la concentración de óxido metálico no ferroso está agotada en la región cercana al carbón sólido, el óxido ferroso puede reducirse en la escoria y nuclear como hierro metálico. Algo de hierro nucleario sobre o alrededor del material carbonáceo, impidiendo además la reducción de la escoria con carbón. Entonces el hierro puede actuar de esta manera como reductor si tiene mayor afinidad por el oxígeno que el material no ferroso a ser reducido. Las reacciones involucradas son:

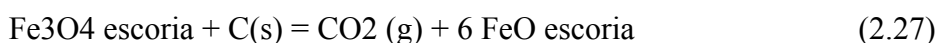


Reducción Vía Óxido Ferroso

Los óxidos de hierro se encuentran en las escorias de fusión y conversión de metales no ferrosos. El hierro en las escorias está presente tanto como óxido férrico Fe₂O₃ (hematita) o como óxido

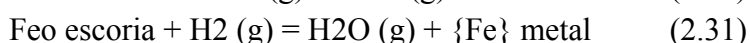
ferroso FeO (Wustita). La coexistencia de ambos óxidos disueltos en la escorias crea un potencial de oxígeno, donde la relación férrico/ferroso en la escoria determina el potencial de oxígeno de la escoria.

Puesto que en las escorias industriales el contenido de hierro es mayor que el contenido de un metal no ferroso, es probable que al inyectar un reductor en el baño fundido, el óxido férrico sea reducido a óxido ferroso, disminuyendo el potencial de oxígeno dentro del baño. Entonces el óxido ferroso puede reducir óxidos no ferrosos estableciendo un potencial de oxígeno constante en el baño. La reducción mediante este método depende de la afinidad por el oxígeno del metal a ser reducido y de los iones férricos y ferrosos, y de las actividades de los componentes del baño fundido.



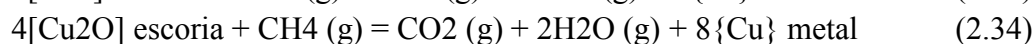
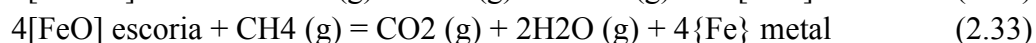
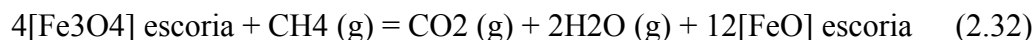
Reducción Vía Hidrógeno

Actualmente la reducción por hidrógeno no es viable de usar en operaciones industriales debido al costo elevado del hidrógeno puro en comparación con otros reductores disponibles en el mercado; siendo utilizado solamente en pruebas de reducción a escala de laboratorio. Sin embargo, algo de hidrógeno libre está presente en materiales volátiles asociados con carbones y gas natural, pudiendo ser además producido por craqueo de tales materiales. De esta manera, el hidrógeno generado reducirá óxidos en la escoria.



Reducción Vía Hidrocarburos

El uso de hidrocarburos como derivado del petróleo o gas natural ofrecen una alternativa interesante al uso de sólidos carbonáceos como reductores en la escoria. El mecanismo de este reductor es una combinación de las reacciones anteriormente expuestas, estando presente la reducción vía hierro e hidrógeno acompañada por la reacción indirecta, explicada en el siguiente punto. Las reacciones involucradas son:



Transporte de calor

En el caso de la reducción por carbón, o por el proceso de descomposición de gas natural, existe una película gaseosa de CO en la interface carbón-escoria que, naturalmente, separa la partícula de carbón del contacto directo con la escoria. En el contacto gas-carbón se está produciendo la reacción de Boudouard, que siendo de naturaleza endotérmica desfavorece la cinética del proceso. Por esta razón, dado un mecanismo de reducción con estas características de reductor utilizado, la temperatura de interés relacionada con el transporte de calor es la temperatura de la interface, dado que es donde se producen las reacciones de reducción.

En el caso de la reacción de reducción indirecta, por inyección directa de monóxido de carbono (CO) en o sobre la escoria, al ser una reacción de tipo exotérmica la temperatura de interés relacionada con el transporte de calor dice relación con la temperatura del baño fundido de escoria.

Transporte de masa

La transferencia de masa que ocurre entre y dentro de las fases durante el proceso de limpieza de escorias implica reducción con gases, carbón y/o sulfuros. Como se mencionó anteriormente, el método de operación y el tipo de reductor influirán en los contactos escoria-reductor, ya sea este último de tipo gaseoso, líquido o sólido; y por lo tanto influirá también en la determinación de la etapa controlante del proceso.

La etapa controlante puede ser: la difusión en la fase escoria, las reacciones de intercambio interfacial que involucran la adsorción y desorción, o la difusión en la fase gaseosa, como también la nucleación y crecimiento de productos gaseosos, líquidos o de fases sólidas. La reacción química de reducción de óxidos metálicos tiene poca probabilidad de ser la etapa controlante en la transferencia de masa debido a las altas temperaturas, entre 1100 °C y 1400 °C en que se lleva a cabo el proceso de limpieza de escorias.

El proceso global de reducción, incluye las siguientes etapas individuales:

1. Transporte de magnetita, óxido de cobre y otros óxidos entre el seno del líquido y la superficie interfacial escoria-reductor.
2. Reacción de reducción.
3. Difusión de los productos en reverso.

Luego de diversas investigaciones [61], se conoció que la etapa controlante en la cinética de reducción puede cambiar dependiendo de las condiciones de operación y etapa del proceso. Además puede ocurrir que la etapa controlante no sea única ya que varias etapas pueden tener

efectos similares en la cinética global del proceso. Las reacciones involucradas pueden generar o consumir calor, y este calor debe transportarse desde los alrededores hacia donde se lleva a cabo la reducción o viceversa.

2.4.3. Recuperación de metales valiosos desde escorias de cobre

Los sistemas de limpieza de escoria, tienen el objetivo de minimizar la cantidad de cobre descartado en las escorias y los dos métodos más conocidos son el sistema de sedimentación de cobre desde las escorias fundidas y la flotación de escorias solidificadas.

Los procesos conocidos para recuperar el cobre desde las escorias son:

1. Horno de Limpieza de Escoria, tipo basculante con inyección de petróleo o carbón como reductor
2. Horno Eléctrico de Limpieza de Escorias (HELE)
3. Hornos de Sedimentación de Escoria, se utilizan en procesos continuos, en donde no es posible permitir la separación de las fases en el mismo reactor, se dispone de algún medio de calentamiento que mantiene un ambiente reductor moderado (Ausmelt, Mitsubishi)
4. Recuperación de Cobre mediante la flotación de escorias solidificadas, generando un concentrado que debe volver a Fundición. (E.C., Chancado, Molienda Húmeda y Flotación).

En referencia a los métodos para recuperar otros metales valiosos se pueden clasificar en 3 categorías que son Flotación, Lixiviación y Tostación.

Lixiviación de Escorias de Cobre

La lixiviación es otro método para la extracción de metales de escorias de cobre. Los agentes de lixiviación aplicados incluyen ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, cloruro férrico, amoníaco y cianuro [62]. El cianuro se utilizó en los primeros tiempos, pero fue sustituido por otros agentes debido a problemas ambientales. Para aumentar la eficiencia de lixiviación se ha analizado la adición de H_2O_2 , lixiviación por presión o lixiviación en el sistema Cl_2/Cl^- . Por ejemplo, en la lixiviación de una escoria de fundición de latón que contiene 6,3% de Cu^0 , 14,4% de Cu en forma de óxido, 11,35% de Zn (óxido) y 1,33% de Pb (óxido) con ácido clorhídrico o amoníaco, la adición de H_2O_2 aumentó en gran medida la extracción de los metales, especialmente en la lixiviación con ácido clorhídrico, como se muestra en la figura 20.

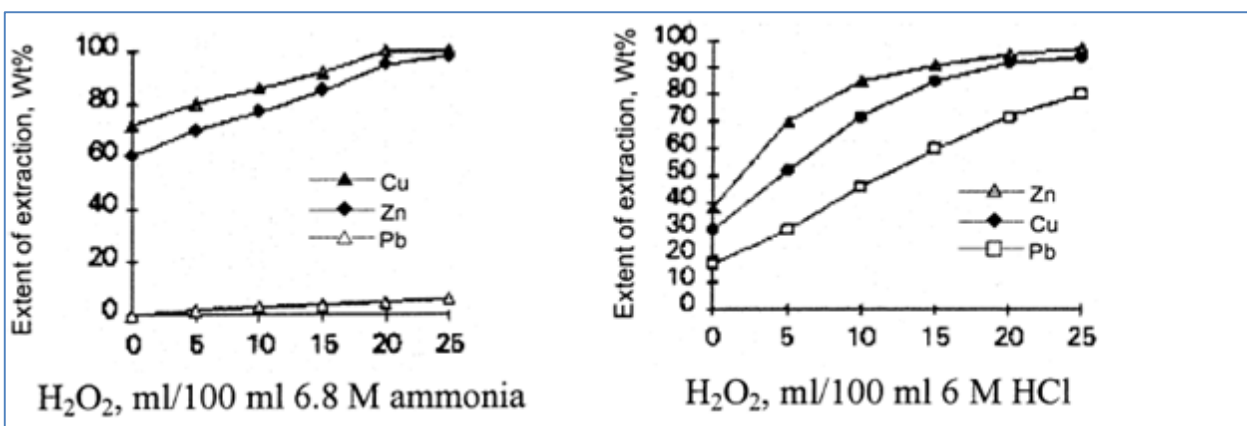


Figura 20 Efecto de la adición de H₂O₂ en la extracción de Cu, Zn y Pb. (Izq.) Lixiviación en medio amoniaco, (Der) Lixiviación en ácido clorhídrico

En estudios de lixiviación por presión con ácido sulfúrico diluido aproximadamente el 90% de Cu y más de 95% de Ni y Co se pudieron extraer con sólo 0,8% de extracción de Fe de una escoria de conversión de cobre que contenía 4,03% de Cu, 1,98% de Ni y 0,48 % Co [63]. El método de lixiviación en Cl₂/Cl⁻ se ha utilizado para la extracción de Cu desde escorias de hornos flash y reverberos que contenían minerales metálicos de Cu y sulfuros de Cobre complejos de tamaño muy pequeño, principalmente 5-10 mm, y se han obtenido resultados de extracción de 75 a 80% de Cu y 5% de Fe a temperatura ambiente [64].

Previo a la lixiviación se puede incorporar una etapa de tostación, la cual tiene el objetivo de convertir los metales de la escoria de cobre en una forma adecuada para que puedan ser separados de la escoria. Una forma es la tostación reductora, en la que los metales en diversas formas en la escoria se reducen a metales libres. Luego se usa flotación o lixiviación para separar los metales de la escoria [65]. Otro método más simple y eficaz se denomina tostación sulfatante, en el que el Cu, Co y Ni en diversas formas se convierten en sulfatos solubles a través de una serie de reacciones químicas a 200-600 °C por adición de sulfuro o sulfato [66]. Después, los sulfatos solubles se disuelven en agua y se separan de la escoria. Los agentes sulfuro y sulfato utilizados en incluyen H₂S, H₂SO₄, (NH₄)₂SO₄, Fe₂ (SO₄)₃ x H₂O y pirita.

En la misma línea de investigación Nadirov et al [67], investigaron el proceso de recuperación de metales valiosos de la escoria de fundición de cobre de la planta de cobre Balkhash por tratamiento térmico con cloruro de amonio. Se estudió el efecto de la temperatura y la duración del tratamiento térmico sobre la recuperación de metal en forma soluble en agua. Se encontró que el 91,5% de zinc y el 89,7% de cobre pudieron ser removidos en forma soluble en agua a 320°C durante 120 minutos, el proceso de recuperación de hierro a forma soluble en agua es más sensible a la temperatura que los procesos de recuperación de zinc y cobre a las temperaturas investigadas y permite una recuperación de Hierro en agua soluble de un 88,3%. Con el cambio del pH de la solución es posible precipitar selectivamente los hidróxidos metálicos en la solución, por lo cual se propone un diagrama de flujos del proceso para el tratamiento de las escorias de Cobre (ver figura 21).

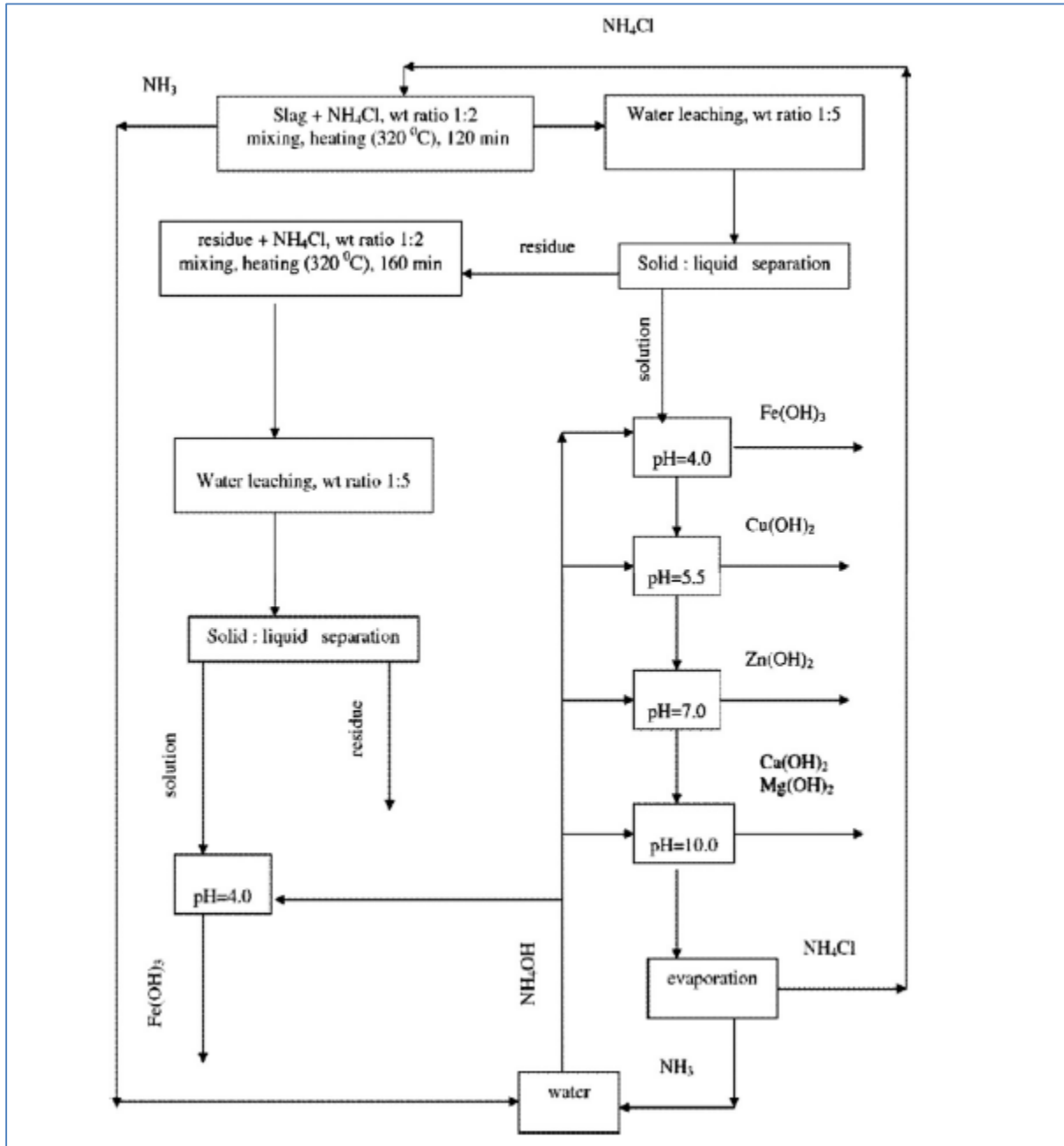


Figura 21 Diagrama de Recuperación de metales valiosos desde escorias de cobre [67]

En otro estudio de Arslan 2002 [68], se analizó la recuperación de metales como el Cu, Zn y Co desde escorias de fusión y conversión mediante la lixiviación a alta temperatura, pero incluyendo una etapa previa de tostación ácida a las escorias (para la sulfatación de sus componentes). Se investigó los efectos de las variables operacionales de tostación como son la temperatura, el tiempo y la relación ácido/escoria. Se logró una recuperación de un 88% de Cobre, 87% de Cobalto, 93% de Cinc y 83% de Hierro y se identificó que la concentración de ácido en la tostación a 150°C si tiene un efecto considerable en la recuperación posterior de Cobre. Otro resultado destacado es que

cuando se realizó un aumento en la temperatura de la tostación se observó una disminución considerable en la disolución posterior del Hierro llegando a cero luego de 2 horas de tostación a 650°C, lo cual es favorable desde el punto de vista de la recuperación de metales no ferrosos, sin la necesidad de costear tratamientos adicionales para remover el Hierro, lográndose en esa condición una recuperación del 79% de Cu, 66% de Co y 41% de Zn.

Nuevo enfoque del tratamiento Pirometalúrgico de Escorias de Cobre

La escoria de cobre es inevitablemente producida por los hornos de limpieza de escorias como subproducto final y aunque la escoria de cobre residual tiene varias ventajas como materia prima para la utilización en diversas aplicaciones, los elementos peligrosos (por ejemplo, As, Pb, Bi, Sb) se dispersan fisicoquímicamente dentro de la escoria, por lo que estos elementos peligrosos deben ser minimizados en la escoria de cobre de final para proteger el medio ambiente. Además, la escoria de cobre se compone principalmente de la fase de fayalita (2FeO , SiO_2), lo que significa que el hierro podría ser recuperado de la escoria de cobre residual.

Como ya se ha mencionado existen muchos tipos de escorias dependiendo de su contenido de cobre y otros componentes, sin embargo, las escorias que típicamente son tratadas al interior de las fundiciones mediante procesos Pirometalúrgicos son las denominadas escorias primarias, es decir que acaban de salir de un proceso de oxidación (ya sea fusión o conversión). Estas escorias pueden contener un alto grado de cobre 3-8% como es el caso del convertidor teniente y de un 12-20% de Magnetita. Dos tercios del cobre está presente como inclusiones atrapada de mata y cobre metálico en la escoria por la magnetita, las cuales tienen un tamaño entre los 5-1000 micrómetros y el resto es cobre disuelto [69].

Para el tratamiento de la escoria es necesario generar las condiciones de reducción necesarias para reducir el contenido de magnetita a un nivel del 5-6% para permitir liberar las inclusiones de cobre y adicionalmente la reducción del cobre disuelto como óxido cuproso. Para lo anterior es necesario generar 2 zonas principales en el reactor de tratamiento que son la zona de reducción intensiva y una zona quieta de sedimentación. Lo anterior es fácil de lograr en hornos eléctricos debido a la electrolisis de la escoria en donde la mata de cobre actúa como un cátodo y la cama de reductor (Coque generalmente) como un ánodo, lo cual conduce a un gradiente de temperatura a lo largo de la altura de la escoria y un campo magnético permanente superpuesto que pone en movimiento la escoria líquida como resultado de la interacción entre campos eléctricos y magnéticos no homogéneos. La agitación de la escoria inducida por los campos cruzados aumentará la transferencia de masa y dará como resultado la aceleración de la reducción de la escoria (ver figura 22) [70].

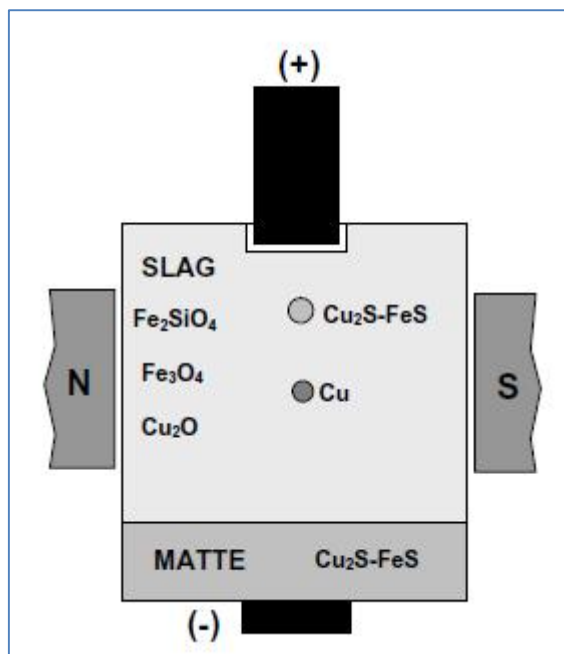


Figura 22 Esquema de campo magnético en la reducción de magnetita [69]

Los procesos pirometalúrgicos también se han utilizado para la recuperación de Fierro, ya que las escorias de Cobre corresponden a una fuente con alta concentración de óxidos de Fierro con un 35-45% en peso, por lo que su recuperación es de un gran interés para el uso integral de los recursos minerales y a su vez con la finalidad de reducir impactos al medioambiente. Uno de los métodos de recuperación más reciente es mediante la recuperación magnética, para lo cual se debe moler la escoria de cobre a un rango de 150-200 micrómetros para luego ser sometida a una etapa de reducción mediante carbón a 1250°C por 90 minutos y seguido de una nueva molienda a los 75 micrómetros para luego realizar la clasificación por métodos magnéticos lográndose una recuperación de un 85% del fierro presente con una concentración de 65% en peso en el producto y adicionalmente generando un residuo que es un recursos para la producción de cemento [71].

Un estudio reciente de Zhang et al [72] analizó las características y mecanismo del proceso reducción y separación de la escoria de cobre mediante la variación de la relación de metalización por la adición de carbón en forma de Nuggets. El fierro de la escoria se encuentra en un estado de fusión intermedio mediante el proceso de separación de la escoria y se observó que mediante la adición de CaO se aumenta la reducibilidad de la escoria de cobre cuando la basicidad excede de 0,5, pero el efecto de Al_2O_3 es poco, lo que significa que la adición de alúmina es insignificante para la reducción, a su vez la formación de escoria fundida es necesaria para la separación de hierro el cual encuentra en estado medio fundido durante el proceso de separación por fundición y cuya magnitud de coalescencia estará relacionada con su contenido de carburación.

El fierro en las escorias de cobre está presente principalmente en forma de fayalita (Fe_2SiO_4) y el contenido de Cobre como sulfuro representa aproximadamente el 50%, por lo cual la separación magnética tanto como el proceso de flotación no es conveniente muchas veces y se debe recurrir a

un proceso pirometalúrgico. El proceso de carburización y desulfuración genera una fase de mata que lleva el cobre precipitado de la escoria en el proceso de reducción, que es inmisible con hierro fundido y escoria. Es un nuevo proceso que es capaz de tratar las escorias de Cobre y el concentrado basado en el diagrama ternario de Hierro-Mata-Escoria. El proceso de reducción y sulfurización se realiza en una etapa con la adición de pellets de carbón y la posterior carburación ocurre en el reactor de fusión con la capa de Coque [73].

Otra postura plantea un estudio reciente sobre (Jung et al, 2016 [74]) que tiene la mirada de una producción limpia en donde se considera la recuperación de hierro desde escorias de Cobre para remover elementos peligrosos vía un nuevo proceso aluminotérmico de reducción (ASR). En él se estudia el efecto de añadir Al a las escorias finales durante un proceso de reducción a 1773°K y propone un diagrama de flujo del proceso principal para la producción de cobre a partir de concentrados de cobre con la adición de una etapa de reducción como un paso adicional para el proceso de fundición de cobre convencional con el fin de lograr tanto la eliminación de elementos peligrosos y la recuperación de hierro de la escoria de cobre de residuos (ver figura 23).

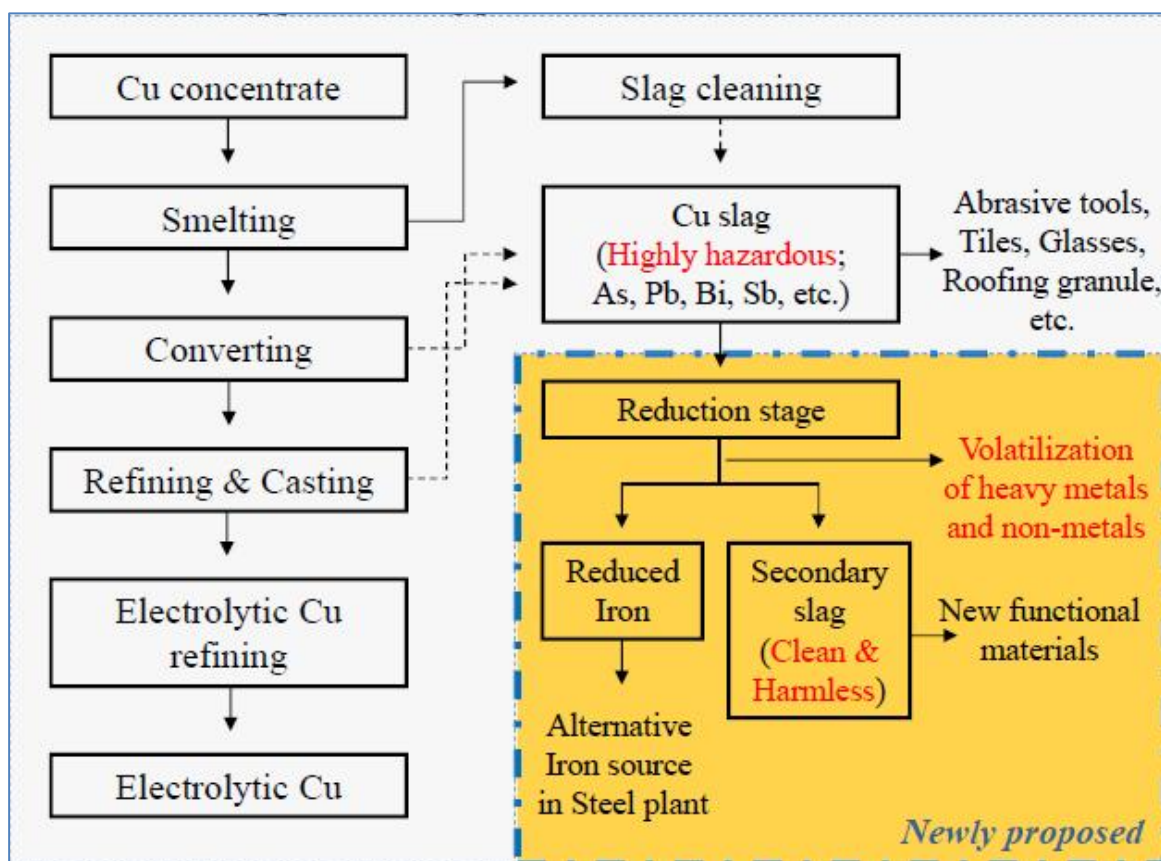


Figura 23 diagrama de flujo para la generación de cobre y la etapa de reducción de escorias [74]

Durante el estudio se observó que el contenido de FeO y Al veía considerablemente los primeros 5 minutos de operación y luego permanece constante con un aumento de la temperatura al incrementar la relación Al/FeO y la máxima recuperación de Hierro se logra con al valor de

Al/FeO=0.53. Además se determinaron las velocidades de eliminación de elementos peligrosos, tales como As, Bi, Pb y Sb, a partir de escorias de cobre usadas a través del proceso ASR, mediante las cuales se produjo una escoria secundaria más limpia y menos peligrosa.

2.4.4. Flotación de escorias

La tecnología de molienda y flotación es principalmente un proceso de tratamiento físico, que es útil para el reciclado de fases de cobre metálico y sulfuro de cobre, pero incapaz con los óxidos, por lo que es selectivas a la morfología de los minerales [73].

Para los procesos que generalmente producen matas con un contenido de cobre sobre un 60%, es decir en los procesos de conversión y fusión en algunos casos, se utiliza el proceso de flotación para poder recuperar el cobre perdido en las escorias, según la siguiente secuencia

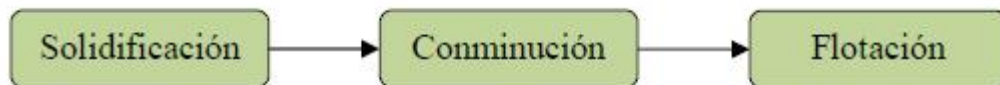


Figura 24 Diagrama de flujo resumido de tratamiento de escorias por Flotación

Luego de la solidificación, la cual va a depender de cada fundición, se realiza la fragmentación por equipos Bulldozer, tractores, chancadores o martillos picadores para ser almacenada y enviada su procesamiento, el cual se constituye por etapas de molienda fina y flotación. En el proceso de flotación se consideran circuitos similares a los del procesamiento del mineral ROM con etapas de arrastre (rougher), de limpieza (cleaner) y barrido (scavenger) similar al de la figura 25 en la mayoría de estas plantas.

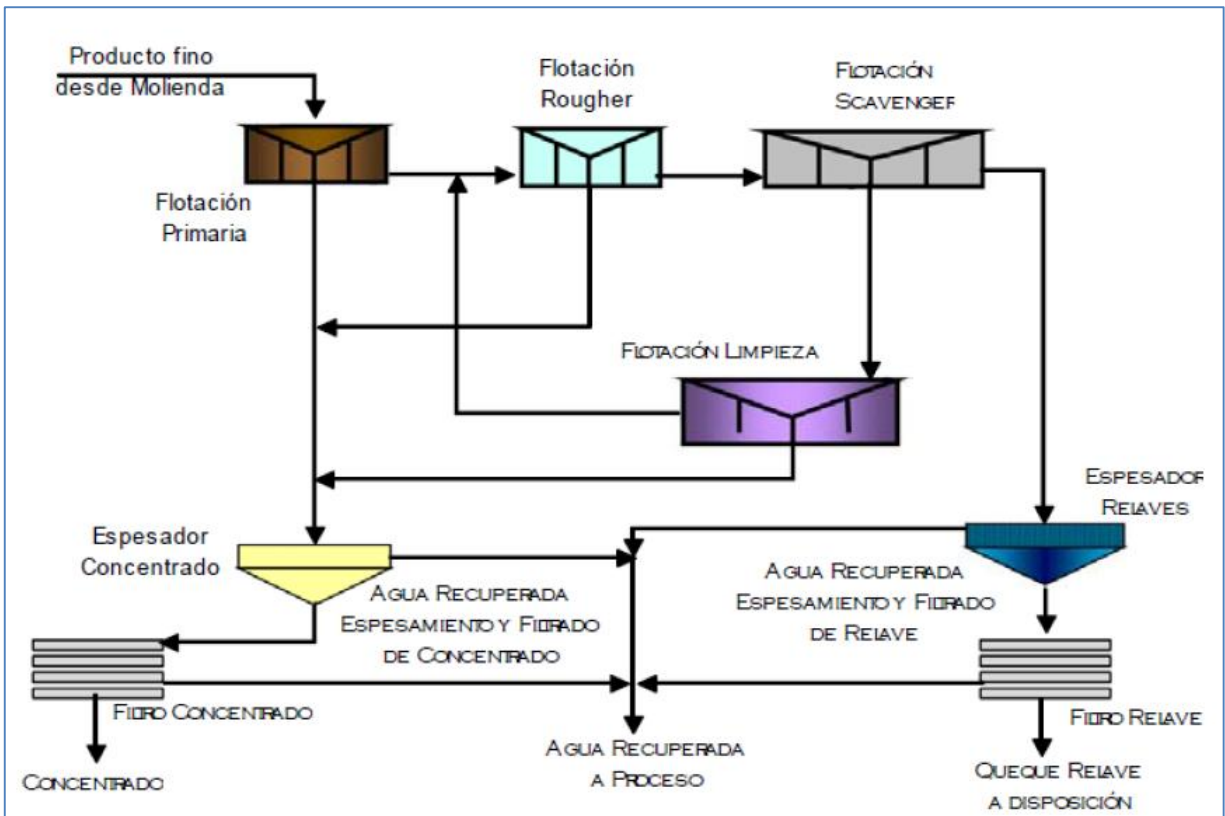


Figura 25 Circuito de flotación y de recuperación de agua - DIA Potrerillos [75]

La nueva producción de concentrado tiene un gran ventaja con respecto a las colas o pérdidas de cobre en el proceso de flotación, las cuales se disminuyen considerablemente, adicionalmente otorga la posibilidad de descongestionar la fundición (para el caso de tener alta capacidad en fusión y no en las etapas posteriores), sin embargo, se incluyen costos de transporte, el cobre debe refundirse y va disminuyendo la tasa de recuperación, ya que los procesos de fusión y conversión a los que es sometida nuevamente la carga tiene cierta capacidad de recuperación, distinta e inferior al 100%.

Barnes et al. (1993) [76] describieron un proceso de flotación industrial de la escoria de cobre en Mount Isa Mines Limited. La escoria con 3,7% de Cu se muele hasta 80% bajo los 74 micrones antes de la flotación. Usando sec-butil xantato de sodio como colector, MIBC como espuma e hidroxietilcelulosa como depresor de magnetita en la flotación se produce un concentrado con una ley de cobre de 42,54% y una recuperación del 82%. Sin embargo la recuperación de Cobalto es muy baja y se reporta principalmente en las colas.

Un resultado similar fue reportado por Rao y Nayak (1992) [77]. En el experimento de flotación de una escoria de conversión con 3,7% de Cu, enfriado en un pozo refractario recubierto. Los experimentos se realizaron con amil xantato de potasio como colector, aceite de pino como

espumante a un pH entre 8-9, y se obtuvo un concentrado con una ley de cobre de 44% y una recuperación de 96%. Los contenidos de Cobalto y Níquel se reportaron en las colas. En principio, la flotación de escoria de cobre es la misma que la flotación de mineral de sulfuro. Esto significa que sólo los minerales metálicos de Cu y sulfuros pueden ser flotados eficazmente. Puesto que el Cu en algunas escorias está en forma de óxidos y Co y Ni generalmente están en forma de óxidos (Co está en distribución homogénea), el método de flotación no será efectivo para la recuperación de Co, Ni y óxido de Cu. Por lo tanto, la aplicación de la flotación en el proceso de la escoria de cobre podría ser limitada [8].

Un estudio más reciente de Subrata et al 2015 [78], en donde se analiza el rendimiento del proceso de flotación con diferentes mezclas de colectores a diferentes dosis. Los colectores utilizados son Xantato de isopropilo sódico (SIPX), ditiofosfato de dimetilo de sodio (DTP) y hidroxamato de alquilo en diversas dosis. La escoria fue analizada por QEMSCAN y revelaron que el cobre está presente en forma de sulfuro en una matriz fayalita (silicato de hierro) y está muy pobremente liberado, por lo cual requiere una molienda fina bajo los 300 micrómetros (ver tabla 12). Las pruebas de flotación se llevaron a cabo utilizando un colector y también diversas mezclas de dos colectores a diferentes concentraciones pero una suma constante. Los resultados muestran un incremento en el rendimiento con la mezcla de colectores indicando una recuperación del 84.82% con una mezcla de 40/160 g/t de la mezcla SIPX-DTP versus el 78,11% reportado usando un solo colector. Un resultado similar se obtuvo con una recuperación de un 83,07% con 160/40 g/t de SIPX-hidroxamato de alquilo.

Tabla 12 análisis QEMSCAN de la muestra de escoria [78]

Minerals	Wt.%
Copper sulphide	2.9
Fayalite	88.5
Magnetite	4.1

2.4.5. Usos alternativos para la escoria de fundición

Hasta el momento, la reutilización de escorias de fundición de cobre ha sido mínima, pero, debido a que es una preocupación latente tanto para el gobierno como para la industria minera debido al impacto medioambiental que está produciendo, se han ido creando diversos usos alternativos de la escoria para reducir el tamaño de los botaderos existentes hoy en día.

La escoria de Cobre como un subproducto de la industria es ampliamente utilizada como abrasivo para remover oxidaciones y contaminantes superficiales y se han realizado estudios para modelar su productividad y consumo con la finalidad de optimizar procesos costosos como el granallado con un menor consumo de material y de energía [79].

A nivel mundial existen una serie de usos para la escoria de fundición del cobre, siendo las principales [2]:

- **Balasto**: más bien conocido como relleno en las líneas férreas, se usa para formar una cama en las mismas, haciéndola firme y sólida. También es utilizado como lastre en los barcos, donde lastre es cualquier material usado para estabilizar un barco. La escoria es depositada en el fondo del barco para hundirlo un poco más en el agua, y así evitar volcamientos.

- **Arena abrasiva**: permite remover la pintura, capas externas y corrosión de estructuras industriales. Esto se realiza mediante una fuerza mecánica que impulsa las partículas abrasivas contra de una superficie metálica o no metálica de una estructura o producto, así removiendo contaminantes o condicionando la superficie para un tratamiento posterior. En inglés esta aplicación es conocida como Sand Blasting. La empresa NST Centre plantea que el poder abrasivo de la escoria de cobre es usado principalmente para remover fácilmente los contaminantes de superficies de estructuras. La escoria viene con forma cúbica, y por lo tanto con sus lados bastante afilados, generando un mejor poder abrasivo. Estos productos abrasivos a su vez generan una baja cantidad de polvo. Además su uso no genera problemas a la salud para las personas.

- **EbonyGrit**: Producto creado por la empresa Opta Minerals Inc., obteniéndose como un producto secundario de la escoria proveniente de la industria del cobre. El Ebonygrit es una arena abrasiva compuesta generalmente por ferro-silicatos (Fe_2SiO_4) y óxidos, y se forma cuando la escoria fundida es enfriada bruscamente en agua. El proceso de enfriamiento rompe la escoria en partículas angulosas, haciendo que sea un producto abrasivo ideal. (Opta Minerals Inc., 2006)

- **Material de construcción**: existen diversos estudios que buscan la reutilización de la escoria en materiales de construcción, especialmente como aditivo para cementos, reemplazando en cierta manera las puzolanas y yeso, sirviendo para el mejoramiento en la tecnología de la construcción de carreteras (Wang y Emery, 2004). Existen estudios realizados para utilizar la escoria de fundición como material para el mejoramiento de la tecnología utilizada en las carreteras, estudios en los cuales se menciona que es necesario hacer un tratamiento previo de la escoria para luego poder ser agregada a distintos productos de la construcción.

- **Obtención y recuperación de metales valiosos a partir de la escoria**: Actualmente existen una serie de estudios que buscan reciclar la escoria de diversos procesos a través de la recuperación de metales que se encuentran en su composición, y que hasta el momento no son recuperados. Entre estos procesos se puede encontrar la recuperación de cobalto, níquel, molibdeno y compuestos de hierro, entre otros, generando una posibilidad económica y de mejoramiento ambiental considerable. Investigaciones realizadas por CONICYT han permitido estudiar la lixiviación de escorias con ácido sulfúrico para la recuperación de cobre (Cu) y molibdeno (Mo). En dichos estudios se observó que la cinética de lixiviación del hierro es equivalente e, incluso superior, a la de Cu y Mo, incluso se planteó que podría estar influyendo en la lixiviación del cobre al oxidarse

desde Fe (II) a Fe (III) en la solución. Por lo tanto, debido a la alta concentración de hierro en la escoria, es inevitable su lixiviación junto con el cobre y el molibdeno. De acuerdo a estos primeros resultados, sobre el 98% del consumo de ácido está asociado a la disolución del hierro para una escoria con 0,8% de Cu y 0,3% de Mo. (CONYCYT, 2005) [80].

A su vez las escorias que han sido procesadas, como por ejemplo para recuperación de metales preciosos vía flotación, siguen presentando algunas veces metales pesados que pueden ser considerados como peligrosos en sus propiedades cuando se disponen en el medioambiente, por lo que existen estudios que presentan la utilización de los relaves de la flotación de escorias de Cobre como una fuente de Hierro en la producción del cemento Portland Clinker, debido a su contenido superior al 59% de Fe_2O_3 en la forma de magnetita y fayalita principalmente. Luego de su utilización se han realizado pruebas de lixiviación las cuales indican que no existen problemas medioambientales [81]. Por lo anterior grandes cantidades de este residuo, colas de la flotación de escorias de Cobre, pueden ser utilizadas a un bajo costo mejorando los costos de producción del cemento y mejorando las prácticas en gestión de residuos.

2.5. Sedimentación

Los procesos pirometalúrgicos de recuperación de metales valiosos en escorias (puntos 1, 2 y 3 del capítulo 2.4.3) de limpieza de escoria se basan en 2 etapas fundamentales, la primera asociada al procesos de reducción de la escoria, en donde se reduce principalmente la magnetita presente (etapa asociada a una gran agitación) y una segunda orientada a la sedimentación de gotas de metal y de mata, en donde se trata de mantener en quieto el líquido para que ocurra una adecuada sedimentación.

La separación de fases al final de las operaciones pirometalúrgicas es obtenida por un proceso de sedimentación, pero lamentablemente esta separación no ocurre de manera perfecta con lo que muchos metales valioso se pierden en la fase de escorias y un reprocesamiento es necesario, la pérdida de gotas de metal y mata en la escoria es debido a varias fuentes, de la cual la perdida por fijación de gotas a partículas sólidas en la fase de escoria es la que ha sido menos investigada [82], sin embargo esta fijación produce perdidas en las fundiciones de cobre y otras industrias. Recientemente se ha estudiado esta fijación considerando que las gotas de metal y mata de Cobre no reaccionan con los sólidos (generalmente spinel) y se inicializa el modelamiento con las gotas dispersas de manera aleatoria en la escoria, sin embargo todavía no está claro cuál de sería el posible origen que genera la fijación, por lo tanto, se requiere más investigación, más simulaciones y experimentos centrados en el origen. Debido a que ya existen modelos que incluyen convección, la implementación explícita de un modelo de la formación de partículas sólidas dentro de una escoria líquida junto con la presencia de gotas de metal líquido en un sistema multifásico permitiría simular y estudiar el origen reactivo para analizar la fijación con más detalle [83].

La velocidad de sedimentación de gotas de mata y/o cobre en la escoria se puede determinar con la ley de Stokes, la cual indica que para gotitas más pequeñas pueden demorar varios minutos o muchas horas en su sedimentación. (Cobra importancia el estudio de colisión coalescencia de gotas, viscosidad y densidad). La disminución de la viscosidad tiene una fuerte influencia sobre el comportamiento de sedimentación de las partículas. Mediante el uso de fundentes se obtiene una disminución de la viscosidad de las escorias, lo cual conduce a una mayor velocidad de sedimentación.

2.5.1. *Sedimentación de Inclusiones Esféricas en un Líquido* [60]

Generalmente, la tasa de sedimentación de un cuerpo esférico en un líquido se expresa como:

$$u_G = \sqrt{\frac{8 \cdot (\rho_l - \rho) \cdot g \cdot r}{3 \cdot \rho \cdot K_f}} \quad (2.35)$$

Donde:

g: Aceleración de gravedad [m/s²]

Kf: Coeficiente de resistencia hidrodinámica

r : Radio de la esfera o gota líquida [m]

u_G: Tasa de sedimentación gravitacional [m/s]

ρ, ρ_l: Densidad del electrolito (escoria) y la gota inmersa (metal) [kg/m³]

La ley de Stokes es aplicable a sistemas líquido/líquido en donde la viscosidad de la gota es menor que el medio continuo. De esta manera, para régimen laminar (Re < 1) la tasa de sedimentación puede ser determinada por:

$$u_G = \frac{2 \cdot (\rho_l - \rho) \cdot g \cdot r^2}{9 \cdot \eta} \quad (2.36)$$

Las inclusiones de metal o sulfuros metálicos están presentes en la escoria, mayormente, en la forma de gotas líquidas. La tasa de sedimentación de una gota líquida en un medio continuo líquido está descrita por la ecuación de Hadamard – Rybczynski:

$$u_G = \frac{2 \cdot (\rho_i - \rho) \cdot g \cdot r^2}{3 \cdot \eta} \cdot \frac{\eta + \eta_i}{2\eta + 3\eta_i} \quad (2.37)$$

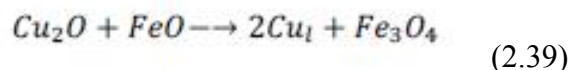
Debido a que la viscosidad de la escoria es más alta que la correspondiente a un metal o sulfuro metálico $n \gg n_i$ la fórmula de Hadamard – Rybczynski para el sistema escoria-metal puede ser presentada por [84]:

$$u_G = \frac{(\rho_i - \rho) \cdot g \cdot r^2}{3 \cdot \eta} \quad (2.38)$$

La fórmula indicada puede ser usada debido a la alta viscosidad de las escorias metalúrgicas (de 0,1 a 1 [Pa*s]) y que la tasa de sedimentación de las inclusiones de metal o sulfuros metálicos está en régimen laminar [85]. Utilizando la última fórmula es posible calcular la tasa de sedimentación de las inclusiones de mata presentes en una escoria, en donde se muestra la clara relación inversa que tiene la velocidad de sedimentación de las gotas de cobre con la viscosidad de la escoria, por lo cual es importante la etapa de reducción para la liberación del cobre en forma de óxido y a la vez para la disminución de la viscosidad de la escoria.

Adicionalmente en el caso de que la alternativa no sea el tratamiento de la escoria por la vía pirometalúrgica, sino por su solidificación y posterior recuperación vía flotación, sería bastante beneficioso el permitir la sedimentación y coalescencia de gotas de cobre para su concentración, lo cual se puede lograr aumentando el tiempo disponible en condiciones no turbulentas lo que se puede lograr con un enfriamiento controlado.

Para el caso del proceso de conversión hay varias opciones disponibles para la recuperación de Cu desde su escoria, pero una en especial es la que ocurre por solidificación lenta, trituración / molienda y flotación. Se basa en el hecho de que, al enfriar las escorias de conversión, gran parte del Cobre disuelto tiende a salir de la solución por la siguiente reacción [86]:



La reacción se favorece cada vez más a bajas temperaturas y puede disminuir el contenido de Cu disuelto de escoria de convertidor a muy por debajo de 0,5%. Esta reacción produce partículas finas de Cobre dispersas que tienen una muy pequeña velocidad de sedimentación. Luego de la solidificación tanto el cobre que se ha sedimentado y el diseminado responden bien a la flotación.

La clave del éxito en el procesamiento de minerales de escorias de convertidor es asegurarse de que los granos precipitados de mata y Cu metálico son lo suficientemente grandes como para ser liberado por Chancado y molienda. Esto se logra mediante el enfriamiento de la escoria lentamente a menos de 1000°C [18], lo cual también es válido para escorias de fusión.

2.5.2. Densidad

Ya definida la velocidad de sedimentación es necesario considerar los parámetros que la componen como son la densidad de las inclusiones y escoria y a su vez la viscosidad del medio en donde sedimentaras las inclusiones metálicas, es decir, la escoria. Tanto las densidades de la escoria y de las gotas metálicas como la densidad de la escoria serán variables en función de la temperatura.

Densidad de la escoria

La densidad de la escoria dependerá principalmente de la presencia de fierro en ella, es decir, mientras más contenido de fierro será mayor su densidad, sin embargo, al aumentar la oxidación de esta escoria disminuye su ley de Fierro y consigo la densidad (para el caso de escorias en estado líquido, sin precipitación de magnetita). La figura 26 representa algunos datos de densidades de escorias para diferentes temperaturas en función del contenido de fierro. A su vez la presencia de sílice en la escoria también va a afectar el valor de la densidad lo cual se puede observar en la figura 27 [48].

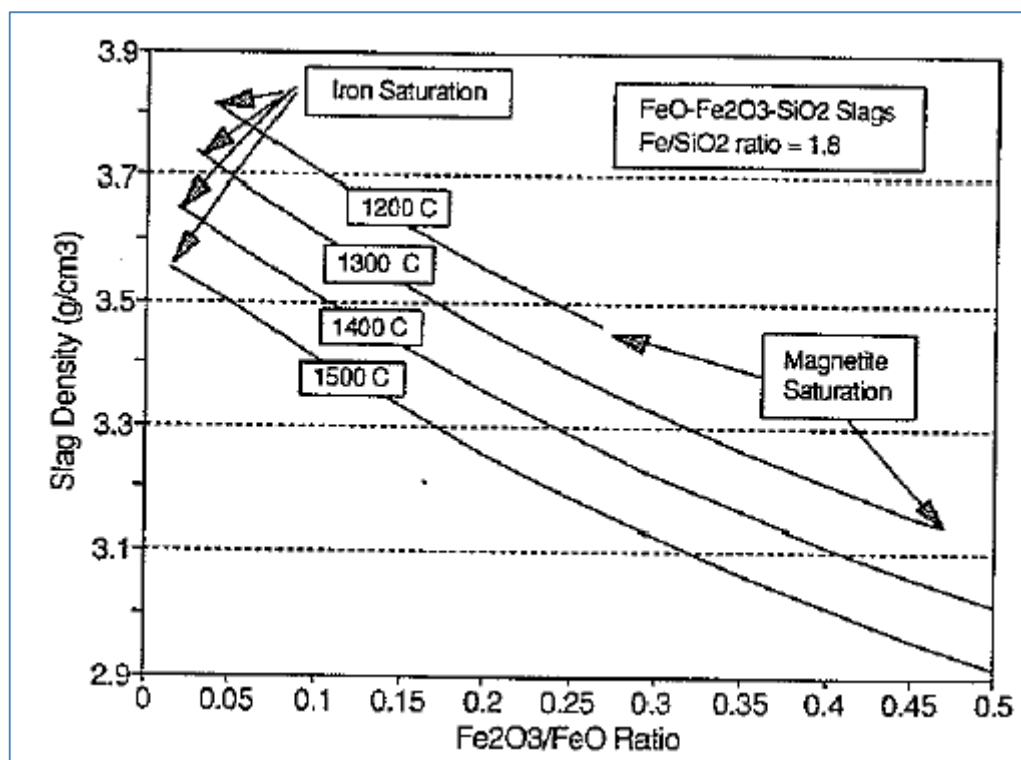


Figura 26 Densidad de escoria vs temperatura y razón Fe₂O₃/FeO [48].

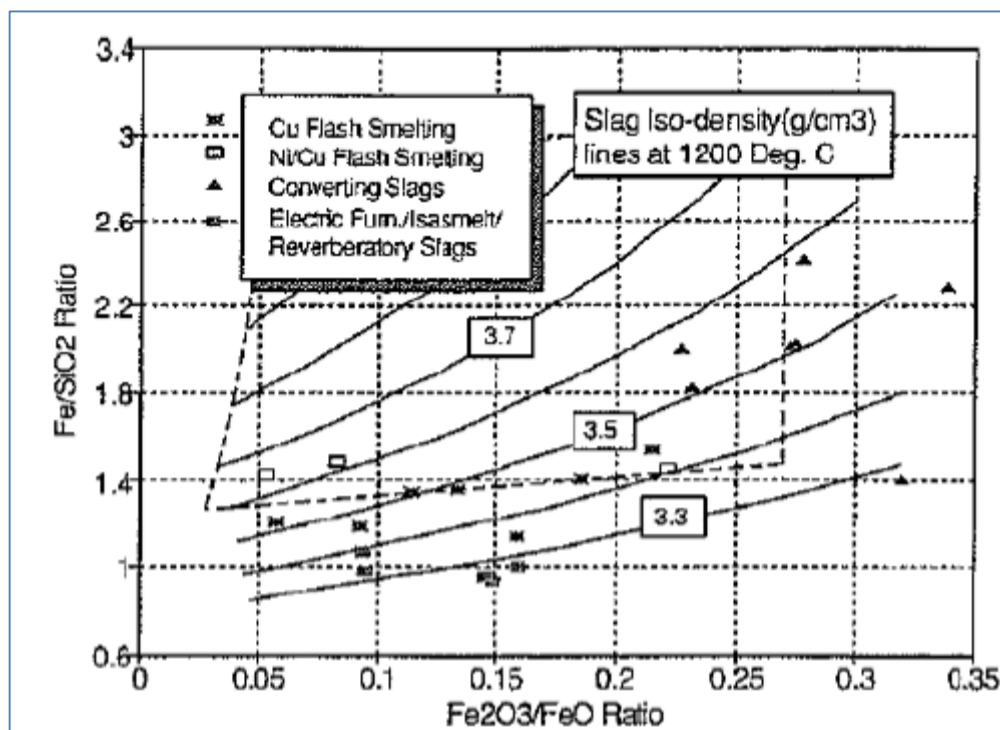


Figura 27 Densidad de la escoria en presencia de Sílice para diferentes relaciones de contenido de Fe [48]

Adicionalmente a lo ya planteado se han construido modelos que representan la densidad de la escoria en función de sus componentes (másicos) y tomando en consideración la temperatura como una variable condicionante en su valor [48].

$$\rho \left[\frac{g}{cm^3} \right] = 5.00 - 0.03 * (SiO_2 + Fe_2O_3) - 0.02 * (CaO + MgO + Al_2O_3 + Na_2O) + 0.035 * Cr_2O_3 - 0.001 * (T [^\circ C] - 1200) \quad (2.40)$$

Densidad del cobre

Para el caso de las inclusiones de cobre en la escoria ya sea metálico o como Cu₂S también se han desarrollado modelos que consideran el cambio de la temperatura en su valor de una manera lineal entre los 1000-1300°C [87].

$$\begin{aligned} \rho_{Cu_2S} \left[\frac{g}{cm^3} \right] &= 6.075 - 5.4 * 10^{-4} * T \\ \rho_{Cu} \left[\frac{g}{cm^3} \right] &= 9.077 - 8.006 * 10^{-4} * T \end{aligned} \quad (2.41)$$

2.6. Coalescencia

La coalescencia se define como la unión de 2 burbujas o gotas para formar otra de mayor tamaño, lo cual ocurre con el drenaje de la película de líquido que las separa, cuando hacen contacto físico, hasta un espesor crítico. Para que ocurra la coalescencia es necesario que el contacto entre las gotas sea superior al tiempo de coalescencia descrito por Ahmed [88] o superior al tiempo de inducción, que es cuando se alcanza el drenaje necesario para la fusión de gotas. Cuando no se supera este tiempo de contacto necesario, las gotas solo rebotan y no cambian su tamaño. Otro fenómeno conocido como “break up” también ocurre en las gotas debido a zonas de alta turbulencia en donde ocurre la separación de una gota en 2 o más de menor tamaño, sin embargo, en la naturaleza existe naturalmente un impulso termodinámico que favorece la coalescencia buscando reducir el área superficial y reducir la energía libre superficial en el sistema para regímenes laminares.

Se ha introducido el concepto de la eficiencia de coalescencia (η_c) que corresponde a la probabilidad de coalescencia como resultado de una colisión, es decir, el número de eventos de coalescencia en relación a la cantidad de colisiones de burbujas en el sistema [89].

$$\eta_c = \frac{\text{Eventos de coalescencia}}{\text{Número de colisiones}} \quad (2.42)$$

La coalescencia de dos gotitas es un proceso extremadamente rápido y complejo, que implica amplias escalas de longitud y tiempo. El escenario completo de la coalescencia incluye cuatro pasos principales:

- (1) Acercamiento de las gotas
- (2) Drenaje de la película atrapada de la fase continúa
- (3) Ruptura de la película
- (4) Unión

A modo general la coalescencia puede producirse por una acción pasiva que es caracterizada por las estructuras específicas que inducen la coalescencia, o por métodos activos, utilizando fuerzas externas para un control adicional de la coalescencia. Otro método emergente implica el control mediante el cambio de la reología interfacial [90].

2.6.1. Modelamiento de coalescencia

Kaito et al, (1977) [91] presentaron un modelo simple para el aumento del radio promedio de partículas de humo debido a la coalescencia. Ellos describieron la coalescencia de tal forma que las partículas se unen con orientaciones definidas de tal modo de minimizar su energía interfacial. En su modelo, la frecuencia de coalescencia, f , número de eventos de coalescencia por unidad de volumen y por unidad de tiempo, está dada por:

$$f = \frac{-dN}{dt} = kN^2\bar{V} \quad (2.43)$$

Donde N es el número de partículas por unidad de volumen y k es un factor que incluye la probabilidad de coalescencia.

Desde otra perspectiva se han establecido algunos parámetros principales que rigen al fenómeno de 2 gotas cuando colisionan, lo cuales incluyen el número de Weber, el parámetro de impacto la relación entre los radios de las gotas y el número de Reynolds [92, 93].

Numero de Weber:

$$We = \rho_1 w^2 (R_1 + R_2) / \sigma_1 \quad (2.44)$$

Parámetro de impacto:

$$B = \chi / (R_1 + R_2) \quad (2.45)$$

Relación de Radios:

$$\Delta = R_1/R_2 < 1, \quad (2.46)$$

Número de Reynolds:

$$\text{Re} = \frac{\rho V D}{\mu} \quad (2.47)$$

Para los cuales χ corresponde a la distancia de separación de los centros de las gotas, ω es la velocidad relativa entre las gotas como se indica en el esquema (ver figura 28).

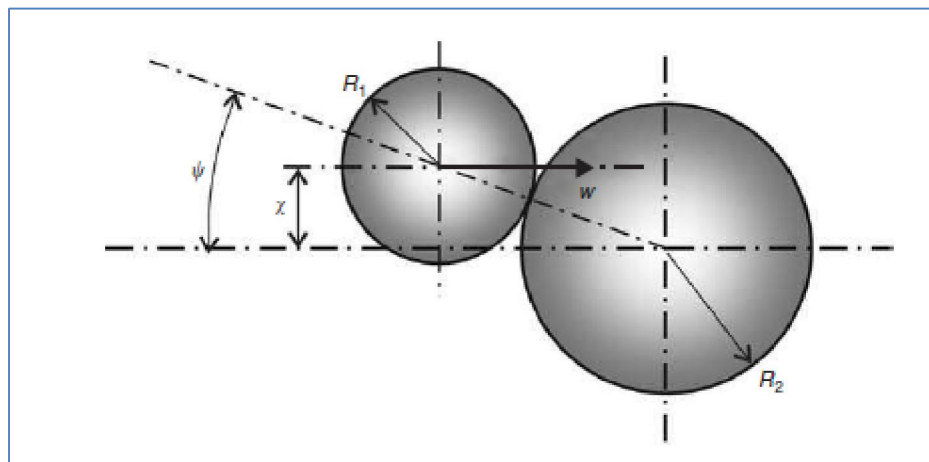


Figura 28 Esquema de una colisión entre 2 gotas

Varios regímenes de colisión se observan en el trabajo de Quian and Law (1997) [93]: coalescencia, rebote, separación por estiramiento y separación reflexiva. Estos regímenes se muestran esquemáticamente en la figura 29, desde donde se puede observar que para números de Weber relativamente altos (regímenes c y d), la colisión se puede subdividir en varias etapas principales, similares a las etapas del impacto: deformación inicial de gotas que conduce a la formación de una película líquida de expansión relativamente delgada, el cual se expande y luego retrocede. La energía cinética de la gota se acumula en el borde en el momento en que ocurre la colisión y conduce a la creación de un chorro casi cilíndrico delimitado por dos gotitas. El líquido del chorro entra en estas dos gotitas. Si el tiempo de separación del chorro es menor que el tiempo de la unión de las gotitas, la colisión conduce a la separación, de lo contrario, termina con la coalescencia.

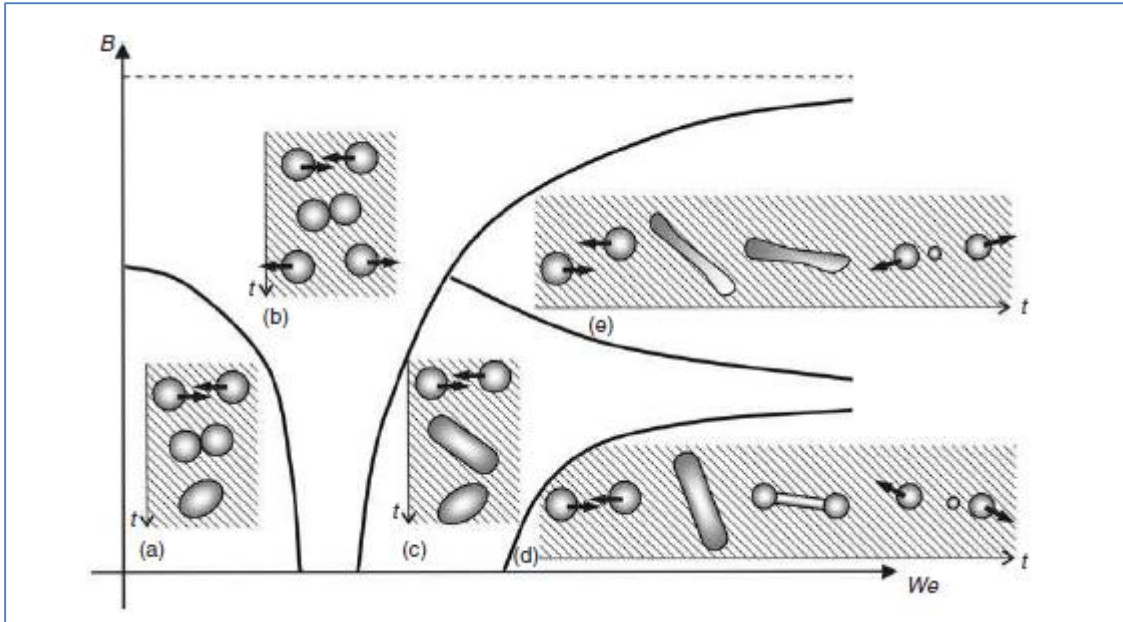


Figura 29 Diagrama de Colisión de gotas: (a) Coalescencia; (b) Rebote; (c) Coalescencia; (d) y (e) Separación [93]

A valores relativamente bajos del número de Weber, el fenómeno se rige por el comportamiento de la película del líquido con ambiente en el espacio entre las gotas que se aproximan. Las gotas coalescen si la película se drena hasta un espesor comparable con la distancia característica asociada con la fuerza de van der Waals [94].

El criterio que modela la separación reflexiva (imagen (d) de la figura 29), basado en el balance energético del sistema se obtiene por Ashgriz y Poo [95] en función del número de Weber antes descrito.

$$We > 3 \frac{\Delta(1 + \Delta^3)^2}{\Delta^6 C_1 + C_2} [7(1 + \Delta^3)^{2/3} - 4(1 + \Delta^2)] \quad (2.48)$$

En donde los parámetros c_1 , c_2 y c_3 corresponden a:

$$\begin{aligned} C_1 &= 2(1 - C_3)^2(1 - C_3^2)^{1/2} - 1 \\ C_2 &= 2(\Delta - C_3)^2(\Delta^2 - C_3^2)^{1/2} - \Delta^3 \\ C_3 &= B(1 + \Delta)/2 \text{ and } \Delta < 1 \end{aligned} \quad (2.49)$$

El modelo para la separación por estiramiento (imagen (e) de la figura 29) es:

$$We_{\sigma} = \frac{4(1 + \Delta^3)^2 [3(1 + \Delta)(1 - B)(\Delta^3 C_4 + C_5)]^{1/2}}{\Delta^2 [(1 + \Delta^3) - (1 - B^2)(C_4 + \Delta^3 C_5)]} \quad (2.50)$$

En donde los parámetros c_4 y c_5 corresponden a:

$$C_4 = \begin{cases} 1 - \frac{1}{4\Delta^3} (2\Delta - \tau)^2 (\Delta + \tau) & \text{for } \tau > \Delta \\ \frac{\tau^2}{4\Delta^3 (3\Delta - \tau)} & \text{for } \tau < \Delta \end{cases} \quad C_5 = \begin{cases} 1 - \frac{1}{4} (2 - \tau)^2 (1 + \tau) & \text{for } \tau > 1 \\ \frac{\tau^2}{4(3 - \tau)} & \text{for } \tau < 1 \end{cases} \quad (2.51)$$

Con el parámetro

$$\tau = (1 - B)(1 + \Delta) \quad (2.52)$$

Por su parte Quien y Law [93] consideraron gotas de igual tamaño por lo que su resultado tiene una dependencia lineal del número de Weber crítico que corresponde al umbral entre la coalescencia y el rebote de las gotas con el número de Ohnesorge. Su resultado, que se adapta mejor a los datos experimentales existentes en la forma:

$$We_{\sigma} = 30Oh + 15 \quad Oh = 16\mu_1 / \sqrt{\rho_1 R \sigma_1}. \quad (2.53)$$

2.6.2. Modelo de coalescencia gravitacional de las inclusiones [96]

Las inclusiones de tamaños grandes sedimentan con más velocidad y en su camino encuentran inclusiones más pequeñas donde pueden coalescer y aumentar su tamaño. El principio de coalescencia gravitacional se ilustra esquemáticamente en la figura 30.

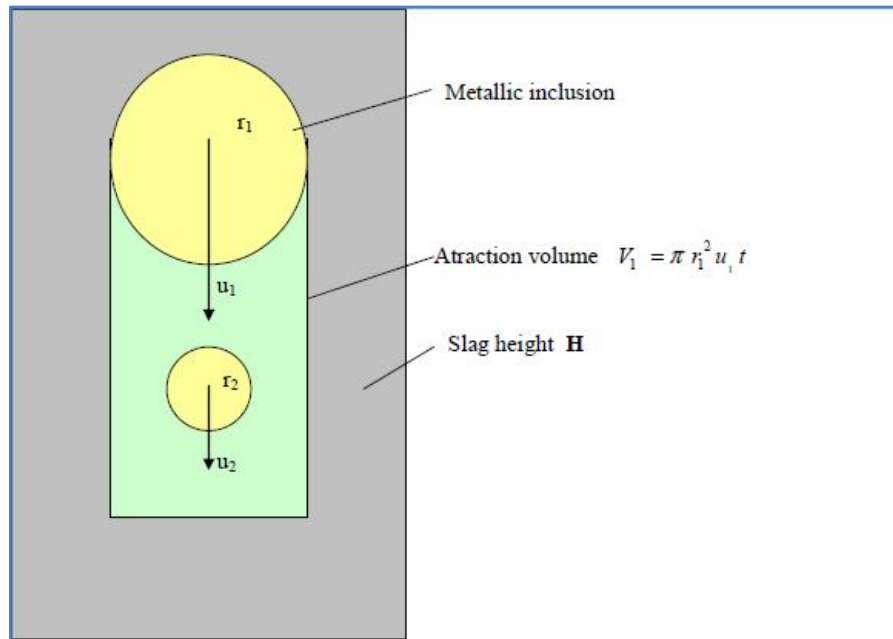


Figura 30 Principio de Coalescencia gravitacional

En una capa de escoria con espesor H la velocidad de remoción de las inclusiones y los cambios del contenido promedio de cobre por simple sedimentación gravitacional (ley de Stokes) está dado por:

$$\frac{dn_i}{dt} = n_i \frac{(\rho_{Cu} - \rho_s) g d_i^2}{18 \eta_s H} \quad (2.54)$$

La ley de Stokes describe la sedimentación de una esfera sólida en un líquido. La ecuación de Hadamard-Rybczynski describe la sedimentación de una esfera líquida en otro líquido, lo cual es más representativo para describir la sedimentación de inclusiones de mata en escoria líquida:

$$\frac{dn_i}{dt} = n_i \frac{(\rho_{Cu} - \rho_s) g d_i^2}{12 \eta_s H}$$

$$n_i^t = n_i^o e^{-\left(\frac{(\rho_{Cu} - \rho_s) g r_i^2 t}{3 \eta_s H}\right)}$$

$$Cu = 100 \sum_{i=1}^m n_i^t \frac{1}{6} d_i^3 \frac{\rho_{Cu}}{\rho_s} \quad (2.55)$$

Donde:

n_i^t : número de inclusiones de fracción **i** en tiempo **t** por unidad de volumen (cm^{-3}).

n_i^o : número original de inclusiones de fracción **i** por unidad de volumen (cm^{-3}).

g : aceleración de gravedad (cm/s^2).

r_i : radio inclusión (cm).

H: espesor de la capa de escoria (cm).

ρ_{Cu} , ρ_s : densidad de cobre y escoria (g/cm^3).

μ_s : viscosidad escoria (poise).

Cu: contenido de cobre en la escoria (%).

Cu^o: contenido original de cobre en la escoria (%).

u_i : porcentaje de fracción **i** de inclusiones (%).

m: número de fracciones.

t: tiempo (seg).

Algunos resultados provenientes del Convertidor teniente de Chuquicamata sobre el cálculos de contenidos de cobre con coalescencia gravitacional se presentan en la figura 31, considerando una viscosidad 0,15 Pa s y altura de escoria 1 m.

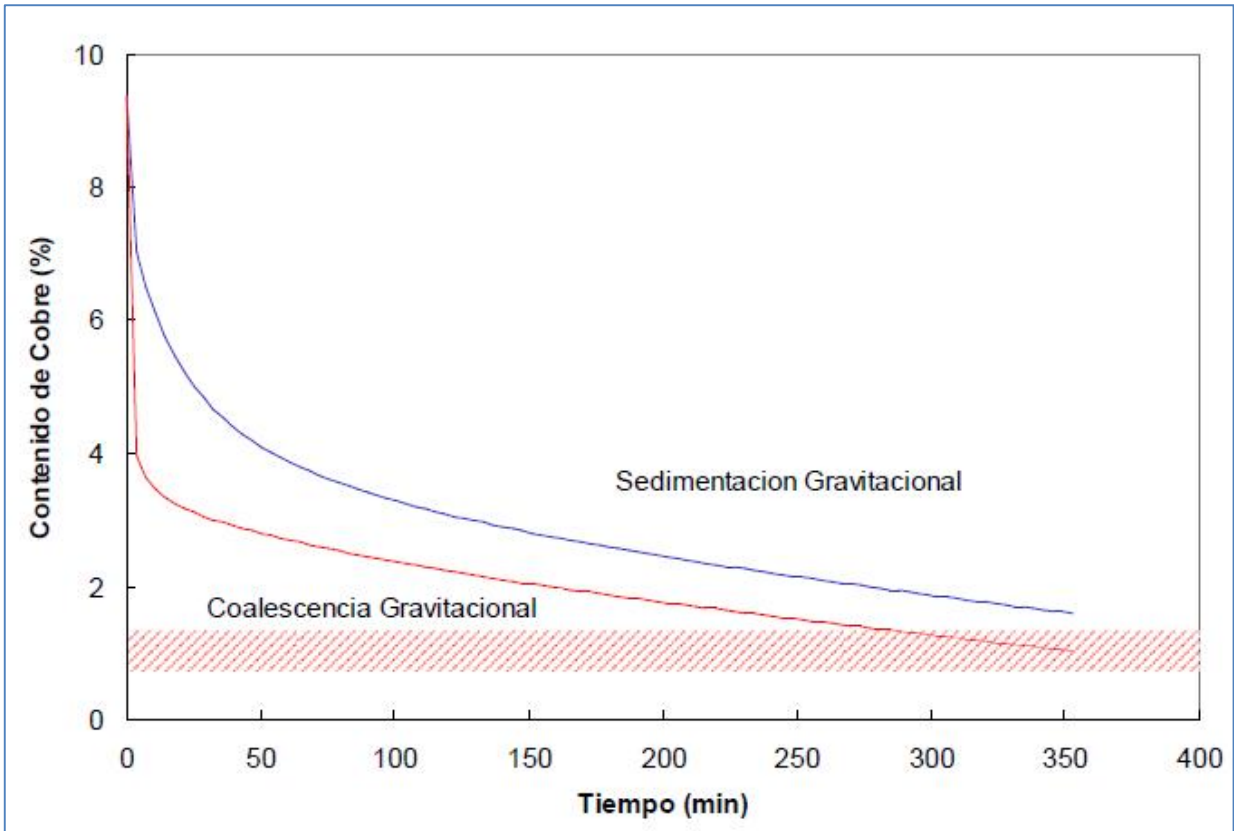


Figura 31 Contenido de cobre en matriz de escoria en forma de inclusiones v/s tiempo para sedimentación y coalescencia

2.6.3. Simulación de la coalescencia

La probabilidad de que 2 gotas puedan colisionar puede ser observada desde el punto de vista de una gota de mayor tamaño, que podemos denominar gota colectora y una de menor tamaño a ser capturada. La variable relevante en este evento es la distancia relativa que existe entre las gotas, por lo cual es necesario identificar que una gota va a colisionar con otra gota colectora es debido a que en su dirección de movimiento su centro va a pasar por una distancia menor que la suma de ambos radios con respecto al centro de la otra gota. Más ampliamente se puede definir el volumen de colisión que relaciona el área de colisión con la velocidad relativa de la gota pequeña y el tiempo del paso.

El algoritmo de O'Rourke [97] utiliza el concepto de un volumen de colisión para calcular la probabilidad de colisión. En lugar de calcular si la posición del centro de gotitas más pequeño está o no dentro del volumen de colisión, el algoritmo calcula la probabilidad de que la gotita más pequeña esté dentro del volumen de colisión. Se sabe que la gotita más pequeña está en algún lugar dentro de la fase continua de volumen V , por lo que si hay una probabilidad uniforme de que la gotita esté en cualquier parte dentro de la fase continua, entonces la probabilidad de que la gotita esté dentro del volumen de colisión es la relación de los dos volúmenes. Por lo tanto, la probabilidad de que la gota colectora colisione con la gotita más pequeña es:

$$P_1 = \frac{\pi (r_1 + r_2)^2 v_{rel} \Delta t}{V} \quad (2.56)$$

Lo anterior es calculado para cada modelo de fase discreta (DPM) en cada volumen de control dentro de la malla geométrica y se genera una muestra aleatoria de la distribución de Poisson para detectar si hay colisión entre las gotas.

$$P(n) = e^{-\bar{n}} \frac{\bar{n}^n}{n!} \quad (2.57)$$

Resultados de la Colisión

Ya definido que existe una colisión el resultado puede ser representado como una coalescencia de las gotas o un rebote en el caso de que sea un choque con una trayectoria más oblicuo

El desplazamiento crítico es una función del número Weber de colisión y los radios relativos del colector y la gotita más pequeña y fue calculado por O'Rourke [97] con la siguiente expresión:

$$b_{crit} = (r_1 + r_2) \sqrt{\min\left(1.0, \frac{2.4f}{We}\right)} \quad (2.58)$$

En donde el valor de f está en función de los tamaños

$$f\left(\frac{r_1}{r_2}\right) = \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^3 - 2.4\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^2 + 2.7\left(\frac{r_1}{r_2}\right) \quad (2.59)$$

El algoritmo define un valor actual de $b = (r_1 + r_2) \sqrt{Y}$ en donde \sqrt{Y} es un numero al azar entre 0-1 y luego compara el valor de b con b_{crit} y si $b < b_{crit}$ entonces ocurre la coalescencia.

En el caso de una colisión, las nuevas velocidades se calculan sobre la base de la conservación del momento y la energía cinética. Se supone que una fracción de la energía cinética de las gotitas se pierde debido a la disipación viscosa y la generación de momento angular. Esta fracción está relacionada con el parámetro b de desplazamiento de colisión. O'Rourke derivó la siguiente expresión para la nueva velocidad

$$v_1' = \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2} + \frac{m_2 (v_1 - v_2)}{m_1 + m_2} \left(\frac{b - b_{crit}}{r_1 + r_2 - b_{crit}} \right) \quad (2.60)$$

2.7. Enfriamiento de escorias

Durante el proceso de solidificación está bien establecido que si la escoria se enfría antes de la molienda el enfriamiento lento promueve el crecimiento y cristalización de las gotas de compuestos de cobre, lo cual beneficia el proceso de flotación. Ya que el enfriamiento controlado de escorias tiende a producir un aumento de la velocidad de sedimentación de gotas (con el metal de interés) producto de la colisión y coalescencia de gotas. Adicionalmente el enfriar lentamente trae consigo un aumento en el tamaño de granos y una mayor fragilidad en la matriz de la escoria (reduciendo su índice de moliendabilidad) [25].

En general las escorias del Horno Flash, Convertidor Teniente, Horno Eléctrico de Limpieza y Reverbero se diferencian en sus contenidos de cobre, pero para todos los procesos la velocidad de enfriamiento de la escoria fundida produce un efecto similar, en donde para un enfriamiento brusco se obtiene una matriz vítrea amorfa rica en sílice y Hierro con el cobre en formas de sulfuro diseminado, lo cual podría variar en caso de controlar el enfriamiento.

Durante el enfriamiento se formará una fase inferior que se denomina en operación como el botón de cobre, la cual es una fase rica en cobre y constituida principalmente de sulfuros con alto contenido de Cu_2S , la cual puede ser recirculada a la fundición en estado sólido como carga fría a hornos de fusión en baño. El tipo de enfriamiento será crucial en el tamaño de la fase de **Botón** y también de las inclusiones de cobre que quedarán diseminadas en la fase superior de escoria una vez solidificada.

Los métodos conocidos para el enfriamiento de escoria son para echar la escoria fundida sobre camas en el suelo o en pequeños moldes unidos a una cadena de viaje. En una operación típica con camas, escoria fundida se transporta en ollas a los lechos de enfriamiento. La escoria líquida se vierte en la cama y se deja enfriar.

En una operación típica con una cadena de viaje, los moldes se mueven lentamente a lo largo de una cadena que es lo suficientemente larga para permitir la solidificación de la escoria en los moldes pequeños a un punto donde puede ser descargado en una tolva en una sola pieza y se traslada a una trituradora para romper en pedazos pequeños.

Los métodos anteriormente descritos no son satisfactorios ya que una gran proporción de la escoria se enfría demasiado rápido, lo que provoca grandes pérdidas de relave, además por el momento la industria de las fundiciones cuenta con grandes problemas en los costos de operación y algunos equipos que contribuyen a este elevado costo son los hornos eléctricos de limpieza de escoria y es por esto que se cree importante encontrar otras vías que puedan recuperar la escoria en un menor costo, entonces cobra interés el proponer algún método o proceso que sea capaz de controlar el enfriamiento de la escoria, sin embargo, antes de definir un proceso se debe investigar sobre cuál

puede ser la tasa óptima de enfriamiento, de que depende ésta y que beneficios entrega sobre la escoria.

El esquema de la figura 32 se configura siguiendo estudios previos, como el patentado por Mc-Kerrow et al, en el año 1977 [98], como un proceso para el control del enfriamiento de las escorias fundidas en la industria no ferrosa, el cual muestra un proceso que comprende etapas de vertido de la escoria fundida en una cuchara de colada, permitiendo que la escoria pueda enfriar y solidificar lentamente en la cuchara, al menos, hasta el punto donde se forma una cáscara que es lo suficientemente fuerte como para soportar vertido desde la cuchara. El vertido de la escoria a la cuchara de colada permite que la escoria producto de la descarga se enfríe hasta que su centro se solidifique sustancialmente, y dividir la escoria en pequeñas descargas para enfriamiento adicional, luego se realizan operaciones de chancado, molienda y flotación. Alternativamente, la parte superior de la escoria en la cuchara de colada puede ser refrigerada por agua, mientras que la escoria se deja enfriar lentamente en la cuchara hasta que su centro está sustancialmente Solido [98].

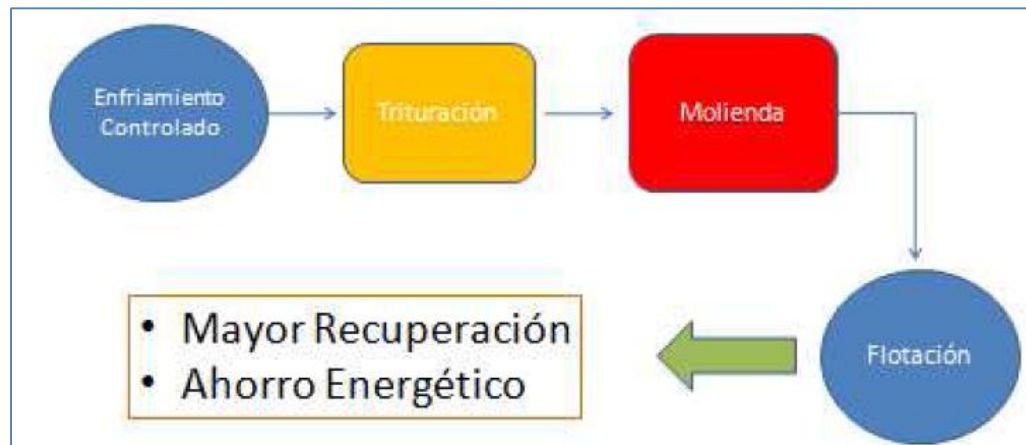


Figura 32 Propuesta de tratamiento de escorias

En la figura 33 se puede observar las pérdidas de cobre en las colas de flotación comparando el enfriamiento tradicional en camas de escoria (curva superior) y el enfriamiento mediante el método antes descrito de enfriamiento lento para diferentes tamaños de molienda. Desde el gráfico se puede inferir que el enfriamiento lento en todos los tamaños de molienda produce un relave con menor cantidad de cobre. En la tabla 13 se puede observar que el enfriamiento lento produce que la flotación produzca un relave de descarte con un contenido de cobre inferior al 0,3% y una recuperación por sobre el 96%, datos mucho mejores que para el enfriamiento clásico en cama en donde las colas de flotación tienen un 0,64% de cobre y se obtiene una recuperación bajo el 95%.

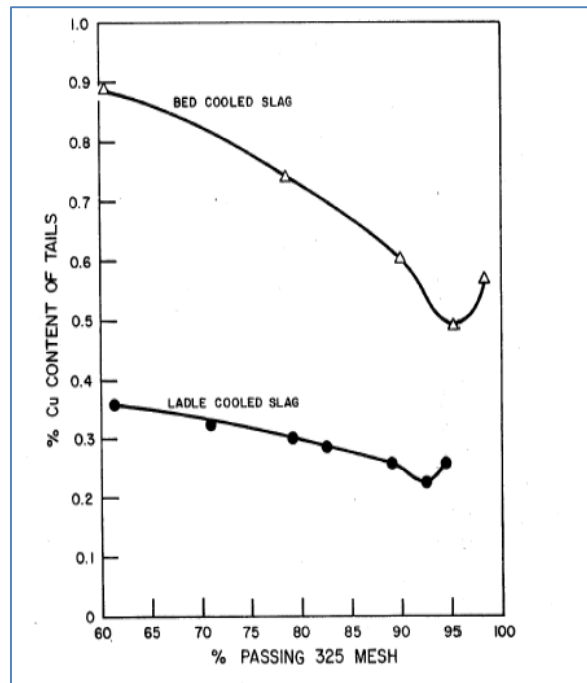


Figura 33 Contenido porcentual de Cobre en colas de Flotación de escorias para distintos tamaños de molienda [98]

Tabla 13 Comparación del producto de la recuperación de cobre según tipo enfriamiento [98].

<u>LADLE COOLED SLAG</u>		
Material	Weight (tons)	Copper Content (%)
Slag Milled	3548	6.65
Concentrate Produced	560.2	40.54
Tails	2987.8	0.29
Recovery of Copper in Concentrate		96.33%
<u>BED COOLED SLAG</u>		
Material	Weight (tons)	Copper Content (%)
Slag Milled	16430	9.06
Concentrate Produced	4002.9	35.19
Tails	12427.1	0.64
Recovery of Copper in Concentrate		94.65%

Las escorias que han sido estudiadas a escala internacional para ser utilizadas en aplicaciones industriales, abarcan un amplio espectro de características de acuerdo a su origen. Las diferencias en el contenido vítreo, dureza en la molienda y actividad puzolánica son factores relevantes a considerar al determinar la factibilidad técnica de su utilización. Estas características dependen directamente de las composiciones químicas que se presentan en las escorias, producto del origen mineral del material, así como de los procesos de producción empleados en las fundiciones. De acuerdo a los datos publicados en numerosas publicaciones, el contenido de fase vítrea de las escorias de cobre depende de la **velocidad de enfriamiento** de ésta luego del sangrado. De esta

forma, el contenido de vidrio medido principalmente con difracción de rayos X, puede ir desde 75% a 95% para las escorias enfriadas bruscamente, es decir a través de un choque térmico; mientras que en las enfriadas lentamente, éste puede disminuir hasta un 45% [42]. Con respecto a la molienda de la escoria de cobre, se ha comprobado que los consumos de energía necesarios son mayores que los requeridos para moler clínquer de cemento o escoria de alto horno. De la misma manera, se debe aumentar la energía utilizada para moler las escorias con mayor grado de vitrificación. Por otro lado, se ha establecido que existiría una directa relación entre el grado de finura de la escoria y el desarrollo de resistencias en muestras de cemento con adición, obteniéndose mejores resultados para escorias enfriadas bruscamente.

2.7.1. Efectos del enfriamiento en escorias de Cobre

Durante la historia no hay muchas investigaciones que se hayan enfocado en realizar enfriamientos controlados a escorias ni en el estudio de sus estructuras luego de su enfriamiento. Por otro lado si se han realizado muchos estudios de recuperación de componentes valiosos en escorias de fundiciones de cobre, pero no ha sido suficiente el efecto de separación, porque la mayoría de los estudios son sobre escorias de baja calidad, es decir, sin tratamiento previo [99], en la cual los componentes de hierro están principalmente en forma de fayalita (Fe_2SiO_4) y magnetita (Fe_3O_4), y los minerales valiosos están presentes en pequeños gránulos diseminados.

Más bien, el enfoque ha estado en los resultados que se tienen en la flotación de las escorias luego del proceso de solidificación, como es el caso del complejo de Sarcheshmeh, en donde se analiza la recuperación de cobre por flotación de escorias del Horno de Reverbero (ver tabla 14) analizando la eficiencia de separación y la recuperación metalúrgica [100]. Un parámetro importante investigado en este estudio fue el efecto de la velocidad de enfriamiento de la escoria en su comportamiento de flotación. El enfriamiento lento de la escoria desde su estado fundido para su solidificación aumenta el tamaño de las partículas de cobre que contiene minerales, debido a la difusión y la coalescencia de gotas pequeñas. Para este propósito, la escoria se calentó primero a 1300°C durante 60 min y luego se enfrió lentamente a aproximadamente 900°C , con una velocidad de enfriamiento de $1,5^\circ\text{C}/\text{min}$, en un horno eléctrico. Se llevaron a cabo experimentos de flotación a continuación en esta escoria enfriada lentamente.

Tabla 14 Composición de escoria usada en los experimentos [100]

Mineral	wt. %	Mineral	wt. %
Chalcocite	0.667	Bornite	0.279
Chalcopyrite	0.696	Molybdenite	0.17
Pyrite	8.945	Fayalite	52.44
Copper	0.049	Magnetite	8.00
Total Cu = 1.15 wt. %		Oxide Cu = 0.15 wt. %	

En la tabla 15 se comparan los resultados de los experimentos de flotación de las escorias con diferentes velocidades de enfriamiento, mientras que el tamaño de partícula de los minerales de cobre en la escoria se puede ver en las fotografías microscópicas de la figura 34 [100].

Tabla 15 Comparación de Resultados de flotación para enfriamiento rápido y lento [100]

Slag type	Air cooled	Slow cooled
Percent of 75 μm particles produced in comminution	90.6	98.74
Copper in concentrate (%)	13.8	8.43
Copper in tail (%)	0.4	0.25
Recovery (%)	72.35	83.88
Separation efficiency (%)	67.9	72.82

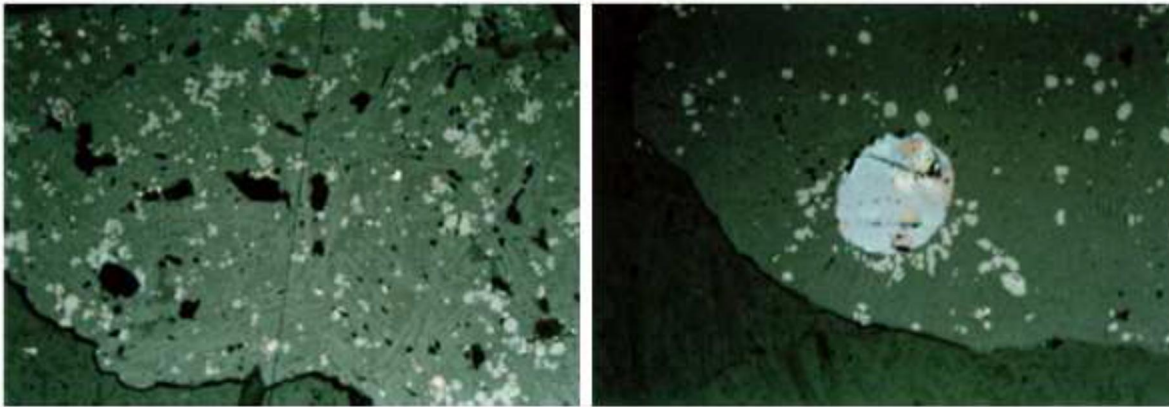


Figura 34 Tamaño de gotas de cobre, Escoria enfriada por aire (izquierda), Escoria enfriada lentamente (Derecha) [100]

En la figura 34 el fondo corresponde a una matriz de fayalita y los puntos blancos son inclusiones de minerales de sulfuros de cobre (Calcosina, calcopirita y bornita). En conclusión el enfriamiento lento de la escoria fundida aumenta la recuperación de cobre considerablemente (aproximadamente 85%), y también puede reducir el tiempo de molienda a menos de 30 min.

El uso de un método metalúrgico de escorias logra enriquecer la fase de magnetita con el contenido de Hierro y los componentes de cobre son enriquecidos en una fase de cobre metálico, mediante el proceso de modificación de oxígeno a alta temperatura. Con lo cual se logra la separación de los componentes de cobre y Hierro con los métodos de gravedad, flotación y separación magnética. Un estudio de escorias de conversión investigó la técnica de separación selectiva para el enriquecimiento mediante la teoría de la precipitación y separación [101]

Los componentes de cobre y de hierro se distribuyen en muchos minerales (tabla 16). Por lo tanto, es difícil de recuperar sincrónicamente los componentes valiosos de las escorias. Durante el proceso de enriquecimiento y la precipitación selectiva, la escoria en bruto se mezcló con aditivos en un crisol de alúmina después de la molienda bajo 74 micrones, y se realizó un calentamiento en atmósfera de argón a 1380°C durante una hora. Luego se inyectó aire en la escoria de fundición a través de una lanza durante 6 minutos, con un flujo de 7L / min. Se obtuvo una escoria modificada que se enfría lentamente los 1200°C a una tasa de 1°C/min. Luego esta escoria modificada fue analizada por microscopio metalográfico y SEM. La distribución del tamaño de grano y el enriquecimiento de cobre metálico fue determinada por el analizador de imágenes LETCAQ550/W 520.

Tabla 16 Composición de la escoria estudiada [101]

minerals	Contain	Copper components		Iron components	
		grade	Distribution rate	grade	Distribution rate
Copper matte	5.2	60.25	69.24	14.55	1.76
Metallic copper	0.9	98.20	19.53	1.50	1.03
Chalcopyrite	0.7	46.44	7.18	36.02	0.59
cuprites	0.2	88.80	3.92		
pyrite	0.6	0.93	0.12	56.48	0.79
magnetite	26.8			69.30	43.22
fatality	47.3			41.50	45.67
hematite	2.5			68.50	3.98
Metallic iron	0.5			100.00	1.16
gangue	15.3			7.85	2.80
total	100.00	4.53	100.00	42.97	100.00

Se investigó el análisis termodinámico de enriquecer selectivamente el cobre metálico y magnetita por el predominio de fases en el área del diagrama del sistema Fe-S-O, sistema Cu-S-O y el sistema Cu-Fe-S-O. En la figura 35, se puede observar que existe una región concomitante para cobre metálico y magnetita en 1500k y 1700k. El Cobre metálico y magnetita fueron concomitante cuando:

- Cuando $\lg (PO_2 / P^\circ)$ es de entre 8,08-a-4,00 y $\lg (PS_2 / P^\circ)$ está por debajo de -5.656 (1500K),
- Cuando $\lg (PO_2 / P^\circ)$ es de entre 5,61-a-2.936 y $\lg (PS_2 / P^\circ)$ está por debajo de -4.502 (1700K).

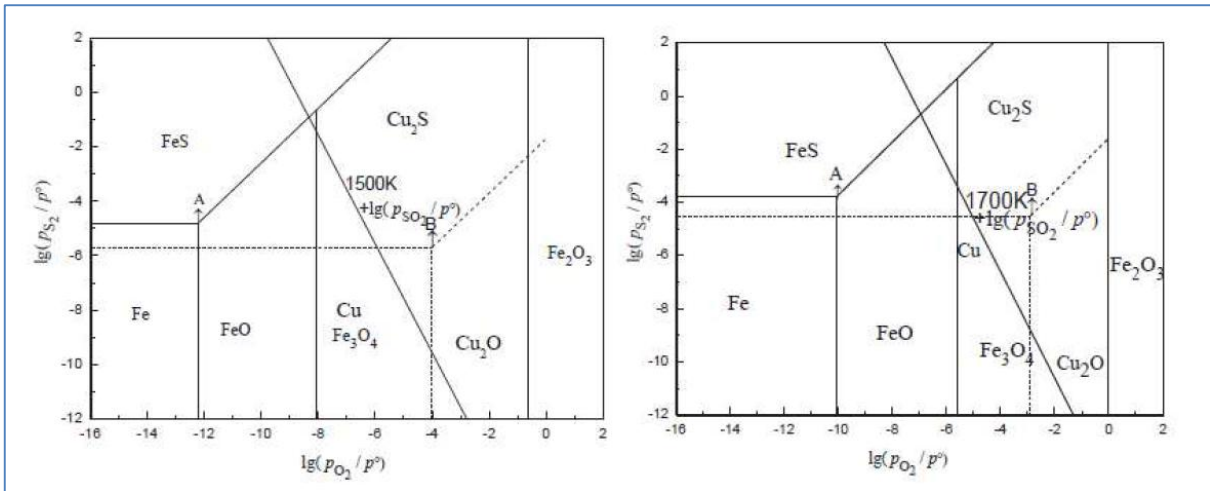


Figura 35 La Fase del sistema Cu-Fe-S-O a 1500°K (1227°C) y 1700°K (1427°C) (aCu=aFe=1) [101]

La región se modifica con el aumento de temperatura y el contenido de magnetita aumenta la viscosidad de la escoria aumentando con el potencial de oxígeno. El cálculo termodinámico muestra que los componentes de cobre y de hierro son enriquecidos individualmente como cobre metálico y la fase de magnetita en el intervalo de temperatura de 1500 a 1700 K, y se precipitaron durante el proceso de enfriamiento. Por lo tanto, el enriquecimiento selectivo de las fases de cobre y de magnetita es factible en el análisis termodinámico mediante la adopción del método de modificación de alta temperatura.

La fase de escoria fue transformada durante el proceso de modificación, en la figura 36 se observa al lado izquierdo la escoria cruda en donde los componentes de hierro son de fayalita, magnetita y silicatos de Hierro, la fracción de fayalita es de alrededor del 4%, y la de magnetita es menos del 20%. Los componentes de cobre son mata de cobre, cobre metálico, calcopirita y cuprita.

Luego al lado derecho (b) se tiene la escoria modificada en donde la fracción de fayalita es menor del 10%, y la de magnetita es de aproximadamente 45%. Tras la modificación, se ve que el bloque de cobre metálico se deposita en la parte inferior de escorias modificadas (ver figura 36).

- Sp1=Mata, Sp2= Fayalita, Sp3= Magnetita, Sp4= Silicatos de Hierro

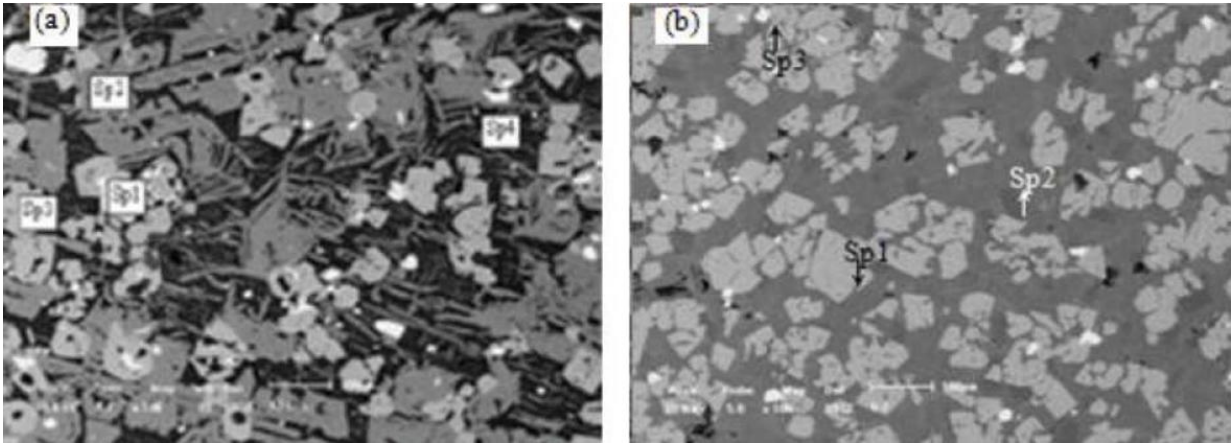
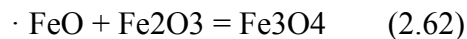
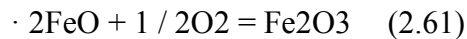


Figura 36 (a) imagen SEM de escoria cruda, (b) imagen SEM de escoria modificada [101]

El enriquecimiento selectivo de las fases de cobre metálico y magnetita fue factible mediante la adopción del método de modificación de alta temperatura en donde se produjeron las siguientes reacciones en el proceso de modificación:



En la figura 37 se presenta una imagen SEM con la composición de sus fases del bloque de cobre metálico depositado al fondo de la escoria modificada, (a) es la deposición de cobre metálico y (b) es la envoltura de la deposición. Se puede ver que la deposición era cobre metálico, y la envoltura es mata de cobre, con bajo contenido de Hierro. Por lo tanto, por separación natural se obtiene un concentrado de cobre de 92.97% en peso de Cobre con una tasa de recuperación 62,32%.

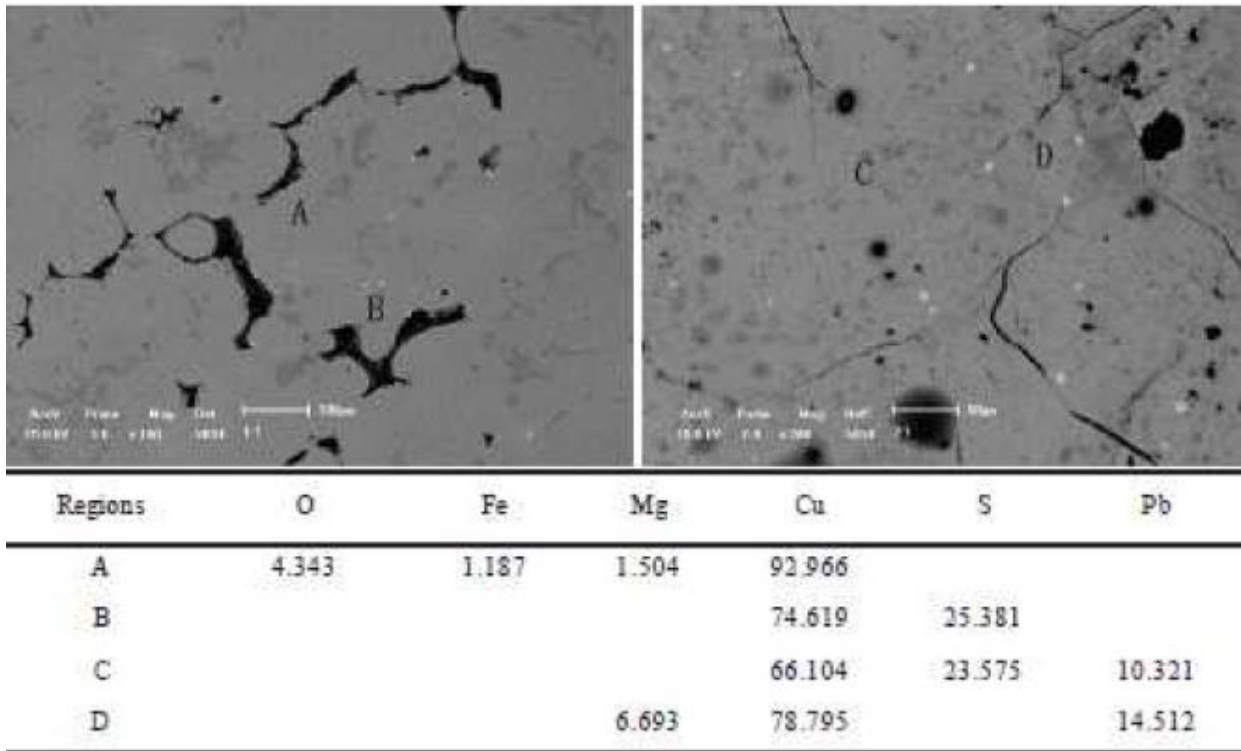


Figura 37 Bloque de Cobre depositado al fondo por separación natural [101]

En el caso del convertidor teniente (luego de su horno eléctrico) la escoria se enfría rápidamente con agua (granalla), y entonces se convierte en pobre estructura cristalina de sustancias en donde es difícil recuperar metales útiles de manera selectiva debido a que cada elemento útil es poco cristalino y no condensa en una fase específica. Por otro lado, si la escoria es enfriada lentamente se convierte en una sustancia cristalina y forman muchos tipos de minerales [102]. Con lo cual, mientras menor es la velocidad de enfriamiento, más crecen las fases minerales.

Durante el fenómeno de enfriamiento y solidificación se ha observado mediante investigaciones ópticas y micro analíticas que la mayor parte del cobre disuelto en las escorias precipita como cobre metálico incluso mediante el enfriamiento por “*quenching*”, por lo cual el cobre residual en la matriz de escoria no será solo oxido de cobre y se tiene una dispersión de pequeño tamaño. Las siguientes figuras muestran como el Cobre precipita en las escorias de Fierro Sílice [103]. De donde puede observarse que el tamaño de inclusiones aumenta con la disminución de la velocidad de enfriamiento.

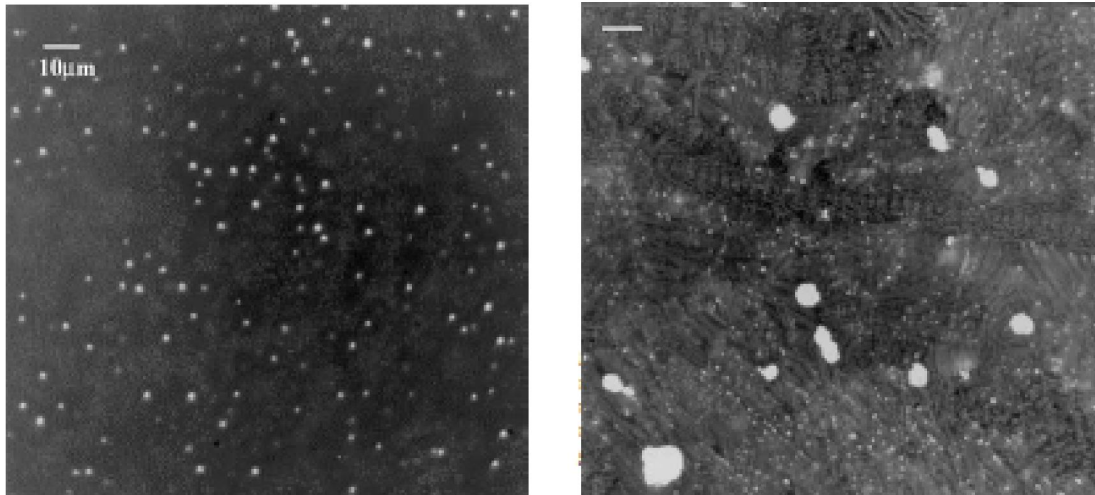


Figura 38 (a) Izq. Muestra de escoria enfriada por agua con alta velocidad de enfriamiento, (b) Der. Muestra de escoria enfriada por Nitrógeno con velocidad media de enfriamiento (barra de escala de 10 micrones) [103]

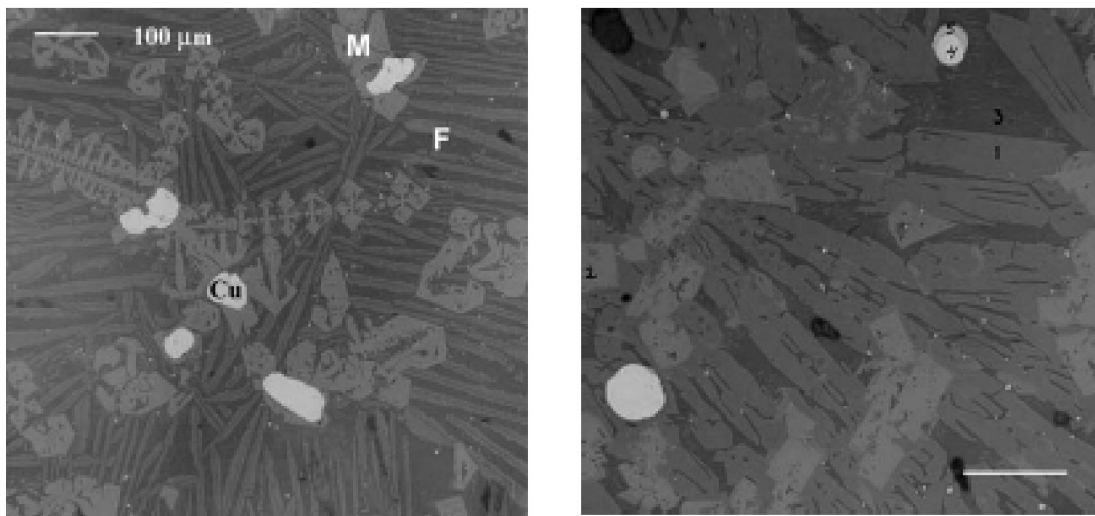


Figura 39 (a) Izq. Muestra de escoria enfriada lentamente con presencia de Cobre Cu, Fayalita F y Magnetita M (b) Der. Muestra de Escoria enfriada durante 40 Horas con presencia de fayalita 1, Magnetita 2, Escoria vítrea 3, Cobre metálico 4, Mata 5. (Barra de escala de 100 micrones) [103]

Es debido a la reducción del Cobre que típicamente este se encuentre rodeado por magnetita, sin embargo para la confirmación de este fenómeno es necesario de más análisis estadísticos con más escorias de cobre precipitadas que aún no se ha desarrollado [103].

Concentración de otros metales

A su vez el enfriamiento controlado también puede ser utilizado en escorias de cobre para generar condiciones de concentración de otros metales que estén presentes, como es el caso de un estudio que analiza el obtener una fase condensada de molibdeno que se separe de las otras fases.

Generalmente, sulfuro de molibdeno tales como MoS₂, se recuperará por flotación, por lo tanto, en este estudio, la escoria se calentó y fundió con una pequeña cantidad de pirita, y se enfrió lentamente para sulfurar molibdeno [104]. La idea es realizar los experimentos en escoria fundida del proceso, sin embargo, producto de la dificultad operacional para su transporte es que utiliza una escoria granallada solida (enfriada con agua) que es recalentada (ver tabla 17).

Tabla 17 Composición química de la Escoria enfriada por agua [104]

FeO	SiO ₂	Cu ₂ O	ZnO	MoO ₂	Others
59.2	30.0	1.1	1.6	0.3	7.8

Para preparar el contenido de molibdeno se añade reactivo de MoO₃, generando una escoria con 2% de Mo sobre la escoria enfriada con agua, y se calienta en los crisoles de alúmina a 1300 °C durante 30 minutos en atmósfera de Ar en horno eléctrico. Después de entonces, la escoria se enfría rápidamente en agua. A continuación, la escoria se muele bajo 125 micras con un mortero de alúmina. Adicionalmente a la escoria se le adiciona pirita para obtener 7.5 - 15 de relación molar S / Mo. Se lleva a cabo el experimento en 5 condiciones (ver tabla 18). El objetivo de la adición de la pirita es lograr la una atmósfera no oxidante, con el fin de sulfurar molibdeno. Las muestras se calentaron en crisoles de aluminio a 1300 °C durante 1 hora en atmósfera de Ar en un horno eléctrico. El flujo de Ar es de 300 ml / min. Después de 1 hora calentando estas muestras se enfriaron lentamente a 3 °C / min (mientras que la tasa de enfriamiento de agua de refrigeración es de hasta 100 K / seg).

Tabla 18 Contenidos de las muestras de escoria sintetizada [104]

No.	Mo [wt.%]	FeS ₂ addition
1	1.0	S / Mo = 7.5
2	1.0	S / Mo = 15
3	2.0	S / Mo = 7.5
4	0.5	S / Mo = 15
5	1.0	S / Mo = 0

La escoria enfriada controladamente se analizó difracción de rayos X "XRD", fluorescencia de rayos X "XRF", microscopía electrónica de barrido y "SEM EDS" y en la flotación se investigó si la recuperación selectiva de molibdeno se logra a partir de escoria enfriada lentamente. En los resultados se confirma la formación de la mezcla de sulfuro de molibdeno y sulfuro de molibdeno-hierro de la escoria que contiene más de 2% de Mo. Por otro lado, el molibdeno no se sulfura en bajo grado de escoria de molibdeno. En este caso, el molibdeno se distribuye en fase de magnetita. Además, otros elementos en la escoria como el cobre también se sulfuran mediante la adición de pirita. Se observa que la sulfuración mediante la adición de pirita y enfriamiento lento **son eficaces para la recuperación de elementos valiosos**, tales como el molibdeno de la escoria por flotación,

por lo cual, no sólo la adición de pirita, sino también el contenido de molibdeno en la escoria era muy importante.

2.7.2. Efectos del enfriamiento en otras escorias

El enfriamiento de la escoria también ha sido investigado en otras industrias, como la del hierro, en la cual se estudió, el enfriamiento de una escoria de BOF (Horno de oxígeno básico) en experiencias de laboratorio, junto con técnicas de análisis de alta temperatura y cálculos termodinámicos. Donde se identificó que la velocidad de enfriamiento tiene lógicamente una influencia significativa en el tamaño de los cristales, y a la vez en cada proporción de la fase y su pureza. Los cristales pueden alcanzar tamaños alrededor de 10-50 micrones para un enfriamiento rápido, en cambio para el caso de un enfriamiento lento (controlado) puede tener tamaños de 300 micrones. A su vez el tiempo de enfriamiento influye en la cantidad de fósforo en estas fases: enfriamiento lento promueve la formación de silicato dicálcico con alto contenido de fósforo (> 5% en peso.) y el enfriamiento rápido permite la formación de tricalciumsilicate y dicalciumsilicate con contenidos de fósforo inferiores (<3% peso.). [105]

La temperatura de la escoria del alto horno es mayor que 1400 ° C cuando se descarga en estado fundido. Por lo tanto, una manera directa para hacer cerámicas de vidrio se puede realizar partiendo de escoria fundida en lugar de una ya enfriada en estado sólido. Luego seguido por un proceso de nucleación y cristalización a una temperatura inferior. Esta ruta, que se conoce como "método Petrugic" [106], debería ser mucho más económica y tener un ahorro energético importante debido a que parte del calor sensible de la escoria BF está disponible sin recalentamiento. El punto clave de la ruta directa es que la escoria fundida BF debe ser enfriada bajo control para permitir que tanto la nucleación y crecimiento de los cristales ocurra. Sin embargo pocas investigaciones se encuentran en el proceso de cristalización de escoria fundida BF.

En un estudio del enfriamiento y cristalización de escorias BF se realizaron experimentos de enfriamiento a gran escala de acuerdo con los siguientes procedimientos: En primer lugar, la escoria fundida BF se recogió directamente en el corredor de escoria, a continuación, la masa fundida se vertió en un molde de enfriamiento, y finalmente, el molde se enfrió en el aire. En este trabajo, se prepararon las muestras de escoria de diferentes grados de cristalización a partir de las barras de escoria con 100 mm de longitud, 50 mm de ancho y 35 mm de altura. Las fases cristalinas fueron identificadas por difractor de rayos X y se observó la morfología de las muestras en un microscopio electrónico de barrido con EDX. [106]

Como resultado en el estudio se observa que bajo menor velocidad de enfriamiento, los principales minerales se pueden encontrar en la escoria BF, sin embargo la velocidad de enfriamiento tiene poco efecto sobre los tipos de minerales principales, pero su influencia en el contenido de vidrio es significativo. Por lo anterior ocurre que bajo enfriamiento rápido, el tamaño del cristal es tan pequeña que su morfología no puede ser estudiada por el método de SEM convencional. Asimismo que el cristal enfriado rápido en la escoria BF es difícil de aclarar por análisis EDS debido a su pequeño tamaño.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El trabajo experimental consta de una primera etapa de pruebas de laboratorio en donde se realizan pruebas de fusión a alta temperatura sobre escorias de cobre y una segunda etapa de simulaciones computacionales del comportamiento fluido dinámico de la escoria analizada, es importante destacar que las simulaciones constituyen la continuación del trabajo para condiciones operacionales que no pueden ser logradas con exactitud en el laboratorio, por lo cual las condiciones de composición de la escoria, geometría del “*setup*” y otras consideraciones operacionales de inicio son similares.

Para el desarrollo de esta tesis experimental se cuenta con un conjunto de experimentos que nos permiten caracterizar escoria proveniente del descarte de la etapa de Fusión de un convertidor teniente. Las pruebas comenzarán por una caracterización de las escoria y continúan con determinar su cinética de sedimentación y su comportamiento frente a distintos tipos de enfriamiento.

A modo general para cumplir con los objetivos se destacan los siguientes puntos principales dentro de la metodología los cuales corresponden a pruebas de determinación de sedimentación y coalescencia de cobre (Cu^0) y Cu_2S en una escoria de cobre tipo fayalítica.

1. Determinación de condición base de la muestra de escoria con enfriamiento brusco (CB)
2. Determinar la cinética de sedimentación y coalescencia del cobre mientras la escoria permanece a alta temperatura (baño fundido) sin agitación y luego es enfriada súbitamente, *Quenching*. (Set A)
3. Determinar la cinética de sedimentación y coalescencia del cobre mientras la escoria permanece a alta temperatura (baño fundido) sin agitación y luego es enfriada de manera natural, enfriamiento convectivo. (Set B)
4. Determinar la cinética de sedimentación y coalescencia del cobre mientras la escoria es enfriada de manera controlada. (Set C)

Durante el trabajo se realizan pruebas en el laboratorio de pirometalurgia del departamento de minería de la Universidad de Chile, las cuales consideran la utilización de un horno de fusión (cambio de fase) de alta temperatura que permite llegar a los 1350°C mediante un controlador de temperatura conectado a termocuplas que controlan la temperatura interna del reactor.

3.1. Arreglo experimental

Este arreglo experimental es utilizado para los puntos 1, 2 y 3 antes definidos en donde se desarrollan las pruebas experimentales en el laboratorio.

Se considera la utilización de crisoles de alúmina como se muestra en la figura 40, que sirven para representar el volumen de control en donde ocurre el desarrollo de la prueba y se denomina crisol de sedimentación, el cual tiene las siguientes características:

- Material: Alúmina
- Diámetro interno: 1,8 cm
- Diámetro externo: 2,2 cm
- Espesor paredes: 0,2 cm
- Altura: 10,5 cm



Figura 40 Imagen referencial de los crisoles de reacción

Los crisoles de sedimentación van al interior de un crisol de mayor tamaño, el cual se comporta como el reactor, es decir define los límites del arreglo y el control de la atmósfera circundante a la zona experimental, en la figura 41, se puede apreciar una vista esquemática del arreglo experimental con su descripción, el cual incluye los siguientes componente:

- **Cámara de reacción de material refractario**, corresponde a las paredes del horno sobre el cual va a actuar el controlador de temperatura.
- **Crisol reactor**: Corresponde a un crisol de gran tamaño en donde se controla la atmósfera y define los límites del volumen de control.
- **Termocupla**: Sensor que capta la temperatura de la atmósfera circundante del crisol de reacción al interior del crisol reactor.
- **Controlador de temperatura Omega**: Controlador que permite la incorporación del seteo de la temperatura e indica la temperatura captada por la termocupla interna cada 1 segundo.
- **Balón de nitrógeno**: equipo para la incorporación de nitrógeno al sistema para generar una atmósfera controlada de nitrógeno y libre de oxígeno, lo cual se realiza mediante mangueras plásticas y un sensor/controlador de flujo de gas.

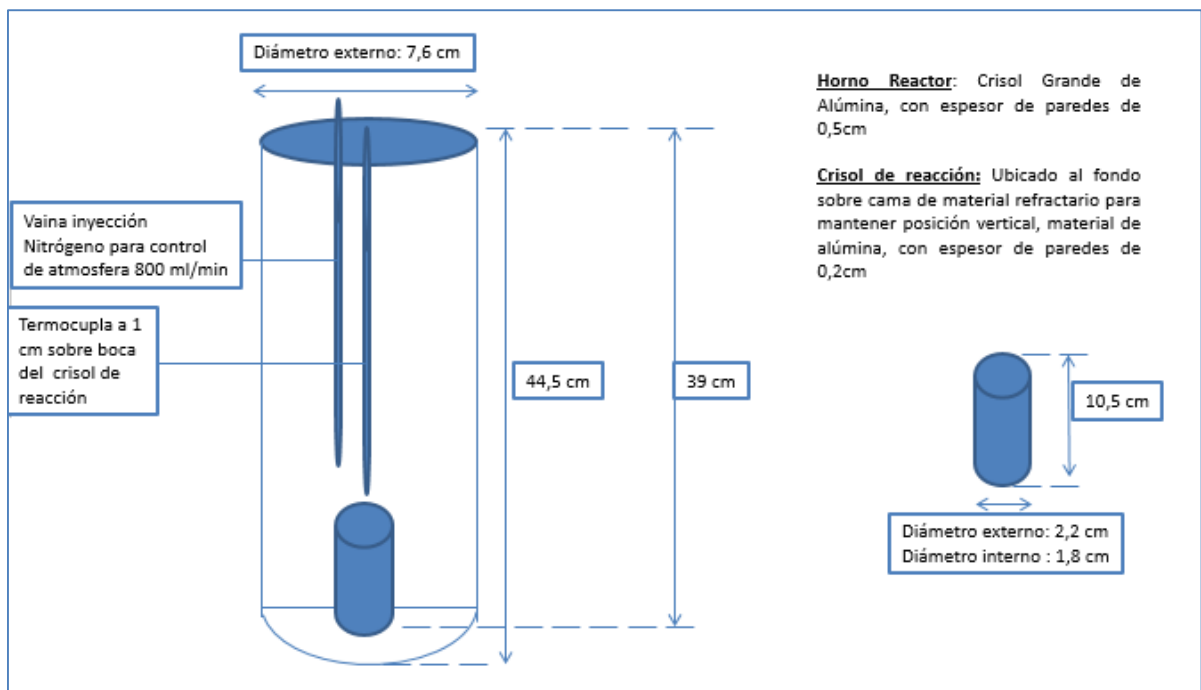


Figura 41 Esquema del arreglo experimental para las pruebas de fusión y enfriamiento de la escoria



Figura 42 Fotos del arreglo experimental en laboratorio (a) Izq. Vista de la cámara de reacción, (b) Der. Vista al interior del crisol reactor

3.2. Materiales y herramientas

Como ya se ha mencionado en el arreglo se cuenta con un controlador de temperatura, crisoles de alúmina para región de sedimentación y control de atmosfera de nitrógeno, adicionalmente de

controladores y sensores indicados en el punto anterior, por lo cual aún es necesario identificar la escoria a utilizar y la herramienta computacional para desarrollar las simulaciones.

3.2.1. Escoria de cobre

La escoria de cobre corresponde a una escoria proveniente del convertidor teniente, la cual viene con una composición desconocida, granulometría variable y se le desconoce el proceso de solidificación.

La escoria fue previamente conminuida y homogeneizada mediante una etapa de chancado y de corte en el mismo laboratorio y también fue sometida a diversos análisis para determinar sus componentes principales. Se determinaron los siguientes componentes principales:

Tabla 19 Componentes principales de la escoria de Cobre por análisis ICP [1]

Análisis	Promedio [%]
Cu Total	12,48
Cu Soluble	4,16
S	3,51
Fe	37,96
Fe₃O₄	23,7
SiO₂	22,13
Al₂O₃	2,6
CaO	1,02
MgO	0,72
Zn	3,83

Tabla 20 Composición de la escoria por elemento [1]

Elemento	[%]	Base 100 [%]
Cu	12,48	12,96
S	3,51	3,64
Fe	37,96	39,44
O	26,04	27,06
Si	10,34	10,75
Zn	3,83	3,97
Al	1,37	1,43
Ca	0,73	0,76
Total	96,26	100

El cobre soluble existente en las escorias de fusión se presenta como cuprita (Cu_2O) y/o cobre metálico (Cu). En este caso un trabajo previo con la misma escoria determinó mediante análisis microscópico que no existe mayor presencia de cuprita en la escoria. Por el contrario, en las siguientes figuras se puede observar la gran presencia de cobre metálico tanto ocluido en el metal blanco como en la matriz fayalítica.

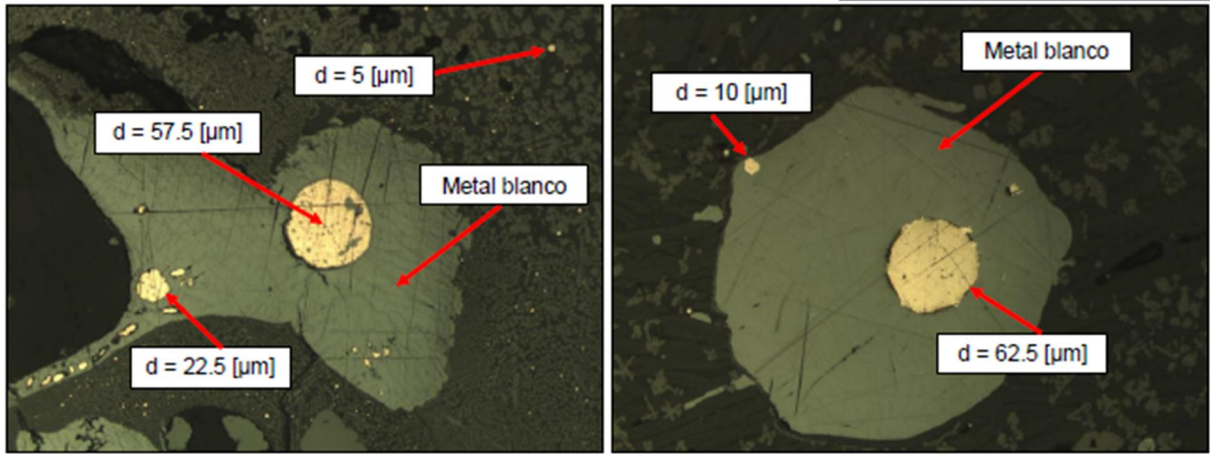
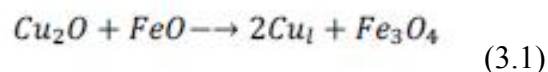


Figura 43 Imágenes en microscopio de la presencia de cobre en las escorias como Cobre metálico y metal blanco [1]

El bajo contenido de cuprita en este caso se debe a que durante el enfriamiento en la fundición de la escoria ocurre la siguiente reacción que favorece mínima presencia de cuprita, existencia de cobre metálico en la matriz y alto contenido de magnetita



Otras propiedades de esta escoria como la densidad y la granulometría (de escoria preparada) también han sido medidas [1], en donde se tiene un 100% bajo la malla 6 (3,35 mm) según norma ASTM y la densidad promedio es de 3,65.

3.2.2. Herramienta computacional

Como ya se ha mencionado con anterioridad, para seguir realizando experiencias que involucren un enfriamiento controlado de escorias de cobre se utiliza el comando *fluent* del software ANSYS R17.1 versión académica, el cual es facilitado para efectos de investigación, con el cual se realiza un modelo CFD (*computational fluid dynamics*) que representará la condición de sedimentación y coalescencia de las inclusiones de Cu^0 y Cu_2S en una escoria de composición fayalítica.

Para desarrollar las simulaciones es necesario realizar una determinación de la temperatura al interior del volumen de control (crisol de sedimentación), la cual dependerá de la distancia a la cual se encuentra de las paredes, ya que el control se realiza mediante una temperatura entregada al entorno y dada la conductividad térmica (y convección) se realiza el enfriamiento con el entorno, por lo cual se deben asumir ciertas simplificaciones

- Las simulaciones duran hasta que la temperatura exterior indique el valor de corte (este valor es determinado para el cual toda la escoria esté bajo el punto *solidus* y el efecto interior de la reducción de sedimentación será controlado con el valor de la viscosidad de la escoria)
- La zona superior de la geometría se encuentre en contacto directo con la atmósfera de nitrógeno, la cual tiene la misma temperatura que la cara externa de las paredes laterales (control por todo el entorno)
- La densidad de la escoria e inclusiones será constante durante el enfriamiento [106]
- La viscosidad es variable y debe ser calculada en función de la temperatura
- La temperatura inicial de la escoria es de 1350°C (1623°K)
- El enfriamiento convectivo se realiza con la temperatura ambiente de 25°C (298°K)
- La conductividad térmica efectiva de la escoria se estima para una escoria fayalítica con inclusiones de cobre que modifican su valor.

3.3. Pruebas experimentales

Dentro de los pasos previos a los experimentos es necesario obtener algunos datos y realizar ciertas determinaciones, considerando que una vez fundida la muestra de escoria se quiere representar su realidad operacional y se controla la atmósfera que rodea al crisol mediante la inyección de nitrógeno para que no ocurran cambios mineralógicos en la escoria.

Datos:

- A. Escoria a utilizar
- B. Densidad aparente de la escoria
- C. Volumen útil del crisol
- D. Atmósfera controlada por inyección de Nitrógeno
- E. Granulometría de la escoria

Dentro de las pruebas experimentales realizadas en el laboratorio de pirometalurgia de la universidad de Chile se cuenta con 3 etapas que tienen como objetivo caracterizar la cinética de sedimentación de las inclusiones de Cobre y Mata en una escoria fayalítica del proceso de fusión en un convertidos teniente.

El objetivo es poder determinar resultados cualitativos y cuantitativos que representen los fenómenos indicados con respecto al tiempo de sedimentación y forma de enfriamiento realizado. Para determinar sus resultados tanto en sedimentación como en coalescencia se realizará un análisis de microscopía óptica a diferentes zonas de las muestras ya solidificadas.

3.3.1. Variables de las pruebas

Las pruebas experimentales se realizan en un reactor a una temperatura fija del ambiente, lo que varía durante cada prueba es el tiempo que permanece el crisol al interior del reactor y la forma que es enfriado una vez que es retirado, por lo cual se cuenta con los siguientes parámetros de control para las pruebas del caso base, set A y set B.

Parámetros de control

1. Temperatura del horno (1350°C-1623°K)
2. Tiempo de calentamiento del horno (120 minutos)
3. Flujo de nitrógeno (0,7 L/min)
4. Masa de escoria en cada prueba (40 gramos)
5. Determinación tiempo cero: tiempo de cambio de estado de la escoria en el interior del horno (8 minutos desde su ingreso)

Variables a medir

1. Distribución de tamaño de las inclusiones por secciones: **Análisis de coalescencia**
2. Fracción volumétrica de Cobre con respecto a la vertical por secciones: **Análisis de sedimentación**

3.3.2. Procedimiento experimental

Es importante destacar que los crisoles en donde se tiene la escoria se introducen lentamente para evitar que el choque térmico quiebre el crisol, y a su vez el horno se calienta sin la muestra para evitar la sedimentación durante el calentamiento hasta los 1350°C.

1. Se carga un crisol de alúmina con escoria granulada (masa a determinar)
2. Se realiza el calentamiento del horno a los 1350°C con atmósfera controlada por nitrógeno
3. Se introduce el crisol en el Horno lentamente a 1350°C para generar la fusión de la escoria, el tiempo de inserción es de 5 minutos descendiendo lentamente
4. Una vez posicionado el crisol en el fondo se espera que ocurra su fusión completa (3 minutos más)

5. Se entrega el tiempo necesario para medir la sedimentación (tiempo variable en cada prueba)
6. Se retira rápidamente el crisol y se realiza enfriamiento según el set de pruebas
7. Corte de muestras y pulido de caras
8. Análisis microscópico y fotográfico

3.3.3. Caso base

Esta primera prueba experimental se desarrolla para determinar el tiempo al cual ocurre la fusión de la escoria de cobre al interior del horno a la temperatura señalada y analizar si esta fundida completamente en su interior.

Esta prueba permite determinar un punto inicial para medir el tiempo de sedimentación y poder determinar la cinética, por lo cual se realizan pruebas de fusión de 1, 2, 4, 6, 8 y 10 minutos para determinar el tiempo inicial.

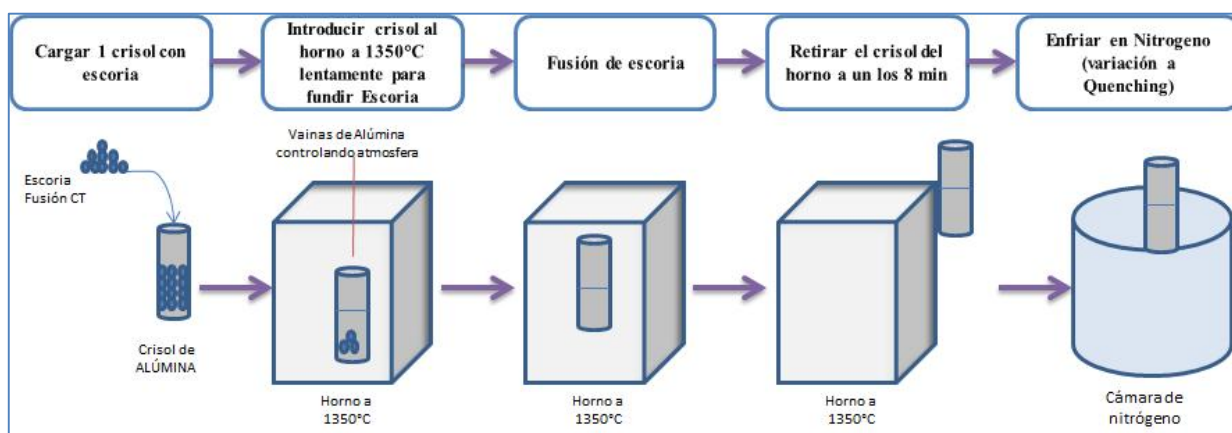


Figura 44 Diseño experimental para determinar estado inicial de la escoria con enfriamiento súbito

3.3.4. Set A

Este set de pruebas corresponde a determinar el efecto del tiempo en la sedimentación y coalescencia de inclusiones de cobre cuando la muestra es enfriada súbitamente, mediante la inyección de nitrógeno en una cámara de enfriamiento.

Tabla 21 Pruebas experimentales del Set A

Crisol	Masa Muestra [gr]	Tiempo introducción gradual [min]	Tiempo estático dentro de horno [min]	Tiempo para sedimentación [min]
A1	40	5	3	0
A2	40	5	5	2

A3	40	5	7	4
A4	40	5	11	8
A5	40	5	19	16

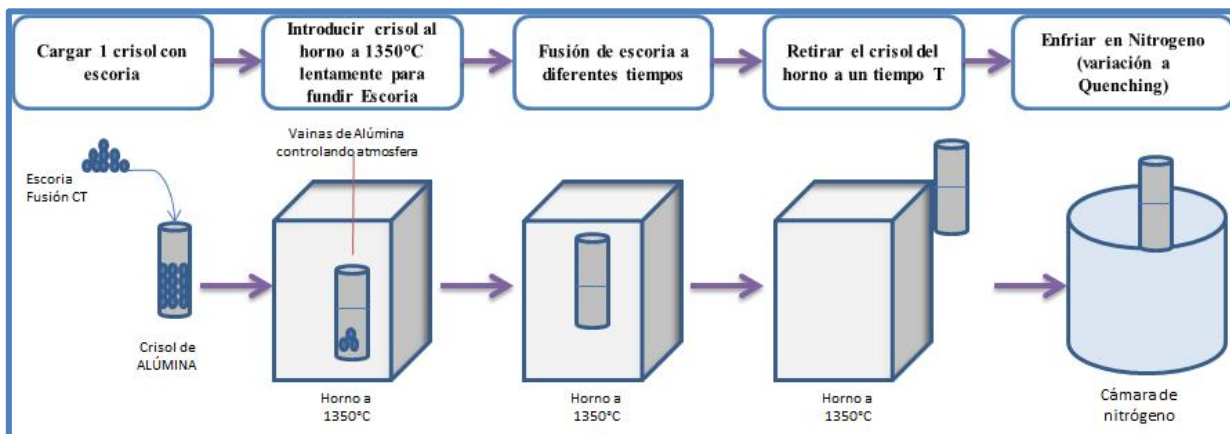


Figura 45 Diseño experimental para determinar cinética de sedimentación y coalescencia del cobre con Enfriamiento súbito por nitrógeno

3.3.5. Set B

Este set de pruebas corresponde a determinar el efecto del tiempo en la sedimentación y coalescencia de inclusiones de cobre cuando la muestra es enfriada de una forma promedio, mediante convección natural con el medio ambiente

Tabla 22 Pruebas experimentales del Set B

Crisol	Masa Muestra [gr]	Tiempo introducción gradual [min]	Tiempo estático dentro de horno [min]	Tiempo para sedimentación [min]
B1	40	5	3	0
B2	40	5	5	2
B3	40	5	7	4
B4	40	5	11	8
B5	40	5	19	16

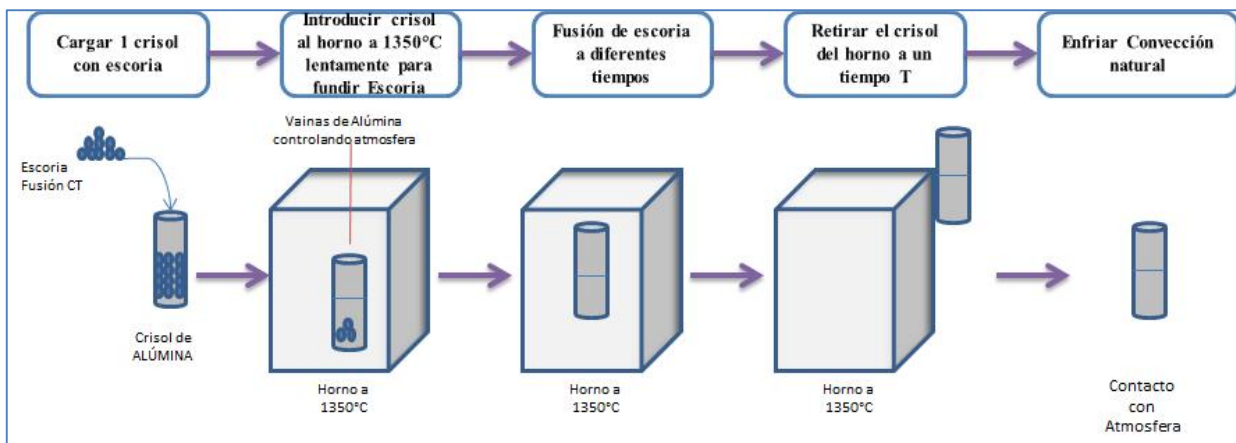


Figura 46 Diseño experimental para determinar cinética de sedimentación y coalescencia del cobre con Enfriamiento en convección natural

3.4. Simulaciones del Enfriamiento

Complementando las pruebas anteriores se realizan pruebas de simulación con un modelo CFD que permita identificar estados finales de solidificación de escorias, para diferentes tasas de enfriamiento. Las simplificaciones del modelo han sido definidas en la sección 3.2.2.

Para las simulaciones se replican en el software la geometría y condiciones de la experiencia de laboratorio en donde se busca validar el modelo replicando las experiencias del set A y set B y se realizan otras 5 simulaciones con enfriamiento controlado (ver tabla 23).

Las condiciones iniciales de las simulaciones son las siguientes:

1. El crisol se encuentra con 40 gramos de escoria líquida (densidad 3,65) lo que equivale a 10,95 ml
2. Las inclusiones de cobre y mata en la escoria están distribuidas homogéneamente en el volumen ocupado del crisol
3. La temperatura es controlada por la atmósfera iniciando a 1350°C (1623°K)

La condición final de cada simulación es la siguiente

1. Se analiza sedimentación y coalescencia hasta los 1150°C de control
2. La variación de tasas de sedimentación se logra con la variación de viscosidad de la escoria y no por procesos de solidificación

Tabla 23 Descripción de las simulaciones

Número	Tipo de enfriamiento	Tiempo de sedimentación	Control del enfriamiento	Orden del enfriamiento
1	Brusco	0 min + enfriamiento	Atmosfera a -150°C	Fracción de minuto
2	Brusco	2 min + enfriamiento	Atmosfera a -150°C	Fracción de minuto
3	Brusco	4 min + enfriamiento	Atmosfera a -150°C	Fracción de minuto
4	Brusco	8 min + enfriamiento	Atmosfera a -150°C	Fracción de minuto
5	Brusco	16 min + enfriamiento	Atmosfera a -150°C	Fracción de minuto
6	Natural	0 min + enfriamiento	Atmosfera a 25°C	Minutos
7	Natural	2 min + enfriamiento	Atmosfera a 25°C	Minutos
8	Natural	4 min + enfriamiento	Atmosfera a 25°C	Minutos
9	Natural	8 min + enfriamiento	Atmosfera a 25°C	Minutos
10	Natural	16 min + enfriamiento	Atmosfera a 25°C	Minutos
11	Controlado	400 min	Atmosfera a T variable	0,5°/min
12	Controlado	200 min	Atmosfera a T variable	1°/min
13	Controlado	66,6 min	Atmosfera a T variable	3°/min
14	Controlado	40 min	Atmosfera a T variable	5°/min
15	Controlado	20 min	Atmosfera a T variable	10°/min

4. MODELAMIENTO

Se busca realizar un modelamiento del enfriamiento de escoria con el fin de obtener un modelo representativo del fenómeno de sedimentación y coalescencia para cada tipo de enfriamiento y así poder configurar un modelo predictivo de recuperación de cobre desde escorias con enfriamiento controlado y el estado final de la escoria luego del tiempo de sedimentación.

Como primera consideración para elegir el modelo que gobierna las ecuaciones sobre la escoria es definir que se considera la presencia de 3 fases principales en la escoria las cuales son:

- Escoria fayalítica ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) → Matriz (fase continua)
- Cobre metálico (Cu_0) → Inclusión (fase discreta)
- Metal blanco (Cu_2S) → Inclusión (fase discreta)

El modelamiento es llevado a cabo con el software de modelación y simulación Ansys Fluent 17.1, el cual corresponde a un CFD (*Computational Fluid Dynamics*), el cual tiene la capacidad de realizar modelamientos físicos de flujos, turbulencia, intercambio de calor, y reacciones para aplicaciones industriales. Se espera que el efecto del enfriamiento controlado pueda ser evaluado en función de la determinación del tamaño poblacional de las fases discretas (inclusiones) y la fracción volumétrica de las inclusiones con respecto a la altura de la capa de escoria.

4.1. Nomenclatura

- S_{tv} = Numero de Stokes, adimensional
- t_v = tiempo de respuesta característico de las partículas en el flujo, seg.
- t_f = algún tiempo característico del campo del flujo, por ejemplo, la relación D/v , seg.
- ρ_d = Densidad de las inclusiones, g/cc.
- D_b = Tamaño de las inclusiones, mm.
- μ_c = viscosidad dinámica, poise.
- \vec{v}_m = es la velocidad media de la inclusión, m/s.
- ρ_m = Densidad de la mezcla, g/cc.
- α_k = Fracción de volumen de cada fase, adimensional.
- \vec{F} = es la fuerza del cuerpo (inclusión), Newton.
- μ_m = es la viscosidad de la mezcla, poise.
- $\vec{v}_{dr,k}$ = es la velocidad de arrastre para la fase secundaria k, m/s.
- k_{eff} = es la conductividad efectiva, W/(K*m).
- k_t es la conductividad térmica turbulenta, W/(K*m).
- x_p = es la concentración de área de interface m^2/m^3
- α_g = es la fracción de volumen de las inclusiones

- \dot{m}_g = ratio de transferencia en la fase dispersa por unidad volumétrica de mezcla ($Kg/m^3/s$).
- S_{RC} = término de coalescencia por colisiones aleatorias, adimensional.
- S_{WE} = término de coalescencia por el arrastre en la estela, adimensional.
- S_{TI} = termino relacionado con el breakup, adimensional
- T_{cf} = el tiempo de viaje libre, seg.
- T_{cl} = el tiempo de interacción para coalescencia, seg.
- n es la densidad de gotas o inclusiones, g/cc.
- n_c es la eficiencia de coalescencia, adimensional.
- ϕ^{CO} = término de coalescencia, adimensional.
- We = número de weber
- We_c = número de weber crítico
- ϵ = disipación obtenida del modelo de turbulencia k-epsilon, adimensional.
- $g(\alpha)$ = factor de modificación, adimensional

4.2. Definición modelo

4.2.1. Número de Stokes

El número de Stokes es un parámetro adimensional muy importante en los flujos con partículas, y está relacionado al comportamiento y la velocidad de las partículas suspendidas en el flujo.

$$St_v = \frac{t_v}{t_f} \quad (4.1)$$

Donde " t_f " es algún tiempo característico del campo del flujo, por ejemplo, la relación D/v (diámetro y velocidad del flujo) [107]. " t_v " Es el tiempo de respuesta característico de las partículas en el flujo dado por:

$$t_v = \frac{\rho_d D_d^2}{18\mu_c} \quad (4.2)$$

Donde interactúan la densidad y el diámetro de las partículas, junto con la viscosidad de la fase continua.

Sabido lo anterior, queda analizar las distintas los posibles resultados, en donde se tiene que:

- Si $St_v \ll 1$ se tiene que el tiempo de respuesta de las partículas es mucho menor que el tiempo característico asociado al campo del flujo, es en este caso que las partículas tienen un amplio tiempo para responder a los cambios de velocidad del flujo, por lo que la velocidad de las partículas y el fluido tenderán a ser las mismas.

- Si $St_v \gg 1$ se tiene el caso contrario, en donde las partículas no alcanzan a responder a los cambios en el flujo, por lo que existirá una diferencia notoria entre las velocidades de las partículas y el flujo.

Para el caso en estudio, el tiempo característico del flujo vendrá dado por una velocidad muy baja, casi nula, por lo que t_f será muy grande. Así mismo, los diámetros de las partículas son muy pequeños (del orden de micrones) por lo que t_v será un tiempo de respuesta pequeño. A partir de lo anterior es que se puede afirmar que la relación t_v/t_f , es decir el número de Stokes, es mucho menor a la unidad, por lo cual es correcto asumir un único campo de velocidades para la modelación (Mixture Model).

4.3. Modelo Mixture

El modelo “Mixture” puede ser usado para modelar flujos homogéneos con múltiples fases que asume equilibrio local a pequeña escala y con movimiento de fases a la misma velocidad y también para modelar flujos multifases con diferentes velocidades. El cual puede modelar “n” fases (fluidos o partículas) resolviendo ecuaciones de momentum, continuidad y energía para la mezcla, una ecuación de fracción de volumen para las fases secundarias y expresiones algebraicas para las velocidades relativas [108].

Sus aplicaciones típicas son las separaciones, sedimentaciones, y flotación de burbujas, es a su vez un buen sustituto para el modelo completo euleriano multifásico y permite seleccionar las fases granulares y calcular todas sus propiedades [109].

4.3.1. Limitaciones del modelo [109]

- No permite el uso del modelo de solidificación y fusión en conjunto con el modelo de mezcla
- El modelo de mezcla no permite flujos no viscosos

Este modelo en conjunto con el VOF (“*volume of fluid*”), que generalmente se utiliza para caracterizar fases, utilizan la aproximación fluidos unitarios, pero se diferencian en 2 aspectos que son:

- El “Mixture” model permite fases interpenetradas. Las fracciones de volumen para un volumen de control pueden tener cualquier valor entre cero y la unidad.

- El “Mixture” model permite que las fases se muevan a distintas velocidades, usando el concepto de declive de velocidades.

4.3.2. Ecuación de continuidad

La ecuación de continuidad para la mezcla es:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_m) + \nabla * (\rho_m \vec{v}_m) = 0 \quad (4.3)$$

Donde \vec{v}_m es la velocidad media de masa.

$$\vec{v}_m = \sum_{k=1}^n \frac{\alpha_k \rho_k \vec{v}_k}{\rho_m} \quad (4.4)$$

Y ρ_m es la densidad de la mezcla.

$$\rho_m = \sum_{k=1}^n \alpha_k \rho_k \quad (4.5)$$

Y α_k es la fracción de volumen de la fase k.

4.3.3. Ecuación de momentum

La ecuación de momentum de la mezcla puede ser obtenida por la sumatoria de las ecuaciones de momentum individuales de todas las fases.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho_m \vec{v}_m) + \nabla * (\rho_m \vec{v}_m \vec{v}_m) \\ = -\nabla p + \nabla * [\mu_m (\nabla \vec{v}_m + \nabla \vec{v}_m^T)] + \rho_m \vec{g} + \vec{F} + \nabla \left[\sum_{k=1}^n \alpha_k \rho_k \vec{v}_{dr,k} \vec{v}_{dr,k} \right] \end{aligned} \quad (4.6)$$

Donde \vec{F} es la fuerza de cuerpo, y μ_m es la viscosidad de la mezcla.

$$\mu_m = \sum_{k=1}^n \alpha_k \mu_k \quad (4.7)$$

$\vec{v}_{dr,k}$ es la velocidad de arrastre para la fase secundaria k:

$$\vec{v}_{dr,k} = \vec{v}_k - \vec{v}_m \quad (4.8)$$

4.3.4. Ecuación de energía

La ecuación de energía para la mezcla queda de la siguiente manera:

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_{k=1}^n (\alpha_k \rho_k E_k) + \nabla * \sum_{k=1}^n (\alpha_k \vec{v}_k (\rho_k E_k + p)) = \nabla * (k_{eff} \nabla T) + S_E \quad (4.9)$$

Donde k_{eff} es la conductividad efectiva ($\sum \alpha_k (k_k + k_t)$), donde k_t es la conductividad térmica turbulenta definida acorde al modelo de turbulencia usado. El primer término de la derecha representa la energía transferida por conducción. S_E incluye cualquier otra fuente volumétrica de calor.

En esta ecuación $E_k = h_k$ para fases incompresibles (donde h_k es la entalpía sensible para la fase k), y para fases compresibles toma un valor de:

$$E_k = h_k - \frac{p}{\rho_k} + \frac{v_k^2}{2} \quad (4.10)$$

4.3.5. Ecuación de fracción de volumen para las fases secundarias

Se obtiene de la ecuación de continuidad para la fase k, y queda de la siguiente manera:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\alpha_k \rho_k) + \nabla * (\alpha_k \rho_k \vec{v}_k) = -\nabla (\alpha_k \rho_k \vec{v}_{dr,k}) + \sum_{q=1}^n (\dot{m}_{qk} - \dot{m}_{kq}) \quad (4.11)$$

4.3.6. Concentración superficial

Se define como el área entre las fases por unidad volumétrica de mezcla. Es un parámetro importante para predecir transferencia de masa, momento y energía a través de las fases. En sistemas de dos fluidos, uno discreto y otro continuo, el tamaño y distribución de la fase discreta puede cambiar rápidamente por crecimiento de partículas, expansión por cambios de presión, coalescencia, quiebre y mecanismos de nucleación.

El modelo de balance poblacional captura el fenómeno de transformación de tamaño de las fases discretas por los eventos antes mencionados. La ecuación de transporte para el área de interface queda escrita de la siguiente manera:

$$\frac{\partial (\rho_g x_p)}{\partial t} + \nabla (\rho_g \vec{u}_g x_p) = \frac{1}{3} \frac{D\rho_g}{Dt} x_p + \frac{2}{3} \frac{\dot{m}_g}{\alpha_g} x_p + \rho_g (S_{RC} + S_{WE} + S_{TI}) \quad (4.12)$$

Donde x_p es la concentración de área de interface (m^2/m^3), y α_g es la fracción de volumen de la inclusión. Los primeros dos términos de la derecha de la ecuación son la expansión de las inclusiones por compresibilidad y la transferencia de masa, m_g es la velocidad de transferencia de masa en las fases discretas por unidad volumétrica de mezcla ($Kg/m^3/s$). S_{RC} y S_{WE} son los términos de coalescencia por colisiones aleatorias y el arrastre en la estela. S_{TI} es el término relacionado con el breakup.

La forma en la cual interactúan las inclusiones en la matriz ha sido propuesta en diferentes modelos como es el de Hibiki-Ishii e Ishii-Kim [110-111] los cuales proponen las siguientes condiciones de interacción:

- 1.- Coalescencia por colisiones aleatorias generadas por turbulencia
- 2.- Quiebre (breakup) por impacto turbulento con medios sólidos
- 3.- Coalescencia debido a arrastre de estelas
- 4.- Separación de pequeñas burbujas de burbujas de grandes tamaños.
- 5.- Rotura de pequeñas gotas de otras más grandes debido a la inestabilidad del flujo en la superficie de la gota.

En el software comercial a utilizar (Ansys fluent), solo son considerados los primeros 3 efectos y en caso de especial de nuestro estudio dadas las condiciones de régimen laminar de las inclusiones el punto 2 no tiene efecto.

4.3.7. Yao-Morel Model

Este modelo es una extensión de los modelos antes mencionados el cual incluye los efectos de transferencia de masa heterogéneo sobre las paredes basados en el trabajo de Yao y Morel para aplicaciones de nucleación [112]. La ecuación de transporte para la concentración superficial volumétrica contiene un término de nucleación junto con modelos para coalescencia y breakup.

Yao y Morel han modelado el término de coalescencia como sigue:

$$\phi^{co} = \frac{1}{2} \frac{n_c n}{T_{cf} + T_{ci}} \quad (4.13)$$

Donde T_{cf} y T_{ci} son el tiempo de viaje libre y de interacción para coalescencia, n es la densidad de gotas, n_c es la eficiencia de coalescencia y el factor partido dos se incluyó para evitar contar dos veces el mismo evento entre pares de gotas. La expression final para la ecuación anterior es:

$$\phi^{CO} = -K_{c1} \frac{\epsilon^{1/3} \alpha^2}{d_b^{11/3}} \frac{1}{g(\alpha) + K_{c2} \alpha \sqrt{\frac{We}{We_c}}} \exp\left(K_{c3} \sqrt{\frac{We}{We_c}}\right) \quad (4.14)$$

Donde el número de Webber crítico es 1.24, los coeficientes K tiene los valores $K_{c1} = 2.86$; $K_{c2} = 1.922$ y $K_{c3} = 1.017$, ϵ es la disipacion obtenida del modelo de turbulencia k-epsilon, $g(\alpha)$ es factor de modificación definido como $1 - (\alpha/\alpha_{max})^{1/3}$ y $\alpha_{MAX} = 0.52$.

Quedando la ecuación de coalescencia por colisiones aleatorias y estela de la siguiente manera:

$$S_{RC} + S_{WE} = \frac{1}{3\phi} \left(\frac{\alpha}{x_p}\right)^2 \phi^{CO} \quad (4.15)$$

El término correspondiente al *breakup* es modelado según:

$$\phi^{BK} = \frac{n_b n}{T_{bf} + T_{bi}}$$

$$\phi^{BK} = K_{b1} \frac{\epsilon^{1/3} \alpha(1-\alpha)}{d_b^{11/3}} \frac{1}{1 + K_{b2}(1-\alpha) \sqrt{\frac{We}{We_c}}} \exp\left(-\frac{We}{We_c}\right) \quad (4.15)$$

Los coeficientes K tiene los valores $K_{b1} = 1.6$; $K_{b2} = 0.42$

El coeficiente de ruptura por impactos turbulentos es:

$$S_{TI} = \frac{1}{3\phi} \left(\frac{\alpha}{x_p}\right)^2 \phi^{BK} \quad (4.16)$$

Pero cuando se incluyen los términos de nucleación y calor transferido a través de la pared, es necesario agregar un término nuevo de la siguiente forma:

$$\phi^{NUC} = \pi d_{bw}^2 N_w f \frac{A_{heated}}{Volume} \quad (4.17)$$

Donde d_{bw} es el diámetro de nucleación de las gotas, N_w es la densidad de nucleación y f es la frecuencia de gotas.

4.4. Geometría

Para el estudio de la sedimentación se define un volumen de control que replique exactamente las condiciones de los estudios experimentales, por lo cual se crea una malla idéntica a los crisoles y se establece el volumen de control (matriz más inclusiones).

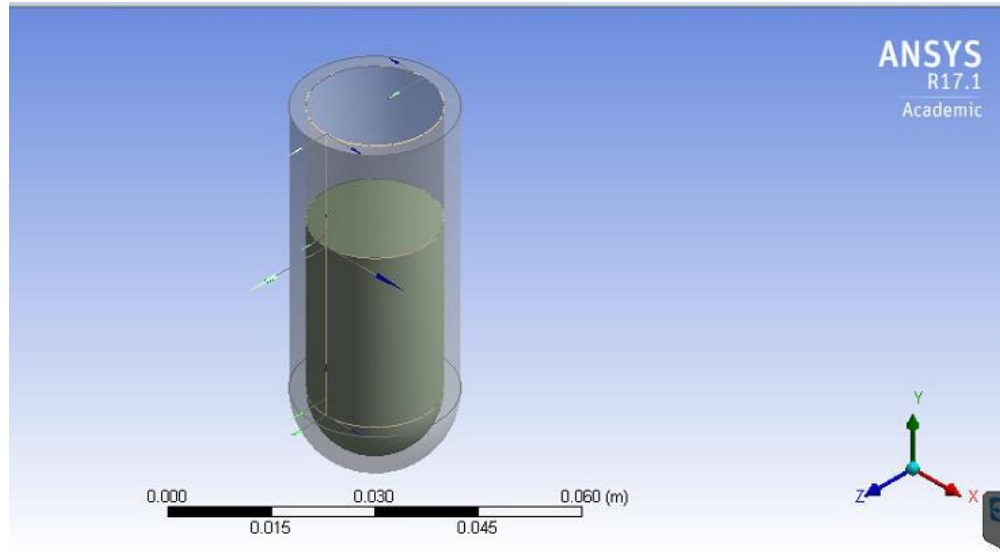


Figura 47 Geometría del crisol y malla que representa el volumen de control a estudiar

Con la finalidad de poder determinar un análisis representativo de la sedimentación de las inclusiones se realiza un seccionamiento de la zona de estudio en 5 diferentes partes como muestra la figura 48.

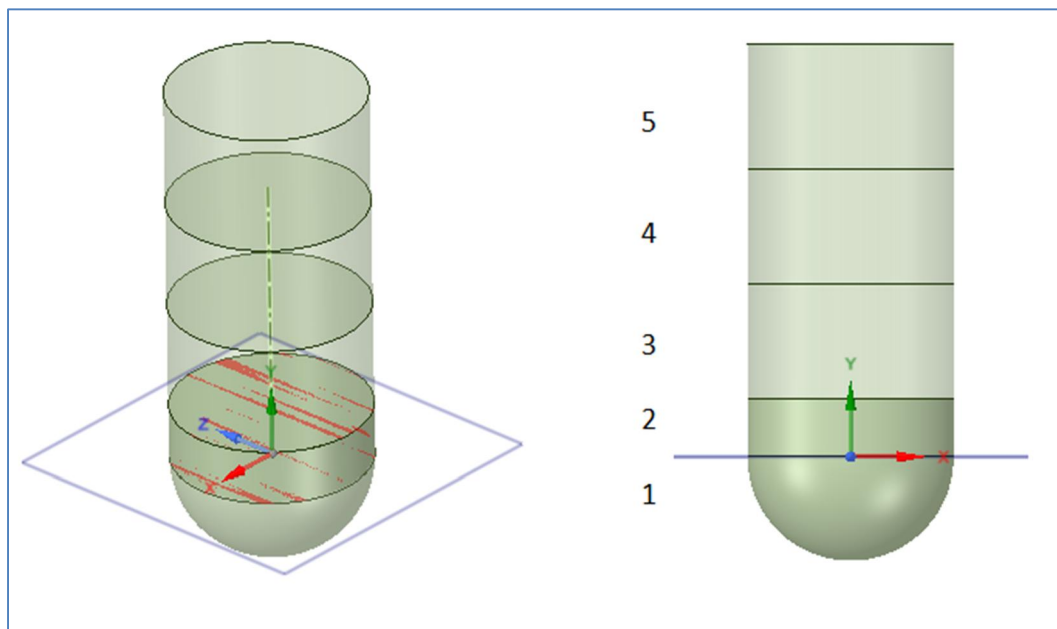


Figura 48 Secciones del interior del crisol (fase escoria)

El modelo como se observa es desarrollado en 3D con los solver de las ecuaciones planteadas en la sección 4.3 del presente trabajo.

Para la confección de la malla se considera una optimización de la cantidad de elementos con la finalidad de reducir el tiempo de las simulaciones llegando a un total de 107.822 elementos como los que muestra la figura 49.

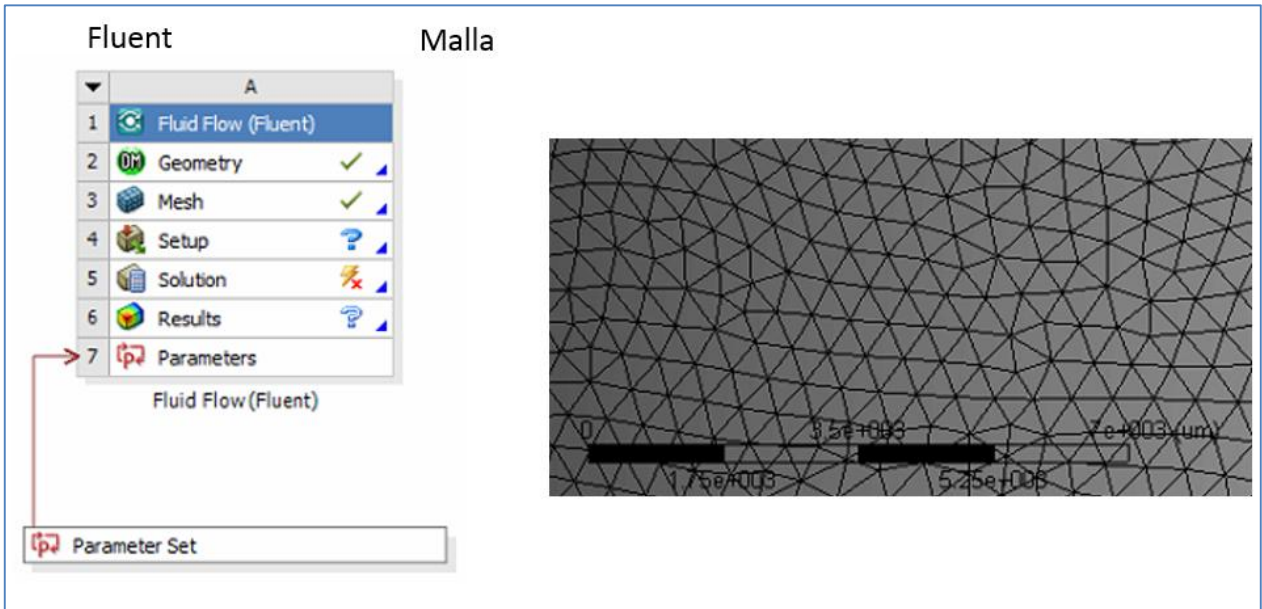


Figura 49 Elementos de la malla que representa la superficie de la escoria de estudio

Se espera mediante esta herramienta poder analizar las diferentes regiones que son creadas producto de la sedimentación de cobre presente, con la finalidad de poder obtener información cualitativa sobre la distribución de las diferentes especies presentes. Adicionalmente se espera realizar un análisis cuantitativo de la incidencia del tiempo y forma del enfriamiento con respecto a la formación de la matriz cristalina.

4.5. Set-up

La configuración entregada al software CFD Ansys Fluent considera:

- Modelo mixture de 3 fases
- Turbulencia laminar
- Sedimentación y Coalescencia
- Transferencia de Calor por Conducción de las paredes
- Transferencia de Calor Convectivo con el entorno
- Fracción de volumen Cobre Metálico: 4%
- Fracción de Volumen Metal Blanco: 12%

- Tamaño de partículas: este se realiza por una distribución en donde se estudian los siguientes tamaños (ver figura 50) como condición general.

Bin Number	Bin Size (m)
Bin-0	0.00050796832
Bin-1	0.00020158736
Bin-2	7.9999998e-05
Bin-3	3.174802e-05
Bin-4	1.259921e-05
Bin-5	4.9999999e-06

Figura 50 Presentación del tamaño de los Bins (metros).

Como se puede apreciar el menor tamaño corresponde al bin 5 que representa la clasificación de partículas entre los 5-12 micrones y la de mayor el bin 0 que representa los tamaños iguales o superiores a los 500 micrones.

4.5.1. Condiciones de borde

Para las condiciones de borde se considera el crisol como un manto envolvente de un espesor de 2 milímetros y se activan los siguientes parámetros:

- Termal Conditions → Convection
- Heat Transfer Coefficient → Constant (Km para los mantos y Ka para la superior)
- Free Stream Temperature → Seleccionar UDF correspondiente.
- Shel Conduction → On (para la superior Off)
 - Edit
 - Numbers of Shell conduction layers → 1
 - Thickness → 0.002 [m]
 - Material → alumina

Existen algunos parámetros que tendrán un comportamiento variable durante las simulaciones como lo son la viscosidad y la temperatura de control, por lo cual se debe definir con programación externa su valor inicial y variación

Para poder seleccionar una UDF primero esta debe ser interpretado por el programa, lo cual se hace en la pestaña User-Defined (ver figura 51)

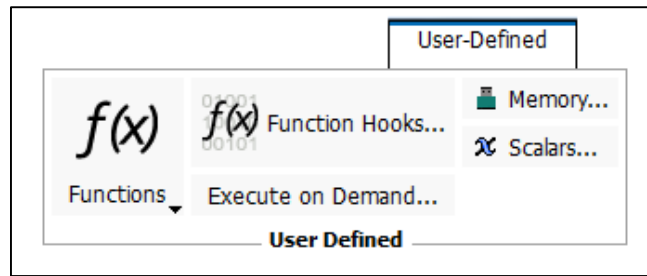


Figura 51 User define function

4.5.2. Condiciones iniciales

- Valores iniciales
 - Gauge Pressure $\rightarrow 0$
 - X Velocity $\rightarrow 0$
 - Y Velocity $\rightarrow 0$
 - Z Velocity $\rightarrow 0$
 - Temperature $\rightarrow 1623$
 - fase_cu Volume Fraction $\rightarrow 0.04$
 - fase_cu2s volume Fraction $\rightarrow 0.1$
 - Bin-0-fraction $\rightarrow 0.01$
 - Bin-1-fraction $\rightarrow 0.01$
 - Bin-2-fraction $\rightarrow 0.03$
 - Bin-3-fraction $\rightarrow 0.07$
 - Bin-4-fraction $\rightarrow 0.38$
 - Bin-5-fraction $\rightarrow 0.50$

A partir de lo anterior se obtienen resultados considerando un tiempo de paso, es decir el tiempo real que transcurre en cada iteración, de 200 [s] considerando 20 iteraciones por paso, con un tiempo final de 3000[s] y 15 pasos.

Para revisar el protocolo de modelamiento ver anexo A.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Durante las pruebas realizadas en forma experimental y las simulaciones de sedimentación de cobre ocurren varios fenómenos asociados a la movilidad, reacciones químicas y solidificación de la escoria que alteran y/o modifican los resultados de recuperación de escoria para etapas posteriores. La mineralogía de las fases de mata y escoria entregan información relevante con respecto a estos fenómenos en donde se puede observar:

- Reducción de cobre debido a la oxidación de Wustita y presencia de magnetita
- Inclusiones de la fase de cobre en el interior de la fase de metal blanco
- Presencia de magnetita en la zona inferior del crisol producto de su alta densidad

Debido a las diferentes formas de enfriamiento es que se esperan diferencias en los resultados ya que el enfriamiento lento en la escoria ya sea por aire o por agua promueve el crecimiento y coalescencia de las diferentes fases dispersas de cobre en la escoria, con lo cual aumenta la utilización del proceso de flotación en la recuperación de escorias [112]. La siguiente imagen muestra la diferencia de microestructuras presentes en la escoria de fusión de Cobre para diferentes tasas de enfriamiento.

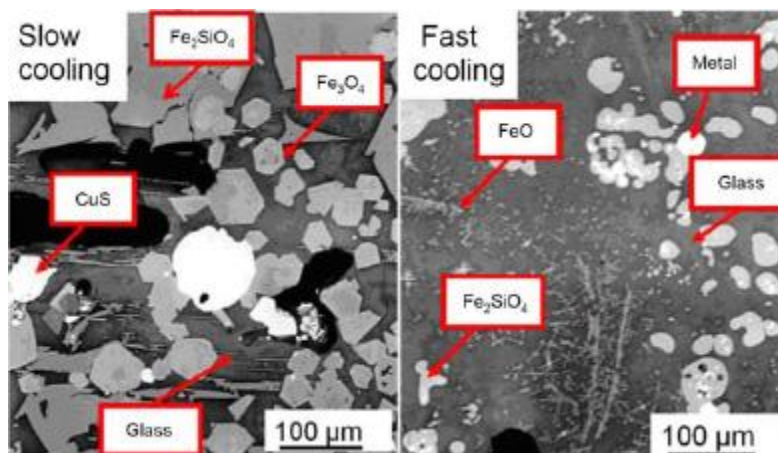


Figura 52 Diferencia de microestructuras en función de tiempo de enfriamiento [113]

Dado lo anterior es que se realizaron análisis de microscopía óptica a las muestras de las pruebas de sedimentación del laboratorio para poder identificar ciertos fenómenos.

5.1. Pruebas experimentales

En las pruebas experimentales se realizó enfriamiento de los crisoles por enfriamiento súbito (*Quenching*) en una cámara de nitrógeno forzado a baja temperatura ($-150^\circ\text{C}/123^\circ\text{K}$) y de

enfriamiento natural con exposición a enfriamiento convectivo a temperatura ambiente (referencia 25°C/298°K).

El análisis de las muestras se realiza dividiendo el crisol por secciones tal cual se muestra en la figura 48, sin embargo, debido al estado final de la muestra se realiza el análisis microscópico solo sobre las secciones 1, 2 y 3 en donde se espera encontrar lo siguiente:

Sección 1: Presencia de una acumulación considerable de cobre en forma de metal blanco principalmente (Botón de Cu + Cu₂S)

Sección 2: Matriz de Escoria con acumulación de inclusiones de Cobre y Metal blanco de gran tamaño

Sección 3: Matriz de Escoria con inclusiones de Cobre y Metal blanco de menor tamaño

Sección 4 y 5: No se analizan debido al estado en el que queda la muestra, ya que en el enfriamiento debido a la formación de SO₂ queda una zona turbulenta que al ser solidificada y luego pulida tiene irregularidades de profundidad que no permiten su correcta visualización.

El análisis de las secciones definidas se realiza en 2 dimensiones realizando un corte vertical por el plano central del crisol y seccionando luego el crisol tomando imágenes en las mismas zonas, es decir, desde la pared lateral y desde el comienzo de la base de casa una de las secciones en un área de 6mm de ancho x 8 mm de alto lo que equivale a 64 imágenes.

Para realizar el análisis del contenido de cobre por secciones es importante realizar ciertos supuestos:

- 1.- La ley del botón de cobre es igual a la Ley de Metal blanco
- 2.- Hay conservación de masa en el contenido de la escoria (no hay oxidación)

Con lo anterior se puede definir expresiones para la Ley de cobre que quedará en el remanente de la escoria modificada y una expresión para la recuperación como sigue [1].

$$Y = \frac{Botón}{Esc_{Fusión}} \quad (5.1)$$

$$R_{Cu} = Y * \frac{LCu_{Botón}}{LCu_{Esc_{Fusión}}} \quad (5.2)$$

$$LCu_{Esc} = Y * \frac{LCu_{Esc_{Fusión}} - Y * LCu_{Botón}}{(1 - Y)} \quad (5.3)$$

Sección	% área total
S1	16,30%
S2	11,76%
S3	23,52%
S4	23,52%
S5	24,90%

5.1.1. Caso base

Esta primera prueba experimental se desarrolla para determinar el tiempo al cual ocurre la fusión de la escoria de cobre al interior del horno a la temperatura señalada y analizar si esta fundida completamente en su interior. Esta prueba se realiza en duplicado y permite determinar un punto inicial para medir el tiempo de sedimentación y poder determinar la cinética. En la figura 53 se observan los resultados de pruebas de fusión (cambio de estado de la escoria).

Es importante recordar que a pesar de la geometría del crisol (ver figura 41), cuando la escoria esta fundida ocupa aproximadamente 4,5 cm de altura contados desde la base del mismo (ver figura 48 para geometría de la escoria en estado fundido).



Figura 53 Escoria enfriada súbitamente luego de 8 minutos al interior del reactor (Caso base)

Se puede observar que la altura de la muestra es cercana a los 45 mm y ya se evidencian fenómenos de sedimentación y coalescencia por lo cual a pesar de su estado granular debido al enfriamiento brusco es que se marca como el punto inicial para el análisis cinético del enfriamiento a los 8 minutos de fusión.

Es importante desatacar que para los tiempo inferiores no se lograba observar inclusiones de cobre claras y a su vez ocurría la desintegración de los crisoles frente al corte transversal producto de la no compactación de la escoria. Para el caso de 10 minutos se observó ya la presencia de grandes inclusiones por lo cual ya había comenzado a ser considerable el factor de sedimentación.

5.1.2. *Enfriamiento súbito (Quenching)*

Ya definido el tiempo inicial de fusión se realizan pruebas para el estudio cinético de la sedimentación de las inclusiones pero con enfriamiento súbito. En la figura 54 se muestran los resultados obtenido para diferentes tiempos (ver tabla 21), es importante mencionar que la prueba A-1 corresponde a enfriamiento súbito en el tiempo 0 por lo cual es la misma que la indicada en el caso base.

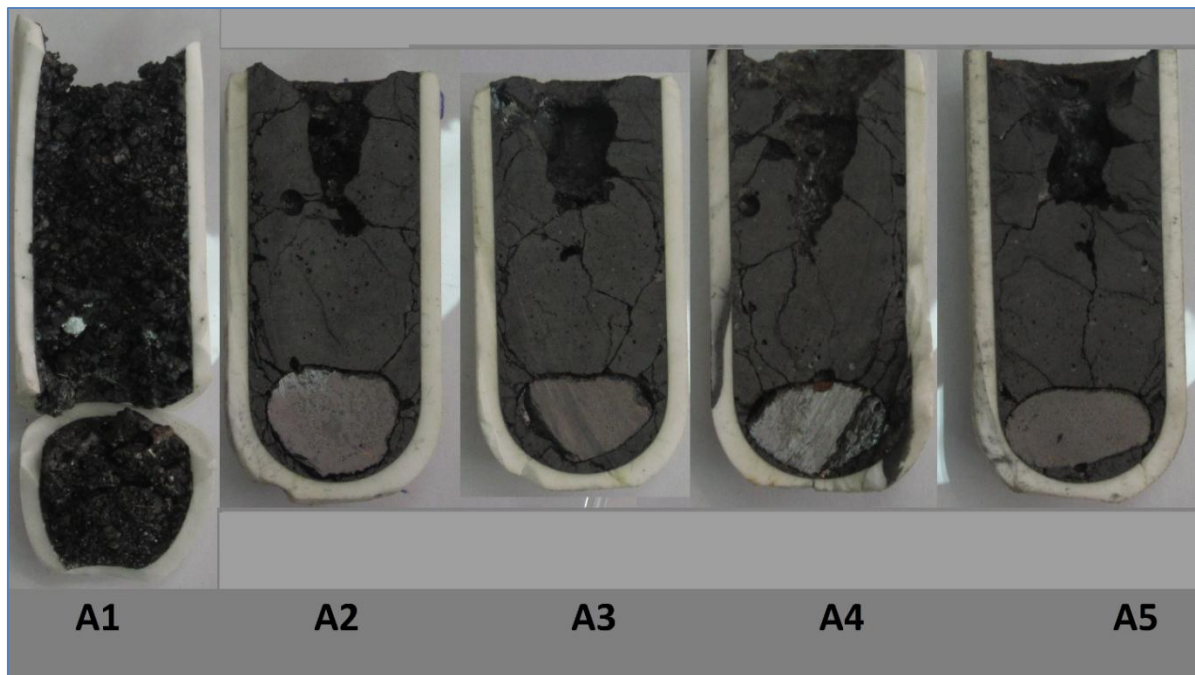


Figura 54 Imágenes de pruebas con enfriamiento súbito a diferentes tiempos

A simple vista se puede observar que desde cortos tiempos ocurre la formación de una fase concentrada de cobre en el fondo, desde la muestra A2 que corresponde a 2 minutos de

sedimentación y coalescencia a 1623°K, sin embargo, su forma va cambiando conforme pasa el tiempo quedando el botón más cercano a las paredes del fondo y en forma más aplanado.

Para identificar el tamaño de las inclusiones se realiza un análisis microscópico a las secciones 1, 2 y 3 de los crisoles a través de microscopía óptica como se indica en la figura 55; y para realizar el correcto análisis de la recuperación de cobre se realiza una medición de área y cuantificación de leyes de las secciones.

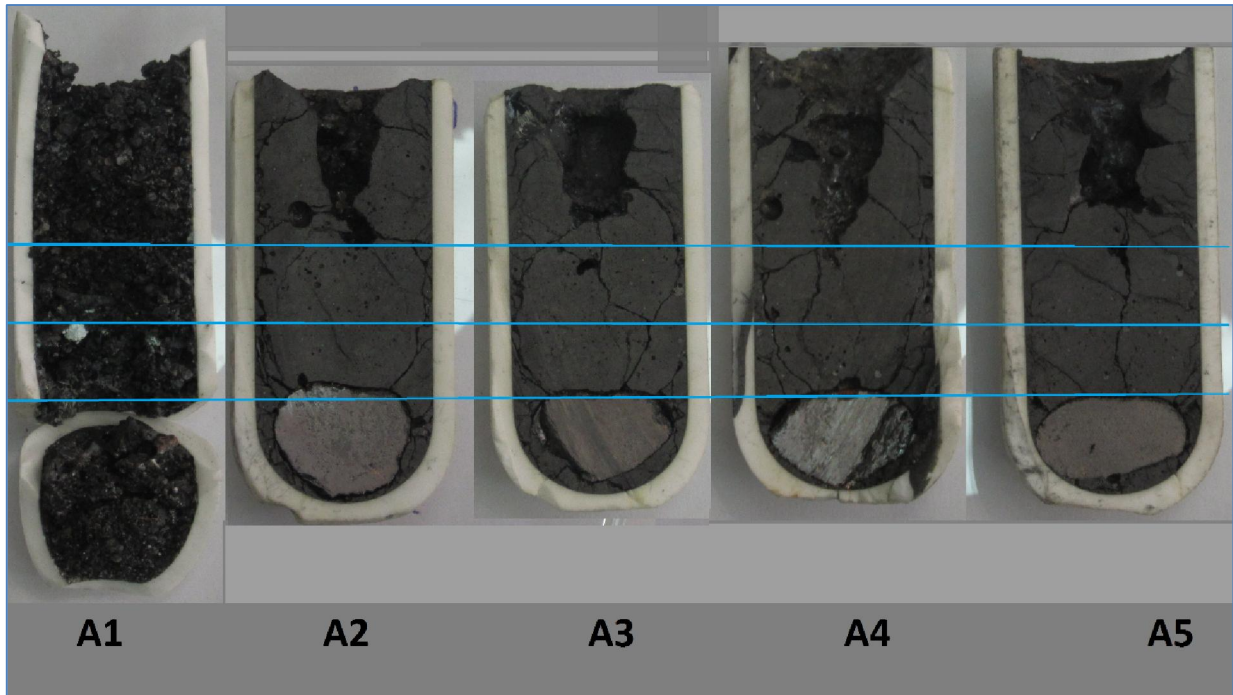


Figura 55 Imágenes de pruebas con enfriamiento súbito a diferentes tiempos seccionada

Análisis sección 1 enfriamiento súbito

Esta zona es caracterizada por imágenes tomadas por una lupa estereoscópica y luego son pegadas con la finalidad de determinar el área utilizada por las inclusiones principales y visualizar el estado de la fase de botón con un aumento considerable obteniéndose los siguientes resultados:

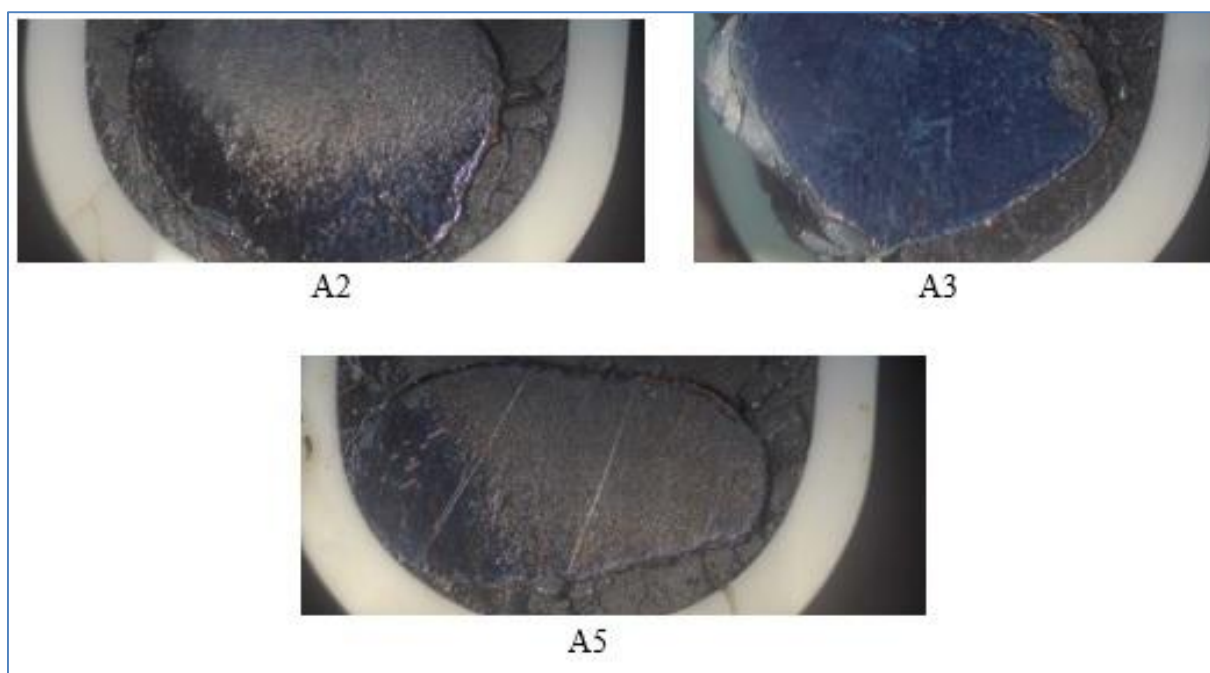


Figura 56 Sección 1 de pruebas con enfriamiento súbito (A2) 2 minutos de sedimentación; (A3) 4 minutos de sedimentación; (A5) 16 minutos de sedimentación

Las imágenes de la figura 56, corresponden a una superposición de imágenes con el software Leica 5.1 del microscopio óptico en donde se puede evidenciar la presencia de una concentración considerable de metal blanco en el fondo del crisol con incrustaciones de cobre metálico el cual se ve preferencialmente en los bordes y sectores fracturados con una distribución de tipo dendrítica. Adicionalmente se observa conforme el tiempo un aumento en la concentración de cobre en el sector más cercano a la pared del fondo del crisol definiendo con una mayor precisión la zona de alta concentración de Cobre.

Producto del relieve presentado en la muestra A4 no es posible la toma de imágenes de alta precisión pero si se logra aproximar el área del botón con la utilización de la lupa estereoscópica y el programa antes mencionado desde una perspectiva macroscópica. En la siguiente tabla se indican los resultados obtenidos a nivel de área ocupada por inclusiones de cobre en la sección 1 para cada prueba y la recuperación de cobre con respecto al total que se tiene en la sección 1 considerando que esta ocupa el 16,3% del área total del crisol.

Tabla 24 Resultados del contenido de cobre en la sección 1 para enfriamiento súbito

Sección 1					
Muestra	Área Sección 1 [mm ²]	% ocupado de la sección	Área Botón [mm ²]	Ley de Cobre [%]	Recuperación [%]
A2 (2 min)	127,2	71,30%	90,6	57,04%	77,47%
A3 (4 min)	127,2	70,90%	90,1	56,72%	77,04%
A4 (8 min)	127,2	72,14%	91,7	57,71%	78,39%
A5 (16 min)	127,2	74,17%	94,3	59,34%	80,59%

Tomando en consideración los resultados de la Tabla 24, no se ve un aumento significativo de concentración en la sección 1 con respecto al tiempo exceptuando en la muestra A5 en donde se aumenta en 2-3 puntos porcentuales la concentración, lo anterior significa que la sedimentación ocurre preferencialmente en los primeros segundos, lo anterior es debido a que la muestra es inicializada con escoria sólida que cambia de estado y debido a que el metal blanco y el cobre metálico tienen un punto de fusión menor que la escoria fayalítica es que pueden percolar a través de los intersticios iniciales que se presentan en el montaje experimental.

Un aumento de la concentración de cobre a los 16 minutos de sedimentación si proponen que posiblemente a mayores tiempos sea posible mejorar incluso más la recuperación de cobre en esta sección.

Análisis sección 2 y 3 enfriamiento súbito

Cada sección es analizada mediante microscopía óptica desde la base con la superposición de 64 imágenes que logran cubrir un área de 6mm de ancho y 8 mm de ancho, la cual será considerada una caracterización promedio de la sección.

En cada una de las imágenes se realizó la medición del tamaño de las inclusiones visibles a esa escala y por simplicidad se asume que todas tienen una forma esférica (circular en 2D) perfecta, con la finalidad de poder determinar la distribución de tamaño de las inclusiones presentes en las 64 imágenes y el área que ocupan.

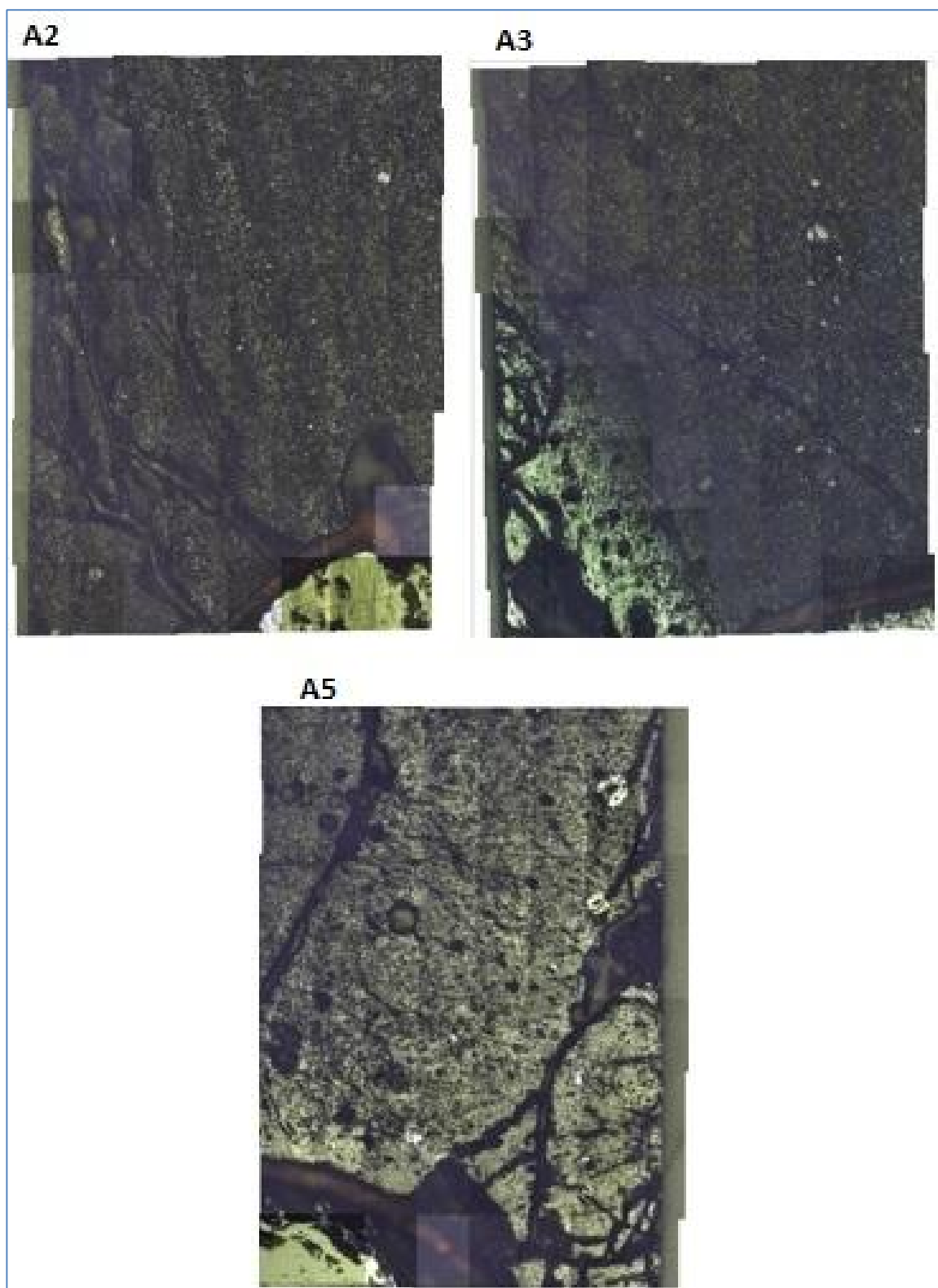


Figura 57 Superposición imágenes de la sección 2 muestra A2 / A4 / A5 para enfriamiento súbito

A simple vista es posible observar un crecimiento de las inclusiones más grandes conforme hay más tiempo para la coalescencia de las inclusiones en esta zona que es cercana a la sección del botón de Cobre.

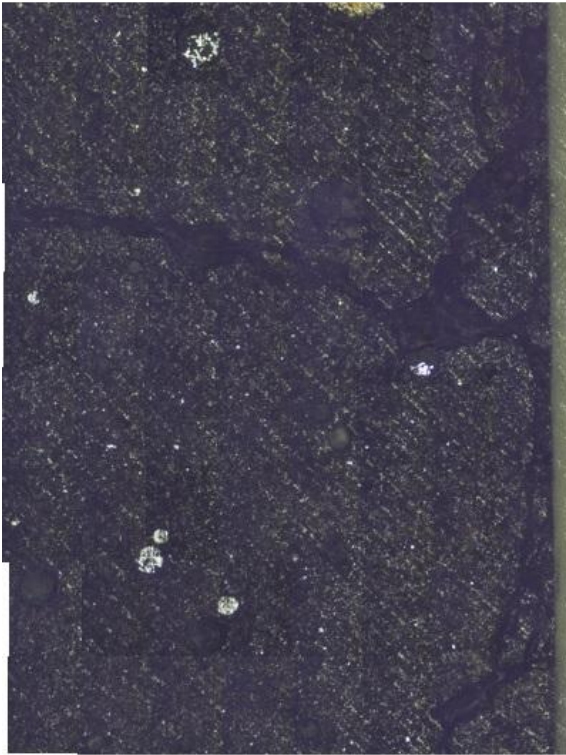
En cada imagen se observan inclusiones de cobre y metal blanco las cuales son medidas con el software Leica V5.1 del microscopio óptico (ver anexo B), lo cual nos permite clasificar las inclusiones por tamaño. No fue posible unificar las imágenes de la muestra A4 debido a problemas con discontinuidades de relieve, sin embargo si se puede realizar aproximación del tamaño de las inclusiones mediante análisis de cada una de las imágenes.

En la tabla se puede apreciar que conforme avanza aumenta el tiempo de sedimentación va creciendo la concentración de cobre en la sección 2, lo cual es coherente debido a la sedimentación de las inclusiones presentes en las secciones superiores. Los valores de la prueba A1 son incluidos considerando una distribución completamente homogénea de inclusiones en el crisol.

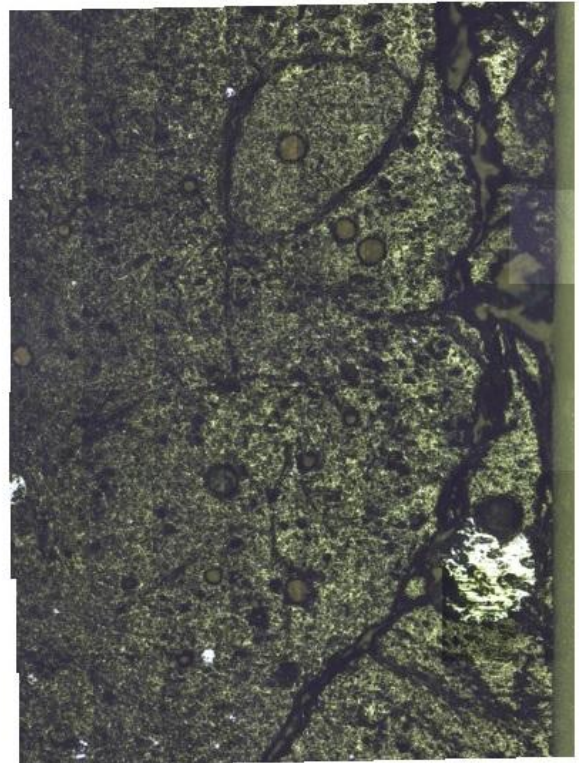
Tabla 25 Área ocupada por las inclusiones de cobre en función del tiempo en la sección 2

Sección 2		
Prueba	Total de la sección[%]	Total del Cobre [%]
A1 (0 min)	12,00%	11,76%
A2 (2 min)	11,81%	11,57%
A3 (4 min)	12,62%	12,37%
A4 (8 min)	15,97%	15,65%
A5 (16 min)	16,80%	16,46%

A2



A3



A4



A5



Figura 58 Superposición imágenes de la sección 3 muestra A2 / A3/ A4 / A5 para enfriamiento súbito

En la figura 58, se puede apreciar una superposición de imágenes para la sección 3 de cada una de las muestras a diferentes tiempos de sedimentación, para este caso a diferencia de lo que ocurre en la sección 2 se puede apreciar una disminución del contenido de inclusiones a simple vista, lo cual es debido a que conforme pasa el tiempo estas inclusiones tiende a sedimentar ocupando lugar en las secciones inferiores del crisol y va disminuyendo el contenido de cobre en la sección con el tiempo como indican los siguientes resultados.

Tabla 26 Área ocupada por las inclusiones de cobre en función del tiempo en la sección 3

Sección 3		
Prueba	Total de la sección[%]	Total del Cobre [%]
A1 (0 min)	12,00%	23,52%
A2 (2 min)	4,37%	8,57%
A3 (4 min)	4,07%	7,98%
A4 (8 min)	2,60%	5,10%
A5 (16 min)	1,14%	2,23%

Presencia de Inclusiones por sección

Para el estado inicial de las inclusiones se considera una distribución homogénea de cobre en todas las secciones que considera el contenido inicial de cobre de 12,4%. Mientras aumenta el tiempo de sedimentación se puede apreciar el cambio del contenido de cobre para cada una de las secciones analizadas como se presenta en la tabla 27.

Tabla 27 Presencia de cobre por secciones para enfriamiento súbito

Muestra	Sección 1	Sección 2	Sección 3	Suma
A1 (0 min)	16,30%	11,76%	23,52%	51,58%
A2 (2 min)	77,47%	11,57%	8,57%	97,62%
A3 (4 min)	77,04%	12,37%	7,98%	97,39%
A4 (8 min)	78,39%	15,65%	5,10%	99,13%
A5 (16 min)	80,59%	16,46%	2,23%	99,28%

Distribución de tamaño por sección

Ya establecido el comportamiento cinético de las inclusiones en las secciones inferiores es necesario analizar la distribución de tamaños presente en cada una de las secciones, para lo cual se toma en consideración el área analizada de 64 mm² de cada sección como representativa de toda la sección. El tamaño de las inclusiones en el estado inicial (caracterizando en este caso la muestra A1 y B1) es obtenido desde la bibliografía, para escorias tipo fayalíticas de fusión en tecnología CT [69, 39, 103]

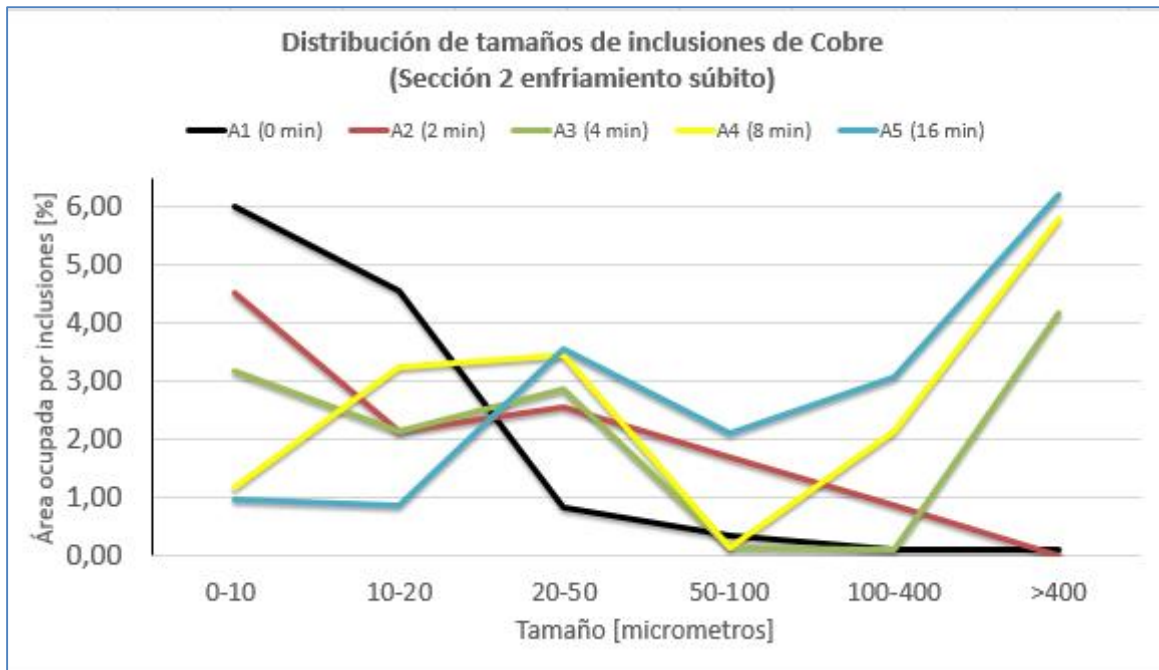


Figura 59 Distribución granulométrica de inclusiones en muestras de enfriamiento súbito Sección 2

En la sección 2 que es la más cercana al botón de cobre se puede apreciar que los tamaños pequeños de inclusiones van desapareciendo conforme avanza el tiempo de sedimentación y los mayores tamaños aumentan con respecto a la situación inicial representada por la curva de color negro.

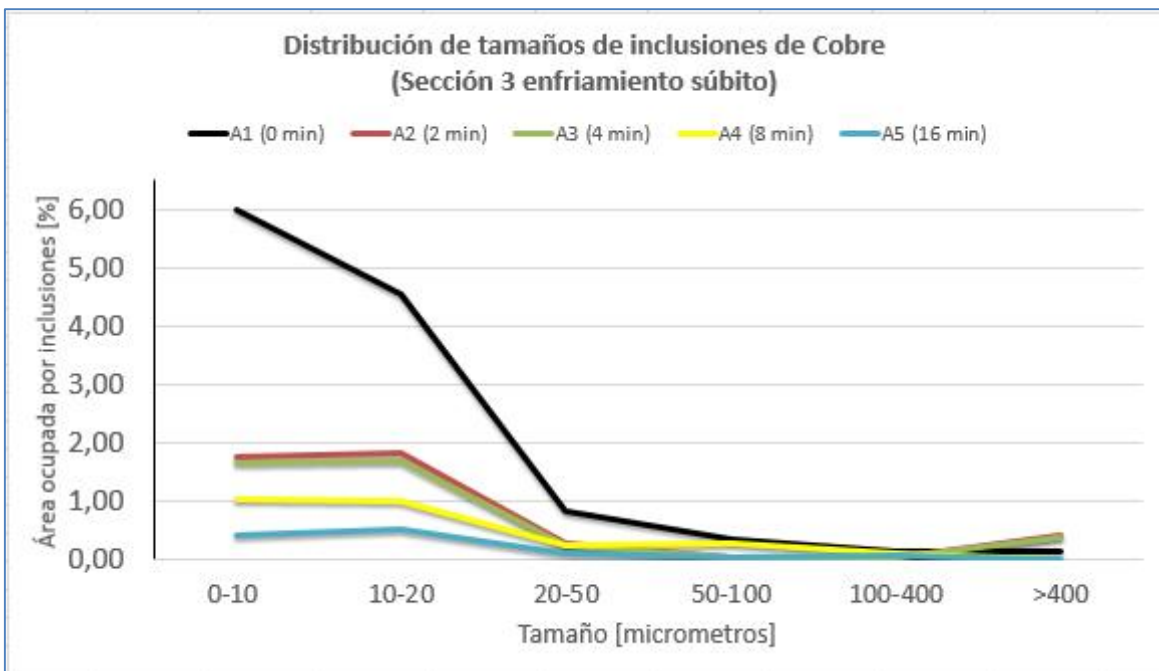


Figura 60 Distribución granulométrica de inclusiones en muestras de enfriamiento súbito Sección 3

En la sección 3 se puede apreciar una disminución de todos los menores tamaños en todas las pruebas debido a los eventos de coalescencia, sin embargo, los grandes tamaños no ocupan un área considerable, ya que posiblemente abandonaron ente región migrando hacia la sección 2.

5.1.3. *Enfriamiento natural (por convección natural)*

En una segunda etapa se realizan pruebas de fusión de escoria y luego sedimentación a diferentes tiempos con un enfriamiento por convección natural con el medioambiente. En la figura 61 se muestran los resultados obtenidos para diferentes tiempos (ver tabla 22), es importante mencionar que la prueba B-1 corresponde a enfriamiento convectivo en el tiempo 0 por lo cual su estructura tiende a ser similar a la indicada en el caso base.

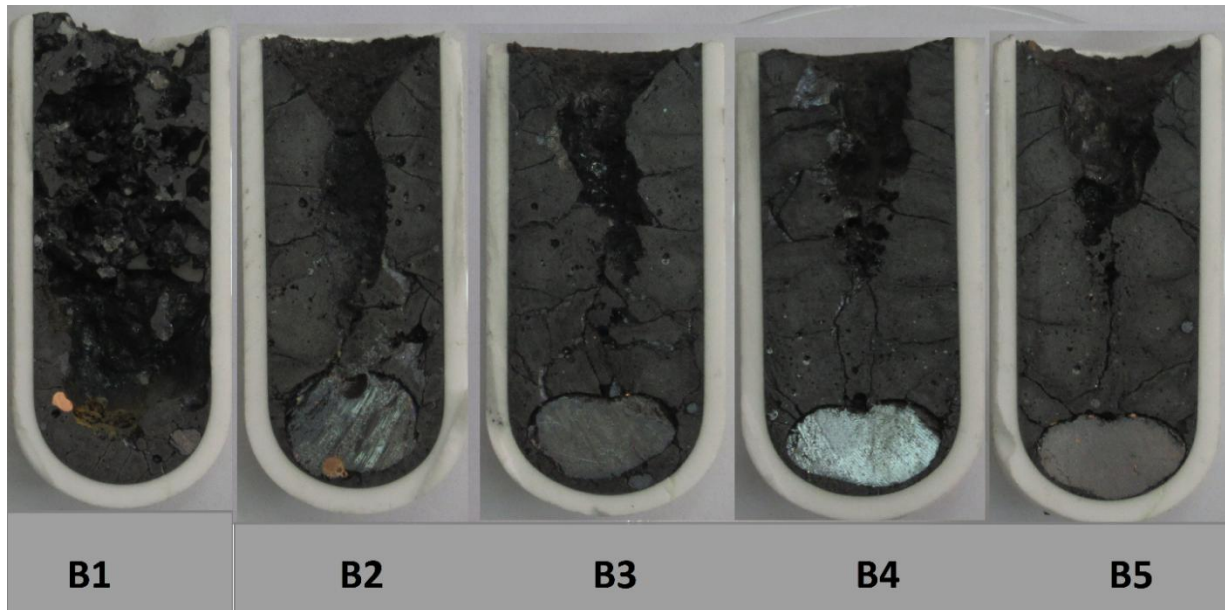


Figura 61 Imágenes de pruebas con enfriamiento por convección natural a diferentes tiempos

A simple vista se puede observar que desde cortos tiempos ocurre la formación de una fase concentrada de cobre en el fondo, desde la muestra B2, sin embargo, su forma va cambiando conforme pasa el tiempo quedando el botón más cercano a las paredes del fondo y en forma más aplanado.

Al igual que para las pruebas de enfriamiento súbito, para realizar el correcto análisis de la recuperación de cobre se realiza una medición de área y cuantificación de leyes de las secciones.

Análisis sección 1 enfriamiento por convección natural

Esta zona es caracterizada por imágenes tomadas por una lupa estereoscópica y luego son pegadas con la finalidad de determinar el área utilizada por las inclusiones principales y visualizar el estado de la fase de botón con un aumento considerable obteniéndose los siguientes resultados

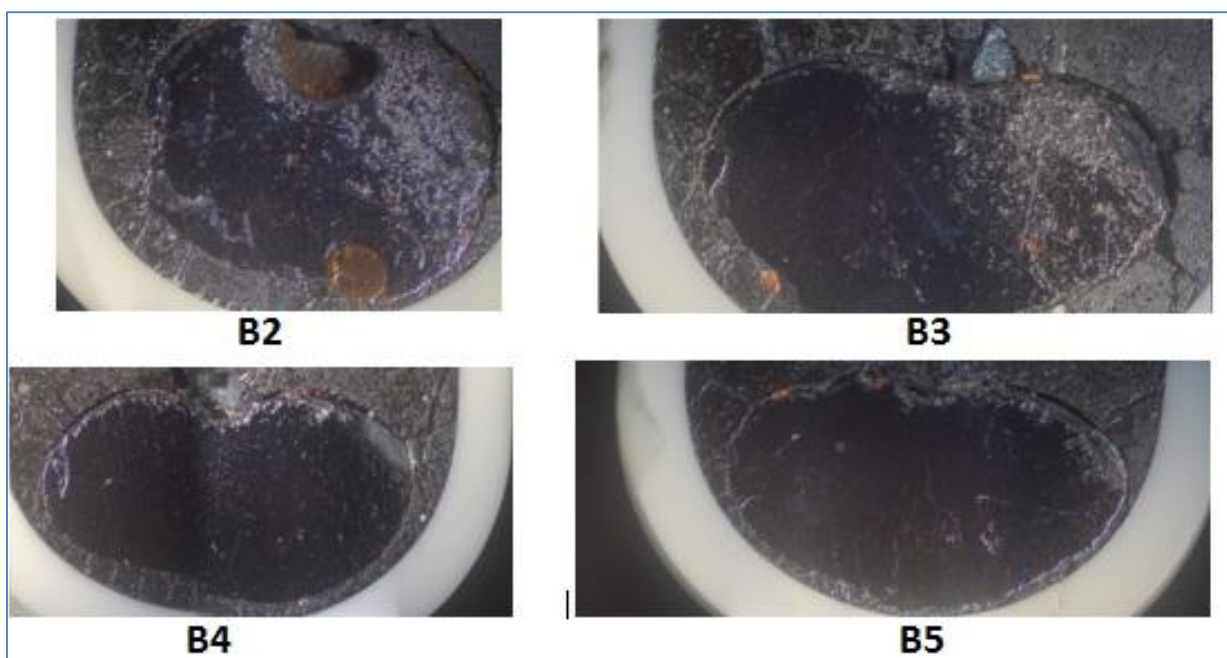


Figura 62 Sección 1 de pruebas con enfriamiento por convección natural (B2) 2 minutos; (B3) 4 minutos; (B4) 8 minutos y (B5) 16 minutos de sedimentación

Las imágenes de la figura 63, corresponden a una superposición de imágenes con el software Leica 5.1 del microscopio óptico en donde se puede evidenciar la presencia de una concentración considerable de metal blanco en el fondo del crisol con incrustaciones de cobre metálico el cual se ve preferencialmente en los bordes y sectores fracturados con una distribución de tipo dendrítica. Adicionalmente se observa conforme el tiempo un aumento en la concentración de cobre en el sector más cercano a la pared del fondo del crisol definiendo con una mayor precisión la zona de alta concentración de Cobre al igual que en el set de pruebas A.

En la siguiente tabla se indican los resultados obtenidos a nivel de área ocupada por inclusiones de cobre en la sección 1 para cada prueba y la recuperación de cobre con respecto al total que se tiene en la sección 1 considerando que esta ocupa el 16,3% del área total del crisol.

Tabla 28 Resultados del contenido de cobre en la sección 1 para enfriamiento por convección natural

Sección 1					
Muestra	Área Sección 1 [mm ²]	% ocupado de la sección	Área Botón [mm ²]	Ley de Cobre [%]	Recuperación [%]
B2 (2 min)	127,2	78,40%	99,7	62,72%	85,19%
B3 (4 min)	127,2	78,80%	100,2	63,04%	85,62%
B4 (8 min)	127,2	80,91%	102,9	64,73%	87,92%
B5 (16 min)	127,2	82,50%	104,9	66,00%	89,64%

En los resultados se aprecia un aumento de la recuperación de Cobre con respecto al cobre total inicial mediante aumenta el tiempo de sedimentación, pero en todos los casos se aprecia una alta recuperación, lo cual es debido a que la muestra es inicializada con escoria sólida que cambia de estado y debido a que el metal blanco y el cobre metálico tienen un punto de fusión menor que la escoria fayalítica es que pueden percolar a través de los intersticios iniciales que se presentan en el montaje experimental.

Análisis sección 2 y 3 enfriamiento por convección natural

Cada sección es analizada mediante microscopía óptica desde la base con la superposición de 64 imágenes que logran cubrir un área de 6mm de ancho y 8 mm de ancho, la cual será considerada una caracterización promedio de la sección.

En cada una de las imágenes se realizó la medición del tamaño de las inclusiones visibles a esa escala y por simplicidad se asume que todas tienen una forma esférica (circular en 2D) perfecta, con la finalidad de poder determinar la distribución de tamaño de las inclusiones presentes en las 64 imágenes y el área que ocupan. (Ver anexo B).

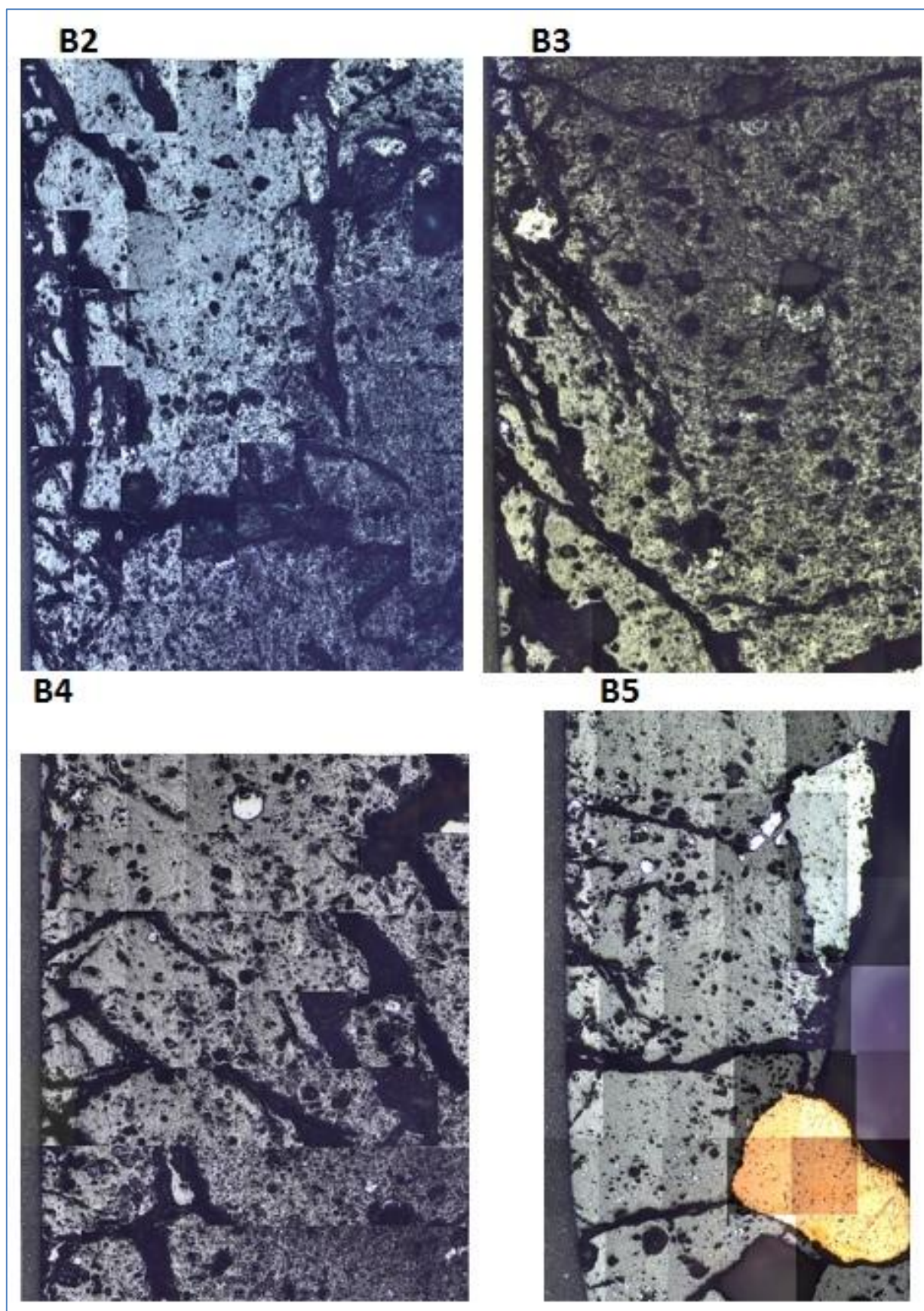


Figura 63 Superposición imágenes de la sección 2 muestra B2 / B3 / B4 / B5 para enfriamiento por convección natural

A simple vista es posible observar un crecimiento considerable de las inclusiones más grandes conforme hay más tiempo para la coalescencia de las inclusiones en esta zona que es cercana a la sección del botón de Cobre, lo cual es aumentado en la muestra B5.

En cada imagen se observan inclusiones de cobre y metal blanco las cuales son medidas con el software Leica V5.1 del microscopio óptico (ver anexo B), lo cual nos permite clasificar las inclusiones por tamaño. Los valores de la prueba B1 son incluidos considerando una distribución completamente homogénea de inclusiones en el crisol.

Tabla 29 Área ocupada por las inclusiones de cobre en función del tiempo en la sección 2

Sección 2		
Prueba	Total de la sección[%]	Total del Cobre [%]
B1 (0 min)	12,00%	11,76%
B2 (2 min)	9,75%	9,55%
B3 (4 min)	8,87%	8,69%
B4 (8 min)	10,54%	10,33%
B5 (16 min)	10,01%	9,81%

En la sección 2 se observa valores relativamente constantes para todas las pruebas, lo que significa que es prácticamente una región de tránsito, a la cual ingresa prácticamente la misma cantidad que pasa a la sección 1.

En la figura 64, se puede apreciar una superposición de imágenes para la sección 3 de cada una de las muestras a diferentes tiempos de sedimentación, para este caso a diferencia de lo que ocurre en la sección 2 se puede apreciar una disminución en el tamaño de las inclusiones a simple vista, en efecto casi no se distinguen inclusiones en la muestra B5, lo cual es debido al tipo de enfriamiento en donde existe un mayor tiempo para que ocurran fenómenos de coalescencia y sedimentación, lo que implica que la mayoría de las inclusiones ya han abandonado esta sección.

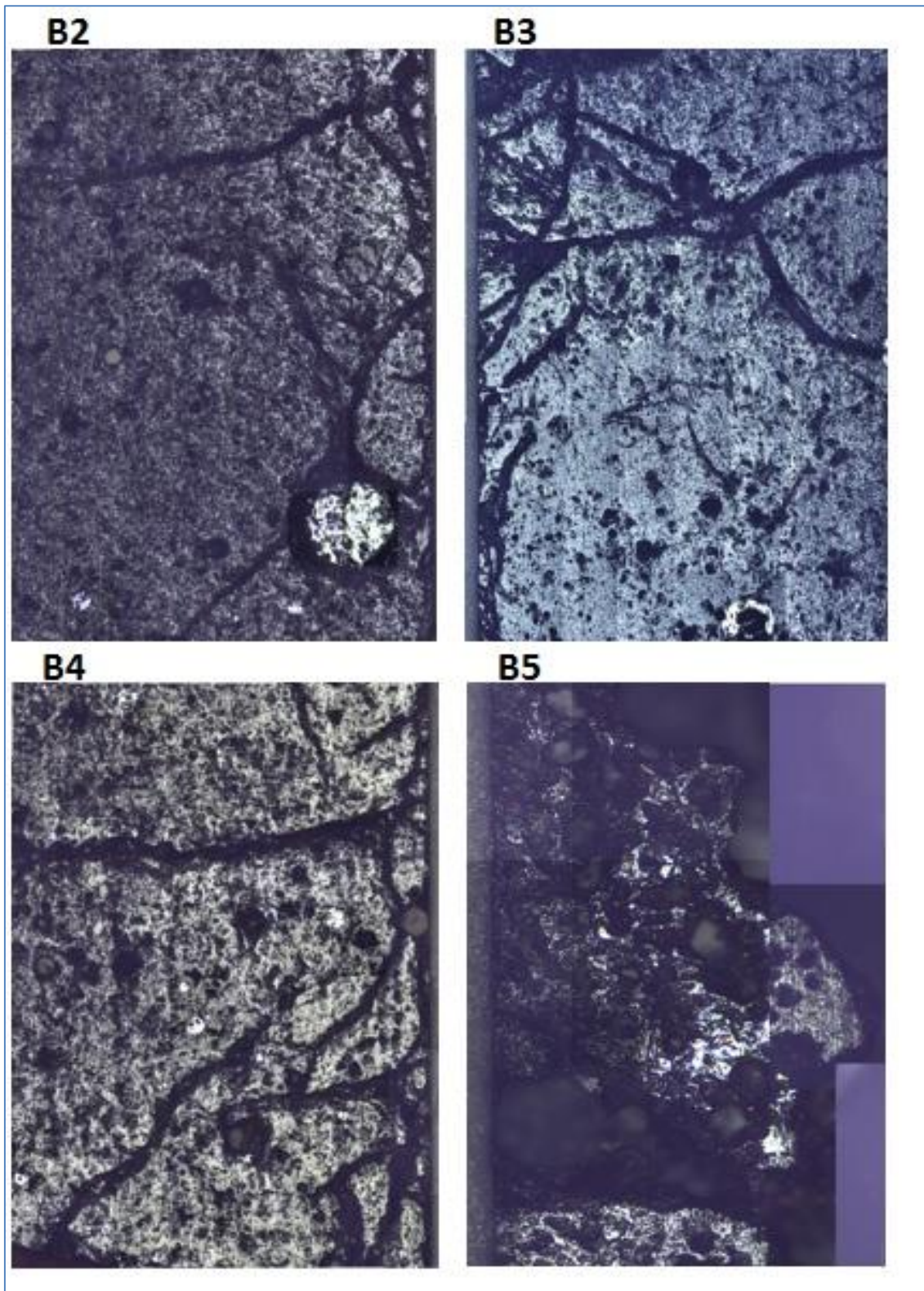


Figura 64 Superposición imágenes de la sección 3 muestra B2 / B3/ B4 / B5 para enfriamiento por convección natural

Para el caso de la sección 3 es notoria la disminución de la presencia de inclusiones mientras aumenta el tiempo, quedando prácticamente sin presencia de cobre en la muestra B5 (ver tabla 30).

Tabla 30 Área ocupada por las inclusiones de cobre en función del tiempo en la sección 3

Sección 3		
Prueba	Total de la sección[%]	Total del Cobre [%]
B1 (0 min)	12,00%	23,52%
B2 (2 min)	2,99%	5,86%
B3 (4 min)	2,40%	4,70%
B4 (8 min)	0,60%	1,18%
B5 (16 min)	0,20%	0,39%

Presencia de Inclusiones por sección

Para el estado inicial de las inclusiones se considera una distribución homogénea de cobre en todas las secciones que considera el contenido inicial de cobre de 12,4%. Mientras aumenta el tiempo de sedimentación se puede apreciar el cambio del contenido de cobre para cada una de las secciones analizadas como se presenta en la tabla 31.

Tabla 31 Presencia de cobre por secciones para enfriamiento por convección natural

Muestra	Sección 1	Sección 2	Sección 3	Suma
B1 (0 min)	16,30%	11,76%	23,52%	51,58%
B2 (2 min)	85,19%	9,55%	5,86%	100,60%
B3 (4 min)	85,62%	8,69%	4,70%	99,02%
B4 (8 min)	87,92%	10,33%	1,18%	99,42%
b5 (16 min)	89,64%	9,81%	0,39%	99,85%

Distribución de tamaño por sección

Ya establecido el comportamiento cinético de las inclusiones en las secciones inferiores es necesario analizar la distribución de tamaños presente en cada una de las secciones, para lo cual se toma en consideración el área analizada de 64 mm² de cada sección como representativa de toda la sección y se obtienen los siguientes resultados:

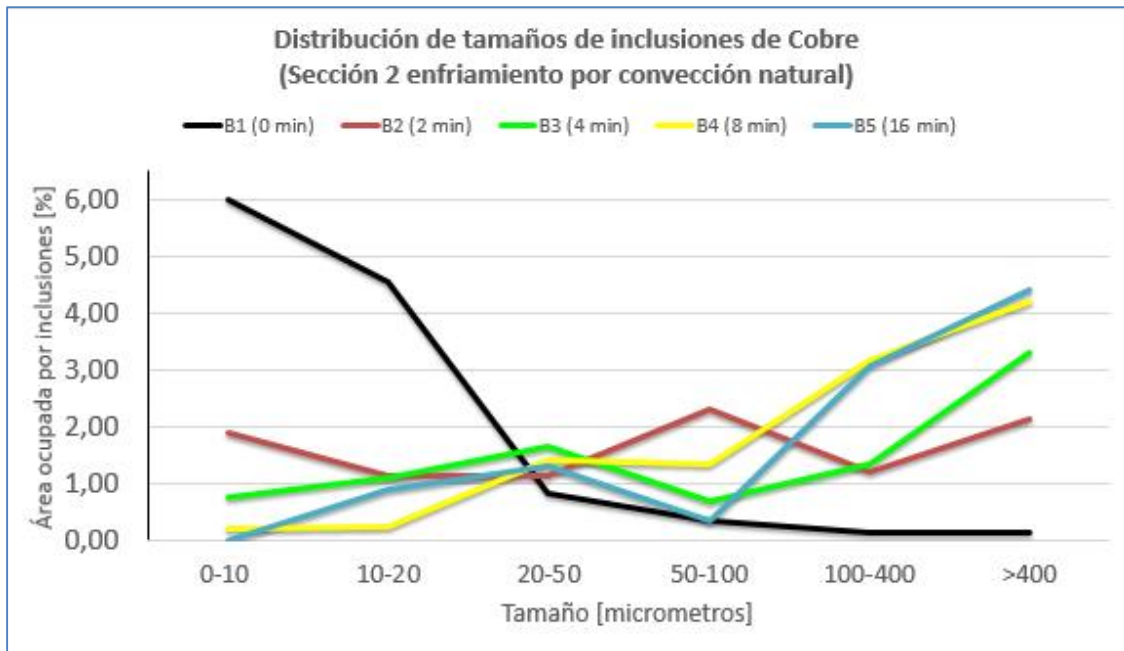


Figura 65 Distribución granulométrica de inclusiones en muestras de enfriamiento por convección natural Sección 2

En la sección 2 que es la más cercana al botón de cobre se puede apreciar que los tamaños pequeños de inclusiones van desapareciendo conforme avanza el tiempo de sedimentación y los mayores tamaños aumentan con respecto a la situación inicial representada por la curva de color negro.

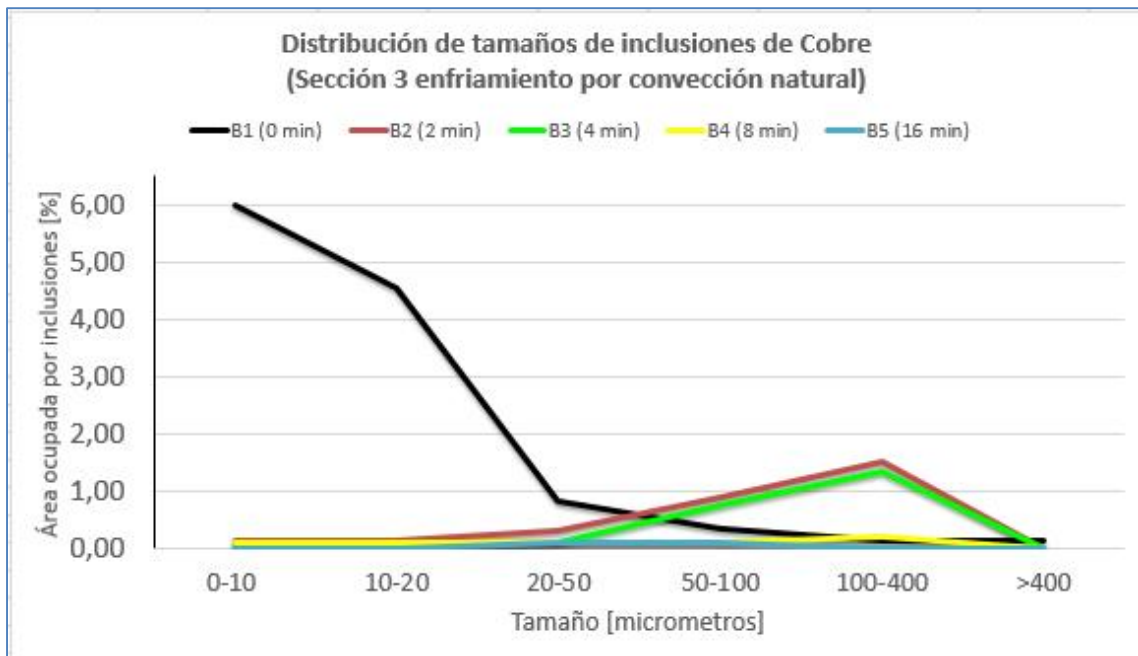


Figura 66 Distribución granulométrica de inclusiones en muestras de enfriamiento por convección natural Sección 3

En la sección 3 se puede apreciar una disminución de todos los menores tamaños en todas las pruebas debido a los eventos de coalescencia, y también una disminución de los grandes tamaños debido a la sedimentación removiendo las inclusiones de esta sección

5.1.4. *Comparación por tipo de enfriamiento*

- Los resultados obtenidos por enfriamiento súbito demuestran que desde bajos tiempos de sedimentación se tienen altos porcentajes de recuperación, sin embargo, para los mismos tiempos el tipo de enfriamiento si tiene una influencia aumentando en hasta un 9% la recuperación de cada una de las pruebas. Por ejemplo en las pruebas con 2 minutos de sedimentación la recuperación aumenta de un 77,4% a un 85,2% por el tipo de enfriamiento y para la prueba de mayor tiempo (16 minutos) de 80,6% a 89,6%.
- En la sección 2 se observa un aumento de la concentración de cobre mientras aumenta el tiempo para la sedimentación para enfriamiento súbito, sin embargo, con el enfriamiento por convección se mantiene una concentración relativamente constante en todas las pruebas.
- En la sección 3 ambos set de pruebas presentan una disminución considerable del contenido de cobre a un mayor tiempo de sedimentación a alta temperatura, siendo más apreciable en la sección 3 de enfriamiento por convección natural, lo cual indica que la mayoría de las inclusiones estarán entre estas 3 primeras zonas.
- Para ambos tipos de enfriamiento queda prácticamente todo el cobre en las 3 secciones inferiores, lo que cambia es su distribución en estas, lo cual significa que abandona completamente las secciones 4 y 5 que tienen una altura de 21 mm.
- Con respecto a los eventos de coalescencia en ambos enfriamiento se observa un comportamiento similar favoreciendo el crecimiento de las inclusiones en función del tiempo. En la sección 3 se ve una notoria diferencia en el tipo de enfriamiento para bajos tamaños, ya que prácticamente no hay presencia de ellos en el enfriamiento por convección dado el mayor tiempo que otorga e tipo de enfriamiento para la coalescencia de las inclusiones; en la sección 2 si hay diferencias para pequeños tiempo, por ejemplo en las pruebas A2 y B2 (ver figuras 59 y 65), en donde para el enfriamiento súbito no hay presencia de grandes tamaño de inclusiones, conforme pasa el tiempo se aprecia en las muestras B una menor proporción de grandes tamaños.

Dados los resultados presentados experimentalmente los cuales soportan que a un mayor tiempo para la sedimentación y coalescencia ocurre diferentes resultados con respecto a la concentración de la sección 1 y crecimiento de las inclusiones en la escoria modificada es que existe una influencia en el tipo de enfriamiento, por lo cual se realizan simulaciones de enfriamiento controlado de escorias para la misma geometría en un software CFD.

5.2. Simulaciones

Se escoge un software computacional para seguir con la caracterización del enfriamiento de escorias debido a su aplicabilidad y fácil control de la temperatura, sin embargo, esta herramienta también permite mitigar otra problemática que se presenta en las pruebas experimentales, en las cuales se comienzan las pruebas con escoria sólida granulada, por lo cual ocurre sedimentación de las inclusiones de cobre antes de llegar a la temperatura de inicio (1623°K) producto del menor punto de fusión que tiene el Cobre y el Metal blanco con respecto a la escoria fayalítica (ver tabla 32). Dado lo anterior las simulaciones comienzan con una escoria completamente líquida a 1623°K para realizar las pruebas de enfriamiento controlado; para validar el modelo y realizar una comparación por tipo de enfriamiento es que se realizaron también simulaciones de las pruebas experimentales.

La configuración entregada al software CFD Ansys Fluent considera:

- Modelo mixture de 3 fases
- Turbulencia laminar
- Sedimentación y Coalescencia
- Transferencia de Calor Convectivo con el entorno (a temperatura impuesta para cada prueba)
- Fracción de Cobre Metálico: 4%
- Fracción de Metal Blanco: 12% (representado como Cu_2S ; 80% Cu)

La distribución y tamaño de inclusiones se presenta en la figura 67, las cuales están distribuidas homogéneamente en toda la escoria.

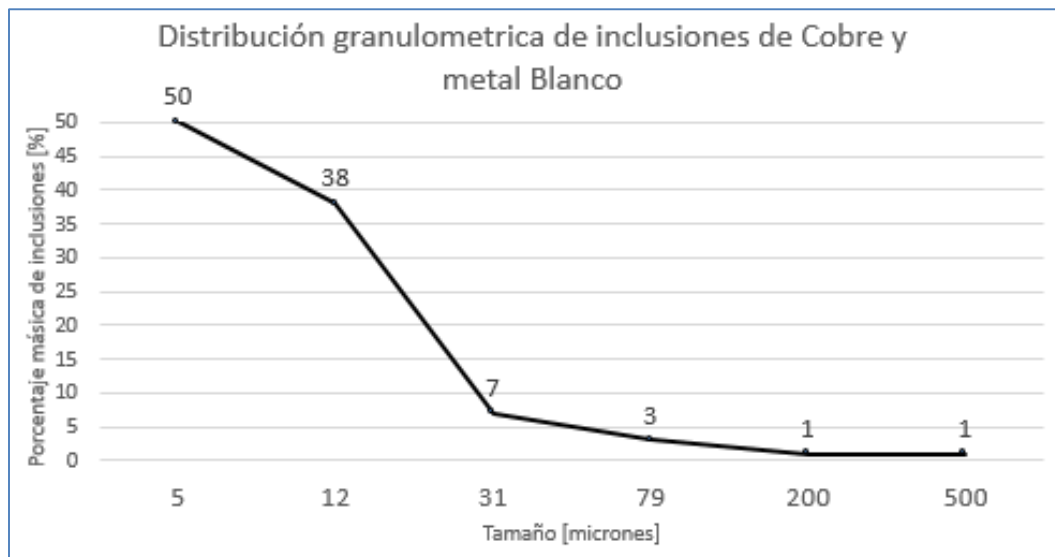


Figura 67 Distribución granulométrica inicial de inclusiones de cobre y metal blanco en escoria fayalítica [39, 69, 103]

5.2.1. Parámetros de caracterización de las fases:

Para las simulaciones es necesario caracterizar los materiales que están presentes, para lo cual se incluyen datos de la densidad, conductividad térmica, viscosidad y temperatura de fusión.

La conductividad térmica del cobre es conocida y varía con respecto a su temperatura, sin embargo tiene un valor relativamente constante entre los 1623-1423°K por lo que se considera un valor fijo, para el caso de la escoria y mata se usa un valor que represente a ambas fases [106].

La viscosidad también es un parámetro que depende de la temperatura y en el caso de la fase de escoria se considera utilizar la aproximación realizada por Utigard [48] de su valor que es dependiente de la temperatura como sigue:

$$\log \mu(\text{kg/m} \cdot \text{s}) = -0.49 - 5.1\sqrt{VR} + \frac{-3660 + 12,080\sqrt{VR}}{T(\text{K})} \quad (5.4)$$

Con lo cual se obtiene un polinomio en función del parámetro VR (viscosity ratio), el cual es 0,65 en este tipo de escorias. La viscosidad de las otras fases es obtenida en la literatura [48, 114] y se asume un comportamiento lineal entre las temperaturas, por lo cual su dependencia de la temperatura queda identificada como una recta.

Tabla 32 Parámetros de las fases presentes [39, 48, 106,114]

Fase	Nombre	T° de fusión [°C]	Conduct térmica [W/mK]	Viscosidad [Poise]	Densidad
1	Fayalita (Fe ₂ SiO ₄)	1197	15	Polinomio(T) = 10*10 [^] (-0,49-5,1*RAIZ(0,65)+ ((-3660+12080 *RAIZ(0,65))/T))	3,65
2	Cobre (Cu)	1083	342	Recta: 0,032 (1197°C) - 0,024 (1350°C)	8,8
3	Mata (Cu ₂ S)	1130	15	Recta: 0,032 (1197°C) - 0,024 (1350°C)	4,9

El modelo de simulación propuesto considera el desplazamiento de las inclusiones a través de una matriz que varía en su viscosidad y presenta eventos de coalescencia, sin embargo, no hay un modelo de solidificación, por lo cual como variable de fin de las simulaciones se impone una temperatura 1150°C (1423°K), ya que en esa temperatura la matriz y la mata en equilibrio deberían estar casi completamente en estado sólido. En la literatura se observa que los eventos de coalescencia suelen ocurrir hasta cercano a los 1050°C (1323°K), sin embargo el control para nuestras simulaciones será externo sin control de cada fase. Dado lo anterior se define como

parámetro final para revisar el estado de las simulaciones que se tengan 1150°C (1423°K) en el centro del crisol.

Adicionalmente cabe mencionar, que se les entrega una mínima velocidad inicial de 0,1 [mm/s] con dirección aleatoria a las inclusiones (*modelo spray*) para generar una condición mínima de turbulencia que permita la colisión de las inclusiones en varias direcciones, como en el caso de un vertido de la escoria líquida al interior del crisol.

5.2.2. Simulación enfriamiento súbito (Quenching)

Se replican las condiciones planteadas para el set A de pruebas experimentales y para realizar el enfriamiento súbito se expone el crisol a una temperatura externa de -150°C (123°K) para replicar su inmersión en nitrógeno y se obtienen los siguientes resultados.

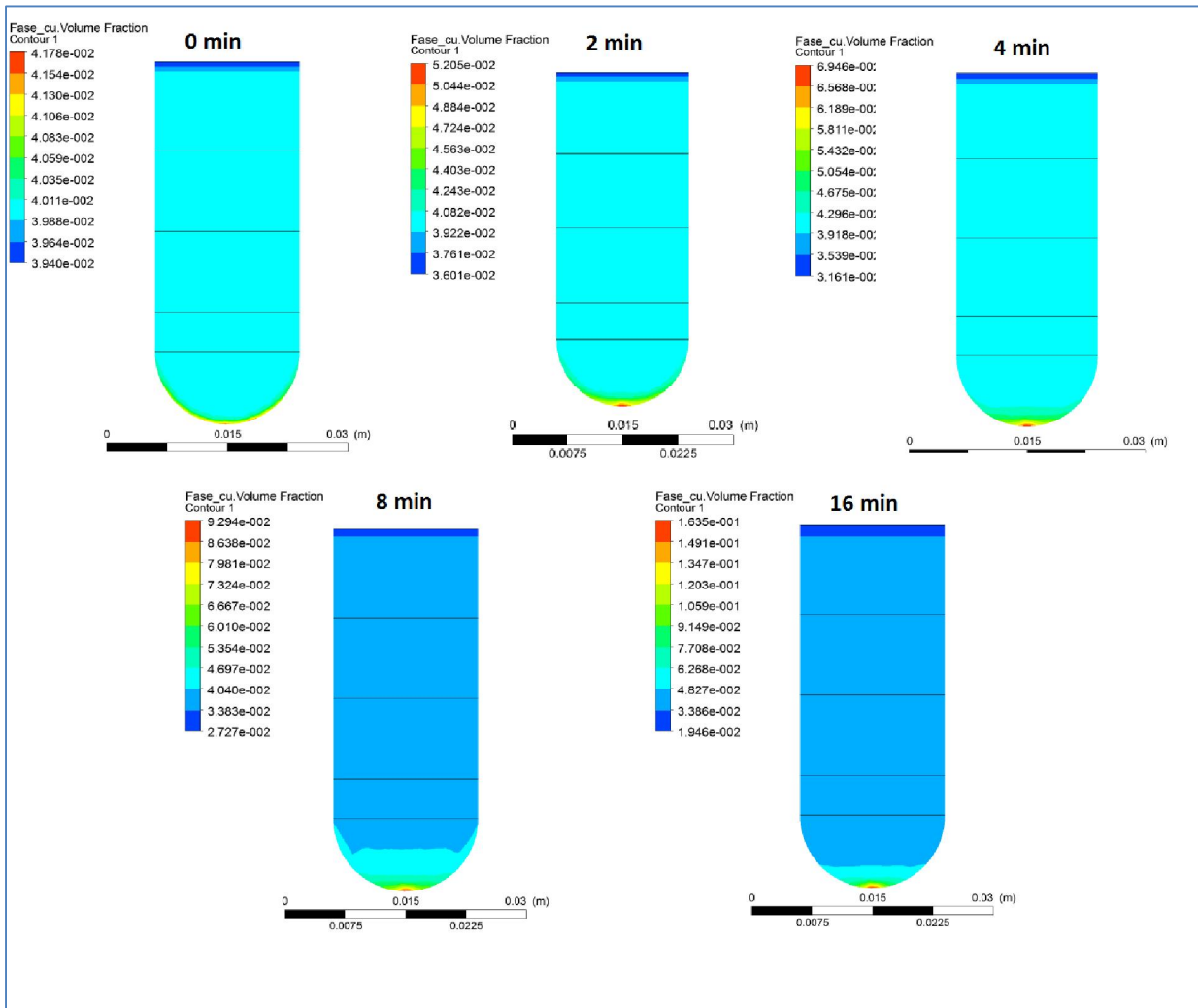


Figura 68 Distribución de la Concentración de cobre metálico (Cu0) en el crisol para enfriamiento súbito

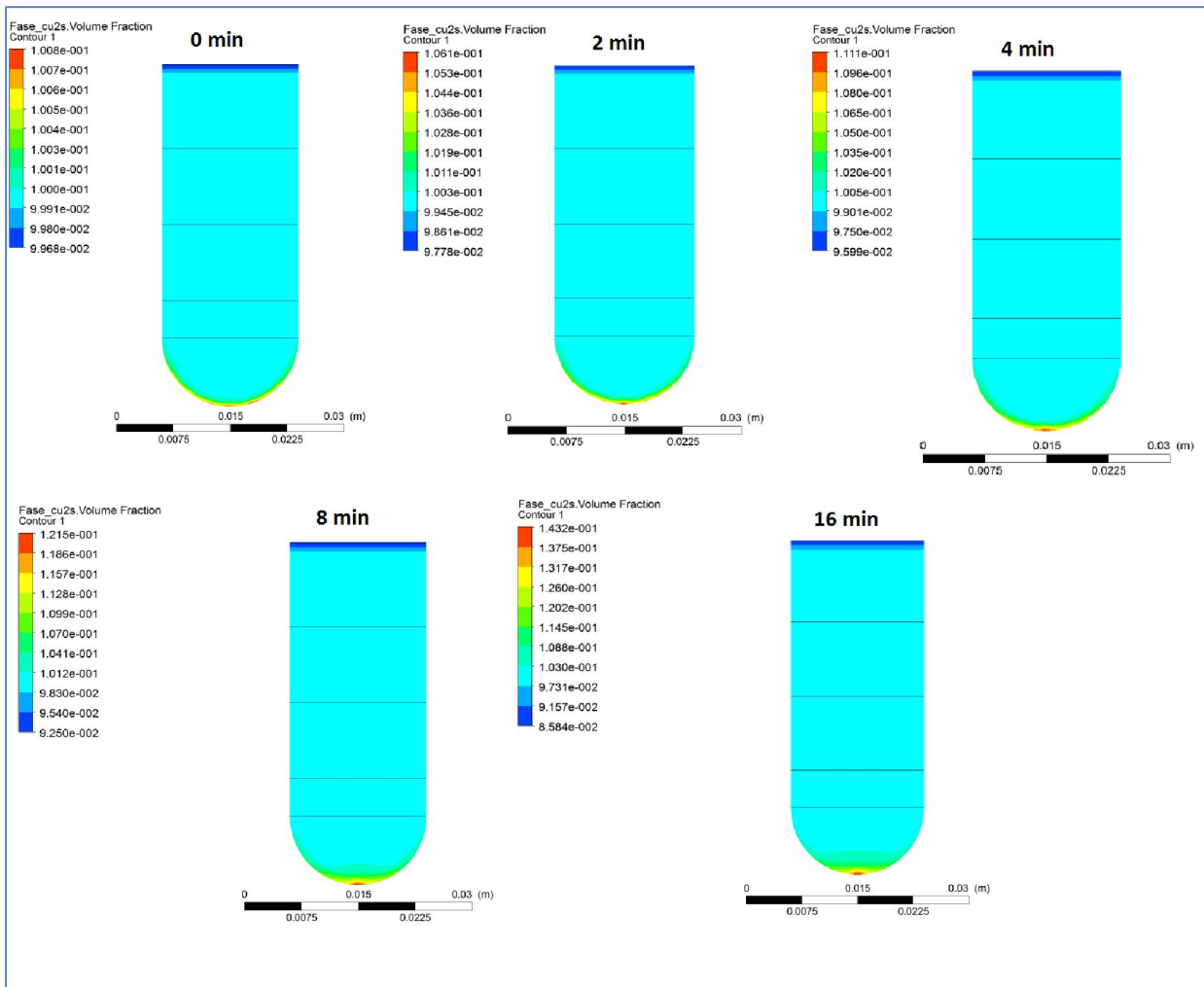


Figura 69 Distribución de la Concentración de metal blanco (Cu₂S) en el crisol para enfriamiento súbito

Para ambas fases (cobre y metal blanco) se observa un aumento en la concentración en la sección 1 (fondo del crisol), siendo más apreciable la variación para el cobre, lo que tiene sentido debido a su mayor densidad. El Cobre presenta un aumento en el fondo desde un 4% a un 16% mientras que el Metal blanco lo hace desde un 10% a un 14%. No obstante hay secciones en donde permanece el contenido relativamente constante, lo cual puede ser debido al poco tiempo que existe y al enfriamiento brusco, el cual lleva al centro del crisol a la temperatura final en 4 segundos.

La siguiente figura representa la distribución de temperatura final del crisol luego del enfriamiento súbito.

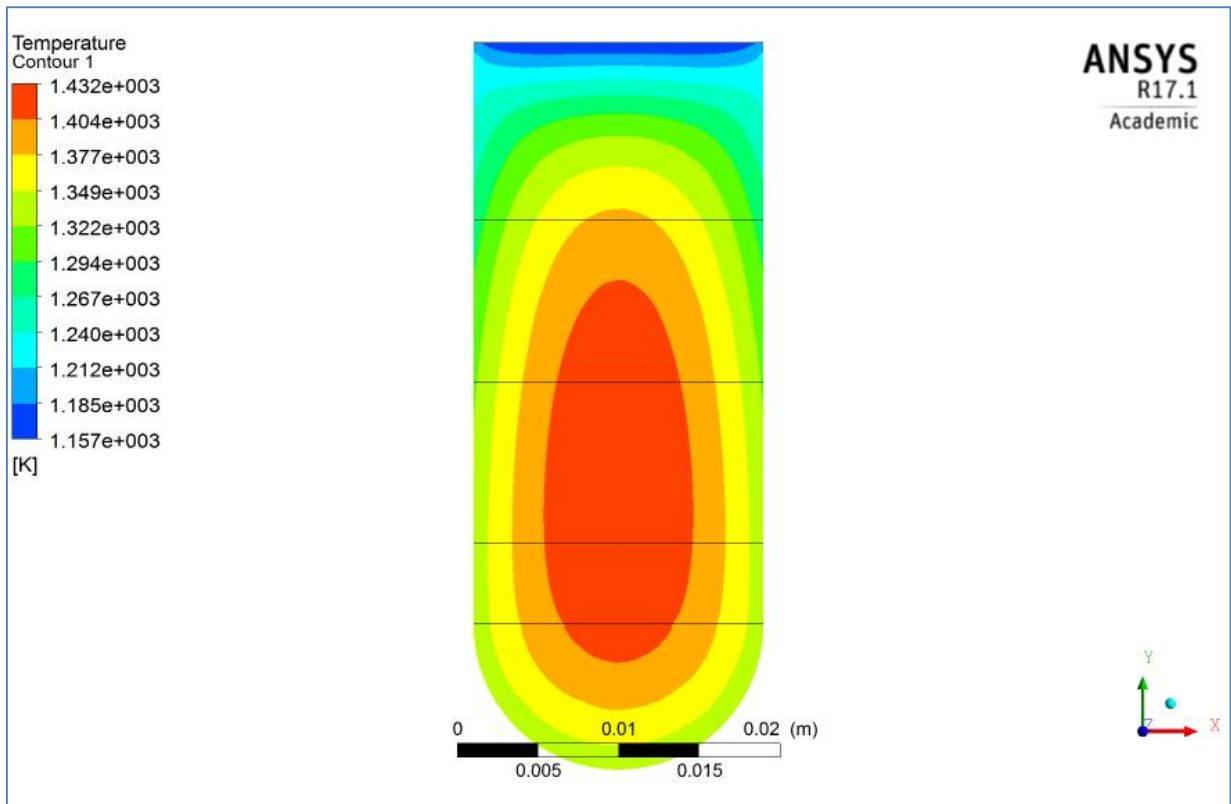


Figura 70 Distribución de temperatura en el crisol al finalizar el enfriamiento súbito

5.2.3. Simulación enfriamiento por convección natural

Se replican las condiciones planteadas para el set B de pruebas experimentales y para realizar el enfriamiento por convección natural se expone el crisol a una temperatura externa de 25°C (298,15°K) para replicar su exposición al medioambiente y se obtienen los siguientes resultados.

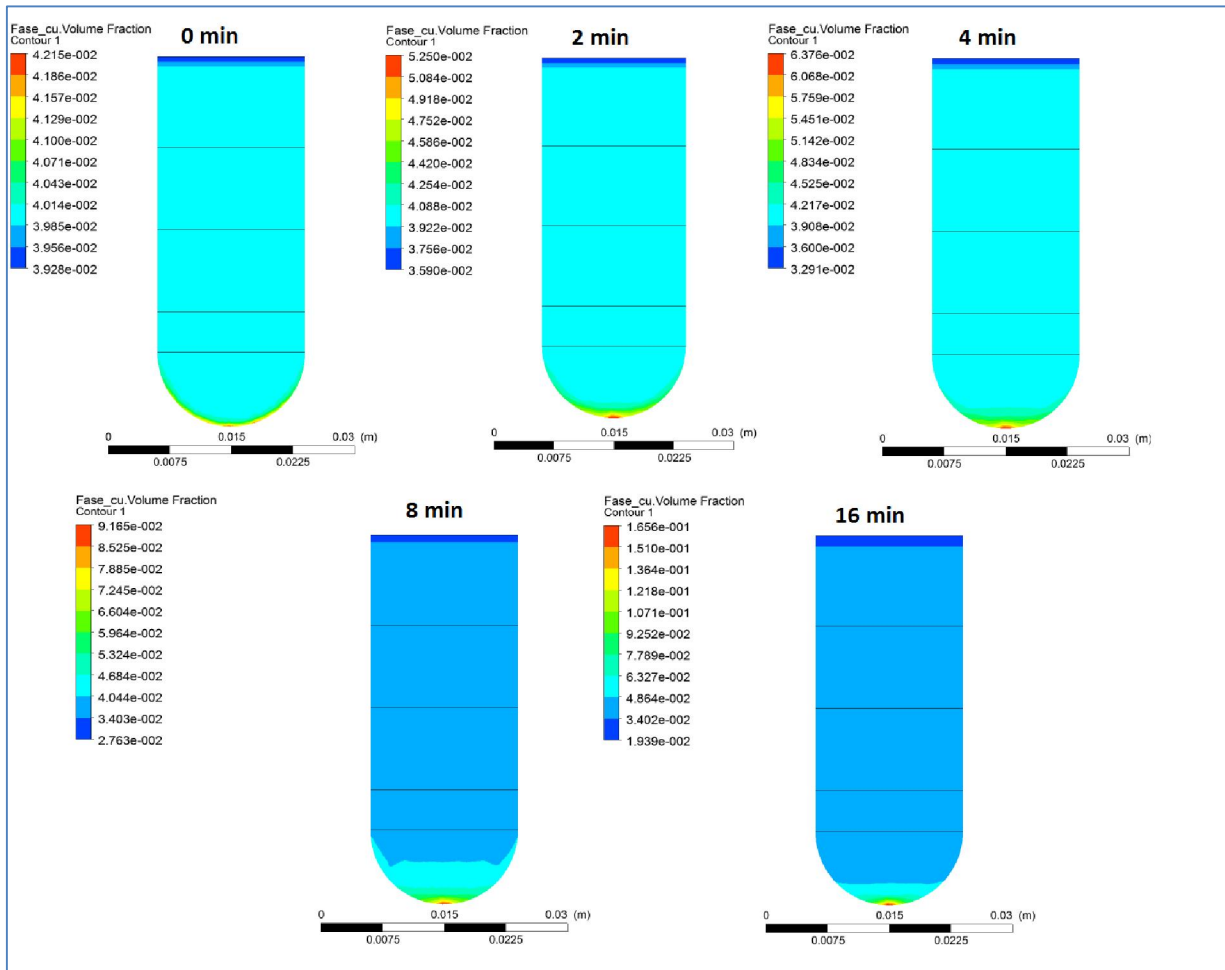


Figura 71 Distribución de la Concentración de cobre metálico (Cu0) en el crisol para enfriamiento por convección natural

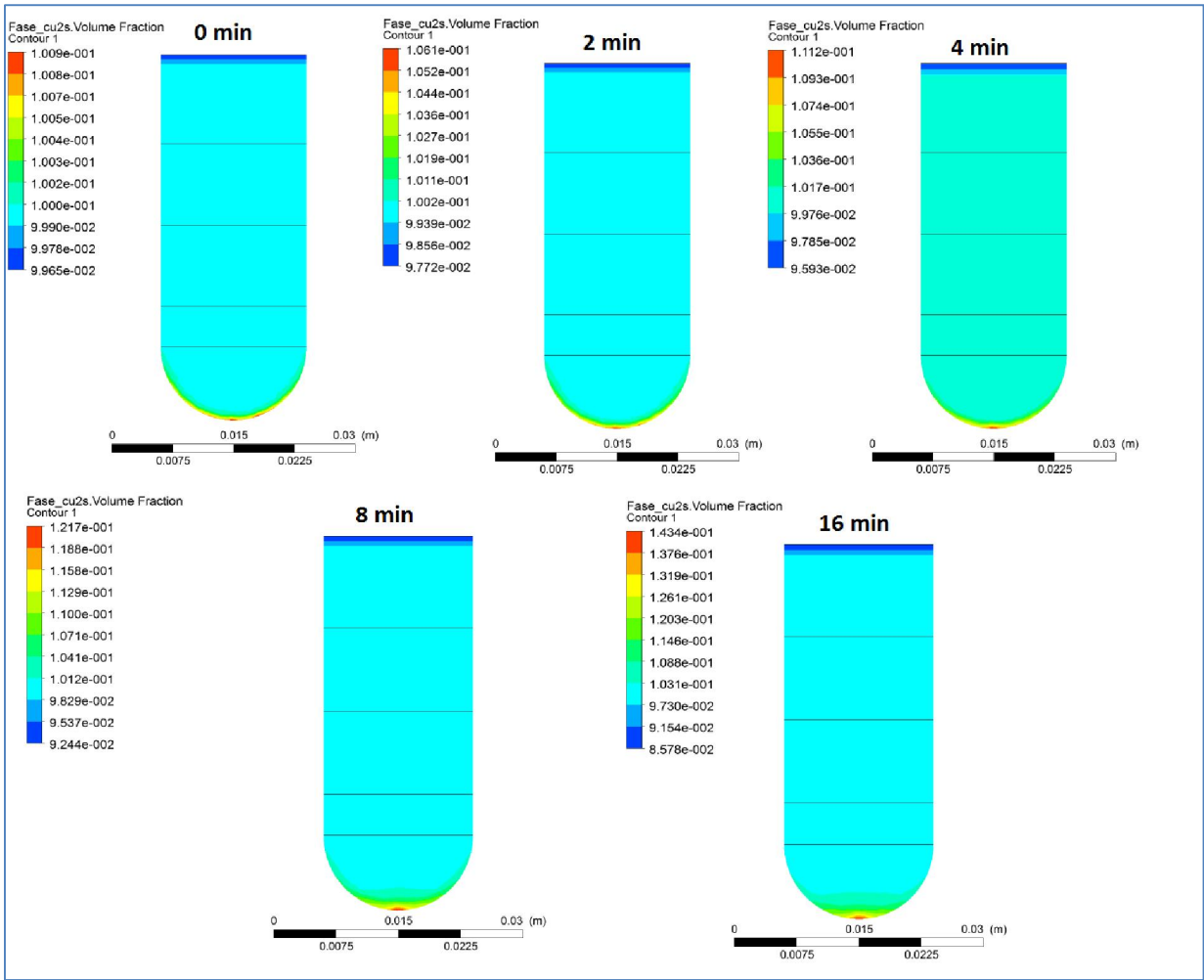


Figura 72 Distribución de la Concentración de mata (Cu2S) en el crisol para enfriamiento por convección natural

Para ambas fases (cobre y metal blanco) se observa un aumento en la concentración en la sección 1 (fondo del crisol), siendo más apreciable la variación para el cobre, lo que tiene sentido debido a su mayor densidad. El Cobre presenta un aumento en el fondo desde un 4% a un 17% mientras que el Metal blanco lo hace desde un 10% a un 15%. No obstante hay secciones en donde permanece el contenido relativamente constante, lo cual puede ser debido al poco tiempo que existe y al tipo enfriamiento para el tamaño del crisol, el cual lleva al centro del crisol a la temperatura final en 12,6 segundos.

La siguiente figura representa la distribución de temperatura final del crisol luego del enfriamiento por convección natural.

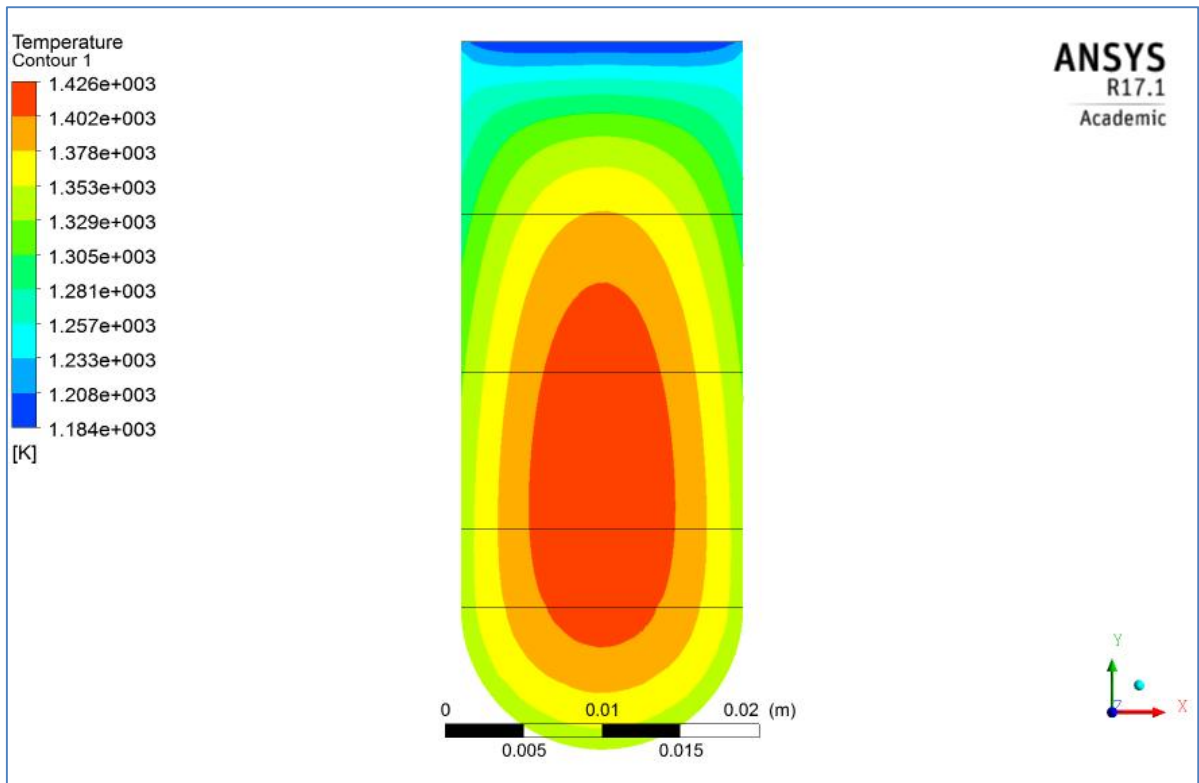


Figura 73 Distribución de temperatura en el crisol al finalizar el enfriamiento por convección natural

5.2.4. Simulación enfriamiento controlado

Para este set de simulaciones se realizó el control de la temperatura por la atmosfera circundante al crisol, lo cual debe ser definido mediante una UDF (*user define function*) que nos proporcione rampas de descenso de temperatura. Fueron simulados los casos para el descenso de la temperatura desde los 1623°K a los 1423°K a tasas de 10, 5, 3, 1 y 0,5 [°/min].

Tabla 33 Tiempos de simulación real

Enfriamiento °K/min	Tiempo (min)
0,5	400,0
1	200,0
3	66,7
5	40,0
10	20,0

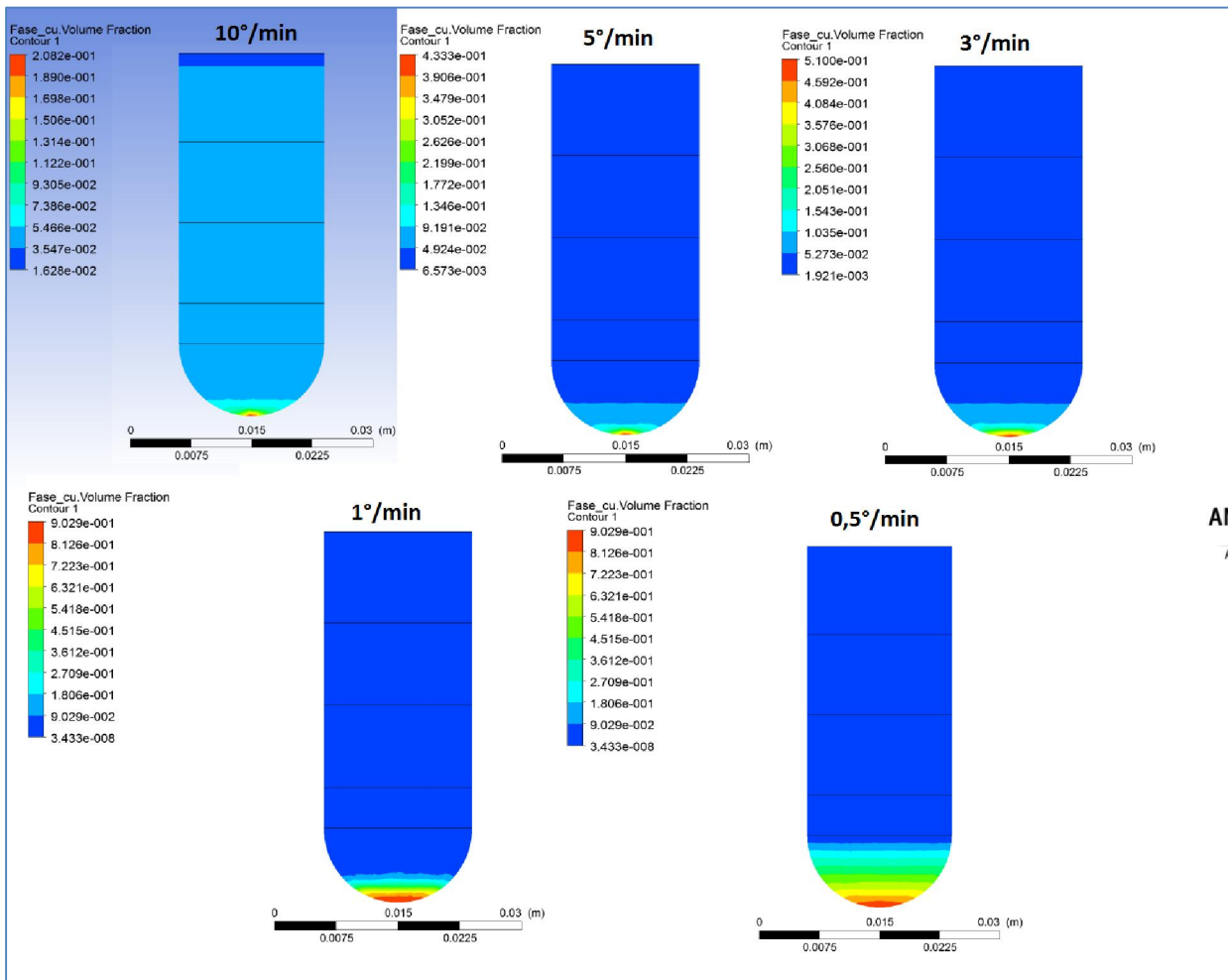


Figura 74 Distribución de la Concentración de Cobre metálico en el crisol para enfriamiento controlado a 10, 5, 3, 1 y 0,5°/min.

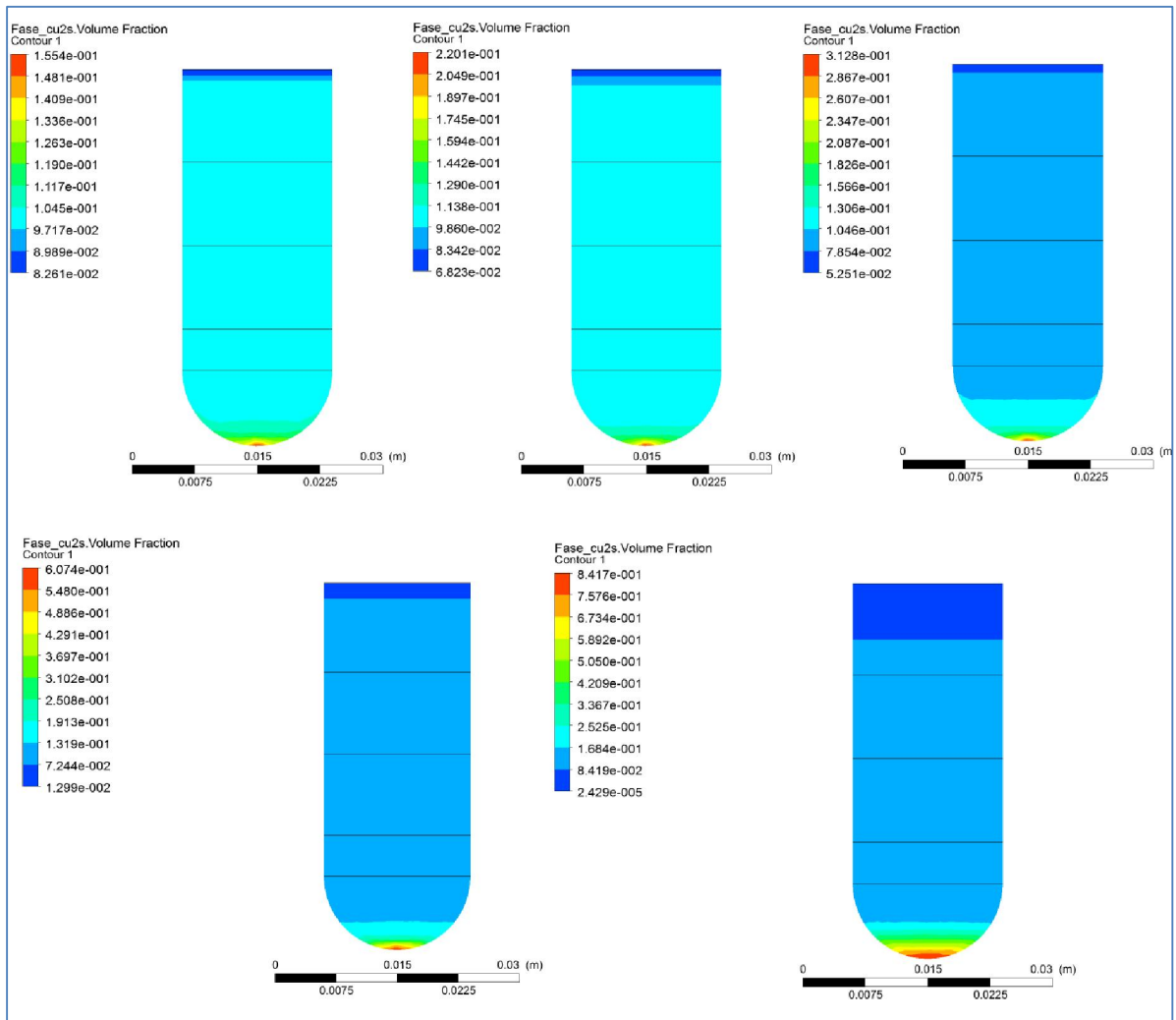


Figura 75 Distribución de la Concentración de mata Cu₂S en el crisol para enfriamiento controlado a 10, 5, 3, 1 y 0,5°/min

Para ambas fases (cobre y metal blanco) se observa un aumento en la concentración en la sección 1 (fondo del crisol), pero en este caso es muy influyente el control de la temperatura llegando a aumentos en el fondo desde un 4% a un 90% mientras que el Metal blanco lo hace desde un 10% a un 84%. La siguiente figura representa la distribución de temperaturas final del crisol luego del enfriamiento controlado.

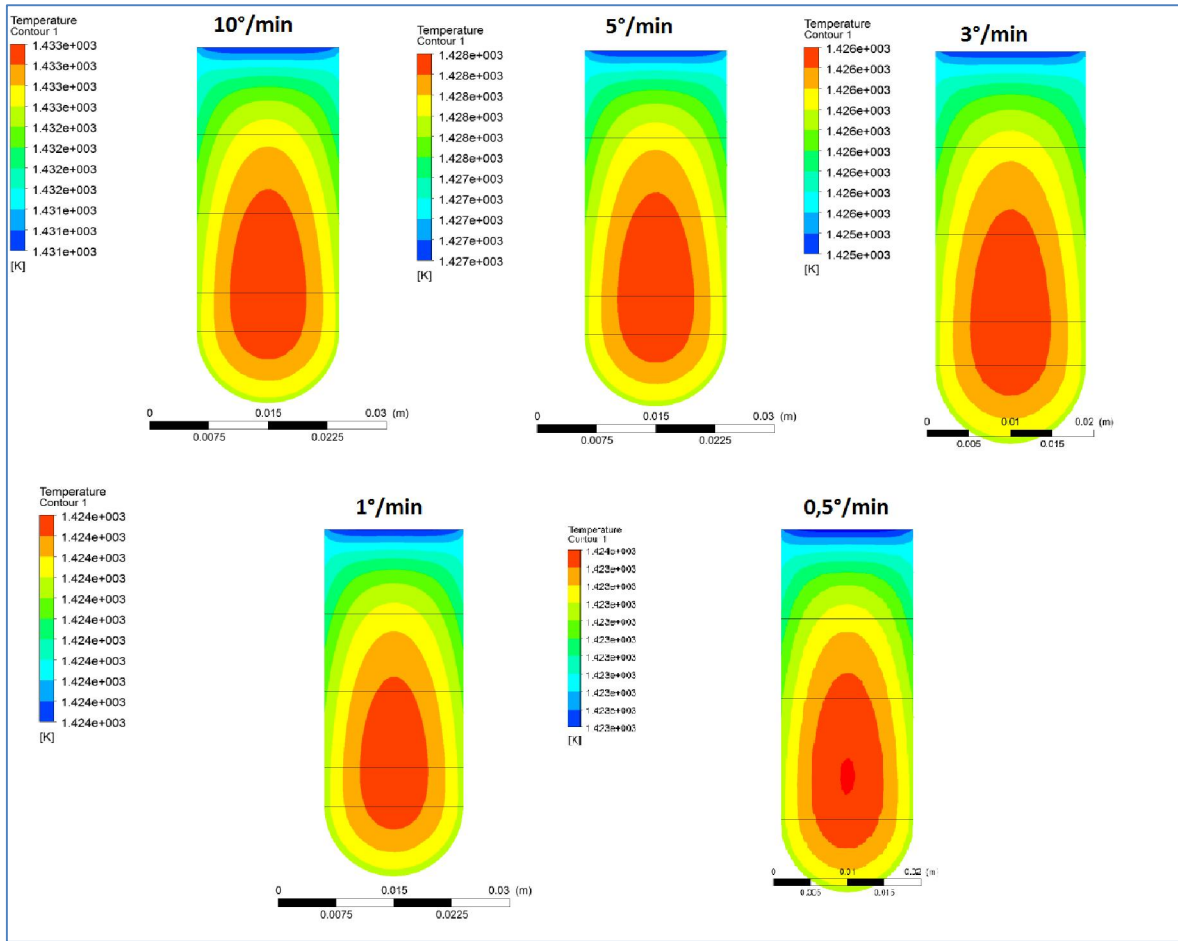


Figura 76 Distribución de temperatura en el crisol al finalizar el enfriamiento controlado a 10, 5, 3, 1, y 0,5°/min.

5.2.5. Comparación y análisis de las simulaciones

A continuación se presentan los resultados de la distribución de cobre en función de la altura, representando la ley másica de cobre.



Figura 77 Ley de Cobre en el crisol para pruebas de sedimentación a diferentes tiempos (Enfriamiento súbito)



Figura 78 Ley de Cobre en el crisol para pruebas de sedimentación a diferentes tiempos (Enfriamiento por convección natural)

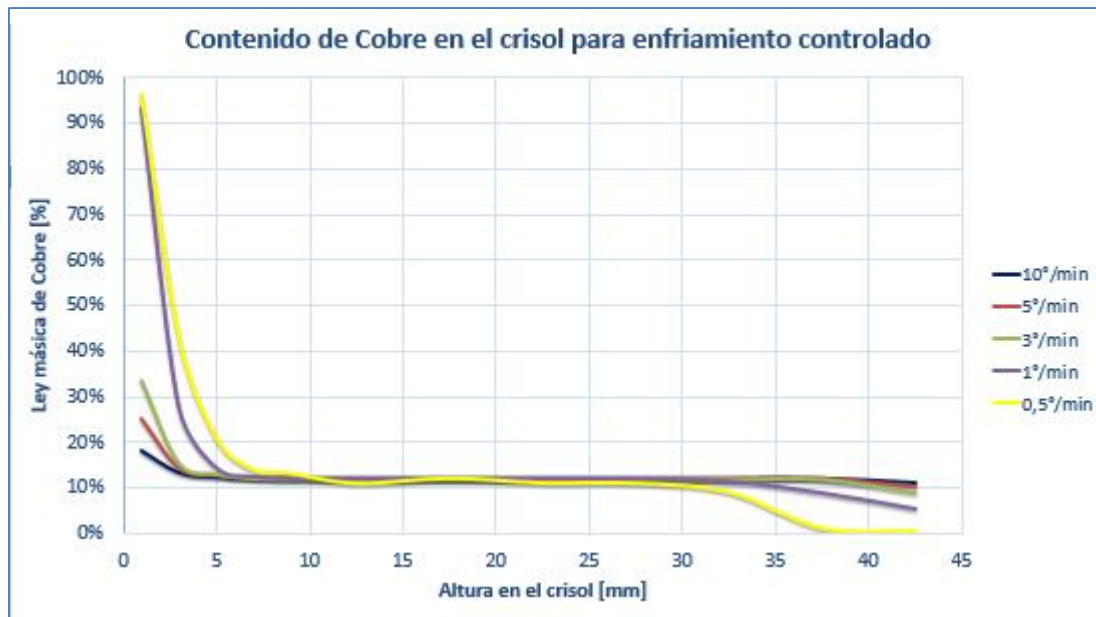


Figura 79 Ley de Cobre en el crisol para pruebas de sedimentación a diferentes tiempos (Enfriamiento controlado)

Los resultados para enfriamiento súbito y por convección natural no presentan diferencias considerables, ya que para el caso los tiempos de sedimentación son bastante similar, solo varía unos segundos por tipo de enfriamiento (4 s para súbito y 12,6 s para convección natural). Sin embargo los resultados para el enfriamiento controlado presentan una diferencia considerable llegando a obtener concentraciones de cobre cercano al 100% en la base de crisol, dado el mayor tiempo de sedimentación otorgado por el enfriamiento lento.

La simulación de enfriamiento a 10°/min le entrega 20 minutos al crisol para sedimentar, pero a una temperatura variable y se observa que tiene un resultado muy similar a las pruebas A5 y B5 que tienen un poco más que 16 minutos para sedimentar, sin embargo, cuando se está en el rango de 1°/min o inferior es muy grande el crecimiento de concentración en el fondo del crisol.

Este efecto exponencial que se observa de los 3°/min a 1°/min es debido principalmente al crecimiento que presentan las inclusiones de cobre y metal blanco cuando se tiene del orden de 100 o más minutos para sedimentar.

A continuación se presentan los resultados de las distribuciones granulométricas para las pruebas de enfriamiento controlado, que consideran las secciones 2, 3, 4 y 5 que es donde queda la escoria modificada.

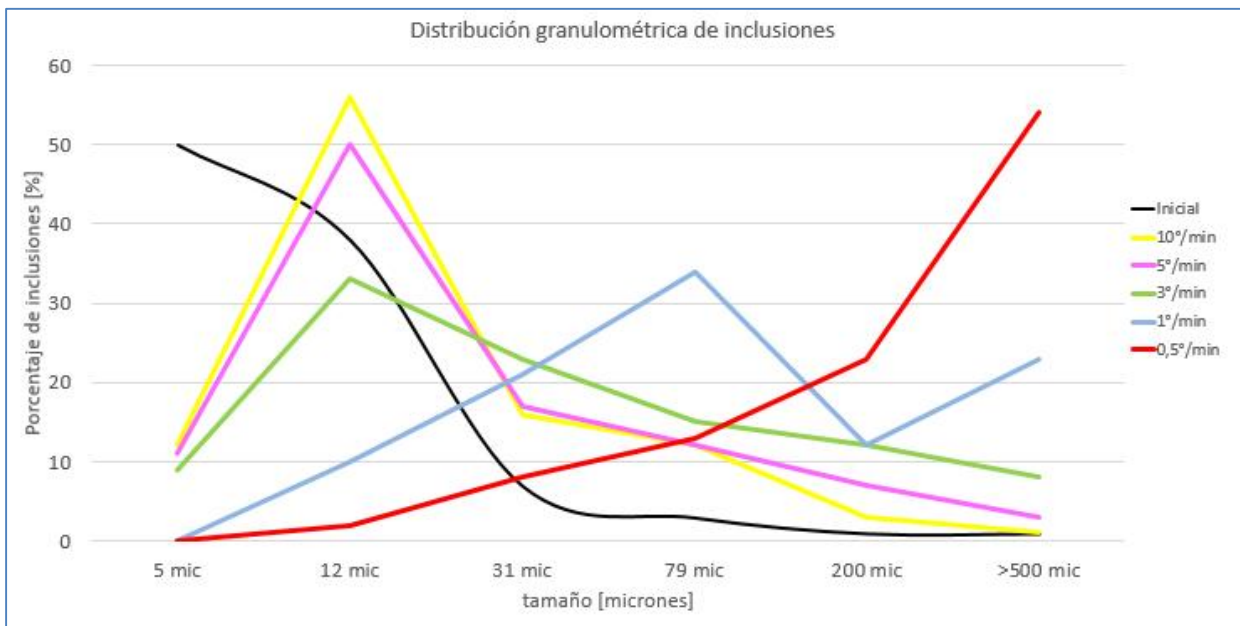


Figura 80 Distribución de tamaño de inclusiones de Cobre y Metal Blanco luego de simulaciones de enfriamiento controlado en la escoria modificada (secciones 2, 3, 4 y 5)

El mayor tiempo para el enfriamiento presenta un crecimiento considerable de las inclusiones producto de los eventos de coalescencia, en donde se llega en el caso más extremo (0,5°/min) a tener más del 50% de la población sobre los 500 micrones.

Tabla 34 Resultados porcentuales de distribución de gotas de Cobre y Metal blanco en simulaciones de enfriamiento controlado.

Tamaño	5 [mic]	12 [mic]	31 [mic]	79 [mic]	200 [mic]	>500 [mic]	Total [%]
Inicial	50	38	7	3	1	1	100
10°/min	12	24	31	25	5	3	100
5°/min	6	20	26	29	11	6	98
3°/min	3	12	21	31	24	8	99
1°/min	0	5	12	26	33	23	99
0,5°/min	0	2	4	12	23	58	99

En la tabla 34 se puede apreciar que se tiene un alto contenido de inclusiones de igual o mayor tamaño a 79 micrómetro con un 62% para 3°/min, un 82% para la prueba de 1°/min y de un 93% para 0,5°/min, lo cual es el resultado más relevante considerando el tratamiento de la escoria modificada.

Con respecto a la recuperación de cobre que puede ser reutilizada por operaciones pirometalúrgicas que corresponden al botón de cobre señalado como sección 1 se tienen los resultados presentados en la tabla 35.

Tabla 35 Recuperación másica de cobre en la sección 1 (botón de Cobre)

Prueba	Recuperación másica de Cobre
10°/min	13,54%
5°/min	15,25%
3°/min	17,30%
1°/min	32,01%
0,5°/min	37,59%

En los resultados se observa que para un tiempo de 400 minutos (rampa de enfriamiento a 0,5°/min) se logra una recuperación cercana al 38% del cobre inicial. En todos los resultados se observa un aumento considerable de la recuperación de lo cual es fácil inferir que a mayores tiempos esta sección presentara una mayor recuperación del cobre inicial.

6. CONCLUSIONES

La selección del método de enfriamiento tiene un impacto significativo en los tamaños de inclusiones de cobre, lo cual mejora el rendimiento de un tratamiento posterior mediante molienda y flotación, por lo cual es muy importante la selección de un método de enfriamiento adecuado, para que las gotas de cobre y mata en la escoria tengan el tiempo suficiente para lograr un adecuado tamaño producto de los eventos de coalescencia que puedan economizar costos de conminución de la escoria y disminuir las pérdidas de cobre en los relaves de flotación. Tanto la velocidad de sedimentación como el tamaño de las inclusiones definen la economía de la velocidad de liberación en la concentración.

Las pruebas experimentales demuestran que desde bajos tiempos de sedimentación se tienen altos porcentajes de recuperación, sin embargo, para los mismos tiempos el tipo de enfriamiento si tiene una influencia aumentando en hasta un 9% la recuperación de cada una de las pruebas, lo que indica que desde pequeños tiempo se ve una alta recuperación en todas las pruebas pero el tipo de enfriamiento mejora la recuperación lo que se puede ver desde las pruebas de minutos a alta temperatura pruebas A1 y B1)

En la sección 2 se observa un aumento de la concentración de cobre mientras aumenta el tiempo para la sedimentación para enfriamiento súbito, sin embargo, con el enfriamiento por convección se mantiene una concentración relativamente constante en todas las pruebas, lo cual se puede atribuir a que al tener mayor tiempo de enfriamiento se favorece el crecimiento de las inclusiones aumentando su velocidad y migrando a la sección inferior, para el caso del Quenching no existe ese tiempo; lo anterior refuerza el planteamiento que a mayor tiempo aumenta la sedimentación producto también del crecimiento de las gotas de cobre y metal blanco

En la sección 3 ambos set de pruebas presentan una disminución considerable del contenido de cobre a un mayor tiempo de sedimentación a alta temperatura, siendo más apreciable en la sección 3 de enfriamiento por convección natural, lo cual indica que la mayoría de las inclusiones estarán entre estas 3 primeras zonas, lo cual indica que existe una gran incidencia debido a tipo de montaje experimental.

Para ambos tipos de enfriamiento queda prácticamente todo el cobre en las 3 secciones inferiores, lo que cambia es su distribución en estas, lo cual significa que abandona completamente las secciones 4 y 5 que tienen una altura de 21 mm, en donde el tamaño del crisol es un parámetro relevante debido a 2 factores el primero tiene relación con su altura, ya que la distancia de sedimentación es pequeña y adicionalmente contiene poca masa lo cual genera un enfriamiento rápido por convección natural, es por esto que son tan semejantes los resultados de ambos set de pruebas

El crecimiento del tamaño de las inclusiones debido a los eventos de coalescencia tiene un comportamiento similar en ambos tipos de enfriamiento (Quenching y convección natural), sin embargo, hay una diferencia notoria en la sección 3 (zona superior analizada) para bajos tamaños, ya que prácticamente no hay presencia de ellos en el enfriamiento por convección dado el mayor tiempo que otorga e tipo de enfriamiento para la coalescencia de las inclusiones; en la sección 2 si hay diferencias para pequeños tiempo, por ejemplo en las pruebas A2 y B2 (ver figuras 59 y 65), en donde para el enfriamiento súbito no hay presencia de grandes tamaño de inclusiones, conforme pasa el tiempo se aprecia en las muestras B una menor proporción de grandes tamaños lo anterior se debe a que abandonan sección y migran a la sección 2 y 1 con el mayor tiempo que tienen para sedimentar.

En las simulaciones se observa un comportamiento diferente con respecto a las pruebas experimentales con respecto a los valores de recuperación lo cual es debido a las condiciones iniciales impuestas en las simulaciones que representa de mejor manera el enfriamiento, pero si demuestran la similitud que se obtiene en las pruebas experimentales para ambos tipos de enfriamiento (súbito y por convección natural).

Las simulaciones de enfriamiento controlado demuestran una concentración considerable para bajas rampa en el cual se llega a obtener un crecimiento constante de recuperación de hasta un 38% para la rampa de $0,5^{\circ}/\text{min}$ (400 minutos de enfriamiento) lo cual indica que a mayores tiempos puede crecer la recuperación en el botón de cobre.

Con respecto a la concentración de Cobre se observa un crecimiento considerable para las pruebas cuando se superan los 100 minutos de enfriamiento llegando a concentraciones cercanas a un 87% en el fondo del crisol y una ley promedio de la sección 1 de 69,3% de Cobre (para la rampa de $0,5^{\circ}/\text{min}$), el cual puede ser recirculado a la etapa de conversión.

En las secciones 2, 3, 4 y 5 queda la escoria modificada, en donde se evidencia un impacto muy grande en el tamaño de las inclusiones, logrando tener resultados sobre un 50% de la población sobre los 500 micrones para la simulación de $0,5^{\circ}/\text{min}$ y un alto contenido de inclusiones de igual o mayor tamaño a 79 micrómetro con un 62% para $3^{\circ}/\text{min}$, un 82% para la prueba de $1^{\circ}/\text{min}$ y de un 93% para $0,5^{\circ}/\text{min}$, lo cual es el resultado más relevante considerando el tratamiento de la escoria modificada vía procesamiento de minerales [1].

Es importante recalcar que durante las pruebas de enfriamiento controlado el aumento de la viscosidad tiene un efecto relevante sobre la velocidad de sedimentación y crecimiento de las inclusiones y es por esto que al reducir la tasa de enfriamiento se siguen observando aumentos considerables en el tamaño de las inclusiones y recuperación de cobre en el fondo del crisol. No obstante lo anterior la distribución de calor al interior del crisol y su tamaño es relevante para definir un sistema que logre controlar eficientemente la rampa de enfriamiento.

7. TRABAJO FUTURO

El análisis de los eventos de coalescencia para definir el tamaño de las inclusiones y a su vez el tipo y tiempo de enfriamiento es un tema que merece atención debido al gran impacto que puede generar en el negocio del tratamiento de escorias por lo cual se recomiendan las siguientes futuras investigaciones:

- Realizar pruebas de enfriamiento controlado para escorias fundidas directamente de la etapa de fusión que no hayan sido solidificadas previamente
- Desarrollar estas pruebas con una altura de columna mayor o en ollas de gran tamaño aumentando la masa
- Pruebas de dureza de escoria posterior al enfriamiento para estas mismas condiciones y también para condiciones a escala industrial
- Estudio de enfriamiento en sistemas turbulentos para fomentar la coalescencia controlando los eventos de *breakup*

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] GUARDA, 2015, EFECTO DEL ENFRIAMIENTO CONTROLADO EN EL CONSUMO DE ENERGÍA Y LA RECUPERACIÓN DE VALIOSOS EN EL PROCESAMIENTO DE ESCORIAS DE FUSIÓN DE COBRE, TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MENCIÓN METALURGIA EXTRACTIVA, UNIVERSIDAD DE CHILE FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE MINAS
- [2] B. Gorai et al. 2003. Characteristics and utilisation of copper slag */a review Resources, Conservation and Recycling 39 299-313
- [3] S. Roy et al. / Flotation of copper sulphide from copper smelter slag using multiple collectors and their mixtures International Journal of Mineral Processing 143 (2015) 43–49
- [4] M. Nagamori and P.J. Mackey. Distribution Equilibria of Sn, Se and Te between FeO-Fe₂O₃-SiO₂-Al₂O₃-CuO_{0.5} slag and Metallic Copper. Metall. Trans. B, 1977, vol. 8B, pp.39-46.
- [5] ZHANG Lin-nan, ZHANG Li, WANG Ming-yu, et al. Oxidization Mechanism in CaO-FeO*-SiO₂ Slag With High Iron Content [J] . Trans Nonferrous Met Soc China, 2005, 15(4): 938.
- [6] WANG Yan. Study on Copper and Iron Concentrating From Converter Slag of Copper Smelting [J] . Nonferrous Mines, 2003, 32(4): 19.
- [7] HAN Wei, QIN Qing-wei. Recovery of Copper and Iron From Copper Slag [J] . Mines and Metallurgy, 2009, 18(2): 9.
- [8] H. Shen, E. Forsberg / An overview of recovery of metals from slags Waste Management 23 (2003) 933–949
- [9] Geiseler, J., 1996. Use of steelworks slag in Europe. Waste Management 16 (1-3), 59–63.
- [10] Huang, X., Wang, F., 2001. An overview of steel slag processing and utilization. Manganese Ore of China 3.
- [11] Svyazhin, A.G., Shakhpazov, E.H., Romanovich, D.A., 1998. Recycling of slags in ferrous metallurgy. Metallurgist (USSR) (USA) 42 (3-4), 129–132.
- [12] Radosavljevic, Slobodan., Milic, Dragan., Gavrilovski, Milorad., 1996. Mineral processing of a converter slag and its use in iron ore sintering. Magnetic and Electrical Separation 7 (4), 201–211.
- [13] Vircikova, E., Molnar, L., 1992. Recovery of copper from dump slag by a segregation process. Conservation and Recycling 6 (2), 133– 138.
- [14] Ziyadanogullari, Berrin., 2000. Recovery of copper and cobalt from concentrate and converter slag. Separation Science and Technology 35 (12), 1963–1971.
- [15] Piatak, N.M., Parsons, M.B., Seal, I.I.R.R., 2015. Characteristics and environmental aspects of slag: a review. Appl. Geochem. 57, 236–266.
- [16] Piatak, N.M., Seal II, R.R., Hammarstrom, J.M., 2004. Mineralogical and geochemical controls on the release of trace elements from slag produced by base- and preciousmetal smelting at abandoned mine sites. Appl. Geochem. 19, 1039–1064.

- [17] Jin, Z., Liu, T., Yang, Y., Jackson, D., 2014. Leaching of cadmium, chromium, copper, lead, and zinc from two slag dumps with different environmental exposure periods under dynamic acidic condition. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 104, 43–50.
- [18] Davenport, W.G., King, M., Schlesinger, M., Biswas, A.K. (Eds.), 2002. *Extractive Metallurgy of Copper*, 4th ed. Elsevier Science Ltd., Oxford (UK).
- [19] Baghalha, M., Papangelakis, V.G., Curlook, W., 2007. Factors affecting the leachability of Ni/Co/Cu slags *Hydrometallurgy* 85, 42–52.
- [20] F. Carranza, R. Romero, A. Mazuelos, N. Iglesias, O. Forcat., 2009. Biorecovery of copper from converter slags: Slags characterization and exploratory ferric leaching tests *Hydrometallurgy* 97 (2009) 39–45
- [21] Density and viscosity of Copper/Nickel sulphide smelting and converting slags, department of metallurgy and material science, University of Toronto, Ontario, Canada, 1995
- [22] Proceso para la refrigeración lenta controlada de escorias de fundición no ferrosos EE.UU. 4046323 A, Web: <http://www.google.com/patents/US4046323>
- [23] USGS, Mineral Commodity Summaries 2012, Virginia, US, 2012.
- [24] D. Busolic, F. Parada, R. Parra, J. Palacios, M. Hino, F. Cox, A. Sanchez and M. Sánchez, Recovery of iron from copper flash smelting slags, In: VIII International conference on molten slags, fluxes and salts, eds. M. Sánchez, R. Parra, G. Riveros, and C. Díaz, GECAMIN Ltd, Santiago, Chile, 2009, 621-628.
- [25] A. K. Biswas and W. G. Davenport, *Extractive metallurgy of Copper*, Elsevier Science, Oxford, 3rd edition, 1994.
- [26] K. S. E. Forssberg (ed): *Flotation of sulfide Minerals*, Elsevier Sci. Publ., New York, 1985.
- [27] F. Habashi, *Handbook of extractive metallurgy*, Université Laval, Department of mines and metallurgy, 1997.
- [28] S. D. Michaelson et al., *J. Met.* 18 (1966) 172-180
- [29] F. Pawlek: *Metallhüttenkunde*, De Gruyter, Berlin-New Yor 1983
- [30] Seetharaman, S. (Ed.). (2014). *Copper Production*. En: Alexander McLean (Ed.) *Treatise on Process Metallurgy* (pp. 534–624). Elsevier.
- [31] Yazawa, A., & Kameda, A. (1953). Copper smelting. I. Partial liquidus diagram for FeSeFeOeSiO₂ system. *Technology Reports of the Tohoku University*, 16, 40e58
- [32] Jorgensen, F. R. A., & Koh, P. T. L. (2001). Combustion in flash smelting furnaces. *JOM*, 53(5), 16-20.
- [33] Asaki, Z., Taniguchi, T., & Hayashi, M. (2001). Kinetics of the reactions in the smelting process of the Mitsubishi Process. *JOM*, 53(5), 25-27.
- [34] Henao, H. M., Yamaguchi, K., & Ueda, S. (2006). Distribution of precious metals (Au, Pt, Pd, Rh and Ru) between copper matte and iron-silicate slag at 1573K. In F. Kongoli & R. G. Reddy (Eds.), *Sohn international symposium, Vol. 1: Thermo and physicochemical principles* (pp. 723-729). Warrendale, PA: TMS.
- [35] Steinhäuser, J., Vartiainen, A., & Wuth, W. (1984). Volatilization and distribution of impurities in modern pyrometallurgical copper processing from complex concentrates. *Journal of Metals*, 36(1), 54-61.

- [36] H. Schlegel, A. Schuller, Freiberg. Forschungsh. B 1952, n° 2, 2-31
- [37] Muan, A. (1955). Phase equilibria in the system FeO-Fe₂O₃-SiO₂. Transactions of AIME, 205, 965-976.
- [38] Ramachandran, V., Di'az, C., Eltringham, T., Jiang, C. Y., Lehner, T., Mackey, P. J., Newman, C. J., & Tarasov, A. (2003). Primary copper production e a survey of operating world copper smelters. In C. Diaz, J. Kapusta & C. Newman (Eds.) Copper 2003eCobre' 2003, Vol. IV, Book 1: Pyrometallurgy of copper, The Hermann Schwarze symposium on copper pyrometallurgy (pp. 3e106). Montreal: CIM.
- [39] "CONTRIBUCIÓN AL ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO DE LAS PÉRDIDAS DE COBRE EN ESCORIAS, Facultad de Ingeniería, Doctorado en Ingeniería Metalúrgica, NUBIA DEL CARMEN CARDONA VALENCIA CONCEPCIÓN –CHILE 2011
- [40] Curso de Pirmetalurgia del Cobre, Instituto de ingenieros de minas de Chile, Comisión de Perfeccionamiento Profesional, Jorge Ahumada y Antonio Lurashi, Antofagasta, 1999.
- [41] Emery JJ. Manitoba slags, deposits, characterization, modifications, potential utilization. Toronto, Ontario: JEGEL Report, Geotechnical Engineering Limited, 1986.
- [42] MALHOTRA, V. M. "Supplementary Cementing Materials for Concrete" CANMET. Minister of Supply and Services. Canadá. 1987.
- [43] Jak, E., Zhao, B., & Hayes, P. (2000). Phase equilibria in the system FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-CaO-SiO₂, with applications to non-ferrous smelting slags. In S. Seetharaman & D. Sichen (Eds.), 6th int. conf. slags, fluxes, molten salts. Stockholm: KTH. Paper 20.
- [44] M. Zander, B. Friedrich, 2011, Improving Copper Recovery from Production Slags by Advanced Stirring Methods, , Proceedings of EMC 2011, RWTH Aachen University SMS Siemag AG Chair and Dept. of IME Process Metallurgy and Metal Recycling
- [45] Abraham Rozendaal, Richard Horn, 2013, Textural, mineralogical and chemical characteristics of copper reverb furnace smelter slag of the Okiep Copper District, South Africa, Department of Earth Sciences, University of Stellenbosch, Stellenbosch 7600, South Africa
- [46] R. Rawlings, J. Wu, A. Boccaccini, J. Mater. Sci. 41 (2006) 733
- [47] Vada'sz, P., Toma'sek, K., & Havlik, M. (2001). Physical properties of FeO-Fe₂O₃-SiO₂-CaO melt systems. Archives of Metallurgy, 46, 279e291.
- [48] Utigard, T. A., & Warczok, A. (1995). Density and viscosity of copper/nickel sulfide smelting and converting slags. In W. J. Chen, C. Di'az, A. Luraschi & P. J. Mackey (Eds.) Copper 95-Cobre 95, Vol. IV: Pyrometallurgy of copper (pp. 423e437). Montreal: CIM.
- [49] Moyano, A., Rojas, F., Caballero, C., Font, J., Rosales, M., & Jara, H. (2010). The Teniente converter: a high smelting rate and versatile reactor. In Copper 2010, Vol. 3: Pyrometallurgy II (pp. 1013e1023). Clausthal- Zellerfeld, Germany: GDMB.
- [50] Harris, C. (1999). Bath smelting in the Noranda process reactor and the El Teniente process converter compared. In D. B. George, W. J. Chen, P. J. Mackey & A. J. Weddick (Eds.), Copper 99 Cobre 99, Vol. V: Smelting operations and advances (pp. 305e318). Warrendale, PA: TMS.
- [51] B'orger A. (1996). Estimaci' on de temperaturas y niveles de fases en el convertidor tipo Teniente, mediante mediciones sobre el manto del convertidor usando t'ecnicas no invasivas. Universidad T'ecnica Federico Santa Mar'ia.

- [52] Rojas L. and Garret'on A. (2003). System for noninvasive online discrete measurement of phases levels in converters or pyrometallurgical furnaces. United State Patent 6594596
- [53] Valencia A., Rosales M., Paredes R., Leon C., and Moyano A. (2006). Numerical and experimental investigation of the fluid dynamics in a Teniente type copper converter. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 33(3), 302–310.
- [54] Max Schaaf Zacarías Gómez Aldo Cipriano. Estimation of Phases Levels in a Teniente Converter Using Machine Vision, IFACMMM 2009. Viña del Mar, Chile, 14 -16 October 2009.
- [55] M. Schaaf a,*, Z. Gómez b, A. Cipriano, Real-time hybrid predictive modeling of the Teniente Converter *Journal of Process Control* 20 (2010) 3–17
- [56] IMRIS, I., SANCHEZ, M., and ACHURRA, G. Copper losses to slags obtained from the El Teniente process. VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004
- [57] IMRIS, I. Thermodynamic Study of the Cu-Fe-S-OSiO₂ System. PhD Thesis, Technical University of Kosice, 1971, (Slovak text). 128 p.
- [58] S. C. oruh, O.N. Ergun, T.W. Cheng, Treatment of copper industry waste and production of sintered glass–ceramic, *Waste Manage. Res.* 24 (2006) 234–241.
- [59] R. Tixier, R. Devaguptapu, B. Mobasher, The effect of copper slag on the hydration and mechanical properties of cementitious mixtures, *Cement Concrete Res.* 27 (10) (1997) 1569–1580.
- [60] CINÉTICA DE REDUCCIÓN DE ÓXIDO CUPROSO (Cu₂O) EN ESCORIAS, DE CONVERSIÓN DE TIPO OLIVÍNICA, MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL DE MINAS, RICARDO ANDRÉS OLIVARES QUERO
- [61] Riveros G., Warczok A., “Factors Determining Magnetite Reduction from Liquid Slag with Carbon”. *Acta Metallurgica Slovaca*. 4, Special Issue 3/1998, págs. 179 - 188.
- [62] Basir, S.M.A., Rabah, M.A., 1999. Hydrometallurgical recovery of metal values from brass melting slag. *Hydrometallurgy* 53 (1), 31– 44.
- [63] Anand, S., Rao, K.S., Jena, P.K., 1983. Pressure leaching of copper converter slag using dilute sulphuric acid for the extraction of cobalt, nickel and copper values. *Hydrometallurgy* 10 (3), 305 312.
- [64] Herreros, O., Quiroz, R., Manzano, E., Bou, C., Vinals, J., 1998. Copper extraction from reverberatory and flash furnace slags by chlorine leaching. *Hydrometallurgy* 49 (1-2), 87–101.
- [65] Vircikova, E., Molnar, L., 1992. Recovery of copper from dump slag by a segregation process. *Conservation and Recycling* 6 (2), 133– 138.
- [66] Ziyadanogullari, Recep., 1992. A New method for recovering Fe(II) sulfate, copper, and cobalt from converter slag. *Separation Science and Technology* 27 (3), 389–398.
- [67] Rashid K. Nadirov a,*, Leila I. Syzdykova a, Aisulu K. Zhussupova a, Muratbek T. Usserbaev., 2013. Recovery of value metals from copper smelter slag by ammonium chloride treatment. *International Journal of Mineral Processing* 124 (2013) 145–149
- [68] Cuneyt Arslan, Fatma Arslan., 2002. Recovery of copper, cobalt, and zinc from copper smelter and converter slags. *Hydrometallurgy* 67 (2002) 1 –7
- [69] A. Warczok, G. Riveros, (2007). Slag cleaning in crossed electric and magnetic fields. *Minerals Engineering* 20 (2007) 34–43

- [70] Warczok, A., Utigard, T., 1992. The effects of alternating and direct currents on the rate of slag cleaning. In: Proc. Non-ferrous Pyrometallurgy: Trace metals, furnace practices and energy efficiency, CIM Annual Meeting, Edmonton, Canada, August 1992, pp. 403–419.
- [71] Byung-Su Kim *, Seul-Ki Jo, Doyun Shin, Jae-Chun Lee, Soo-Bock Jeong., (2013). A physico-chemical separation process for upgrading iron from waste copper slag. *International Journal of Mineral Processing* 124 (2013) 124–127
- [72] JunZHANG, YuanG hongQI, DingG liuYAN, XiangG liCHENG, PengHE, 2015. Characteristics and Mechanism of Reduction and Smelting separation Process of Copper Slag. *JOURNAL OF IRON AND STEEL RESEARCH, INTERNATIONAL* 2015, 22(2): 121-127
- [73] Jun ZHANG, YuanG hongQI, DingG liuYAN, HaiG chuanXU, 2015. A New Technology for Copper Slag Reduction to Get Molten Iron and Copper Matte. *JOURNAL OF IRON AND STEEL RESEARCH, INTERNATIONAL*. 2015, 22(5): 396-401.
- [74] Jung Ho Heo, Yongsug Chung, Joo Hyun Park, (2016). Recovery of iron and removal of hazardous elements from waste copper slag via a novel aluminothermic smelting reduction (ASR) process. *Journal of Cleaner Production* 137 (2016) 777-787
- [75] CODELCO Chile - División Salvador, «DIA - Flotación de Escorias Convertidor Teniente Fundición Potrerillos,» 2011, pp. 13-111.
- [76] Barnes, C.D., Lumsdaine, J., O'Hare, S.M., 1993. Copper converter slag treatment at Mount Isa Mines Limited, Mount Isa, Qld. *AusIMM Proceedings* 298 (1), 31.
- [77] Rao, G.V., Nayak, B.D., 1992. Flotation of copper from converter slags. *Journal of Mines, Metals & Fuels* 40 (3-4), 131.
- [78] Subrata Roy, Amlan Datta, Sandeep Rehani, (2015). Flotation of copper sulphide from copper smelter slag using multiple collectors and their mixtures. *International Journal of Mineral Processing* 143 (2015) 43–49
- [79] K. Kambham a, S. Sangameswaran a, S.R. Datar b, B. Kura a,* Copper slag: optimization of productivity and consumption for cleaner production in dry abrasive blasting, *Journal of Cleaner Production* 15 (2007) 465-473
- [80] http://www.tesis.uchile.cl/tesis/uchile/2006/sepulveda_c/sources/sepulveda_c.pdf
- [81] I. Alpa,*, H. Deveci a, H. Suñguñnb. Utilization of flotation wastes of copper slag as raw material in cement production. *Journal of Hazardous Materials* 159 (2008) 390–395
- [82] E. De Wilde, I. Bellemans, M. Campforts, A. Khaliq, K. Vanmeensel, D. Seveno, M. Guo, A. Rhamdhani, G. Brooks, B. Blanpain, N. Moelans, K. Verbeken, *Mater. Sci. Technol.* 31 (2015) 1925–1933.
- [83] Inge Bellemans, Evelien De Wilde, Nele Moelans, Kim Verbeken, (2016). Phase field simulation study of the attachment of metallic droplets to solid particles in liquid slags based on real slag–spinel micrographs. *Computational Materials Science* 118 (2016) 269–278
- [84] A. Warczok y T. Utigard, «Settling of copper drops in molten slags,» de *Metallurgical and Materials Transactions B*, Volume 26, Issue 1, 1995, pp. 1165-1173
- [85] A. Warczok y G. Riveros, «Electromagnetic buoyancy force of copper inclusions in a liquid slag,» de *CONAMET/SAM-SIMPOSIO MATERIA*, 2002.

- [86] Jalkanen, H., Poijärvi, J., & Pajari, H. (2002). Slags of suspension smelting of chalcopyrite ores and copper matte converting. In R. L. Stephens & H. Y. Sohn (Eds.), *Sulfide smelting 2002* (pp. 363e376). Warrendale, PA: TMS.
- [87] J. Hryn, J. Toguri, R. Choo y N. Stubina, «Densities of molten copper-nickel mattes between 1100 and 1300°C,» de *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol. 35, No.2, 1996, pp. 123-132
- [88] Ahmed, M., 2011. *Frother Blends in Flotation: Polyglycols and Alcohols*. Department of Mining and Materials Engineering, McGill University.
- [89] Lehr, F., Millies, M., and Mewes, D., 2002. "Bubble-Size distributions and flow fields in bubble columns", *AIChE Journal* 48 (11), 2426-2443.
- [90] C.-X. Zhao, A.P.J. Middelberg., (2011). Two-phase microfluidic flows. *Chemical Engineering Science* 66 1394–1411
- [91] C. Kaito, K. Fujita, H. Shibahara and M. Shiojiri, *Japan. J. Appl. Phys.* 16, 697 (1977)
- [92] Jiang, Y.J., Umemura, A., and Law, C.K., An experimental investigation on the collision behaviour of hydrocarbon droplets, *J. Fluid Mech.*, 234, 171, 1992.
- [93] Qian, J. and Law, C.K., Regimes of coalescence and separation in droplet collision, *J. Fluid Mech.*, 331, 59, 1997.
- [94] Chesters, A.K., The modeling of coalescence processes in fluid liquid dispersions – A review of current understanding, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 69, 259, 1991.
- [95] Ashgriz, N. and Poo, J.Y., Coalescence and separation in binary collision of liquid drops, *J. Fluid Mech.*, 221, 183, 1990.
- [96] Caballero, C., Moyano, A., Rojas, F., Warczok A., Font, J., 2009, Efficiency of copper recovery from a slag in the large electric furnace, *Non ferrous Pirometallurgy*, Chapter 4, Molten 2009, Santiago, Chile 1221-1230.
- [97] P. J. O'Rourke. "Collective Drop Effects on Vaporizing Liquid Sprays". PhD thesis. Princeton University, Princeton, New Jersey. 1981.
- [98] McKerrow et al, Process for controlled slow cooling of non-ferrous smelting slags, United States Patent, September 1977.
- [99] Wei Anming. Study on mineral processing technology of copper converter cinder. *J. Mining and Metallurgy* 2004; 13(1)38-41.
- [100] A. Sarrafi , B. Rahmati, H.R. Hassani, H.H.A. Shirazi, Recovery of copper from reverberatory furnace slag by flotation, *Minerals Engineering* 17 (2004) 457–459
- [101] Hongyang Caoa, Jimin Wang, Li Zhangb, Zhitong Suib , 2012, Study on green enrichment and separation of copper and iron components from copper converter slag, Research Department of Rare Metals, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou, Guangdong, 510650, China, *Procedia Environmental Sciences* 16 (2012) 740 – 748
- [102] Van Hooff, W., Evolution of granulation technology, TMS Annual Meeting, Vol. 2006, pp. 553-565 (2006).
- [103] Heikki Jalkanen, Jouni Vehviläinen and Jaakko Poijarvi. 2003. Copper in solidified copper smelter slags. *Scandinavian Journal of Metallurgy* 2003; 32: 65–70

- [104] Chiharu Tokoro and Takahiko Okura, SULFURIZATION AND SLOW-COOLING FOR MOLYBDENUM RECOVERY FROM COPPER SMELTING SLAG, Department of Earth, Resources and Environmental Science and Engineering
- [105] Mathieu Gautier, Jacques Poirier, Françoise Bodéan, Gilles Franceschini, Emmanuel Véron, Basic oxygen furnace (BOF) slag cooling: Laboratory characteristics and prediction calculations, *International Journal of Mineral Processing* 123 (2013) 94–101
- [106] Aleksandar Mihajlović¹, Željko Kamberović², Marija Korać², Milorad Gavrilovski¹, Nikola Jovanovic. 2015. THE EFFECT OF COOLING RATE OF SLAG FROM PRIMARY COPPER PRODUCTION IN THE VALORIZATION OF COPPER IN THE FLOTATION PROCESS. *Metall. Mater. Eng.* Vol 21 (2) 2015 p. 127-141
- [107] Crow, C. (2006). Basic concepts and definitions. En *Multiphase flow handbook*(1-4,1-6 pp.).
- [108] Crow, C., Sommerfeld, M. and Tsuji Y. (1998). Properties of dispersed phase flows. En *Multiphase flows with droplets and particles* (24-25 pp.).
- [109] ANSYS Fluent Theory Guide, 2013 SAS IP, Inc
- [110] 163] T. Hibiki and M. Ishii. "One-group Interfacial Area Transport of Bubbly Flows in Vertical Round Tubes". *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 43. 2711–2726. 2000
- [111]S. Kim, Q.Wu, and M. Ishii. "One-group Interfacial Area Transport in Vertical Bubbly Flow". *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 41. 1103–1112. 1997.
- [112] Holman J.P. *Heat Transfer*. McGraw Hill Book Co, SI Metric Edition, 1989. pp. 331–345
- [113] Klinzing W.P., Rozzi J.C. and Mudawar, I., *J. Heat Treat.*, vol. 9, 1992. pp. 91–103
- [114] Allibert et al, *Slag Atlas*, 2nd edition, 1995, Verlag Stahleisen GmbH, D-Dusseldorf

ANEXO A PROTOCOLO DE MODELAMIENTO

Para iniciar un proyecto nuevo desde cero, es necesario abrir el programa Workbench, dentro de este, y como se aprecia en la figura, se debe crear un nuevo Fluid Flow (Fluent) arrastrándolo hasta la consola central.

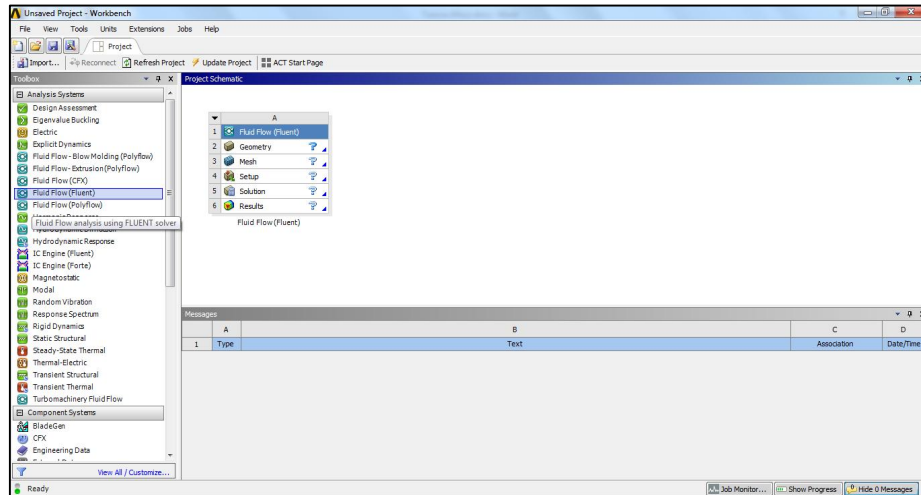


Figura 81: Interfaz Workbench 17.1

Una vez creado, se debe crear la geometría, mallar dicha geometría y setear el programa para poder obtener los resultados.

Geometría

Para generar una nueva geometría se debe dar click derecho en Geometry y seleccionar “New SpaceClaim Geometry”, con esto se abrirá dicho programa, en cuya interfaz se diseña la geometría deseada, la cual, en este caso tendrá las dimensiones que se aprecian en la siguiente figura.

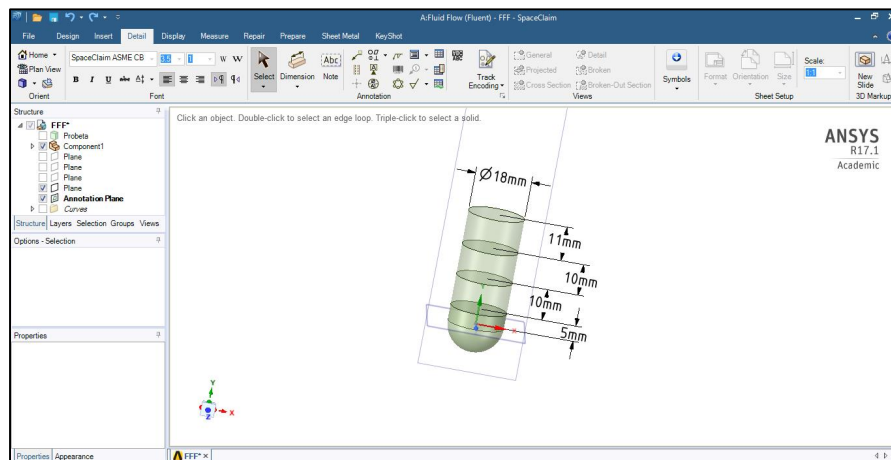


Figura 82: Interfaz SpaceClaim - Dimensiones geometría interior crisol.

Malla

En Workbench, para generar la malla de la geometría se debe dar click derecho en Mesh y seleccionar “Edit...”, se desplegará la interfaz del Meshing, en donde se designa la forma, los arreglos y los tamaños de las celdas de los elementos que conformaran la malla, el resultado de dichas operaciones se aprecia en la siguiente figura.

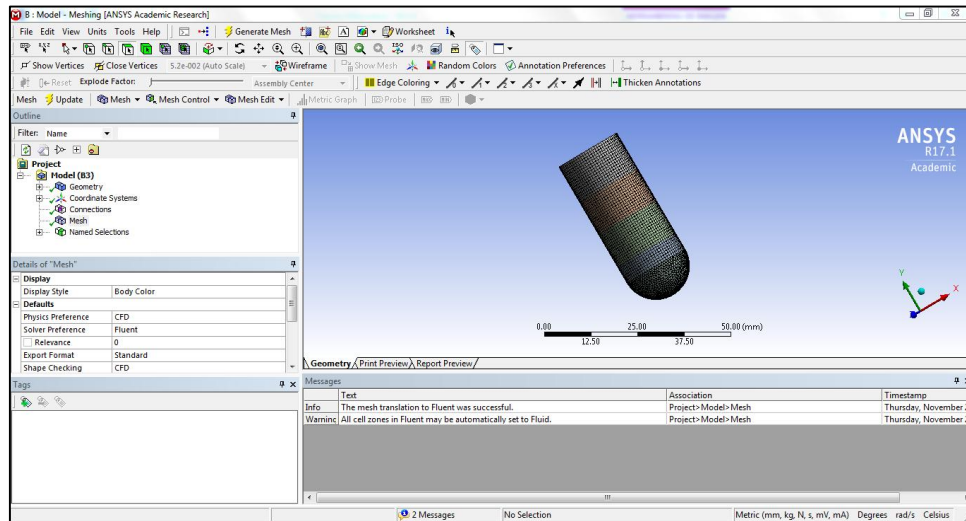


Figura 83: Interfaz Meshing – Visualización malla.

Setup

En Workbench, para acceder al menú de seteo del programa, se debe dar click derecho en Setup y seleccionar “Edit...”, se desplegará la interfaz del Fluent Setup, la cual se aprecia en la siguiente figura.

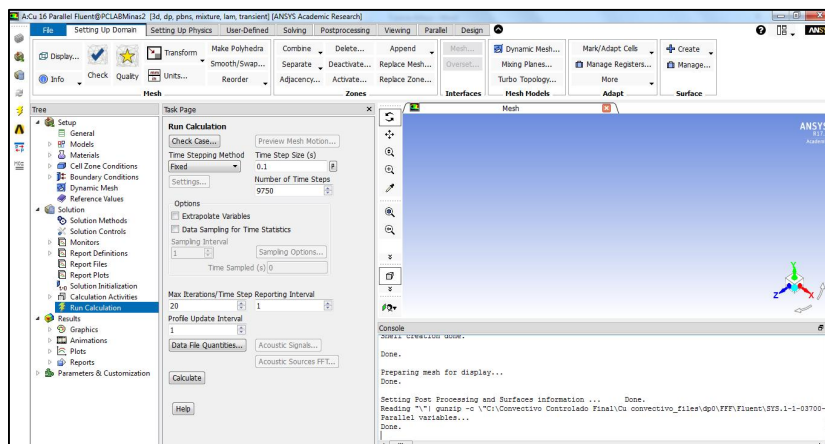


Figura 84: Interfaz Fluent Setup.

A continuación se describirán los seteos realizados en cada una de las secciones.

Setup-General

- Seleccionar las opciones del solver según la figura.
- Activar Gravity y poner su valor en la dirección que corresponda.

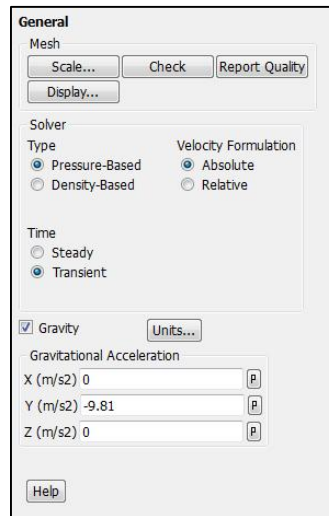


Figura 85: Setup – Genera – Task Page.

Setup materiales

En esta sección se crean los distintos materiales que forma parte de las simulaciones. Para crear un nuevo material se da click en “Create/Edit”, desplegándose la ventana mostrada en la siguiente figura.

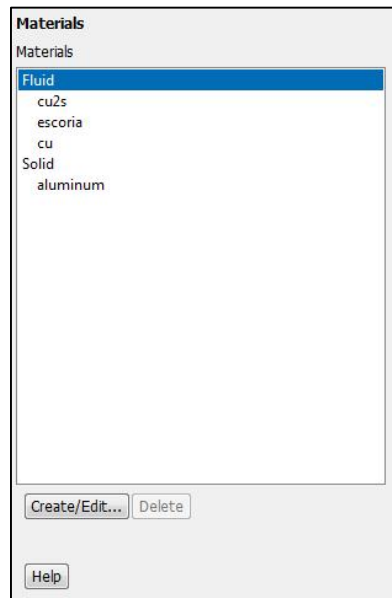


Figura 86: Setup – Materials – Task Page.

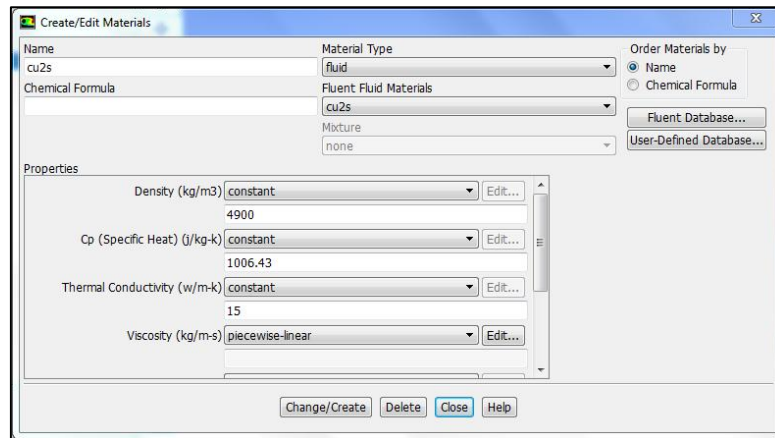


Figura 87: Ventana Create/Edit Materials.

- Material Type → Fluid.
- Name → Nombrar el material.
- Properties → Introducir los distintos valores de acuerdo a las características del material en cuestión.
 - Constant.
 - Piecewise-Linear para introducir tablas.
 - Polynomial para introducir curvas.

Para guardar, click en Change/Create.

Setup – Models

En el Task Page se desplegarán las siguientes opciones.

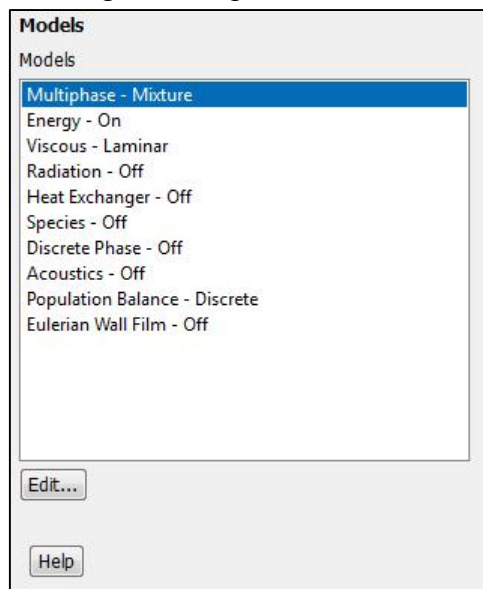


Figura 88: Setup – Models – Task Page.

- Multiphase
 - Model → Mixture
 - Slip Velocity → On
 - Implicit Body Force → On
 - Number of Eulerian Phases → 3
- Energy → On
- Viscous → Laminar
- Population Balance
 - Method → Discrete
 - Parameters
 - Kv → 0.5235988
 - Definition → Geometric Ratio
 - Bins (Phases → fase_cu ó fase_cu2s según corresponda)

Phases	Bins	Ratio Exponent	Min Diameter (m)	Max Diameter (m)
fase_cu	6	4	5e-06	0.00050797

Para activar el Population Balance Model se debe ingresar el siguiente comando (en azul) a través de la consola, ver la siguiente figura.

```

Console
define models addon-module
Fluent Addon Modules:
  0. None
  1. MHD Model
  2. Fiber Model
  3. Fuel Cell and Electrolysis Model
  4. SOFC Model with Unresolved Electrolyte
  5. Population Balance Model
  6. Adjoint Solver
  7. Single-Potential Battery Model
  8. Dual-Potential MSMD Battery Model
  9. PEM Fuel Cell Model
  10. Macroscopic Particle Model
Enter Module Number: [0] 5

Addon Module: popbal...loaded!

```

Figura 89: Activación Population Balance Model.

Bin Number	Bin Size (m)
Bin-0	0.00050796832
Bin-1	0.00020158736
Bin-2	7.9999998e-05
Bin-3	3.174802e-05
Bin-4	1.259921e-05
Bin-5	4.9999999e-06

Figura 90: Presentación del tamaño de los Bins.

Setup – Boundary Conditions

En el Task Page se despliegan las siguientes opciones.

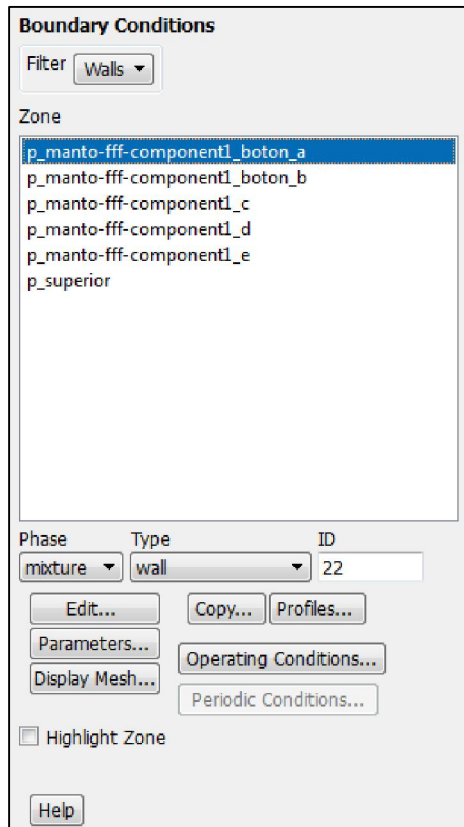


Figura 91: Setup – Boundary Conditions – Task Page.

- Filter → Walls

Al seleccionar una zona y dar click en “Edit...” se desplegará la siguiente ventana.

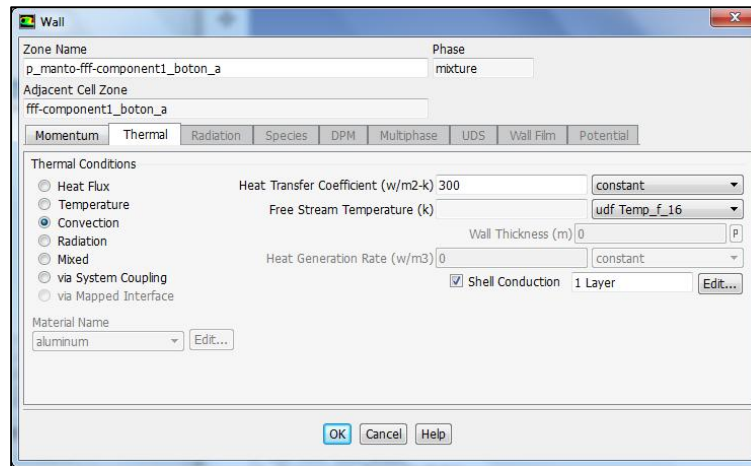


Figura 92: Edit boundary condition.

En la pestaña Thermal.

- Thermal Conditions → Convection
- Heat Transfer Coefficient → Constant (300 para los mantos y 600 para la superior)
- Free Stream Temperature → Seleccionar UDF correspondiente.
- Shel Conduction → On (para la superior Off)
 - Edit
 - Numbers of Shell conduction layers → 1
 - Thickness → 0.002 [m]
 - Material → aluminum
 - Heat Generation Rate → constant (0)

*Para poder seleccionar una UDF primero esta debe ser interpretado por el programa, lo cual se hace en la pestaña User-Defined

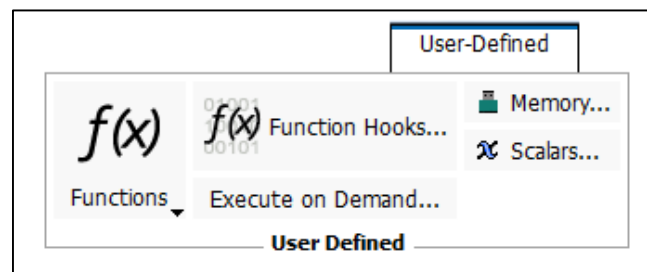


Figura 93: Pestaña User-Defined.

- Functions → interpreted
 - Browse → Buscar el archivo de la UDF.
 - Interpret

Realizado lo anterior, la UDF estará disponible en el parámetro Free Stream Temperature.

Solution – Solution Initialization

En el Task Page se desplegarán las siguientes opciones.

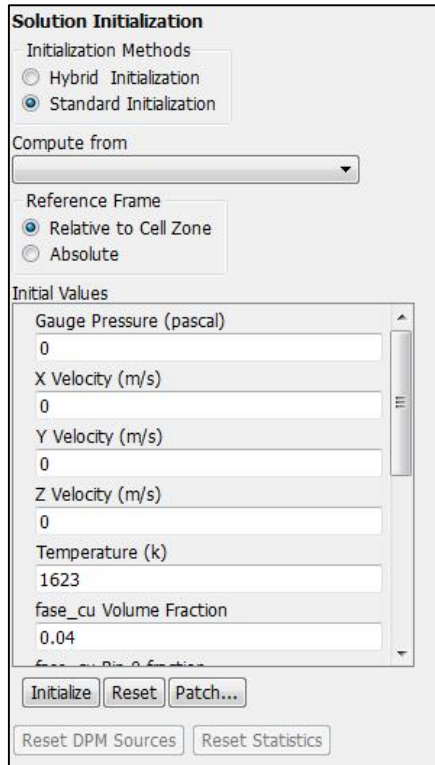


Figura 94: Solution – Solution Initialization – Task Page.

- Standard Initialization → On
- Relative to Cell zone → On
- Initial Values
 - Gauge Pressure → 0
 - X Velocity → 0
 - Y Velocity → 0
 - Z Velocity → 0
 - Temperature → 1623
 - fase_cu Volume Fraction → 0.04
 - fase_cu2s volume Fraction → 0.1
 - Bin-0-fraction → 0.01
 - Bin-1-fraction → 0.01
 - Bin-2-fraction → 0.03
 - Bin-3-fraction → 0.07
 - Bin-4-fraction → 0.38
 - Bin-5-fraction → 0.50
- Initialize

Solution – Calculation Activities

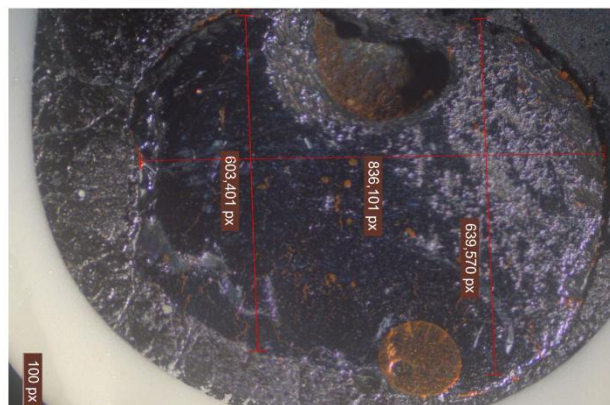
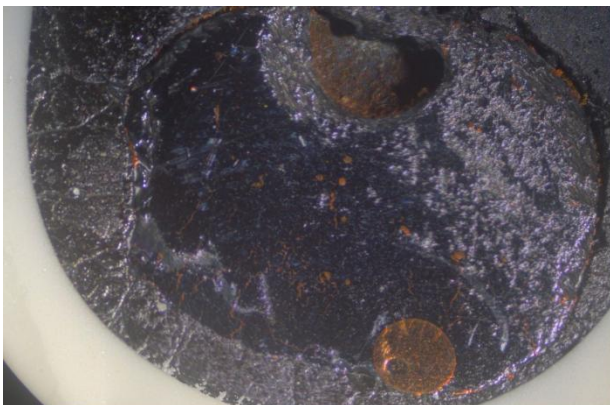
- Autosave Every (Time Steps) → Elegir cada cuantos time steps el programa guardara el estado actual de la simulación.

Solution – Run Calculation

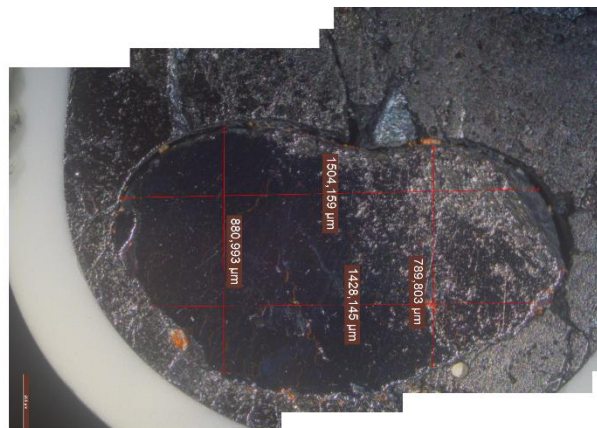
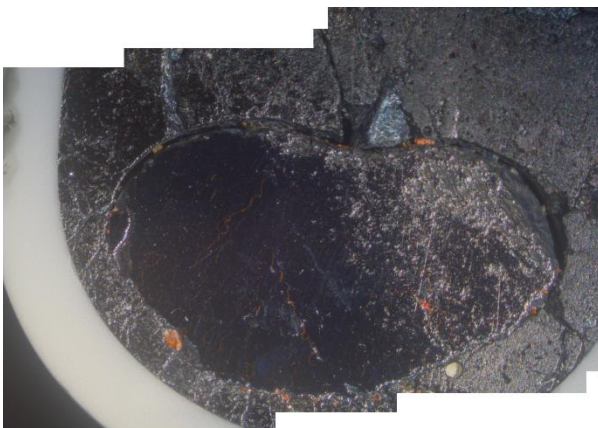
- Time Stepping Method → Fixed
- Time Step Size (s) → Elegir cada cuanto tiempo real el programa calcule el estado de experimento.
- Number of Time Step → Número de veces que avanzara un time step.
- Max Iterations/Time Step → Número máximo de iteraciones que el programa realizara por time step, si llega al máximo, avanzara al siguiente time step aun que la solución no converja.
- Calculate.

ANEXO B MEDICIÓN DE INCLUSIONES (DATOS, E IMÁGENES)

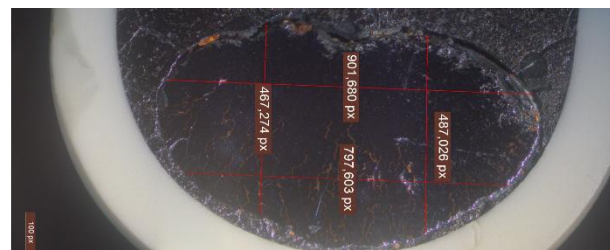
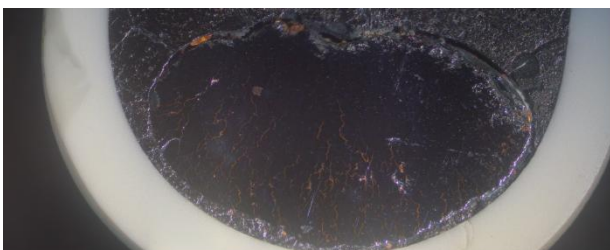
Inclusiones Prueba B2 Zona 1



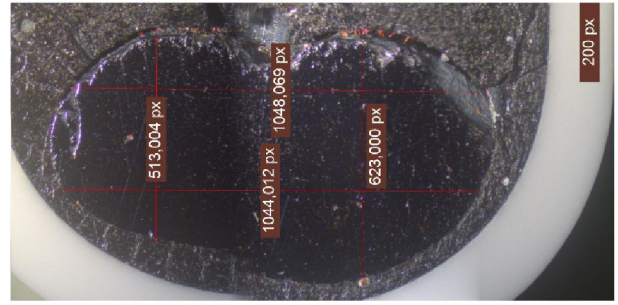
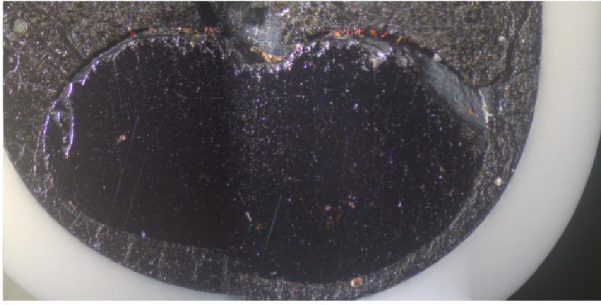
Inclusiones Prueba B3 Zona 1



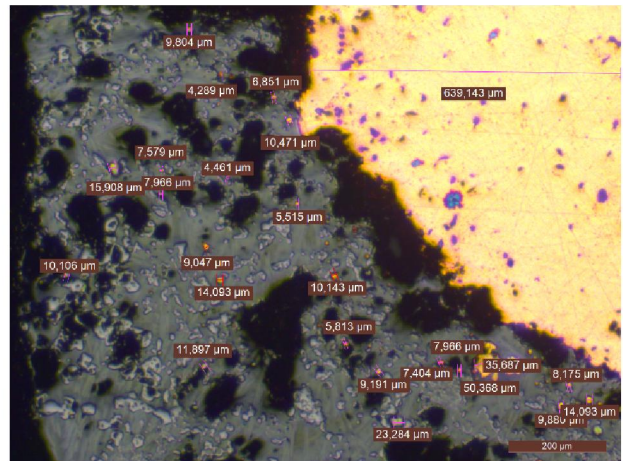
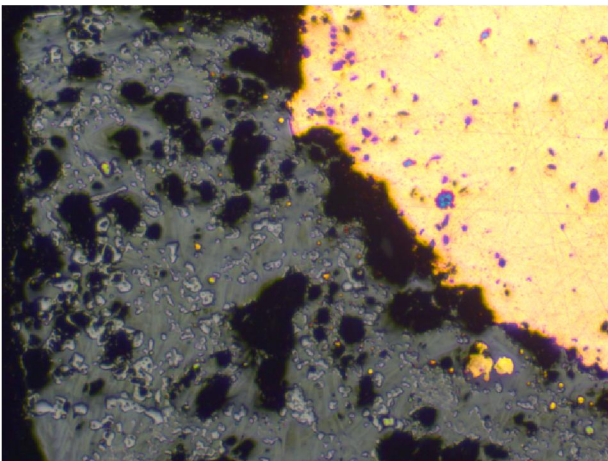
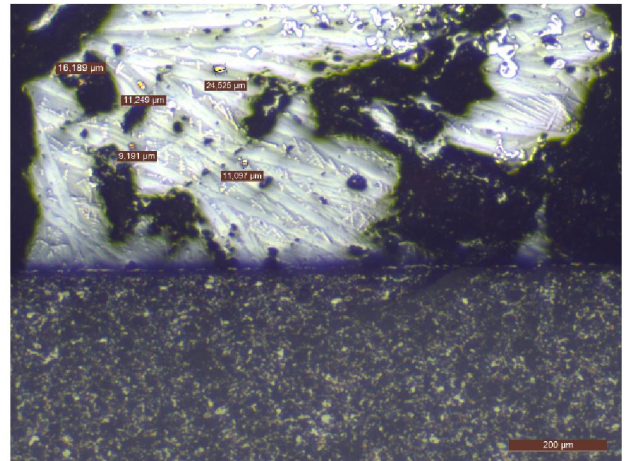
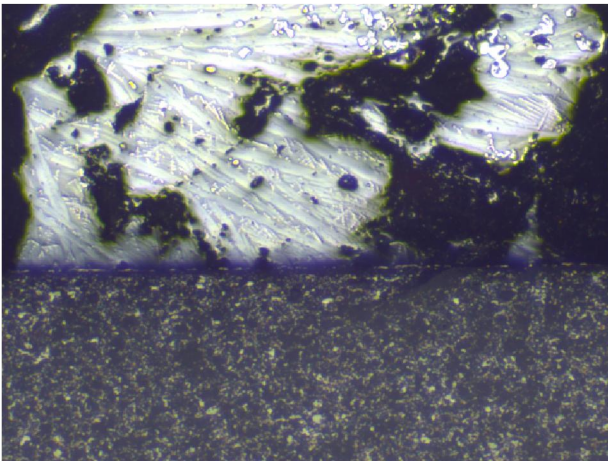
Inclusiones Prueba B4 Zona 1



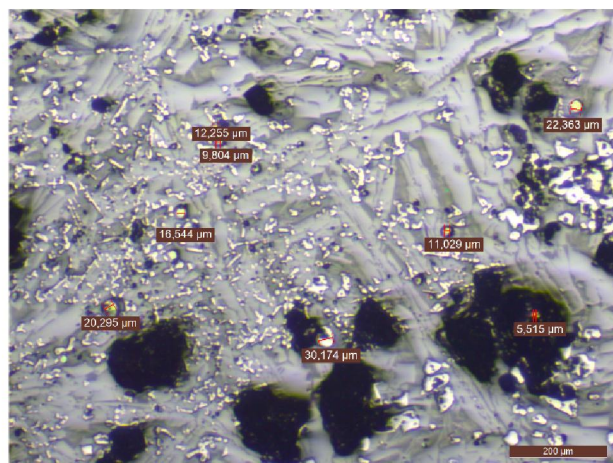
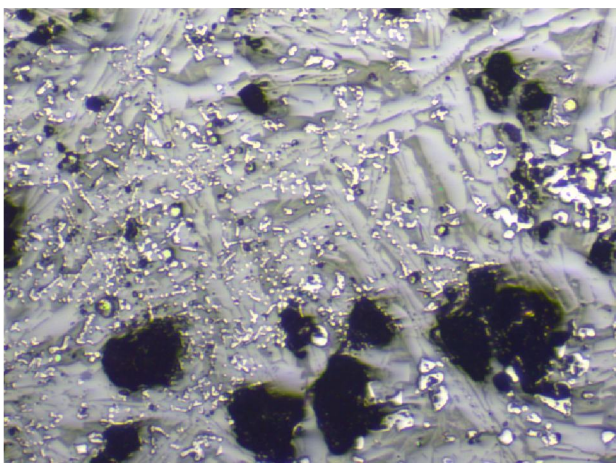
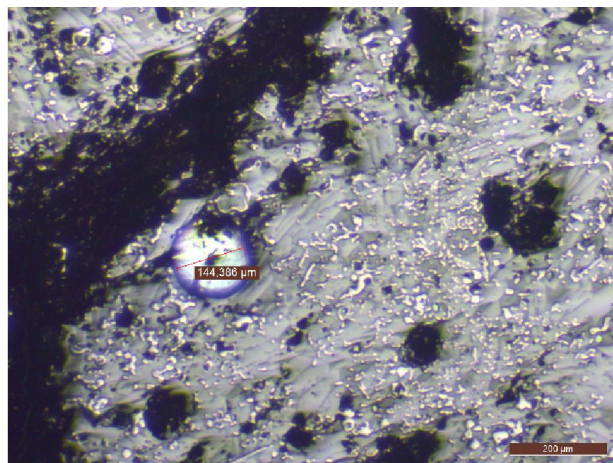
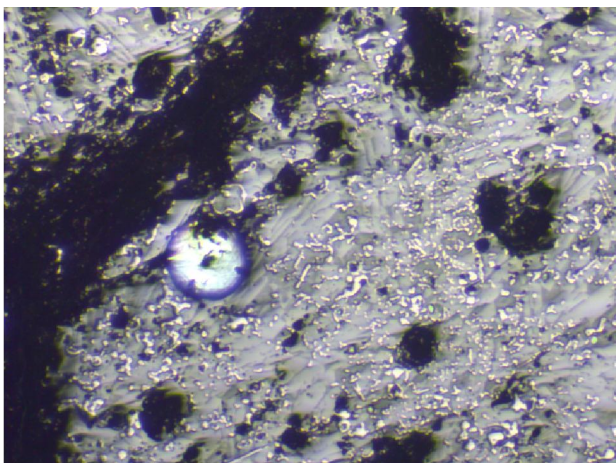
Inclusiones Prueba B5 Zona 1



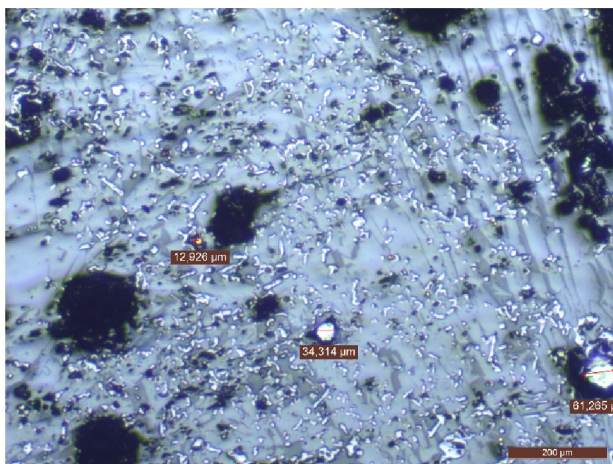
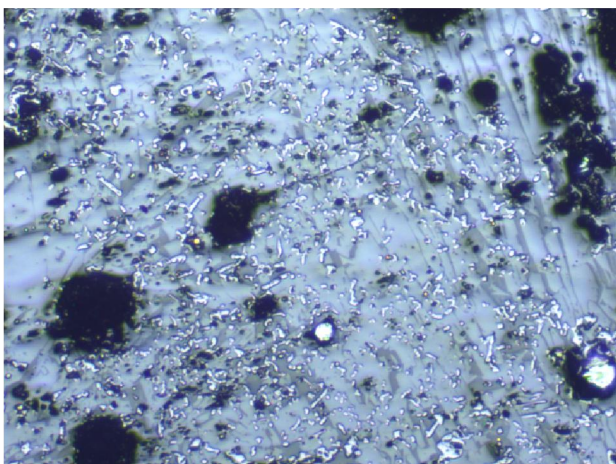
Inclusiones Prueba B1 Zona 2

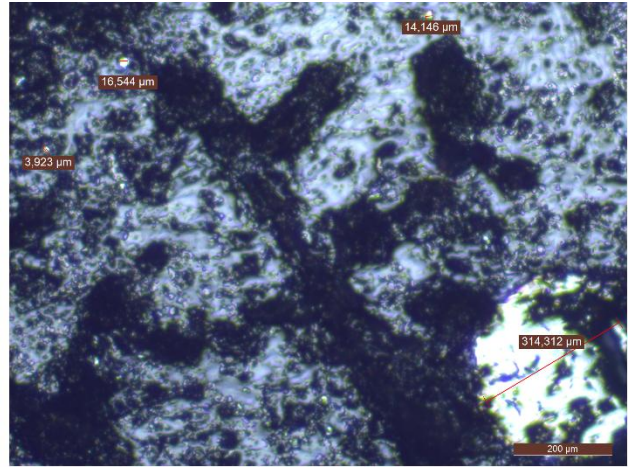
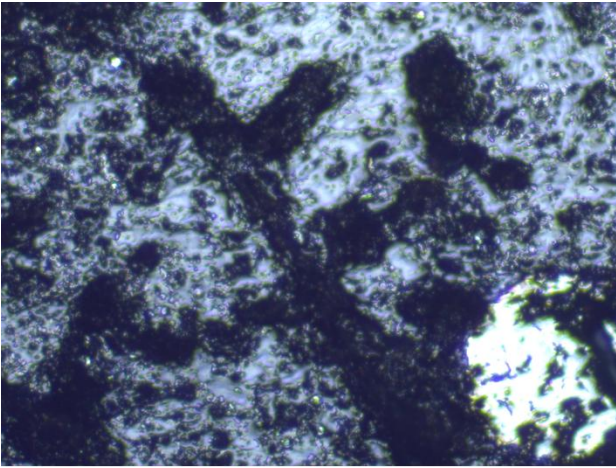


Inclusiones Prueba B2 Zona 2

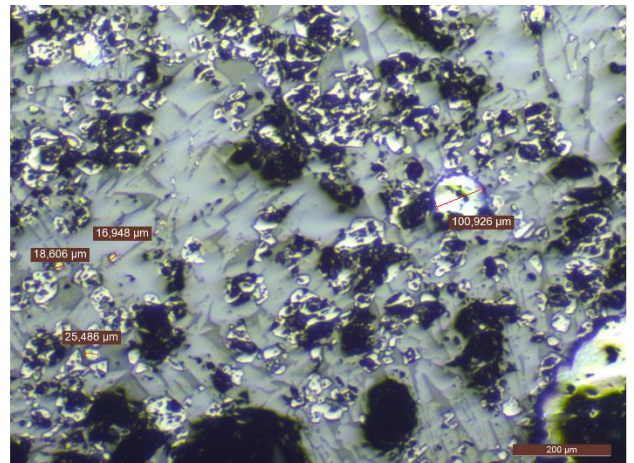
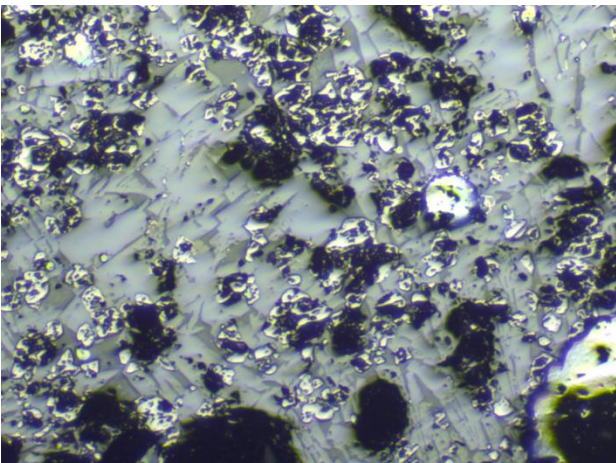
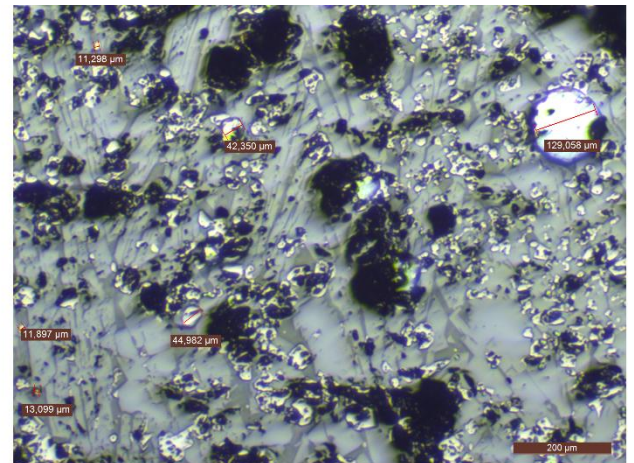
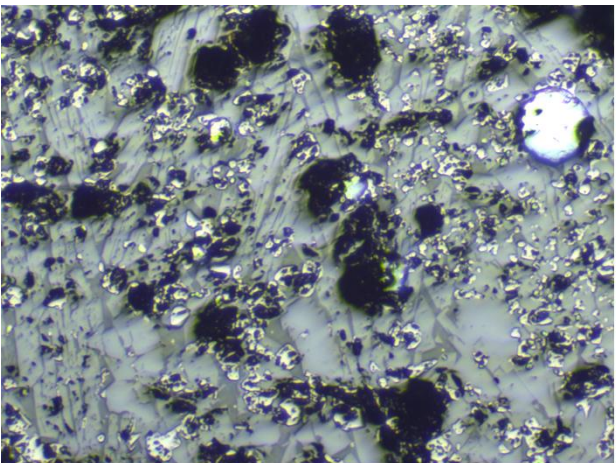


Inclusiones Prueba B3 Zona 2





Inclusiones Prueba B4 Zona 2



Inclusiones Prueba B5 Zona 2

