



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

**EFFECTO DE MINERALES ARCILLOSOS CONTENIDOS EN
CONCENTRADOS DE COBRE SOBRE EL
COMPORTAMIENTO DE ESCORIAS Y EL DESGASTE DE
REFRACTARIOS DURANTE LA ETAPA DE FUSIÓN**

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

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL DE MINAS

JULIO MIGUEL OSSANDÓN GONZÁLEZ

PROFESOR GUÍA:
LEANDRO VOISIN ARAVENA

PROFESOR CO-GUÍA:
MELANIE COLET LAGRILLE

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
WILLY KRACHT GAJARDO
JULIO DIAZ MARINOVIC

SANTIAGO DE CHILE
2018

**RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR AL
TÍTULO DE:** Ingeniero Civil de Minas y grado
de Magíster en Metalurgia Extractiva
POR: Julio Miguel Ossandón González.
FECHA: Marzo 2018
PROFESOR GUÍA: Leandro Voisin Aravena

ESTUDIO SOBRE EL EFECTO DE LOS MINERALES ARCILLOSOS CONTENIDOS EN ESCORIAS DE COBRE SOBRE EL DESGASTE DEL LADRILLO REFRACTARIO DURANTE LA ETAPA DE FUSIÓN.

Los minerales arcillosos tales como la caolinita y montmorillonita, son silicatos de aluminio/magnesio hidratados, que generalmente están presentes en la ganga asociada a yacimientos sulfurados de cobre. Durante el procesamiento de minerales son arrastrados hacia el concentrado debido a su bajo tamaño y estructura planar. Posteriormente, forman parte de la escoria fundida en la operación unitaria de fusión, donde generan cambios importantes en las propiedades reológicas de la escoria. Un cambio en la viscosidad tiene implicancia directa sobre el atrapamiento mecánico de cobre en la escoria y en el desgaste de la mampostería refractaria del reactor de fusión. Con respecto a esta última, existe un sinnúmero de estudios relacionados a los mecanismos de corrosión, sin embargo, el efecto de la composición de la escoria sobre el desgaste del ladrillo refractario es un tema aún en desarrollo.

En el presente estudio, el desgaste de ladrillo refractario en contacto con escorias fayalíticas con presencia de otras especies menores provenientes de ganga de minerales arcillosos, fue investigado. Se utilizaron escorias sintéticas tipo fayalita dopadas con 0, 2, 5 y 8% de caolinita y montmorillonita por separado. La escoria dopada fue finalmente cargada en un crisol fabricado a partir de material refractario y fundida en un horno eléctrico, en condiciones de equilibrio termodinámico acorde a aquel industrial, 1250 y 1300°C, presión parcial de oxígeno igual a 10^{-8} atm. Al cabo de 8 horas, se enfrió el crisol súbitamente por medio de queching y se caracterizó mediante microscopía óptica, XRD, XRF y EDS-SEM.

De acuerdo a los resultados obtenidos, fue posible establecer que un aumento en la temperatura del sistema promueve la infiltración de la escoria libre de minerales arcillosos cercano a un 80%. Trabajando a 1300°C, la escoria dopada con caolinita infiltra cerca de un 20% más que aquella dopada con montmorillonita. Esta última en cambio, resulta ser un promotor de la disolución superficial del ladrillo refractario, mientras que la presencia de caolinita en escorias fayalítica retrasa, hasta en un 9.5%, la disolución del refractario a 1300°C. A una menor temperatura, ocurre el efecto contrario y la disolución aumenta a causa de la presencia de caolinita en un 15%, con 2% de dopaje. Por otro lado, la presencia de caolinita y/o montmorillonita, entregan al fundido óxidos que disminuyen la zona líquida de escoria. Mayor contenido de magnetita se registró en aquellas escorias dopadas con montmorillonita pues presentaron mayor contenido final de óxidos disueltos en su estructura.

El estudio representa una primera aproximación al desarrollo de un modelo geometalúrgico predictivo del desgaste de ladrillos refractarios, durante la fusión de concentrados sulfurados de cobre con presencia de ganga arcillosa rica en caolinita y montmorillonita a escala laboratorio.

Tabla de contenido

CAPÍTULO 1	1
INTRODUCCIÓN	1
1.1 Presentación del tema	1
1.2 Objetivos	4
1.2.1 Objetivo general	4
1.2.2 Objetivos específicos	4
1.3 Justificación del tema	5
1.4 Alcances del trabajo	6
CAPITULO 2	7
ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS TEÓRICOS	7
2.1 Proceso de fusión	7
2.1.1 Formación de Mata y escoria	11
2.1.2 Mata	13
2.1.3 Escoria	14
2.2 Minerales arcillosos	26
2.2.1 Definición y conceptos	26
2.2.2 Clasificación mineral arcilloso	33
2.2.3 Problemas asociados a Minerales arcillosos	37
2.3 Ladrillo refractario en la pirometalurgia del cobre	39
2.3.1 Materiales refractarios	40
2.3.2 Producción de elementos refractarios	41
2.3.3 Propiedades termofísicas de los elementos refractarios	45
2.3.4 Propiedades mecánicas de los ladrillos refractarios.	48
2.3.5 Corrosión del ladrillo refractario	49
2.3.6 El fenómeno de la infiltración del ladrillo refractario	61
2.4 Ladrillos refractarios de Magnesita y Cromita.	66
2.4.1 Magnesita	67
2.4.2 Mineral de cromo	71
2.4.3 Clasificación según método de producción	74
2.4.4 Clasificación Química	77
2.4.5 Estructura interna ladrillos magnesita-cromo de liga directa	78

2.4.6	Interacción ladrillo-escoria.....	80
2.4.7	Desgaste de ladrillo refractario en la operación	85
CAPITULO 3.....		89
PLANIFICACIÓN EXPERIMENTAL.....		89
3.1	Variable experimental.....	89
3.1.1	Variables de control.....	89
3.2	Arreglo experimental	89
3.2.1	Horno eléctrico	89
3.2.2	Tren de gases	91
3.3	Equipos y materiales	92
3.3.1	Equipos	92
3.3.2	Materiales	92
3.4	Procedimiento experimental	93
3.4.1	Caracterización ladrillo refractario.....	93
3.4.2	Caracterización minerales arcillosos	94
3.4.3	Elaboración de escoria Sintetica.....	95
3.4.4	Caracterización de Escoria sintética.....	96
3.4.5	Pruebas de corrosión del ladrillo refractario.....	96
3.4.6	Análisis de muestras	97
3.5	Pruebas experimentales.....	98
CAPÍTULO 4.....		100
RESULTADOS EXPERIMENTALES		100
4.1.	Caracterización ladrillo refractario	100
4.1.1.	Difracción de rayos X.....	100
4.1.2.	Fluorescencia de rayos X.....	101
4.1.3.	Microscopía electrónica de barrido	101
4.1.4.	Cálculo de la Porosidad	108
4.2.	Caracterizaciones minerales arcillosos	109
4.2.1.	Montmorillonita.....	109
4.2.2.	Caolinita	111
4.3.	Caracterización escoria sintética.....	112
4.3.1.	Microscopio óptico.....	112
4.3.2.	Difracción de rayos X.....	113
4.3.3.	Fluorescencia de rayos X.....	114

4.3.4. Mezcla final	115
4.4. Pruebas de desgaste estático tipo crisol	117
4.4.1. Caso base: Escoria sintética sin dopar	117
4.4.2. Escoria sintética dopada con Montmorillonita	130
4.4.3. Escoria sintética dopada con Caolinita	146
CAPÍTULO 5	162
ANÁLISIS RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	162
5.1 Mecanismos de desgaste del ladrillo refractario	162
5.1.1 Corrosión del ladrillo refractario por infiltración de escoria.....	163
5.1.2 Corrosión del ladrillo refractario en contacto con la escoria-bulk	169
5.2 Presencia de minerales arcillosos en la operación	178
CAPÍTULO 6.....	183
CONCLUSIONES	183
CAPÍTULO 7	187
RECOMENDACIONES PARA ESTUDIOS FUTUROS.....	187
CAPITULO 8	188
BIBLIOGRAFIA	188
CAPÍTULO 9	193
ANEXO A.....	193
9.1. Caracterización ladrillo refractario	193
9.1.1. Difracción de rayos X.....	193
9.1.2. Microscopía electrónica de barrido SEM	199
9.2. Resultados: Pruebas de desgaste estático tipo crisol	200
9.2.1. Escoria sintética dopada con Caolinita.....	200
9.2.2. Escoria sintética dopada con Montmorillonita	203
9.3. Análisis de Resultados: Pruebas de desgaste estático tipo crisol.....	206
ANEXO B.....	210

Índice de Figuras

Figura 1. Diagrama del sistema SiO_2 -FeO-FeS. Formación de Fayalita con adición sílice al sistema (Schlesinger et al., 2011).....	8
Figura 2. Diagrama binario de fases FeO- SiO_2 a 1200°C sistema (Schlesinger et al., 2011)	9
Figura 3. Relación entre la magnetita contenida en la escoria y la presión de oxígeno a 1250°C (Sridhar et al., 1997).	10
Figura 4. Diagrama de potenciales pS ₂ -pO ₂ para el sistema Fe-S-Cu-O-SiO ₂ a 1300°C y saturación de SiO ₂ (YAZAWA, 1974).....	11
Figura 5. Diagrama ternario de fases $FeO - Fe_2O_3 - SiO_2$ a distinta temperatura y presión parcial de oxígeno (Muan, 1955).....	12
Figura 6. Impacto de los óxidos básicos sobre la estructura silicatada de la escoria. Agregar óxidos bases como CaO y MgO a la escoria fayalítica, por ejemplo, es capaz de romper la red cristalina bajando el punto de fusión y la viscosidad de la escoria. (Schlesinger et al., 2011).....	16
Figura 7. Polimerización de cadenas silicatadas.	16
Figura 8. Viscosidad de Fayalita en función de la temperatura para mediciones de varios investigadores (Kowalczyk, Mroz, Warczok, & Utigard, 1995).....	19
Figura 9. Curvas de Isoviscosidad del ternario FeO-Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ a 1250 °C, 1300 °C, 1350 °C y 1400 °C. Isoviscosidad en $mPa \cdot s$. El área líquidus se muestra en líneas punteadas (Vartiainen, A, 1998).....	20
Figura 10. Viscosidad en función de Fe/SiO_2 para distintas cantidades de alúmina (Park et al., 2011).....	22
Figura 11. Gráfico logaritmo natural de viscosidad e inverso de la temperatura para distintas cantidades de CaO (Kowalczyk W. et. al., 1995).	23
Figura 12. Viscosidad escoria fayalítica en función de contenido de CaO para 1250 °C, 1300 °C y 1350 °C (Kowalczyk et al., 1995).....	24
Figura 13. Viscosidad de escorias fayalíticas a 1300 °C en función de la adición de distintos óxidos (Kowalczyk W. et. al., 1995).....	24
Figura 14. Viscosidad de escoria fayalítica en función de la cantidad de alúmina en la escoria, para distintos Fe/SiO_2 (Park et al., 2011).....	25
Figura 15. Sección transversal de un depósito porfídico de cobre con las zonas de alteración idealizadas (Byron Berger, Robert A. Ayuso, Jeffrey C. W, & Robert R. Sealynn, 2008).	28
Figura 16. a) Tetraedro [TO_4]; b) lamina tetraédrica formada por la unión de anillos. $Oa - Ob$ se refiere a los átomos de oxígenos apicales y basales respectivamente. a - b son los parámetros de celda (Brigatti, Galan, & Theng, 2006).....	28
Figura 17. (a) <i>Ooct</i> (OH, F, Cl) orientación de los octaedros Cis y octaedros Trans. (b) ubicación de los sitios cis y trans en la lámina octaédrica. $Oa - Ob$ se refiere a los átomos de oxígenos apicales y basales respectivamente. a - b son los parámetros de celda (Brigatti, Galan, & Theng, 2006).	30
Figura 18. Estructura de las capas 1:1 y 2:1. $Oa - Ob - Ooct$ se refiere a las posiciones de los átomos de oxígenos apicales, basales y anión octaedro respectivamente. M y T indica el catión octaédrico y tetraédrico respectivamente.....	31

Figura 19. (a) Lámina trioctaédrica; (b) lámina dioctaédrica. Oa Representa los átomos de oxígeno apical compartidos con tetraedros, y $Ooct$ es el sitio aniónico compartido entre octaedros adyacentes. a y b son parámetros de la celda unitaria.....	31
Figura 20. Clasificación de grupos de los filosilicatos.....	32
Figura 21. Diferentes estructuras de capas: (a) capa 1: 1 (es decir, caolinita y capa similar a serpentina); (B) capa 2: 1 (es decir, capa de tipo pirofolita y talco); (C) capa 2: 1 con cationes de capa intermedia (es decir, la capa de tipo mica); (D) capa 2: 1 con cationes de capa intermedia hidratados (es decir, capa de tipo esmectita y vermiculita); (E) capa 2: 1 con cationes intercalares coordinados octaédricamente (es decir, capa similar a cloritas	34
Figura 22. Modelo de dos esferas con el desarrollo de la unión entre partículas durante la sinterización. El crecimiento del cuello crea un nuevo borde de grano entre las partículas, y si el tiempo es el suficiente, las dos partículas pueden coalescer en una única partícula mayor.	42
Figura 23. Imágenes de partículas de Cu durante el proceso de sinterización	43
Figura 24 Microestructura del material refractario.....	43
Figura 25. Conductividad térmica del MgO (periclasa) puro a diferentes temperaturas.	47
Figura 26. Conductividad térmica del ladrillo infiltrado para varias condiciones de porosidad e infiltración de escoria – mata, en el ladrillo.....	48
Figura 27. Esquema de interacción Ladrillo-escoria.....	50
Figura 28. Sistema binario de tipo eutéctico	51
Figura 29. Sistema binario SiO ₂ -CaO.....	52
Figura 30. Diagrama ternario FeO-MgO-SiO ₂ en equilibrio con Fe.....	53
Figura 31. Pseu-binario forsterita-fayalita.....	53
Figura 32. Sección isothermal a 1600°C del sistema MgO-CaO-Al ₂ O ₃	54
Figura 33. a) Diagrama de fases mostrando la disolución de un refractario A en un Fundido de composición C_{∞} a la temperatura T1. b) Modelo disolución de un refractario A en un fundido de composición C_{∞} , C_i es la concentración de A en la interface.....	55
Figura 34. Perfiles de velocidad y concentración bajo flujo laminar según T.D. Mc. Gee..	57
Figura 35. Ejemplo ensayo del crisol de material refractario.....	59
Figura 36. Probeta sometida a ensayo estático tipo "Finger Test"	59
Figura 37. Arreglo experimental pruebas dinámicas "finger Test".....	61
Figura 38. Ascenso de líquido con alta tensión superficial a través de un capilar de radio r	62
Figura 39. Angulo dietral ψ para la fase líquida en el límite del grano.	63
Figura 40. Variación del ángulo diedral X con el valor de la relación $@SS/@SL$ (γ_{SS} = Tensión interfacial sólido-sólido, γ_{SL} = Tensión interfacial sólido- líquido).....	64
Figura 41. Etapas en la fabricación de magnesita quemada a muerte.	68
Figura 42. Diagrama de fase del sistema MgO-SiO ₂ -CaO. (V. D Eisenhüttenleute, M. Allibert, 1995)	70
Figura 43. Estructura de espinel AB ₂ O ₄	73
Figura 44. Etapas de producción de ladrillos Magnesita-cromo. Tipos de ladrillo según su temperatura de cocción.....	74
Figura 45. Fase clara = cromita (C), fase gris = magnesita (M), negro = poros. Triángulos muestran red de poros interconectados. Imagen BSE de la matriz d un ladrillo magnesita-cromita. (Gotod & Lee, 1995).	78

Figura 46. Fase clara = cromita (C), fase gris claro = silicato (S), fase gris = magnesia (M), negro = poros, 3 = precipitado de cromita intragranular (Tipo 3), 2 = cromita intergranular (Tipo 2), 1 = Cromita de la materia prima inalterada (tipo 1). Imagen BSE de la matriz d un ladrillo magnesia- cromita. (Gotod & Lee, 1995).....	79
Figura 47. Distribución de fases en el ladrillo refractario Mg-Cr.	80
Figura 48. Diagrama binario $MgOSiO_2$ - $FeOSiO_2$ donde se distingue las reacciones de disolución y precipitación de especies.	82
Figura 49. Diagrama ternario a 1300 °C para el sistema FeO-MhO- Fe_2O_3	82
Figura 50. Escoria infiltrada reaccionando con cristales de MgO (imagen BSE mediante SEM).....	83
Figura 51. Reacción de escoria fayalítica con cristales de espinel de cromita, imagen BSE-SEM (derecha). Análisis mineralógico a través de la línea señalada en la imagen por medio de WDS.	84
Figura 52. Reacción de la escoria con grano pre-sinterizado de magnesia-cromo, imagen BSE-SEM (derecha). Análisis mineralógico a través de la línea señalada en la imagen por medio de WDS.	84
Figura 53. Representación del mecanismo de desgaste de la mampostería refractaria (izquierda). Imagen BSED-SEM de un refractario en contacto con escoria.	86
Figura 54. Representación de las proporciones de matriz, disperso y poros en muestras obtenidos en material postmorten, ensayados en laboratorio y virgen.....	87
Figura 55. Dimensiones del Crisol de ladrillo refractario. Las perforaciones son de diametro16 mm y largo 60 mm. A la derecha, crisol cargado con dos arreglos distintos...	89
Figura 56. Arreglo experimental, se distingue el tren de gases al centro de la imagen más el horno eléctrico.	90
Figura 57. Vista interna del tubo de reacción. A la derecha, el crisol cargado en el fondo del tubo.	90
Figura 58 Tapa superior del horno eléctrico con las disposiciones espaciales de las 3 vaina de alúmina.	91
Figura 59. Tren de gases del arreglo experimental. Se distinguen de izquierda a derecha el Flujómetro másico, bubujeador, sílice gel.....	92
Figura 60. Muestra seleccionada para el cálculo de densidad aparente.	94
Figura 61. Obtención de una muestra a través de corte longitudinal del crisol. Es posible observar el comportamiento del ladrillo frente a la exposición de dos tipos de fundidos....	98
Figura 62. Muestra rectangular de ladrillo refractaria analizada mediante SEM.....	102
Figura 63. Estructura interna ladrillos de magnesia cromita. Imagen obtenida por detector BSED aumentado x44, SEM. Sección señalada en el rectángulo segmentado, analizada por “Mapping” en figura X.	102
Figura 64. Imagen SEM obtenida por medio de SED donde se muestra el relieve de la muestra analizada.	103
Figura 65. Backscaretering sección central de una muestra de ladrillo refractario Magnesia-cromita.	104
Figura 66. Backscaretering sección matriz de una muestra de ladrillo refractario Magnesia-cromita.	104
Figura 67. Sección del ladrillo señalada en figura X, analizada por “Mapping”. La imagen de la derecha es obtenida por BSED mientras que la imagen izquierda se obtiene por ETD (electrón secundario).	105
Figura 68. Distribución espacial de Cromo en la sección de la figura 67.	106

Figura 69. Distribución espacial de Magnesio en la sección de la figura 67.	106
Figura 70. Distribución espacial de Aluminio en la sección de la figura 67.	107
Figura 71. Distribución espacial de Hierro en la sección de la figura 67.	107
Figura 72. Distribución espacial de Oxígeno (izquierda) y Silicio (derecha) en la sección de la figura 67.	108
Figura 73. Representación eficiencia Técnicas de fluorescencia.	109
Figura 74. Identificación de los picks de montmorillonita en el difractograma.	110
Figura 75. Identificación de los picks de caolinita en el difractograma.	111
Figura 76. Microscopia óptica muestra escoria sintética Razón Fe/SiO_2 1.5.	112
Figura 77. Microscopia óptica muestras de escoria de Horno Flash (I. Mihailova & D. Mehandjiev, 2010). 1) Cristales de Fayalita, 2) magnetita y 3) inclusiones de sulfuros. ZOMMM.	113
Figura 78. Difractograma escoria sintética correspondiente al caso base.	113
Figura 79. Análisis mineralógico cuantitativo XRD de las escorias iniciales a distinta razón Fe/SiO_2 . La escoria sintética con 0% de arcilla representa al caso base.	114
Figura 80. Sección transversal del crisol conteniendo las escorias dopadas con arcillas.	117
Figura 81. Sección inferior izquierda de la muestra. Cuantificación por medio de EDS de las zonas inferior, central y cercano a la cara caliente de la escoria resultante del caso base 1250°C.	118
Figura 82. Sección de la escoria obtenida a 1250°C, zona central-Cara caliente, obtenida por BSED.	120
Figura 83. Distribución espacial de Mg en la escoria final a 1250°C.	121
Figura 84. Distribución espacial de Si en la escoria final a 1250°C.	121
Figura 85. Distribución espacial de Fe en la escoria final a 1250°C.	122
Figura 86. Distribución espacial de Cr en la escoria final a 1250°C.	122
Figura 87. Distribución espacial de Al en la escoria final a 1250°C.	122
Figura 88. Sección inferior izquierda de la muestra. Cuantificación por medio de EDS-SEM de las zonas inferior de la escoria obtenida a 1250°C.	123
Figura 89. Cuantificación por medio de EDS-SEM de las zona central (izquierda) e inferior (derecha) de la escoria post prueba realizada a 1300°C.	124
Figura 90. Difractograma correspondiente a la escoria final obtenida a 1300°C sin dopaje de arcillas.	125
Figura 91. Sección izquierda de la muestra. Cuantificación por medio de EDS desde la cara caliente a la zona interior del ladrillo.	126
Figura 92. Fases presentes en la cara caliente del ladrillo post prueba. Imagen obtenida por BSED-SEM.	127
Figura 93. Sección derecha de la muestra. Cuantificación por medio de EDS desde la cara caliente a la zona interior del ladrillo.	128
Figura 94. Fases presentes en la cara caliente del ladrillo post prueba a 1300°C. Imagen obtenida por BSED-SEM.	129
Figura 95. Sección inferior de las escorias dopadas con Caolinita. Las imágenes son obtenidas por BSED y representan la escoria final obtenida a 1250°C luego de ser dopadas con diferentes porcentajes de montmorillonita.	130
Figura 96. Sección inferior de las escorias dopadas con Caolinita. Las imágenes son obtenidas por BSED y representan la escoria final obtenida a 1300°C luego de ser dopadas con diferentes porcentajes de montmorillonita.	131

Figura 97. Contenido de Mg en la escoria final determinado por EDS y XRF para la misma muestra. Resultados obtenidos a 1250°C (izquierda) y 1300°C (derecha).	131
Figura 98. Contenido de Al en la escoria final determinado por EDS y XRF para la misma muestra. Resultados obtenidos a 1250°C (izquierda) y 1300°C (derecha).	132
Figura 99. Contenido de Fe en la escoria final determinado por EDS y XRF para la misma muestra. Resultados obtenidos a 1250°C (izquierda) y 1300°C (derecha).	132
Figura 100. Ejemplo de los cristales formados en la escoria dopada con 8% de montmorillonita post prueba realizada a 1250°C. Análisis EDS por medio de SEM.	133
Figura 101. Distribución espacial de Mg en la escoria final para 1250°C dopada inicialmente con 2% de montmorillonita.	133
Figura 102. Distribución espacial de Al en la escoria final para 1250°C dopada inicialmente con 2% de montmorillonita.	134
Figura 103. Distribución espacial de Fe en la escoria final para 1250°C dopada inicialmente con 2% de montmorillonita.	134
Figura 104. Contenido de Mg medido por EDS de las fases presentes en la escoria final obtenida a 1250°C.	135
Figura 105. Contenido de Al medido por EDS de las fases presentes en la escoria final obtenida a 1250°C.	135
Figura 106. Contenido de Fe medido por EDS de las fases presentes en la escoria final obtenida a 1250°C.	136
Figura 107. Ejemplo de los cristales formados en la escoria dopada con 2% de montmorillonita post prueba realizada a 1300°C. Análisis EDS por medio de SEM.	136
Figura 108. Contenido de Mg medido por EDS de las fases presentes en la escoria final obtenida a 1300°C	137
Figura 109. Contenido de Al medido por EDS de las fases presentes en la escoria final obtenida a 1300°C	138
Figura 110. Contenido de Fe medido por EDS de las fases presentes en la escoria final obtenida a 1300°C	138
Figura 111. Difractograma correspondiente a la escoria final obtenida a 1300°C dopada con 8% de montmorillonita.	139
Figura 112. Corte sagital y transversal al crisol refractario. Cuantificación por medio de EDS desde la cara caliente a la zona interior del ladrillo.....	139
Figura 113. Presencia de sílice en la matriz del ladrillo desde el a cara caliente al interior, temperatura de trabajo 1250°C.....	140
Figura 114. Distancia máxima de infiltración de la escoria dopada con montmorillonita a diferentes temperaturas.....	140
Figura 115. Ejemplo de las fases presentes en la cara caliente del ladrillo post prueba para dopajes de 2% montmorillonita (izquierda) y 5% montmorillonita(derecha) a 1250°C. Imagen obtenida por BSED-SEM.	141
Figura 116. Composición elemental de la espinela compleja formada en el ladrillo por la interacción de la escoria dopada con diferentes cantidades de montmorillonita a 1250°C.	142
Figura 117. Composición elemental de la escoria saturada presente al interior del ladrillo en el ladrillo inicialmente dopada con diferentes cantidades de montmorillonita a 1250°C. .	142
Figura 118. Composición elemental de la cromita primaria presente en el ladrillo por la interacción de la escoria dopada con diferentes cantidades de montmorillonita a 1250°C.	143

Figura 119. Presencia de sílice en la matriz del ladrillo desde el a cara caliente al interior a una temperatura de 1300°C.	143
Figura 120. Composición elemental de la espinela compleja formada en el ladrillo por la interacción de la escoria dopada con diferentes cantidades de montmorillonita a 1300°C.	144
Figura 121. Composición elemental de la escoria saturada presente al interior del ladrillo en el ladrillo inicialmente dopada con diferentes cantidades de montmorillonita a 1300°C. .	145
Figura 122. Figura 123. Composición elemental de la cromita primaria presente en el ladrillo por la interacción de la escoria dopada con diferentes cantidades de montmorillonita a 1250°C.	145
Figura 124. Sección inferior de las escorias dopadas con Caolinita. Las imágenes son obtenidas por BSED y representan la escoria final obtenida a 1250°C luego de ser dopadas con diferentes porcentajes de caolinita.	146
Figura 125. Sección inferior de las escorias dopadas con Caolinita. Las imágenes son obtenidas por BSED y representan la escoria final obtenida a 1300°C luego de ser dopadas con diferentes porcentajes de caolinita.	147
Figura 126. Contenido de Mg en la escoria final determinado por EDS y XRF para la misma muestra. Resultados obtenidos a 1250°C (izquierda) y 1300°C (derecha)	147
Figura 127. Contenido de Al en la escoria final determinado por EDS y XRF para la misma muestra. Resultados obtenidos a 1250°C (izquierda) y 1300°C (derecha).	148
Figura 128. Contenido de Al en la escoria final determinado por EDS y XRF para la misma muestra. Resultados obtenidos a 1250°C (izquierda) y 1300°C (derecha).	148
Figura 129. Ejemplo de los cristales formados en la escoria dopada con 5% de caolinita post prueba realizada a 1250°C Análisis EDS por medio de SEM.	149
Figura 130. Distribución espacial de Mg en la escoria final para 1250°C.	149
Figura 131 Distribución espacial de Al en la escoria final para 1250°C.	150
Figura 132. Contenido de Mg medido por EDS de las fases presentes en la escoria final obtenida a 1250°C.	150
Figura 133 Contenido de medido por EDS de las fases presentes en la escoria final obtenida a 1250°C.	151
Figura 134. Contenido de Fe medido por EDS de las fases presentes en la escoria final obtenida a 1250°C.	151
Figura 135. Composición elemental de los cristales formados en la escoria dopada con 2% de caolinita post prueba realizada a 1300°C. Análisis EDS por medio de SEM.	152
Figura 136. Contenido de Mg medido por EDS de las fases presentes en la escoria final obtenida a 1300°C.	153
Figura 137. Contenido de Al medido por EDS de las fases presentes en la escoria final obtenida a 1300°C.	153
Figura 138. Contenido de Fe medido por EDS de las fases presentes en la escoria final obtenida a 1300°C.	154
Figura 139 Difractograma correspondiente a la escoria final obtenida a 1300°C dopada con 8% de caolinita	154
Figura 140. Corte sagital y transversal al crisol de material refractario. Cuantificación por medio de EDS desde la cara caliente a la zona interior del ladrillo.	155
Figura 141. Presencia de sílice en la matriz del ladrillo desde el a cara caliente al interior a una temperatura de 1250°C.	155

Figura 142. Distancia máxima de infiltración de la escoria dopada con caolinita a diferentes temperaturas.....	156
Figura 143. Ejemplo de las fases presentes en la cara caliente del ladrillo post prueba para dopajes de 2% caolinita (izquierda) y 5% caolinita (derecha) a 1250°C. Imagen obtenida por BSED-SEM.	156
Figura 144. Composición elemental de la espinela compleja formada en el ladrillo por la interacción de la escoria dopada con diferentes cantidades de caolinita a 1250°C.....	157
Figura 145. Composición elemental de la cromita primaria presente en el ladrillo por la interacción de la escoria dopada con diferentes cantidades de caolinita a 1250°C.....	158
Figura 146. Composición elemental de la escoria saturada presente al interior del ladrillo en el ladrillo inicialmente dopada con diferentes cantidades de caolinita a 1250°C.	158
Figura 147. Presencia de sílice en la matriz del ladrillo desde el a cara caliente al interior a una temperatura de 1250°C.	159
Figura 148. Composición elemental de la espinela compleja formada en el ladrillo por la interacción de la escoria dopada con diferentes cantidades de caolinita a 1300°C.....	160
Figura 149. Figura 150. Composición elemental de la cromita primaria presente en el ladrillo por la interacción de la escoria dopada con diferentes cantidades de caolinita a 1250°C..	160
Figura 151. Composición elemental de la escoria saturada presente al interior del ladrillo en el ladrillo inicialmente dopada con diferentes cantidades de caolinita a 1300°C.	161
Figura 152. Infiltración promedio en el ladrillo de las escorias dopadas con diferentes tipos de arcilla. Marcadores cuadrados denotan temperatura de trabajo de 1300°C mientras que los circulares 1250°C.	165
Figura 153. Composición mineralógica de la escoria saturada presente en el interior del refractario dopada inicialmente con montmorillonita a diferentes temperaturas.	167
Figura 154. Composición mineralógica de la escoria saturada presente en el interior del refractario dopada inicialmente con caolinita a diferentes temperaturas.	168
Figura 155. Contenido de MgO en la escoria final dopada con diferentes minerales de arcillas a temperaturas de trabajo de 1250°C y 1300°C.....	170
Figura 156. Diagrama ternario FeO-SiO ₂ -MgO. Las líneas isotermales representan líneas de solubilidad a las temperaturas indicada. La X de color azul representa el límite de solubilidad a 1300°C mientras que la Y de color naranja denota el limite de solubilidad a 1250°C. ...	170
Figura 157. Composición mineralógica de la espinela compleja formada en la cara caliente del refractario en contacto con escoria dopada con caolinita a diferentes temperaturas....	172
Figura 158. Efecto de alumina y magensia en la temperatura liquidus de del sistema CaO-SiO ₂ -FeO a una presión parcial de oxígeno igual a 1.8x10 ⁻³ a 1573K.	173
Figura 159. Presencia de magnetita en el bulk de la escoria en función del contenido de caolinita a 1250°C.	173
Figura 160. Figura 161. Presencia de magnetita en el bulk de la escoria en función del contenido de caolinita a 1300°C.....	174
Figura 162. Puente cationes y tetraedros presente en escorias fayalíticas.....	174
Figura 163. Puente cationes y tetraedros presente en escorias fayalíticas dopada con montmorillonita.	175
Figura 164. Composición mineralógica de la espinela compleja formada en la cara caliente del refractario en contacto con escoria dopada con montmorillonita a diferentes temperaturas.	175
Figura 165. Contenido de alúmina en la escoria final en función del contenido de arcilla en la escoria inicial.	176

Figura 166. Presencia de magnetita en el bulk de la escoria en función del contenido de montmorillonita a 1250°C.....	176
Figura 167. Presencia de magnetita en el bulk de la escoria en función del contenido de montmorillonita a 1300°C.....	177
Figura 168. Contenido de magnetita en la escoria final medida por XRD para escorias dopadas con 8% de montmorillonita y caolinita	177
Figura 169. Difractograma escoria caso base.....	193
Figura 170 . Difractograma escoria inicial dopada con 2% de caolinita.....	194
Figura 171. Difractograma escoria inicial dopada con 5% de caolinita.....	195
Figura 172. Difractograma escoria inicial dopada con 8% de caolinita.....	196
Figura 173. Difractograma escoria inicial dopada con 2% de montmorillonita.....	197
Figura 174. Difractograma escoria inicial dopada con 5% de montmorillonita.....	198
Figura 175. Difractograma escoria inicial dopada con 8% de montmorillonita.....	199
Figura 176. Análisis EDS-SEM ladrillo refractario magnesita-cromo previo a estudio de corrosión.....	199

Índice de Tablas

Tabla 1. Composición que establece la máxima separación de fases en el sistema mata-escoria.....	8
Tabla 2. Propiedades físicas de escorias del proceso pirometalúrgico. Viscosidad medida en el rango de 1200-1300 °C (Mackey, 1982).....	17
Tabla 3. Tipo y cantidad de arcilla asociadas a distintos yacimientos (Bulatovic S. et al., 1999).....	27
Tabla 4. Sulfuro primario y mineralogía de alteración en una sección representativa de depósitos de cobre de tipo pórfido, en Chile (Byron Berger et al., 2008).....	29
Tabla 5. Composición típica de una caolinita (Środoń, 2006, p. 12).....	35
Tabla 6. Cantidad de elementos y compuestos presentes en la Illita (Środoń, 2006, p. 12).....	35
Tabla 7. Cantidad de elementos y compuestos presentes en la Montmorillonita (Środoń, 2006, p. 12).....	36
Tabla 8. Problemas típicos de procesamiento de minerales experimentados durante el procesamiento de minerales portadores de filosilicatos.	37
Tabla 9. Compuestos con puntos de fusión mayor a 1500°C.....	40
Tabla 10. Óxidos refractarios más comunes.....	41
Tabla 11. Constituyente disperso más importante en materiales refractarios.	44
Tabla 12. Constituyentes matriciales de los materiales refractarios.....	45
Tabla 13. Composición del ladrillo refractario con las respectivas densidades de los componentes(Schacht, 2004).....	46
Tabla 14. Propiedades de magnesias sinterizadas dispuestos en el mercado mundial	69
Tabla 15. Producción y reservas mundiales. Las unidades de producción minera son miles de toneladas de mineral de cromita comercializable. Las unidades de las reservas son miles de toneladas de mineral de cromita grado de embarque. (U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2017).....	72
Tabla 16. Propiedades de granos co-sinterizados y granos co-fusionados.....	77

Tabla 17. Clasificación de ladrillos refractarios según su composición.....	78
Tabla 18. Resumen de los mecanismos de desgaste en ladrillos refractarios.....	88
Tabla 18. Cantidad de Hematita, Sílice y Hierro metálico utilizados para la fabricación de escoria sintética. Razón Fe/SiO ₂ inicial de la escoria calculado en base al contenido de sílice en la arcilla y el porcentaje de esta a ser dopada en la escoria.	96
Tabla 19. Variables de la escoria fayalítica dopada con caolinita. El experimento N°1 abarca la realización simultanea de las pruebas 1 y 2.....	98
Tabla 20. Variables de la escoria fayalítica dopada con montmorillonita. N°5 abarca la realización simultanea de las pruebas 9 y 10.....	99
Tabla 21. Resultado cuantitativo Mineralógico XRD.	100
Tabla 22. Desglose elemental cuantitativo obtenidos por QXRD.....	100
Tabla 23. Análisis elemental cuantitativo obtenidos por XRF.....	101
Tabla 24. Análisis elemental obtenido por medio de EDS-SEM de las fases dispersas identificadas en el ladrillo intacto.....	103
Tabla 25. Análisis mineralógico obtenido por medio de análisis EDS-SEM.....	104
Tabla 26. Análisis elemental EDS para espectros señalados en figura X	105
Tabla 27. Calculo densidad real del ladrillo refractario	108
Tabla 28. Calculo porosidad del ladrillo refractario.....	108
Tabla 29. Caracterización elemental de la montmorillonita utilizada por medio de XRF y EDS.....	110
Tabla 30. Caracterización elemental de la caolinita utilizada por medio de XRF y EDS..	111
Tabla 31. Resultado cuantitativo Mineralógico XRD a las escorias sintéticas obtenidas .	113
Tabla 32. Desglose elemental cuantitativo obtenidos por qXRD.....	114
Tabla 33. Resultados análisis elemental cuantitativo XRF corregidos para escorias X% Montmorillonita.	115
Tabla 34. Resultados análisis elemental cuantitativo XRF corregidos para escorias X% Caolinita.	115
Tabla 35. Composición elemental inicial de la escoria dopada con montmorillonita cargada al crisol, previo equilibrio.....	115
Tabla 36. Composición elemental inicial de la escoria dopada con caolinita cargada al crisol, previo equilibrio.	116
Tabla 37. Composición elemental EDS-SEM de las diferentes zonas presentes en la escoria en equilibrio con el ladrillo refractario.	118
Tabla 38. Composición elemental en el bulk de las escorias (bulk) obtenida a 1250°C y 1300°C por medio de dos técnicas de análisis.....	119
Tabla 39. Composición elemental de los cristales formadores de la escoria post prueba para 1250°. Análisis EDS por medio de SEM.....	120
Tabla 40. Composición elemental fases determinadas en la parte inferior de la escoria a 1250°C. Análisis EDS por medio de SEM.	123
Tabla 41. Composición elemental de las fases determinadas en el bulk de la escoria obtenida a 1300°C. Análisis EDS por medio de SEM.	124
Tabla 42. Composición elemental de las fases determinadas en la parte inferior de la escoria obtenida a 1300°C. Análisis EDS por medio de SEM.	124
Tabla 43. Fases presentes en la escoria final obtenida a 1300°C sin dopaje de arcilla.	125
Tabla 44. Perfil elemental desde la cara caliente hasta el centro del ladrillo por medio de EDS-SEM a 1250°C. La distancia a la cual fue medida la composición desde la cara caliente es entregada en milímetros en la tabla.....	126

Tabla 45. Composición elemental de las fases determinadas en la sección cercana a la cara caliente del ladrillo obtenidas a 1250°C.....	127
Tabla 46. Perfil elemental desde la cara caliente hasta el centro del ladrillo por medio de EDS-SEM a 1300°C. La distancia a la cual fue medida la composición desde la cara caliente es entregada en milímetros en la tabla.....	128
Tabla 47. Composición elemental de las fases determinadas en la sección cercana a la cara caliente del ladrillo obtenidas a 1300°C.....	129
Tabla 48. Composición mineralógica inicial de la escoria dopada con montmorillonita cargada al crisol, previo equilibrio.....	130
Tabla 49. Fases presentes en la escoria final obtenida a 1300°C dopada con montmorillonita.....	139
Tabla 50. Composición mineralógica inicial de la escoria dopada con caolinita cargada al crisol, previo equilibrio.....	146
Tabla 51. Fases presentes en la escoria final obtenida a 1300°C dopada con 8% de caolinita.....	154
Tabla 51. Fases presentes en la escoria final obtenida a 1300°C.....	177
Tabla 1. Análisis elemental espectros medidos imagen anterior.....	200
Tabla 2. Análisis elemental EDS escoria sintética dopada con caolinita.....	200
Tabla 3. Análisis elemental XRF escoria sintética dopada con caolinita.....	200
Tabla 4. Composición elemental de las fases formadas en la escoria dopada con caolinita a 1250°C.....	201
Tabla 5. Composición elemental de las fases formadas en la escoria dopada con caolinita a 1300°C.....	201
Tabla 6. Composición elemental de las fases presenten en el ladrillo refractario en equilibrio con escoria dopada con caolinita a 1250°C. Análisis SEM-EDS.....	202
Tabla 7. Composición elemental de las fases presenten en el ladrillo refractario en equilibrio con escoria dopada con caolinita a 1300°C. Análisis SEM-EDS.....	203
Tabla 8. Análisis elemental EDS escoria sintética dopada con montmorillonita.....	203
Tabla 9. Análisis elemental XRF escoria sintética dopada con montmorillonita.....	204
Tabla 10. Composición elemental de las fases formadas en la escoria dopada con montmorillonita a 1250°C.....	204
Tabla 11. Composición elemental de las fases formadas en la escoria dopada con montmorillonita a 1300°C.....	205
Tabla 16. Composición elemental de las fases presenten en el ladrillo refractario en equilibrio con escoria dopada con montmorillonita a 1250°C. Análisis SEM-EDS.....	205
Tabla 17. Composición elemental de las fases presenten en el ladrillo refractario en equilibrio con escoria dopada con montmorillonita a 1300°C. Análisis SEM-EDS.....	206
Tabla 12. Composición mineralógica fases presentes en el ladrillo refractario en contacto con escoria inicialmente dopada con montmorillonita.....	206
Tabla 13. Composición mineralógica fases presentes en el ladrillo refractario en contacto con escoria inicialmente dopada con caolinita.....	207
Tabla 14. Presencia de alumina en las diferentes fases formadas en la escoria final dopadas con arcilla.....	209
Tabla 15. Presencia de magnesio en las diferentes fases formadas en la escoria final dopadas con arcilla.....	209

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Presentación del tema

La obtención de cobre metálico desde minerales sulfurados, previa concentración por flotación conlleva convencionalmente el proceso final pirometalúrgico. En dicho proceso se distinguen tres etapas, de fusión, conversión y refinado a fuego que buscan entre otras cosas, la separación, concentración y refinación selectiva, a alta temperatura, del cobre presente en los concentrados a fases sulfuradas y metálicas de cobre denominadas mata, blíster y cobre anódico, respectivamente. Se logra a su vez, la eliminación de minerales de ganga y elementos no deseados en fases oxidadas denominadas escorias.

En particular, durante la etapa de fusión que ocurre a una temperatura del orden de 1250°C, parte del hierro de los minerales sulfurados presentes en el concentrado se oxida y junto a otros minerales de ganga y sílice que se agrega a los reactores como fundente, forman una fase fundida de óxidos inmisible llamada escoria. Parte del azufre se oxida y en conjunto con otros elementos volátiles forman una fase gaseosa rica en anhídrido sulfuroso, mientras que el cobre forma parte de una fase fundida sulfurada denominada mata, la cual contiene a su vez, el sulfuro de hierro sin oxidar y bajos contenidos de metales preciosos e impurezas. La ley de cobre en la mata depende entonces, del contenido de sulfuro de hierro y es generalmente más alta en los procesos que emplean condiciones oxidantes más intensas. **(M. Sánchez & M. Sudburyb, 2013).**

La mata de fusión se procesa en convertidores donde el sulfuro de hierro se oxida soplando aire o aire enriquecido con oxígeno. El hierro oxidado se escorifica agregando sílice y ocasionalmente cal o caliza como fundentes y se obtiene metal blanco como sulfuro de cobre. Como sub etapa secuencial, el metal blanco se oxida a cobre blíster en los mismos convertidores para la eliminación del azufre como anhídrido sulfuroso gaseoso y cobre con bajos contenidos de azufre (inferior a 2% en peso) denominado Blister que posteriormente es sometido a operaciones de refinación para la obtención final del cobre anódico. Las escorias de fusión y conversión son esencialmente una solución de óxidos fundidos cuya principal función es concentrar el hierro y otros componentes de ganga, permitiendo la concentración del cobre en la fase de mata **(M. Sánchez & M. Sudburyb, 2013).**

La composición de los minerales de ganga presentes en los concentrados sulfurados de cobre y que luego se disocian térmicamente o bien forman parte directamente de la escoria, es tan variada como la presencia de estos en los yacimientos de cobre. Es así, que la mayor exposición a minerales de baja ley ha enfatizado la importancia de comprender la mineralogía de la ganga filosilicatada para efectos de obtener estimadores geometaurgicos predictivos, que vinculen la mineralogía del yacimiento, el plan de producción y los procesos aguas abajo.

Sin embargo, el entendimiento de la industria sobre los problemas y posibles soluciones relacionados con la presencia de estos minerales sigue siendo insuficiente (**Ndlovu, Farrokhpay, & Bradshaw, 2013**). Generalmente, cuando minerales arcillosos están presentes en un yacimiento, forman parte de los productos de los circuitos de conminución debido a su intrínseca pequeña granulometría, y posteriormente de los concentrados durante la flotación por arrastre debido a sus estructuras planares. Existe una amplia variabilidad en presencia y concentración de minerales arcillosos en yacimientos de cobre y oro-cobre, siendo los principales, la caolinita, montmorillonita e illita en cantidades que varían desde 4% hasta 22% en yacimientos de pórfidos cupríferos (**Bulatovic S., Wyslouzil D. M., & Kant C., 1999; Byron Berger, Robert A. Ayuso, , Jeffrey C. W, & Robert R. Sealy, 2008**). En la etapa de fusión del proceso pirometalúrgico, debido a la capacidad de las escorias de concentrar los óxidos presentes en los concentrados, es que las gangas filossilicatadas formarán parte de ellas al descomponerse térmicamente en óxidos más simples.

Se ha establecido que las propiedades de las escorias fayalíticas experimentan cambios significativos en presencia de gangas aluminosilicatadas (**Park, Park, & Sohn, 2011**). Propiedades tales como la viscosidad, inciden en la acción infiltrante y corrosiva de la escoria sobre la estructura de los ladrillos, alterando las tasas típicas de degradación de sus constituyentes. Además, influye en la separación entre la escoria y la mata, lo que determina en parte las pérdidas mecánicas de cobre en la escoria (**Zivkovic, Mitevska, Mihajlovic, & Nikolic, 2009**)(**Brizuela, Brandaleze, Parra, & Goñi, 2012; Christian Alejandro Goñi Alarcón, 2004**).

La interacción del ladrillo refractario de magnesita-cromo con la fase fundida de escoria representa por lo tanto, un nuevo escenario a considerar (**Malfliet et al., 2014**). Estos refractarios fabricados a partir de óxidos de magnesita y minerales de cromo, sinterizados a alta temperatura (sobre los 1700 °C), han demostrado tener un alto rendimiento en este tipo de ambiente. Dada su elevada refractariedad, brindada por los granos de magnesita y su alta estabilidad química, otorgada por los espineles de cromita, convierten a este tipo de refractario en un material idóneo para resistir las condiciones operacionales presentes en la pirometalurgia del cobre (**Malfliet et al., 2014; N. McEwan, T. Courtney, R.A. Parry and P. Knupfer, 2011; Ricardp Castillo B. & Cristian Vasquez V., 2006**). Ahora bien, el alto consumo de los ladrillos refractarios propios de la mampostería de los reactores de fusión ha sido un problema operacional de relevancia. Los desgastes excesivos de refractarios se traducen en pérdidas considerables de productividad y elevados OPEX, debido a los continuos reemplazos de estos, mantención de reactores e inherentes y frecuentes detenciones de la operación.

La producción mundial de cobre contenido alcanzó los 21 MTM en el año 2016, de los cuales Chile posee una participación cercana al 27%, situándolo como máximo productor de cobre mina, por sobre Perú y China. En cuanto a la producción de fundición, Chile posee una participación cercana al 8.6% de la producción mundial y se sitúa en el tercer lugar tras China y Japón. Las estimaciones realizadas por COCHILCO para la demanda mundial de cobre en el año 2027 son de aproximadamente 25 MTMF. Nuevas estrategias de negocio apuntan a potenciar las fundiciones chilenas para mantener la competitividad frente a esta significativa

demanda. Según el último encuentro FURE realizado en Chile, las mejoras están orientadas a tener un mayor control y automatización de los equipos, mejorar las prácticas y disminuir los costos operacionales. Cinco de las siete funciones de cobre más importantes en Chile, utilizan fusión en baño empleando tecnología tipo Convertidor Teniente o Noranda, registrando bajos rendimientos comparados a otras tecnologías. Dentro de las principales brechas tecnológicas establecidas por CODELCO, se mencionan aquellas referidas a los altos gastos en mantención de equipos. Para alcanzar mejoras sustanciales, es necesario entonces disminuir la incertidumbre propia del proceso y desarrollar conocimiento de las variables que afectan de forma directa al funcionamiento óptimo de la operación. Una forma de hacerlo es entregarle una visión geominerometalúrgica a la operación.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Esclarecer los fenómenos presentes en la corrosión e infiltración del ladrillo refractario, en contacto con escorias de cobre tipo Fayalita en función de su contenido de minerales arcillosos.

1.2.2 Objetivos específicos

- Estudiar el efecto de la montmorillonita y la caolinita, por separadas, en la composición de la de escoria fayalítica en equilibrio con material refractario.
- Estudiar el efecto de la montmorillonita y la caolinita, por separadas, en la composición final de material refractario en equilibrio con escoria fayalítica.
- Estudiar el efecto del contenido de la montmorillonita y la caolinita, por separado, presentes en las escorias fayalíticas en equilibrio, sobre la corrosión del ladrillo refractario a causa del contacto.
- Estudiar el efecto del contenido de la montmorillonita y la caolinita, por separado, presentes en las escorias fayalíticas en equilibrio, sobre la penetración de la fase fundida en el ladrillo refractario a causa del contacto.

1.3 Justificación del tema

Los concentrados sulfurados de cobre en Chile actualmente presentan de 6-10% en peso de ganga arcillosa mientras que las escorias tipo fayalíticas son las más utilizadas en la producción primaria de cobre. El 70% de la producción mundial de cobre fino se obtiene a través de tecnologías que utilizan este tipo de escorias y al menos del 15% se produce a través de fusión en baño con tecnologías tipo Teniente o Noranda. Considerando estas directrices, la realización de este estudio se justifica por la necesidad de comprender y clarificar el nuevo escenario operacional, incidir en el control y mantenimiento de los reactores y por minimizar la influencia en el OPEX de la operación, que posee el desgaste de ladrillos refractarios.

En el proceso pirometalúrgico del cobre la viscosidad de la escoria resulta ser una variable crítica. Esta propiedad reológica es determinada en gran parte por la composición y la temperatura de la escoria. A su vez, tiene incidencia directa sobre:

- i) La cinética de corrosión de los refractarios por el contacto con las escorias.
- ii) la velocidad de disolución del refractario dado que incide en el transporte molecular a través de la capa de la interfase entre el refractario y la escoria fundida,
- iii) la velocidad de penetración a través de poros y bordes de grano del material refractario, bajas viscosidades implican altas velocidades de infiltración del fundido hacia la mampostería refractaria.

A causa del cambio composicional que significa el tratamiento de concentrados ricos en minerales arcillosos, se establece un nuevo escenario de operacional. Se destaca la oportunidad de bajar los costos de mantención, en particular los costos referidos a la mampostería refractaria, que representa los mayores gastos en equipos de Fusión. Dado que la escoria es la fase que representa mayor agresividad frente a la mampostería (**Brizuela *et al.*, 2012**), es imperante establecer un entendimiento racional de la corrosión e infiltración del ladrillo refractario en función del contenido de ganga filosilicatada, específicamente minerales arcillosos, contenidos en la escoria. En base a esta premisa, se ha desarrollado la presente tesis de magister.

1.4 Alcances del trabajo

El estudio de corrosión de la mampostería refractaria de reactores de fusión, así como la infiltración de escorias de cobre fundida en ella, considerando distintos tipos y cantidades de minerales arcillosos, permite esclarecer el efecto que conlleva la fusión de concentrados sulfurados de cobre ricos en caolinita y montmorillonita sobre el desgaste de ladrillos refractarios en escorias tipo fayalíticas. Considerando lo anterior, hablamos de obtener correlaciones, que basadas en información mineralógica de ganga asociada a concentrados de cobre permitan estimar de manera predictiva indicadores operacionales de desempeño en Pirometalurgia (estimadores Geometalúrgicos). Para ello, se lleva a cabo un estudio experimental, a escala de laboratorio, que considera las variables más relevantes del proceso de fusión.

Los minerales arcillosos de caolinita y montmorillonita resultan ser los más abundantes en las gangas asociadas a concentrados sulfurados de cobre producidos por flotación de mineral proveniente de pórfidos cupríferos en Chile. La escoria utilizada si bien es sintética mantiene los compuestos base de aquellas industriales y permite clarificar el efecto directo de la presencia de los minerales arcillosos antes mencionados puesto que no hay interacción de otros compuestos o elementos impuros en el sistema.

Los resultados obtenidos del presente trabajo pretenden ser una referencia para investigaciones y trabajos futuros que busquen entender la corrosión de ladrillos refractarios y la infiltración de escoria fayalítica en los mismo, en función de la mineralogía de entrada a la etapa de fusión. La determinación de la viscosidad en función del contenido de minerales arcillosos contenidos en la escoria no se encuentra dentro de los alcances del trabajo.

El trabajo busca generar nuevos temas de estudio para la línea de investigación de “Estudio de minerales arcillosos y sus efectos en el negocio minero del cobre”, que realiza el grupo de “Procesamiento de Minerales y Metalurgia Extractiva” del centro de investigación *Advanced Mining Technology Center* de la Universidad de Chile.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS TEÓRICOS

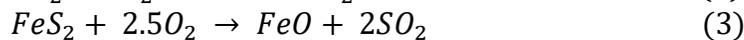
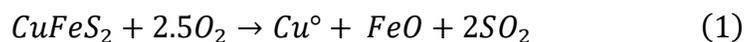
En este capítulo se revisan los fundamentos del proceso de fusión, en particular estudios sobre escorias y matas. Además se caracterizan las gangas filosilicatadas, su mineralogía, estructuras etc., dentro de su clasificación se profundiza en los minerales arcillosos y su importancia en el proceso. Se establece una revisión técnica sobre la mampostería refractaria, cualidades tanto fisicoquímicas como mecánicas, y aspectos relacionados con el aumento en la infiltración y corrosión por motivo de la escoria fundida en contacto con este.

2.1 Proceso de fusión

La mayor parte del cobre producido en el mundo es a través de la extracción y procesamiento de materias primas, conocida como “producción primaria de cobre”. Alrededor del 80% del cobre primario se produce a partir de sulfuros de cobre de bajo grado o ley, que generalmente siguen una ruta pirometalúrgica (M. Sánchez & M. Sudburyb, 2013; Malfliet *et al.*, 2014). Dicha línea de producción puede ser resumida en tres etapas:

1. Fusión de concentrados, con sílice añadida a temperaturas de 1200-1300°C para generar: mata de 60-75% de cobre, escoria silicatada con alto contenido de FeO (70%) y una fase gaseosa, principalmente SO_2 .
2. Conversión de mata a cobre blíster por oxidación y escorificación del hierro remanente. Producción de escoria con alto contenido de cobre que recircula.
3. Refinación del cobre blíster mediante etapas de oxidación intensa y reducción. Obtención de cobre anódico o RAF.

Generalmente son parte del concentrado especies sulfuradas, con pequeñas cantidades de óxidos como ganga (Al_2O_3 , CaO , MgO y SiO_2). Teóricamente, este material podría ser tratado directamente para producir Cu metálico, oxidando los sulfuros a cobre elemental y óxido ferroso:



Como resultado, la fundición generaría cobre fundido y escoria fundida que contendría óxidos provenientes de la ganga y de la oxidación de los sulfuros de hierro (FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3). Sin embargo, en condiciones oxidantes, el Cu formaría tanto óxido como metal:



Cuando esto sucede, el Cu_2O se disuelve en la escoria generada durante la sobre oxidación de cobre metálico. La gran cantidad de hierro presente en los concentrados se traduciría entonces, en altísimas pérdidas de cobre disuelto. Es por ello, que la eliminación de una parte del hierro que proviene del concentrado antes de la obtención del cobre metálico se hace indispensable.

La Figura 1 muestra las fases en equilibrio cuando una mezcla de FeO, FeS y SiO_2 es calentada a $1200^\circ C$. El borde izquierdo del diagrama representa una solución que consiste sólo en FeS y FeO. En las masas fundidas sin sílice con concentraciones de FeS por encima de 31% en masa, se forma un único oxisulfuro de líquido. Sin embargo, cuando se añade sílice, aparece una brecha de miscibilidad en estado líquido. Esta brecha se hace más grande a medida que se añade más sílice. Las líneas a, b, c y d representan las composiciones de equilibrio de los dos líquidos. La masa fundida sulfurada se conoce como mata mientras que la masa fundida rica en óxidos se conoce como escoria.

Dada la formación de estas dos fases, para la separación efectiva de ambas es necesaria la presencia de sílice en el sistema. La composición límite para que exista una máxima separación entre ambas fases se identifica en la Tabla 1.

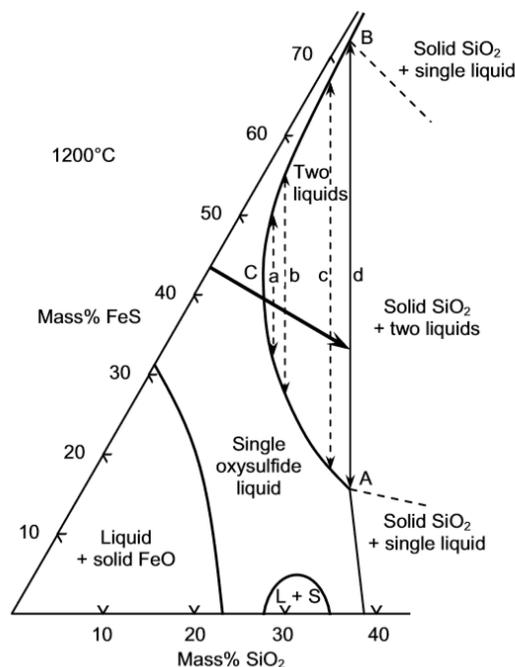


Figura 1. Diagrama del sistema SiO_2 -FeO-FeS. Formación de Fayalita con adición sílice al sistema (Schlesinger et al., 2011)

Tabla 1. Composición que establece la máxima separación de fases en el sistema mata-escoria

Fase	FeO	FeS	SiO ₂
Escoria	54.8%	17.9%	27.3%
Mata	27.4%	72.4%	0.16%

Cuando se agrega sílice al sistema FeO, FeS, SiO₂, el FeO reacciona con ella para formar un ortosilicato ferroso de bajo punto de fusión llamado Fayalita (ver Figura 2). Es posible observar la proporción entre ambos compuestos para trabajar en una zona donde la escoria fayalítica está en equilibrio con una fase líquida (matriz), dicha proporción de 70/30 entre FeO/SiO₂ es generalmente utilizada en la operación donde se utiliza este tipo de escoria.

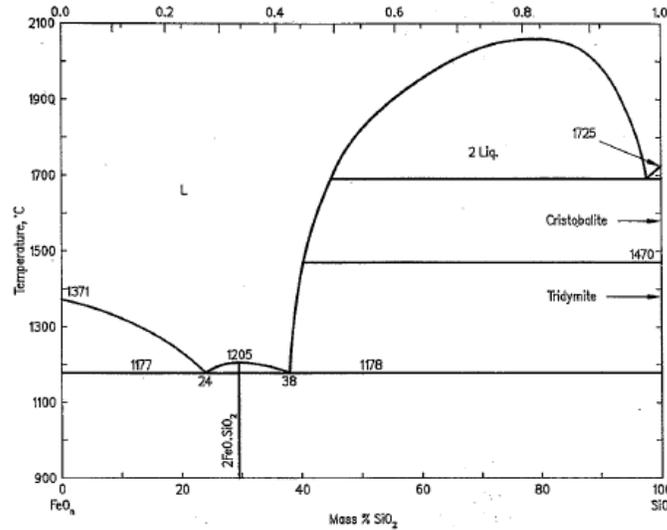
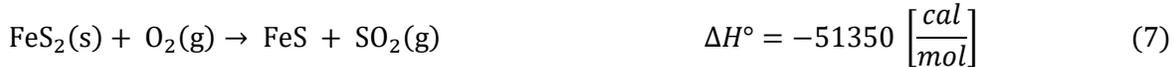
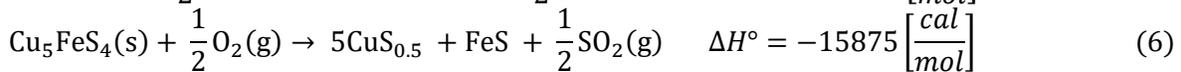
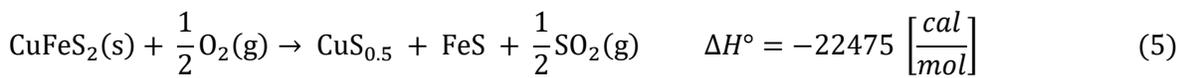


Figura 2. Diagrama binario de fases FeO-SiO₂ a 1200°C sistema (Schlesinger et al., 2011).

El objetivo principal de la etapa de fusión es por lo tanto, concentrar el cobre contenido en la alimentación mediante la oxidación a altas temperaturas de la misma, generando mata y escoria. Generalmente, la oxidación se logra mediante la inyección de aire enriquecido con oxígeno que, en esta etapa, alcanza presiones parciales de O₂ entre 10⁻⁹ – 10⁻⁸ atm dependiendo de la tecnología. Bajo este tipo de ambiente se logra la simplificación de los sulfuros como se aprecia en las siguientes reacciones (Schlesinger et al., 2011):



Dada la naturaleza exotérmica de las reacciones de oxidación (Ecuación 5-7), la energía generada es aprovechada para calentar y fundir los productos. Parte el FeS generado a través de la simplificación de los sulfuros, reacciona para formar óxido de hierro que formarán la escoria fayalítica al reaccionar con la sílice presente y añadida como fundente al sistema, según la reacción:



La cantidad de oxígeno inyectada al sistema debe ser regulada, grandes cantidades de este oxidarán Fe generando mata de alta ley, pero produciendo pérdidas considerables de cobre en la escoria mediante la sobre oxidación de Cu según la reacción (4). A su vez, existirá un aumento de las pérdidas mecánicas asociadas a la baja tasa de sedimentación de la mata en la escoria, producto del aumento en la viscosidad que generan los cristales de magnetita en el baño (Imris *et al.*, 2000; Ip & Toguri, 1992; Schlesinger *et al.*, 2011; Sridhar *et al.*, 1997). Si la actividad de FeO dentro del reactor aumenta, puede reaccionar con oxígeno para dar lugar a magnetita sólida en el baño.



En las fundiciones de cobre se acostumbra medir el contenido de magnetita presente en las escorias, con base a la susceptibilidad magnética de muestras solidificadas en un instrumento llamado balanza Satmagan. Se ha encontrado que los contenidos de magnetita en muestras correspondientes a diferentes leyes de mata, pueden ser comparables con los contenidos de magnetita de escorias fayalíticas (Sridhar *et al.*, 1997), pudiendo establecer una relación directamente con la PO_2 del sistema, como muestra la Figura 3.

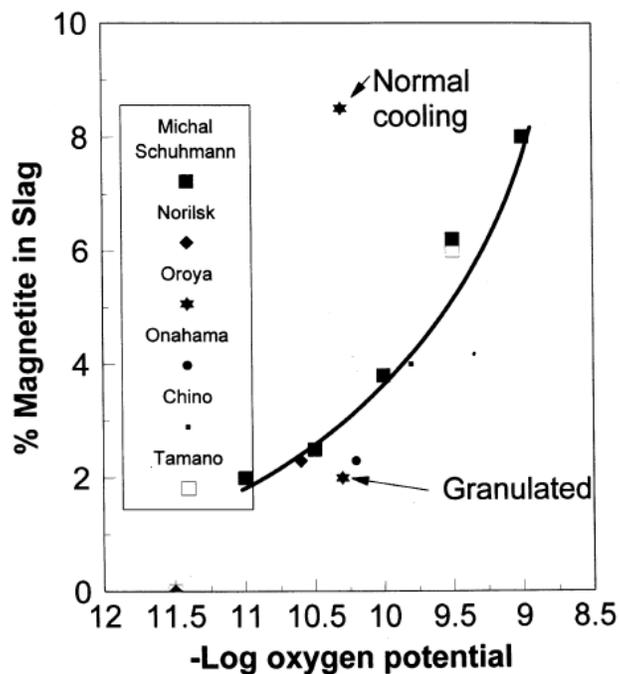


Figura 3. Relación entre la magnetita contenida en la escoria y la presión de oxígeno a 1250° C (Sridhar *et al.*, 1997).

El contenido de magnetita en la escoria puede ser usado como medida indirecta de la PO_2 del sistema asociado a un determinado proceso de fusión, lo cual resulta muy útil para el control operacional.

2.1.1 Formación de Mata y escoria

La extracción de cobre durante los procesos de fusión requiere la inyección de oxígeno que garantice la oxidación selectiva del sulfuro de cobre y posterior adición de fundente silíceo, para lograr la separación en fases de mata y escoria. La Figura 4 presenta el diagrama de potenciales para el sistema Fe-S-Cu-O bajo saturación de SiO_2 y en equilibrio con Fe metálico, como fue presentado por Yazawa en 1974.

Este diagrama se emplea tradicionalmente para representar en forma simple las fases estables a las presiones $PSO_2 - PO_2$ propias de los procesos pirometalúrgicos. La región "pqrst" representa las condiciones de PO_2 y PS_2 en que se lleva a cabo la fusión. El cobre al ser más estable como sulfuro, forma la fase fundida de mata mientras que el hierro se estabiliza como óxido en la escoria. La estabilidad de la mata (mezcla de $Cu_2S - FeS$ con leyes entre 0-80%Cu) es limitada por los campos de estabilidad de los líquidos puros Cu_2S y FeS.

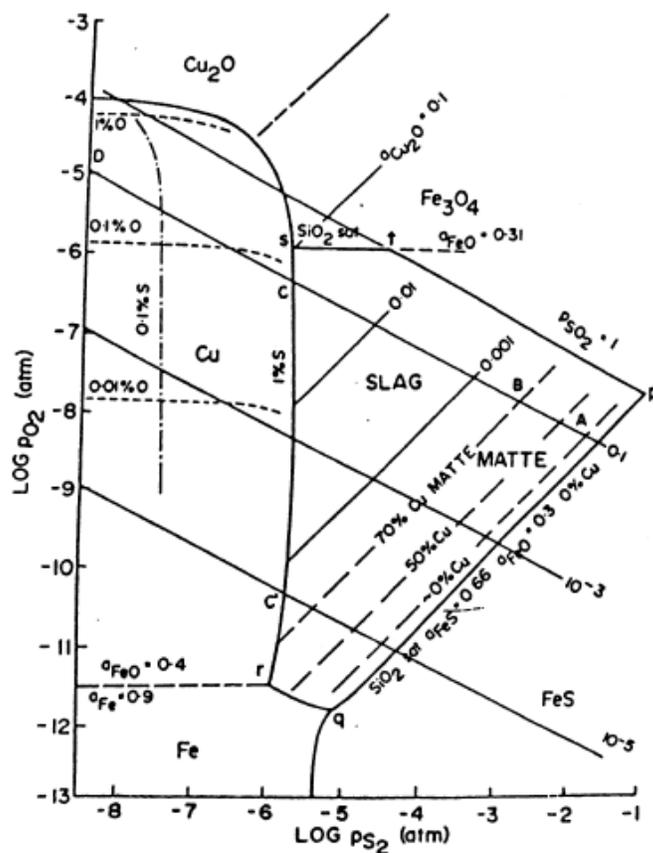


Figura 4. Diagrama de potenciales pS_2 - pO_2 para el sistema Fe-S-Cu-O- SiO_2 a $1300^\circ C$ y saturación de SiO_2 (YAZAWA, 1974).

Durante la fusión y conversión, la presión parcial de O_2 aumenta desde 10^{-9} a 10^{-6} atm con temperaturas entre 1150 a $1400^\circ C$, mientras que las presiones de SO_2 se mantienen en un rango de 0.1 - 1 atm (línea diagonal con pendiente negativa), dependiendo del grado de enriquecimiento de oxígeno en el aire de combustión. La zona de operación se mantiene en aquella limitada por la línea "pt" de saturación con magnetita y las líneas de PSO_2 . Los procesos de fusión en baño como el Convertidor Teniente (CT) y Reactor Noranda operan

con $PO_2 \sim 10^{-8}$ atm y temperaturas de 1250-1300°C muy cerca o bajo la saturación de Magnetita sólida (Schlesinger *et al.*, 2011). Dichas condiciones operaciones son replicadas en el desarrollo experimental descrito en la sección 3.1 bajo las cuales se realizan las experiencias referidas a este estudio.

La Figura 5 muestra el comportamiento del sistema ternario $FeO - Fe_2O_3 - SiO_2$, dicho diagrama se utiliza para representar la escoria ácida utilizada en la extracción de cobre. Es posible apreciar una región líquida al interior del diagrama que corresponde a las condiciones operacionales que aseguran un fácil manejo de las fases fundidas (M. Sánchez & M. Sudbury, 2013).

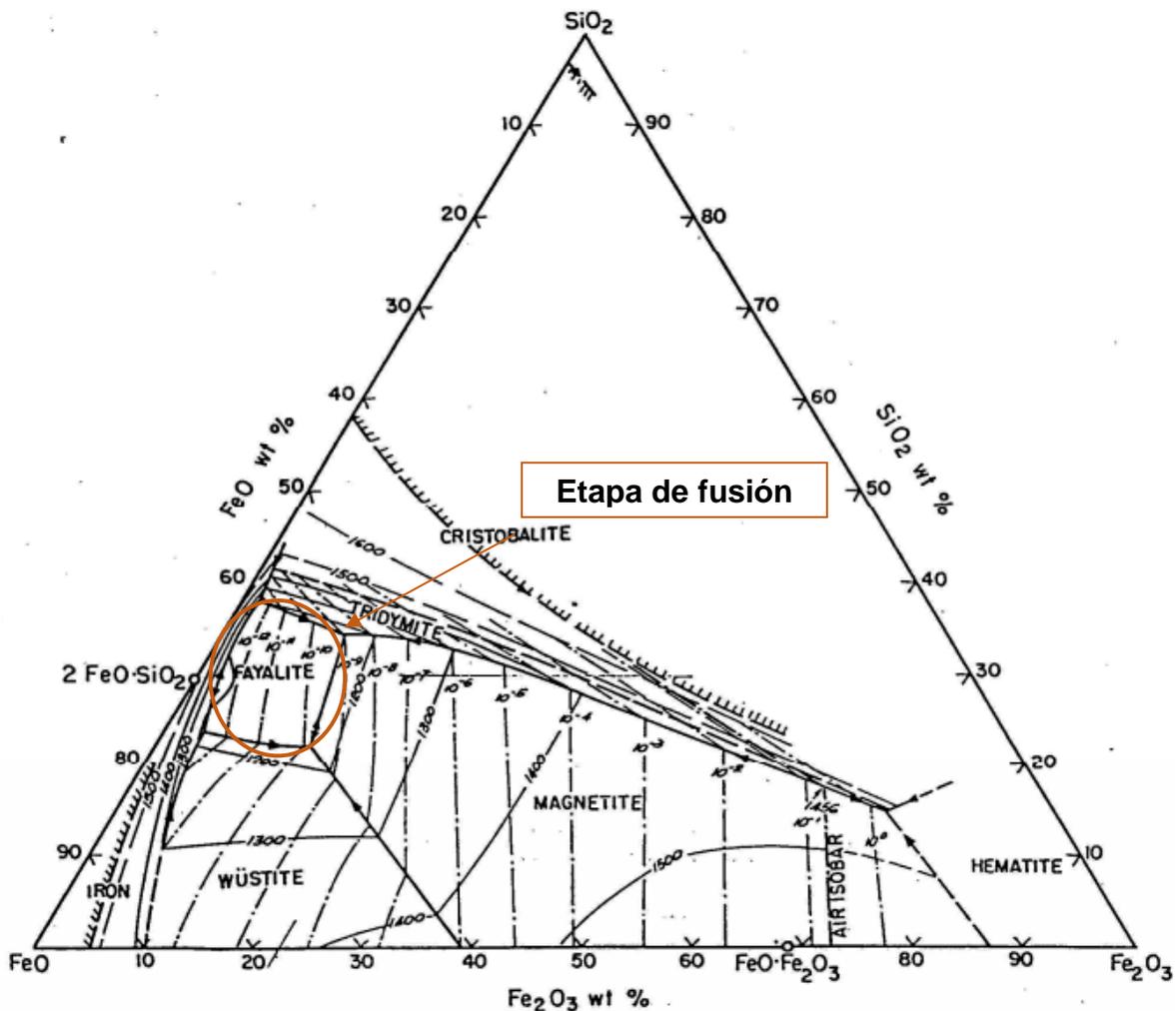


Figura 5. Diagrama ternario de fases $FeO - Fe_2O_3 - SiO_2$ a distinta temperatura y presión parcial de oxígeno (Muan, 1955).

A lo largo de la línea del límite inferior, la escoria se satura con FeO sólido (Wustita). El límite a la derecha marca las composiciones en las que el FeO y el Fe_2O_3 disueltos reaccionan para formar magnetita sólida. La oxidación extensa y bajas temperaturas animan la formación de Fe_2O_3 en la escoria, por lo que evitar estas condiciones minimizan la precipitación de magnetita. A lo largo del límite izquierdo, la escoria está saturada con hierro metálico o

fayalita sólida (Fe_2SiO_4). Bajo las condiciones oxidantes presentes en las etapas del proceso pirometalúrgico del cobre, la presencia de hierro metálico nunca ocurre.

2.1.2 Mata

La característica más importante de una mata es el % en peso de Cu presente (grado o ley), que típicamente oscila entre 45 y 75% Cu (56-94% Cu_2S equivalentemente). A niveles más altos, la actividad de Cu_2S en la mata aumenta rápidamente, empujando la reacción 11 a la derecha.



La concentración de Cu en la escoria, que crece rápidamente cuando la ley de mata se eleva por encima del 65%, es una característica que muchos operadores de fundición prefieren evitar. Sin embargo, producir matas de alta ley aumenta la generación de calor, reduciendo los costos de combustible. También disminuye la cantidad de azufre y hierro a ser eliminado durante la conversión posterior (disminución de los requisitos de conversión), y aumenta la concentración de SO_2 en el gas de salida (disminuyendo los costos de tratamiento de gas). Además, casi todos los productores de cobre tratan sus escorias para recuperar estas pérdidas de cobre. Como resultado, la producción de matas de alta ley grado se hizo más popular en la última década.

La estructura de las matas fundidas es relativamente incierta. Algunos autores las consideran sales fundidas, pero Zhang modeló su conductancia eléctrica tratándolas como una aleación intermetálica (**Schlesinger et al., 2011**). La mata posee una gravedad específica mayor que las escorias fundidas, por lo que se sitúa en la parte inferior del horno, por debajo de la escoria. Las viscosidades de las matas son mucho más bajas que las de las escorias. Los datos obtenidos en los años sesenta mostraron que los valores de viscosidad dinámica de las masas fundidas en el sistema FeS- Cu_2S oscilaban entre 0.002-0.004 Ns/m^2 , con un mínimo de 65% en peso de Cu (**Sundström, Eksteen, & Georgalli, 2008**).

La tensión superficial del fundido $Cu_2S - FeS$ oscila entre 0.35 y 0.40 N/m. Aumenta ligeramente con el contenido de Cu_2S y se mantiene casi invariable con un cambio de temperatura (**Sundström et al., 2008**). El efecto de la temperatura sobre la densidad de la mata también es pequeño. Los valores oscilan entre 3.97 g/cm^3 para Cu_2S puro y 5.27 g/cm^3 para FeS puro, con una relación aproximadamente lineal con la fracción molar. Las mediciones de la tensión interfacial entre las matas fundidas y las escorias fueron revisadas por Nakamura y Toguri en 1991. La tensión interfacial aumenta desde cerca de cero, en matas con contenido de Cu bajo, hasta aproximadamente 0.20 N/m para matas con alto contenido de Cu. Una tensión interfacial más alta, es una fuerza impulsora para una mejor separación de mata y escoria después de la fusión, y por lo tanto favorece la producción de matas de mayor ley, aunque están asociadas con mayores pérdidas de cobre disuelto en la escoria.

La conductancia eléctrica de la mata fundida depende de la concentración (**Sundström et al., 2008**). Para Cu_2S puro, la conductancia a temperaturas de 1300°C de cobre es inferior a 100 $1/ohm\ cm$. La conductancia del FeS puro fundido en el mismo rango de temperatura es de

1500-1600 $1/\text{ohm cm}$. Los niveles de azufre excesivos por encima de los necesarios para una estequiometría estricta también causan aumentos sustanciales de la conductancia. Para las matas de fundición típicas, las conductancias están en el rango de 350-450 $1/\text{ohm cm}$.

Según lo expuesto hasta aquí, la temperatura tiene un impacto menor en las propiedades de la mata presente en los hornos de fusión. A su vez, su composición tampoco varía y se mantiene dentro de valores típicos de Cu_2S y FeS , con presencia de algunos metales preciosos dependientes del tipo de concentrado. Como resultado, la elección de la temperatura, y el control de proceso de fundición es impulsado principalmente por las características de la escoria fundida. De igual forma, las condiciones experimentales descritas más adelante en la sección 3.1 del presente estudio.

2.1.3 Escoria

La escoria se define esencialmente como una solución de óxidos fundido (**Schlesinger et al., 2011**). La principal función es concentrar el Fe y otros componentes de la ganga permitiendo la separación del cobre en una fase de sulfurada denominada mata. La capa de escoria actúa como protector y aislante térmico en los hornos de fusión o como agente resistor para el calentamiento del horno eléctrico.

Las escorias más empleadas en la metalurgia no ferrosa son de base ferro-silíceas ($\text{FeO}_n - \text{SiO}_2$) denominada fayalita, en menor escala se emplean las escorias ferro-cálcicas ($\text{CaO} - \text{FeO}_n$) en algunos procesos de conversión directa a cobre blíster y tecnologías tales como Mitsubishi (**Bruckard, Somerville, & Hao, 2004**). Los principales componentes presentes en las escorias utilizadas en la pirometalurgia del cobre son: FeO , Fe_2O_3 y SiO_2 y en menor proporción óxidos tales como: CaO , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , Cu_2O aportados por los concentrados, fundentes y materiales reciclados.

En geología, el mineral de fayalita pertenece al grupo de los olivinos. Este grupo está asociado a una serie de minerales silicatados con fórmula $M_2\text{SiO}_4$ donde el M es comúnmente Fe o Mg (**Zivkovic et al., 2009**). Fayalita (Fe_2SiO_4) y fosterita (Mg_2SiO_4) forman una solución sustitucional cuando los átomos de Fe y Mg son intercambiados uno por otro sin cambios sustancial en la estructura cristalina. La similitud con la estructura de la escoria a este mineral ha promovido usar esta terminología, para el tipo de escoria empleada en la pirometalurgia del cobre

La limitación principal de esta escoria es el control que se debe tener sobre la formación de magnetita por una oxidación excesiva o bajas temperaturas. Otras limitaciones son la pequeña gama de composiciones en las que la escoria esta fundida y la baja capacidad de absorber óxidos ácidos, haciendo más difícil la eliminación de impurezas tales como Sb, As y Bi.

La alta viscosidad de las escorias fayalíticas hace que estas escorias sean difíciles de manejar y aumenta la cantidad de cobre y mata en la escoria producto del atrapamiento mecánico. Una pequeña cantidad de óxidos básicos tales como CaO o MgO se suelen añadir para disminuir la viscosidad y el punto de fusión de estas fases solidas presentes. (**Malfliet et al., 2014**)

En los reactores ocupados en la producción de cobre primario, la principal preocupación para la mampostería refractaria es la presencia de escoria. La escoria fayalítica típica tiene un alto contenido de FeO, el cual representa unos de los compuestos más significativo en la disolución del ladrillo refractario. En los hornos de fusión Flash, la parte inferior del eje y la línea de escoria están altamente corroídas debido a la importante infiltración de escoria (Malfliet *et al.*, 2014).

2.1.3.1 Estructura de la escoria de fusión

La estructura molecular de la escoria fundida se describe dividiendo sus óxidos en tres grupos de acuerdo a la ionicidad de sus enlaces (ion-oxígeno) y su basicidad o tendencia a donar y/o recibir iones O^{2-} (Mackey, 1982). Se tienen tres categorías:

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

A partir de los estudios de Muan indicados en la Figura 5 y los de Waseda con técnicas de XRD en escorias a 1300°C, (Waseda & Toguri, 1978, 1998) se encontró que el principal constituyente de la escoria ferro-silíceas con menos de 33% SiO_2 en peso es el tetraedro $(SiO_4)^{4-}$, (ver Figura 6). La polimerización de los iones silicato es controlado por el carácter y cantidad de óxidos básicos presentes. Así, en una escoria básica predominan los iones $(SiO_4)^{4-}$, mientras que una muy ácida contiene iones de $(SiO_4)^{4-}$ y $(Si_2O_7)^{6-}$, $(Si_3O_{10})^{8-}$. En el rango de Fe/SiO_2 que se manejan en las escorias industriales (1-1.9) se espera encontrar cadenas de silicatos del tipo $(SiO_4)^{4-}$ y $(Si_2O_7)^{6-}$ (Coudurier, Hopkins, & Wilkomirsky, 2013).

Por lo tanto, la estructura de la escoria fundida está formada por una red unida de tetraedros de silicio. La estructura es más bien desordenada y se puede reagrupar a sí misma a través del movimiento aleatorio de sus átomos y moléculas. Para la construcción de cadenas (polimerización de la fase) se agregan tetraedros convirtiendo los oxígenos no enlazantes en oxígenos enlazantes. Cuando otros óxidos se funden, polimerizan o despolimerizan las cadenas de tetraedros de silicio dependiendo de su acidez o basicidad.

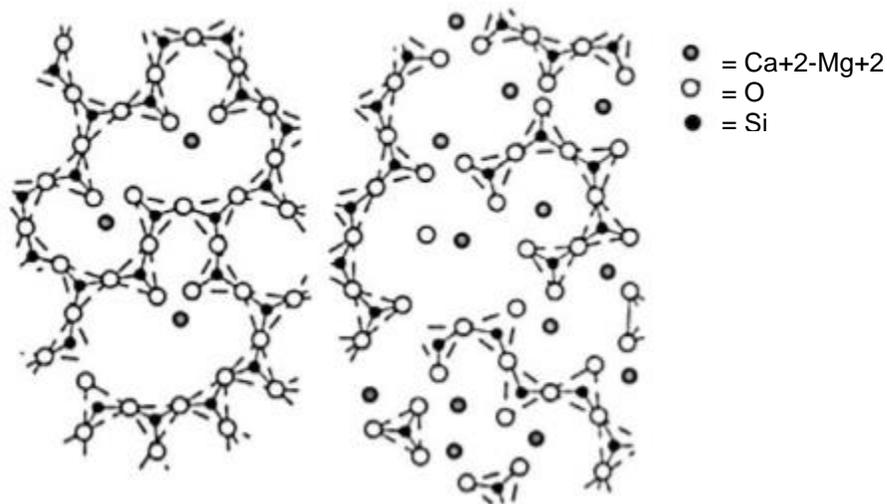


Figura 6. Impacto de los óxidos básicos sobre la estructura silicatada de la escoria. Agregar óxidos bases como CaO y MgO a la escoria fayalítica, por ejemplo, es capaz de romper la red cristalina bajando el punto de fusión y la viscosidad de la escoria. (Schlesinger et al., 2011)

El cociente entre los oxígenos no enlazantes NBO y la cantidad de tetraedros en la cadena (T) se define como como NBO/T. Dicha razón indicará el grado de polimerización de la cadena, como se aprecia en Figura 7. Se observa que para un NBO/T bajo, la cadena posee un mayor número de tetraedros lo que conlleva a un aumento en el grado de polimerización.

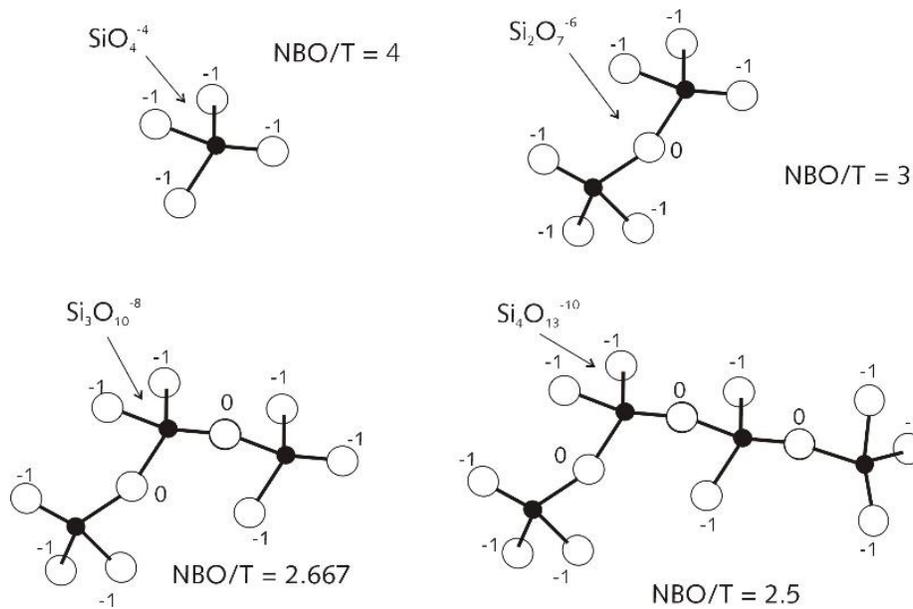


Figura 7. Polimerización de cadenas silicatadas

2.1.3.2 Viscosidad de la escoria

Dentro de las propiedades físicas más importantes de las escorias están la viscosidad, densidad, conductividad eléctrica y conductividad térmica. Valores típicos son mostrados en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades físicas de escorias del proceso pirometalúrgico. Viscosidad medida en el rango de 1200-1300 °C (Mackey, 1982).

Escoria	Densidad	Viscosidad	C. Térmica	C. Eléctrica
	g/cm^3	Poise	Cal/cm °C	Ohm ⁻¹ cm
> 33% SiO_2	3.5 ± 0.3	3-10	0.0005	0.5-1
< 32% SiO_2	3.8 ± 0.3	2-5	0.0005	0.5-2

Las fuerzas inter-iónicas en el fundido son caracterizados por el estado termodinámico del sistema. Por lo tanto, la viscosidad de los líquidos está fuertemente correlacionada con el orden o desorden molecular, es decir, está relacionada con la estructura. Para los silicatos fundidos, el orden está caracterizado por la entalpía y el grado de polimerización, mientras que el fenómeno de desorden está marcado por la entropía, influenciada por el flujo direccional (S. SEETHARAMAN, K. MUKAI, & DU SICHEN, 2004)

Las propiedades físicas de la escoria varían en función de los óxidos presentes en la misma. Las escorias ácidas, debido a su mayor red cristalina, posee elevadas viscosidades, haciéndolas difíciles de manejar, e incrementando la cantidad de cobre o mata atrapada. Las escorias ácidas también tienen baja solubilidad para otros óxidos ácidos. Esto puede causar dificultades en la producción de cobre debido a que las impurezas que forman óxidos ácidos, (por ejemplo, As_2O_3 , Bi_2O_3 , Sb_2O_3) no se eliminan fácilmente en la escoria ácida. En su lugar, permanecerán en la mata. (Schlesinger *et al.*, 2011)

La adición de óxidos básicos a escorias ácidas tales como calcio y magnesia rompe la red cristalina en unidades estructurales más pequeñas. Como resultado, las escorias básicas tienen menor viscosidad y altas solubilidades para óxidos ácidos. Hasta cierto límite, la adición de óxidos básicos también disminuye el punto de fusión de una escoria. Las escorias de cobre contienen generalmente pequeñas cantidades de óxidos básicos. Los óxidos neutros tales como FeO y Cu_2O reaccionan en menor medida con los iones de la escoria fundida. Sin embargo, tienen un efecto similar al de los óxidos básicos debido a sus puntos de fusión relativamente bajos, los cuales tienden a reducir el punto de fusión y la viscosidad de una escoria (Schlesinger *et al.*, 2011).

Modelo de viscosidad de escoria

Los modelos de viscosidad para las escorias fayalíticas muestran una fuerte dispersión en sus resultados. En el modelo de Utigard y Warczok, se obtienen valores mayores que los otros modelos de viscosidad, utilizando datos operacionales. Este modelo es ampliamente utilizado para el cálculo de la viscosidad teórica de la escoria en función de su composición de óxidos. Se define la razón entre óxidos ácidos y óxidos básicos como tasa de viscosidad (VR).

$$VR = A/B \quad (12)$$

Donde:

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

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

Con el VR obtenido es posible calcular la viscosidad de las escorias fayalíticas en función de la temperatura.

$$\log(\eta) = -0.49 - 5.1 \cdot VR^{0.5} + \frac{-3660 + 12080 \cdot VR^{0.5}}{T} \quad (13)$$

Con η la Viscosidad [Pa · s] y T la temperatura en Kelvin.

Temperatura y presión de oxígeno

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

$$\text{Log } \eta = A + \frac{B}{T} \quad (14)$$

η : Viscosidad [Pa · s]

T: Temperatura [K]

A: Constante

B: Constante [K]

Si se considera $B = E_a/R$, donde E_a es la energía de activación del flujo viscoso y R es la constante universal de los gases, se obtiene la ley de Arrhenius (ver reacción 15). Las escorias son usualmente fluidos newtonianos y suelen seguir la ecuación de Arrhenius, donde la energía de activación es la energía requerida para mover una unidad de SiO_4^{4-} respecto a otra.

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

η : Viscosidad [Pa · s]

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

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

A: Constante [Pa · s]

En la escoria, a medida que aumenta la temperatura, la oscilación y la distancia entre átomos aumenta, mientras que los polímeros se desintegran. La variación en la viscosidad de una escoria tipo fayalita en función de la temperatura, es representada en la Figura 8. Desde los 1250 °C, la diferencia entre los valores máximos y mínimos de viscosidad obtenido es relativamente baja y disminuye linealmente a medida que aumenta la temperatura experimental. Sin embargo, entre los 1200 °C y los 1250 °C existe gran discrepancia entre los valores de viscosidad obtenidos, llegando a ser el valor máximo cinco veces el valor mínimo reportado. Dado que para altas temperaturas el fundido se encuentra totalmente líquido, existe baja incertidumbre respecto a la temperatura experimental con la cual se trabaja.

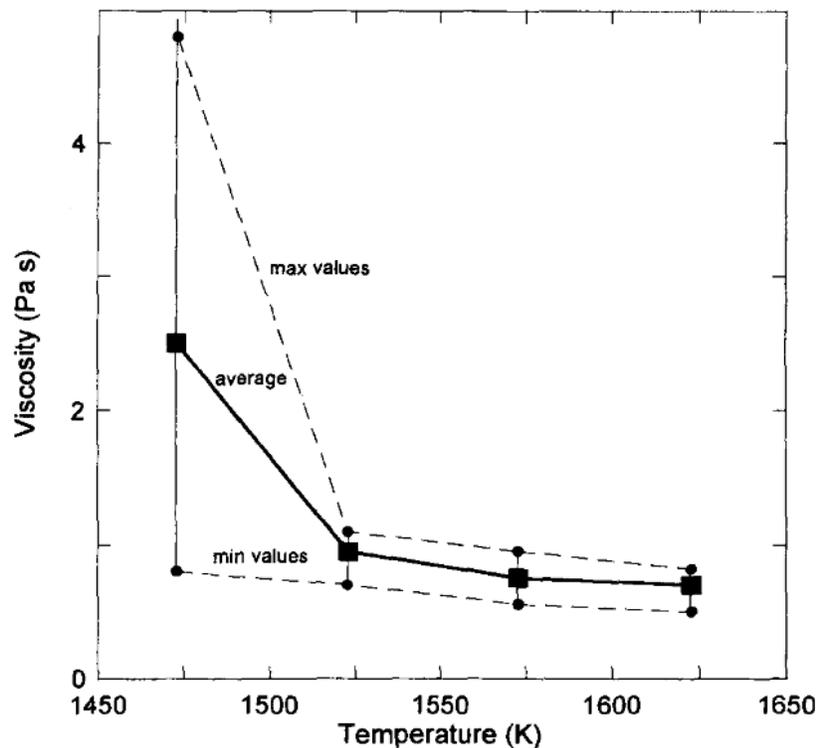


Figura 8. Viscosidad de Fayalita en función de la temperatura para mediciones de varios investigadores (Kowalczyk, Mroz, Warczok, & Utigard, 1995).

Por otro lado, el estudio que Vartiainen en 1998 con relación a la viscosidad de escorias a distintas presiones parciales de oxígeno y temperaturas, es mostrado en la Figura 9. En general, la viscosidad aumenta cerca del límite de saturación de sílice. En el límite de doble saturación con magnetita y sílice, entre 1300 y 1350°C, se observa un aumento en la viscosidad, lo cual se condice con el hecho de que las escorias de alto grado de mata son menos fluidas que aquellas formadas en condiciones menos oxidantes. Por otro lado, a 1400°C se observa un mínimo local a concentraciones altas de Fe_2O_3 (Vartiainen, A., 1998).

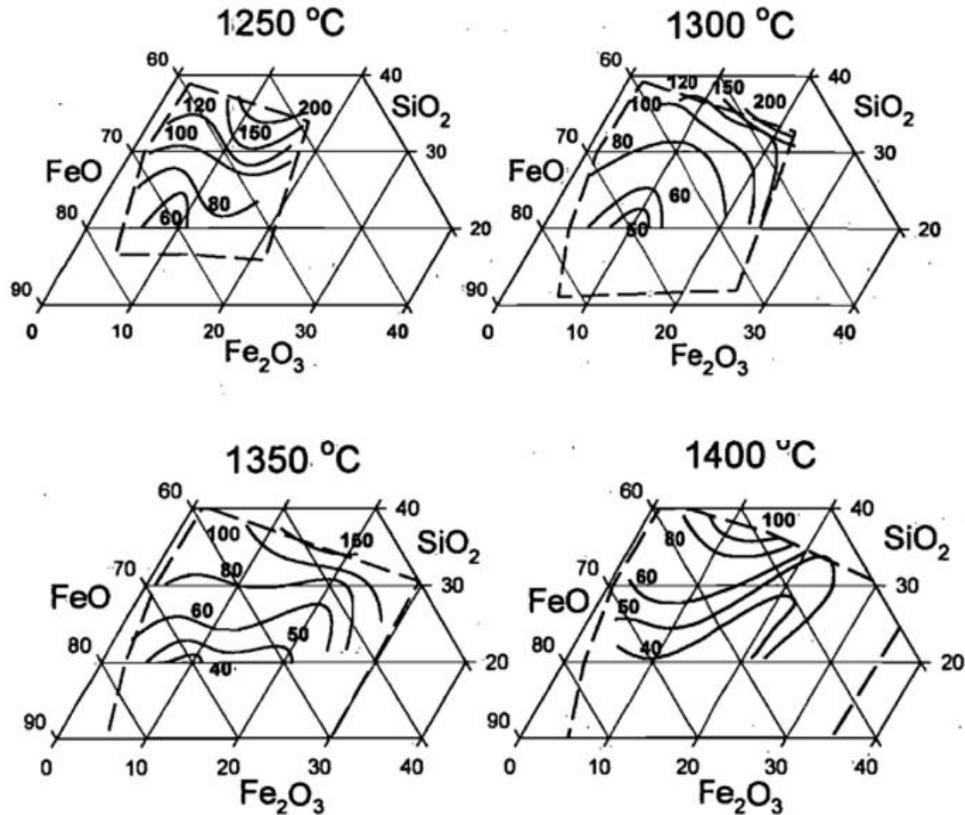


Figura 9. Curvas de Isoviscosidad del ternario FeO-Fe₂O₃-SiO₂ a 1250 °C, 1300 °C, 1350 °C y 1400 °C. Isoviscosidad en mPa · s. El área líquidus se muestra en líneas punteadas (Vartiainen, A, 1998).

Tensión superficial y mojabilidad del ladrillo

La tensión superficial es el resultado del desbalance entre las fuerzas intermoleculares de un fluido, en donde, la superficie libre se encuentra en un estado de tensión y cuya capa superficial se comporta como si ésta fuera una membrana elástica. De esta manera, la tensión superficial de un fluido cuantifica la fuerza intermolecular actuando en la superficie y puede ser definido como la fuerza normal a través de una unidad de longitud en la superficie libre. Se mide en [N/m] en el sistema internacional SI.

Los términos tensión superficial y tensión interfacial son mutuamente intercambiables, pero se acepta la designación de tensión superficial cuando una de las dos fases es un gas, mientras que en la tensión interfacial, las superficies son exclusivamente líquidas y/o sólidas. En las escorias fayalíticas, los contenidos de Fe₂O₃ y SiO₂ disminuyen la tensión superficial. Cuando se tiene un contenido de sílice que corresponde aproximadamente a la composición fayalítica, 30% peso, se registran valores en torno a los 450 [mN/m] para la tensión interfacial en escoria sobre el refractario.

La afinidad de un líquido por una superficie sólida es usualmente descrita como mojabilidad. Cuando el líquido se expande inmediatamente sobre la superficie cubriéndola, se dice que el líquido moja a la superficie sólida. En el caso contrario, se forman gotas que permanecen

estacionarias por lo que se dice que el líquido no moja a la superficie. El primer requisito para que ocurra la disolución de los ladrillos refractarios es precisamente que la fase líquida de escoria sea capaz de “mojarlo”.

Fukuyama investigó la reacción interfacial entre la escoria fayalita y cristales de MgO. Se determinó que el ángulo de contacto varía en el rango de 10-30° y depende de la relación Fe/SiO_2 . A su vez, no presenta relación directa con la presión parcial de oxígeno. Después de 75 min, el ángulo de contacto tomó valores de 17-20° para $Fe/SiO_2 = 2.05$ y cerca de los 11° para $Fe/SiO_2 = 1.44$. Por lo tanto, se concluyó que la tensión interfacial disminuye cuando el SiO_2 presente en la escoria aumenta (Malfliet *et al.*, 2014).

Según Donald, el ángulo de contacto de una escoria fayalítica con las fases de $MgCr_2O_4$, $MgFe_2O_4$ y $MgAl_2O_4$ es 15, 20 y 22° respectivamente cuando la razón $Fe/SiO_2 = 2.05$ y 15-17°, 0° y 23° para $Fe/SiO_2 = 1.44$. Respectivamente se forman compuestos de $(Fe, Cr) \cdot Cr_2O_4$, Fe_3O_4 y $(Mg, Fe) \cdot Al_2O_4$. La disolución de MgO es la más alta para $MgAl_2O_4$ y una escoria rica en sílice. (Malfliet *et al.*, 2014).

Viscosidad y corrosión de refractarios

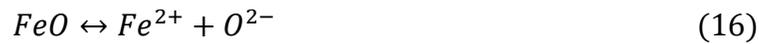
La viscosidad es una propiedad relevante, ya que afecta fuertemente el comportamiento cinético de la corrosión, al ser la responsable de la fuerza inercial en el fenómeno de infiltración en poros. Valores muy elevados de la viscosidad del fundido podrían hacer que éste no pudiera infiltrarse entre los poros y límites de los granos del ladrillo, retardando su movimiento intrusivo. La viscosidad también afecta la velocidad de disolución del refractario, ya que incide en el transporte molecular a través de la capa límite de concentración (Bazan *et al.*, 2006).

Pruebas de laboratorio con escoria proveniente de hornos reverberos indican que la disolución de ladrillos con alto contenido de minerales de cromo, tienden a aumentar la viscosidad de la escoria, presuntamente debido a la solución sólida entre la magnetita y espineles de cromo. Así, ladrillos con alto contenido de magnesia deberían mantener una escoria en condiciones fluidas (L. J. Davies, 1978).

Mitsubishi introdujo el uso de escorias calcio ferríticas para evitar la formación de magnetita en sus procesos de conversión. En comparación con las escorias fayalítica, escorias calcio-ferríticas tienen menor viscosidad y menor solubilidad de Cu_2O , la alta basicidad promueve la remoción de impurezas, formando óxidos ácidos. La baja solubilidad que presenta la sílice en este tipo de escorias limita su uso en los procesos de fusión que trabajan con concentrados ricos en este tipo de ganga. Fahey estudió el desgaste de refractarios por escorias calcio ferríticas en procesos continuos de cobre (Malfliet *et al.*, 2014). La composición de este tipo de escorias resulta realmente agresiva contra los ladrillos de magnesia-cromo, su baja viscosidad promueve significativamente la penetración y desgaste.

Efecto de Fe/SiO₂ en la viscosidad de la escoria

Varios autores han mostrado que a medida que aumenta el contenido de SiO₂, la viscosidad de la escoria aumenta. Esto se debe a la polimerización de aniones SiO₄⁴⁻, a medida que el enlace Si-O se construye, las unidades estructurales en el fundido crecen y la viscosidad aumenta (Bazan *et al.*, 2006; Kowalczyk *et al.*, 1995; Park *et al.*, 2011; S. SEETHARAMAN *et al.*, 2004). Para altas presiones parciales de oxígeno, cerca de la saturación con magnetita, algunos autores han encontrado que la viscosidad permanece relativamente constante, mientras que otros establecen un aumento en la viscosidad en dicho límite. La Figura 10 muestra la relación entre la viscosidad y la razón Fe/SiO₂. Para todas las cantidades de alúmina probadas en el experimento a una temperatura fija, la viscosidad de la escoria disminuye con el aumento de la razón Fe/SiO₂. La liberación de iones férricos, ferroso y O²⁻, en particular éste último, actúan como modificador de la red y generan reacciones con oxígenos enlazantes de la estructura de la escoria, como se observa en las siguientes reacciones:



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

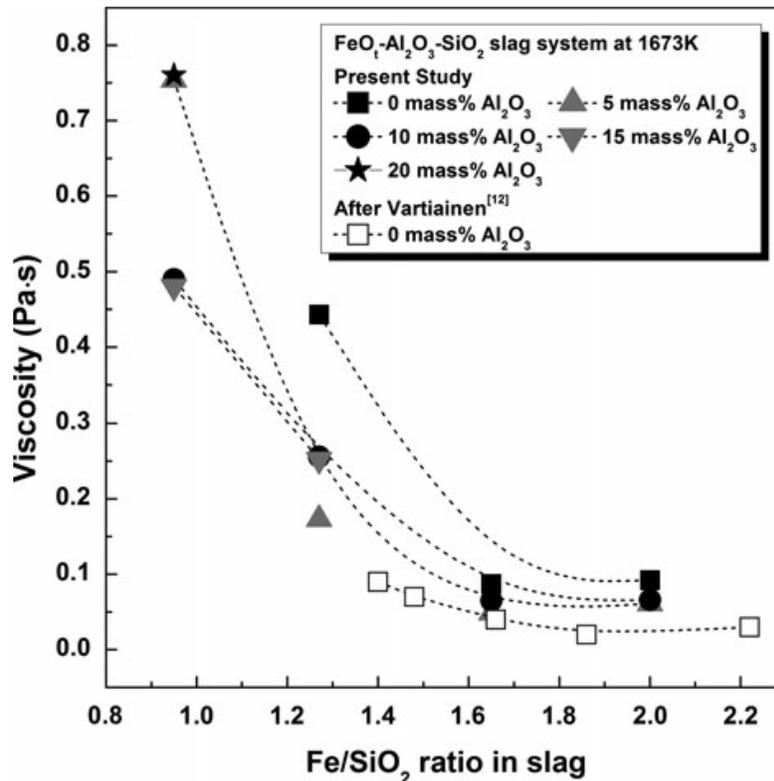


Figura 10. Viscosidad en función de Fe/SiO₂ para distintas cantidades de alúmina (Park *et al.*, 2011).

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

Dada la naturaleza iónica de las escorias y la variedad de polimerizaciones que puede adoptar, es posible presumir que existirá un cambio considerable en la viscosidad a causa de la presencia de otros óxidos.

En la Figura 11 se observa el logaritmo de la viscosidad v/s el inverso de la temperatura. Con un aumento en el contenido de CaO de 16 a 21 %, la viscosidad disminuye independiente de la temperatura. Con valores de 32.5% en peso de CaO, la viscosidad aumenta al bajar los 1520°K. A esta temperatura la pendiente del gráfico mostró un cambio repentino. (Kowalczyk *et al.*, 1995).

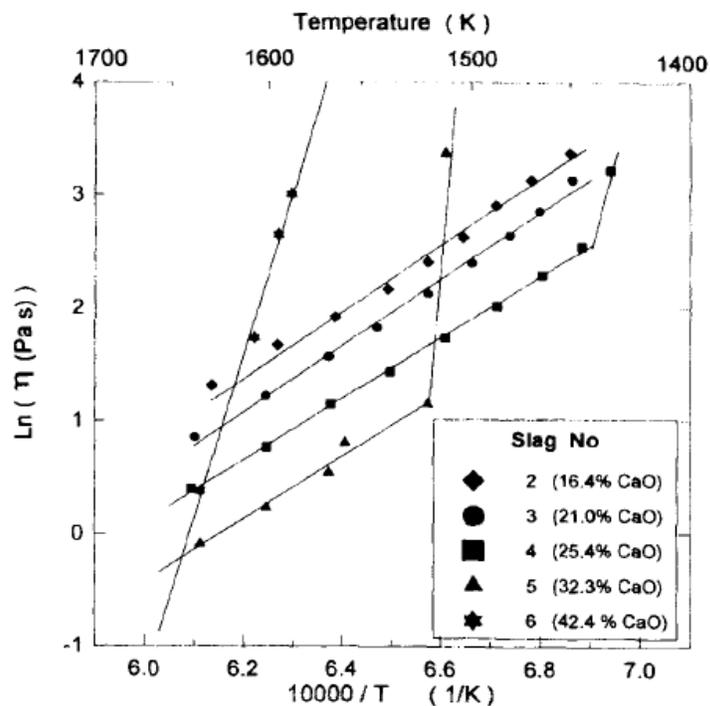


Figura 11. Gráfico logaritmo natural de viscosidad e inverso de la temperatura para distintas cantidades de CaO (Kowalczyk W. *et. al.*, 1995).

Además, la temperatura requerida para causar este incremento en la viscosidad decrece con el aumento en el contenido de CaO como se aprecia en la Figura 12. Esto puede ser explicado por la generación de partículas sólidas formadas por saturación a bajas temperaturas, en particular por la formación de Ca_2SiO_4 (Kowalczyk *et al.*, 1995). Bajo estas circunstancias la escoria deja de ser totalmente líquida, y una región de coexistencia sólido-líquido se hace presente.

Un comportamiento similar es observado cuando se adiciona MgO a la escoria fayalítica, en otras palabras, la viscosidad disminuye hasta una cierta concentración de MgO a partir de la cual, comienza un aumento exponencial de la viscosidad dada la formación de MgSiO_3 y Mg_2SiO_4 .

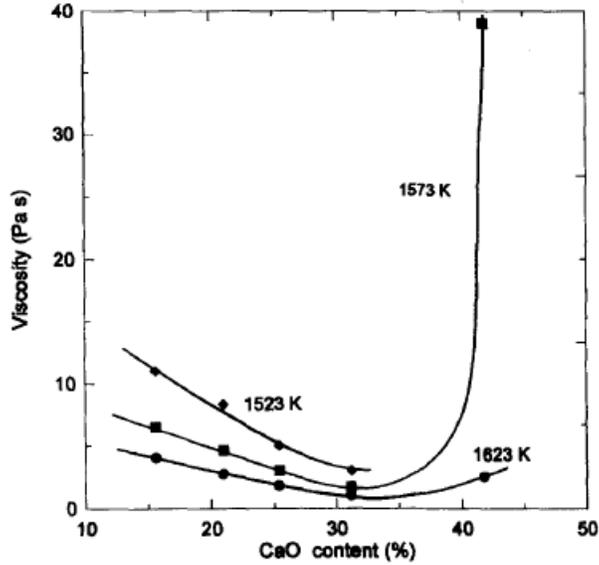


Figura 12. Viscosidad escoria fayalítica en función de contenido de CaO para 1250 °C, 1300 °C y 1350 °C (Kowalczyk et al., 1995).

La viscosidad de escorias ácidas pueden llegar a ser de uno o dos órdenes de magnitud mayores que la de escorias básicas (Kowalczyk W. et. al., 1995). En la Figura 13, se observa una disminución de la viscosidad en presencia de FeO, Fe₂O₃ y Cu₂O y un aumento de ella con concentraciones mayores de Cr₂O₃. Con bajos contenidos de CaO y MgO, la viscosidad disminuye progresivamente. Sin embargo, una vez alcanzada la saturación de estos compuestos en la escoria, la viscosidad aumenta exponencialmente. Una escoria básica está caracterizada por la disminución de la viscosidad marginalmente con la temperatura. Sin embargo, al llegar a una temperatura crítica, la precipitación de sólidos aumenta la viscosidad repentinamente.

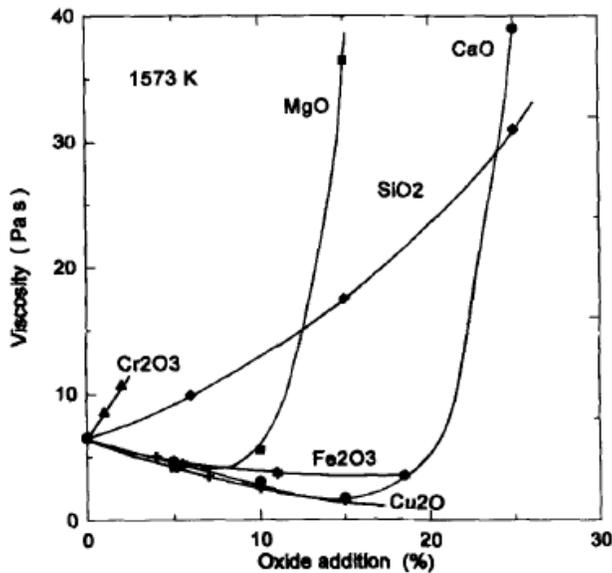


Figura 13. Viscosidad de escorias fayalíticas a 1300 °C en función de la adición de distintos óxidos (Kowalczyk W. et. al., 1995).

En la Figura 14 se observa un efecto en ‘V’ de la curva de viscosidad al agregar alúmina a la escoria, lo cual se explica por el comportamiento anfótero de ésta (**Park et al., 2011**). Pequeñas cantidades de alúmina actúan como óxido básico, despolimerizando las cadenas de silicatos presentes en la escoria, disminuyendo la viscosidad. Luego de alcanzar un mínimo, comienza a comportarse como óxido ácido formador de red, mediante el consumo de O^{2-} , tal como se aprecia en las reacciones 18 y 19.

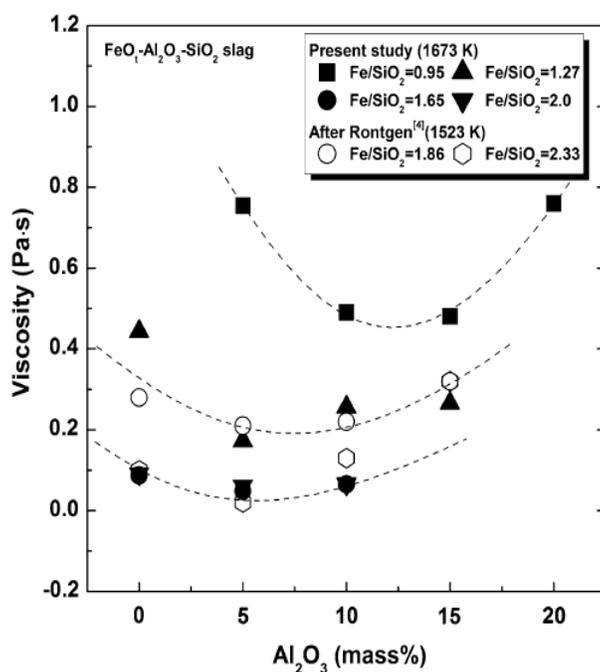
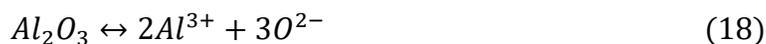


Figura 14. Viscosidad de escoria fayalítica en función de la cantidad de alúmina en la escoria, para distintos Fe/SiO_2 (**Park et al., 2011**).

2.2 Minerales arcillosos

El agotamiento de las reservas a lo largo del tiempo ha dado como resultado el tratamiento de minerales con menores leyes de cobre. Así, cada vez más operaciones mineras y de procesamiento de minerales están reparando en la importancia de integrar los principios de mineralogía a sus operaciones. En el centro de esto, reside la importancia de entender la mineralogía de la ganga, y sus efectos en el correcto desempeño de la operación. (Ndlovu *et al.*, 2013).

Existen valiosas investigaciones relacionadas a la presencia de minerales filosilicatados. Sin embargo, la mayoría de estos estudios se han dirigido hacia otras industrias como la ciencia nanocompuesta, la fabricación de cerámica, cosméticos, fabricación de papel y descontaminación del suelo. En esas aplicaciones, los puntos clave no son necesariamente los mismos a los pertenecientes al contexto del procesamiento de minerales. Aun así, se registran algunos estudios (Cruz, Peng, Farrokhpay, & Bradshaw, 2013; Ndlovu, Becker, Forbes, Deglon, & Franzidis, 2011; Ndlovu *et al.*, 2013; Środoń, 2009) refiriéndose a la presencia de estos minerales en el proceso y su influencia en el rendimiento de la flotación de minerales, liberación de minerales valiosos en molienda, tratamiento complejo de relaves y problemas de bombeo.

En esta sección se establece en primera instancia, el origen y la presencia de este tipo de gangas en yacimientos de cobre, para luego hacer una descripción completa del grupo filosilicatado. Además, se incluye la clasificación estructural de estos minerales y los problemas típicos encontrados en la operación atribuidos a su presencia.

2.2.1 Definición y conceptos

2.2.1.1 *Pórfido de cobre y origen de gangas silicatadas.*

Los depósitos de cobre porfídicos son resultados de complejas interacciones de muchos procesos físicos, químicos y mecánicos. Debido a la complejidad, es difícil encontrar una definición absoluta, aun así, se caracteriza un depósito de pórfido de cobre destacando los atributos esenciales de esta clase de depósitos:

1. Los sulfuros que contienen cobre están localizados en una red de stockwork controlados por fractura y/o como granos diseminados en la matriz de roca alterada.
2. Alteración y mineralización a 1-4 km de profundidad. Están genéticamente relacionados con reservorios de magma emplazados en la corteza superficial, predominantemente de composición intermedia de sílice.

3. Existen complejos de rocas intrusivas que se emplazan inmediatamente antes de la formación del depósito de pórfido y que se alojan de forma paralela. Se encuentran predominantemente en forma de depósitos cilíndricos verticales y (o) complejos de diques.
4. Las zonas de alteración filosil-argílicos y propilíticas marginales se superponen o rodean un conjunto de alteración potásica.

En partes hipogénicas del depósito de cobre pórfido, el cobre se produce predominantemente en calcopirita. Otros importantes minerales de cobre, tales como como bornita y enargita pueden estar presentes. Su ocurrencia es de forma diseminada y en vetas hidrotermales. El sulfuro de ganga más abundante es la pirita y en pequeñas cantidades, la pirrotina, esfalerita, tenantita y galena. Los minerales de óxido y silicato de ganga más abundantes son cuarzo, K-feldespato, biotita, moscovita (sericita), magnetita, clorita, anhidrita, caolinita y epidota. Otros minerales comunes de ganga son el rutilo, la apatita y la titanita. (**Byron Berger *et al.*, 2008**). Las Tabla 3 y 4 resumen la presencia de minerales (gangas y sulfuros) en los depósitos de cobre porfídico presente en los principales yacimiento de Chile.

*Tabla 3. Tipo y cantidad de arcilla asociadas a distintos yacimientos (Bulatovic S. *et al.*, 1999).*

Yacimiento	Origen	Tipo de Roca	Tipo y Cantidad de Arcilla	
Escondida	Chile	Pórfido/Andesita	Caolinita	12%
			Illita	18%
Disputada	Chile	Pórfido/ Cuarzo	Montmorillonita	12%
			Illita	4%
Mansa Mina	Chile	Andesita/Cuarzo	Caolinita	8%
			Illita	4%
Escondida	Chile	Andesita	Montmorillonita	4%
			Brammollita	2%

En depósitos de cobre pórfido, la alteración hidrotérmica hipogénica se clasifica típicamente en base a ensambles de minerales. En rocas ricas en silicato, los minerales de alteración más comunes son el K-feldespato, la biotita, la moscovita (sericita), la albita, la anhidrita, el clorito, la calcita, epidota y la caolinita. En las rocas ricas en silicato que han sido alteradas a asociaciones argílicas avanzadas, los minerales más comunes son cuarzo, alunita, pirofilita, dickita y diásporo. En las rocas carbonatadas, los minerales más comunes son el granate, el piroxeno, la epidota y la actinolita. Otros minerales de alteración comúnmente encontrados en depósitos de cobre pórfido son turmalina, andalucita y actinolita. La Figura15 entrega una idea de la ubicación espacial de estas zonas alteradas.

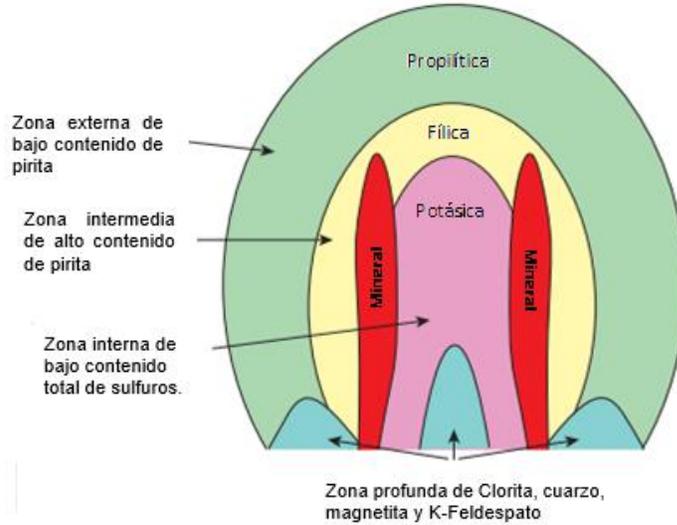


Figura 15. Sección transversal de un depósito porfídico de cobre con las zonas de alteración idealizadas (Byron Berger, Robert A. Ayuso, Jeffrey C. W, & Robert R. Sealynn, 2008).

2.2.1.2 Mineralogía de los minerales filosilicatos

Los minerales filosilicatos comprenden capas tetraédricas T y octaédricas O en su composición de bloques básicos (Brigatti, Galan, & Theng, 2006). Una capa tetraédrica T consiste en un conjunto de unidades tetraédricas de sílice (SiO_2). Dentro de cada unidad, cuatro átomos de oxígeno están dispuestos simétricamente alrededor de un átomo de silicio, compartiendo tres esquinas (oxígenos basales O_b) con otros tetraedros. Se forman entonces, patrones hexagonales de mallas infinito bidimensional (ver Figura 16). Las capas tetraédricas se mantienen unidas por átomos de oxígenos apicales compartidos entre ellas (oxígenos apicales O_a) (Brigatti *et al.*, 2006).

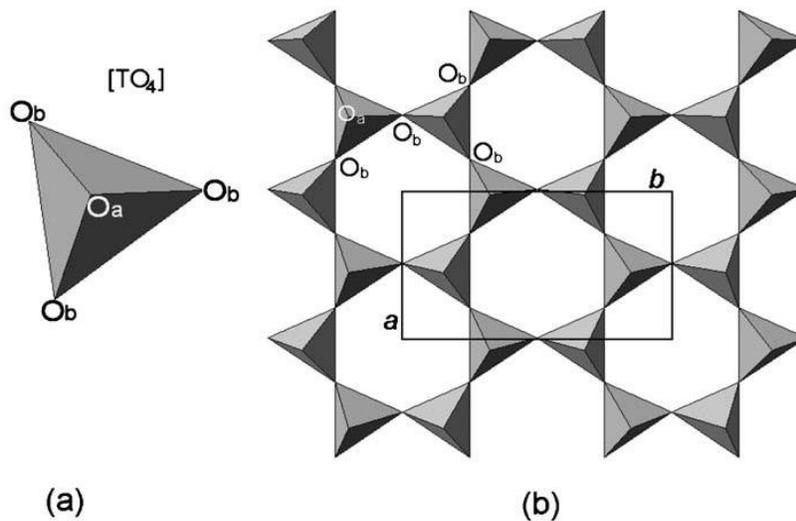


Figura 16. a) Tetraedro $[TO_4]$; b) lamina tetraédrica formada por la unión de anillos. $O_a - O_b$ se refiere a los átomos de oxígenos apicales y basales respectivamente. $a - b$ son los parámetros de celda (Brigatti, Galan, & Theng, 2006).

Tabla 4. Sulfuro primario y mineralogía de alteración en una sección representativa de depósitos de cobre de tipo pórfido, en Chile (Byron Berger et al., 2008).

Deposito	Sulfuro primario	Mineralogía
		Alteración primaria
Andacollo	Calcopirita, pirita, bornita, hematita, molibdenita, pirrotina.	Cuarzo, K-feldespato, biotita, anhidrita, magnetita, sericita, rutilo, clorita, epidota y calcita
Chuquicamata	Calcopirita, pirita, bornita, hematita, molibdenita, pirrotina, enargita, covelina, tenantita esfalerita.	Cuarzo, K-feldespato, biotita, anhidrita, magnetita, sericita, albita, clorita, epidota, especularita, turmalina
El Abra	Calcopirita, pirita, bornita, enargita, calcosina	Cuarzo, K-feldespato, biotita, magnetita, ilmenita, perlitita, apatita, rutilo, anhidrita, sericita, caolinita, clorita, epidota, albita, calcita, especularita, carbonato y turmalina
El Salvador	Calcopirita, pirita, bornita, molibdenita, enargita, tenantita, esfalerita y galena	Cuarzo, K-feldespato, biotita, magnetita, rutilo, anhidrita, sericita, caolinita, hematita, clorita, epidota, albita, calcita, especularita, andalucita y turmalina
El Teniente	Calcopirita, pirita, bornita, molibdenita, tenantita-tetraedrita, esfalerita y galena	Cuarzo, K-feldespato, biotita, magnetita, rutilo, anhidrita, caolinita, clorita, epidota, albita, especularita, carbonato.
Escondida	Calcopirita, pirita, molibdenita, enargita, tenantita, covelina, esfalerita y galena	Cuarzo, K-feldespato, biotita, magnetita, anhidrita, caolinita, clorita, epidota, sericita, alunita y calcita.
Esperanza	Calcopirita, bornita, pirita, molibdenita, calcosina y oro nativo	Cuarzo, K-feldespato, biotita, magnetita, anhidrita, clorita, epidota, sericita, , calcita, apatita, rutilo, turmalina y ilita
Los Pelambres	Calcopirita, bornita, pirita, molibdenita.	Cuarzo, K-feldespato, biotita, magnetita, anhidrita, clorita, epidota, sericita, albita , calcita, apatita, rutilo, turmalina, ilita y Caolinita
Potrerillos	Calcopirita, pirita, bornita, arsenopirita, stibnita, tetraedrita, esfalerita y galena	Cuarzo, K-feldespato, biotita, magnetita, anhidrita, albita, carbonato, Caolinita y woodhouseíta.

En cambio, una unidad octaédrica consiste en un catión central que mediante enlaces de coordinación se une a seis grupos hidroxilo, dando como resultado una simetría octaédrica. Estos grupos hidroxilo están a su vez enlazados a otros átomos metálicos circundantes formando láminas octaédricas (ver Figura 17). El equilibrio de carga se mantiene dependiendo de la valencia del catión en la unidad octaédrica. Cuando los cationes son divalentes, darán lugar a la formación de un filosilicato trioctaédrico como la brucita ($Mg(OH)_2$). En el caso de los cationes trivalentes, gibbsita ($Al(OH)_3$) forman minerales filosilicatos dioctaédricos, como se muestra en la Figura 19 (Brigatti *et al.*, 2006; Ndlovu *et al.*, 2013).

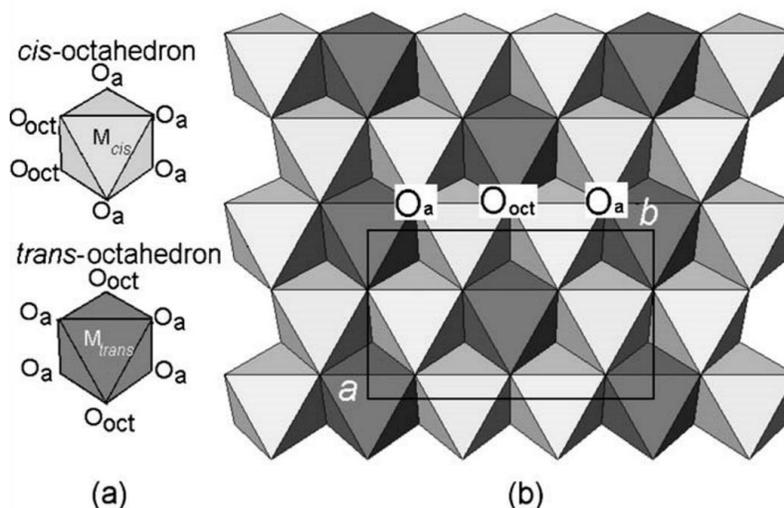


Figura 17. (a) O_{oct} (OH, F, Cl) orientación de los octaedros Cis y octaedros Trans. (b) ubicación de los sitios cis y trans en la lámina octaédrica. $O_a - O_b$ se refiere a los átomos de oxígenos apicales y basales respectivamente. $a - b$ son los parámetros de celda (Brigatti, Galan, & Theng, 2006).

Los cationes tetraédricos más comunes son Si^{4+} , Al^{3+} y Fe^{3+} . Los cationes octaédricos son generalmente Mg^{2+} , Al^{3+} y Fe^{3+} . La Fig. 17 muestra dos topologías diferentes de la unidad octaédrica relacionadas con la posición (OH), es decir, la orientación cis y la trans.

2.2.1.3 Estructura de los minerales filosilicados

Las variaciones en las configuraciones de las capas tetraédricas y octaédricas descritas en el apartado anterior, resultan en minerales de estructuras similares pero con propiedades físicas y químicas distintas (Deer, R.A. Howie, & J. Zussman, 2013). La estructura de capa 1:1 consiste en la repetición de una lámina tetraédrica y una lámina octaédrica, mientras que en la estructura de capa 2:1, una lámina octaédrica está intercalada entre dos láminas tetraédricas (ver Figura 18).

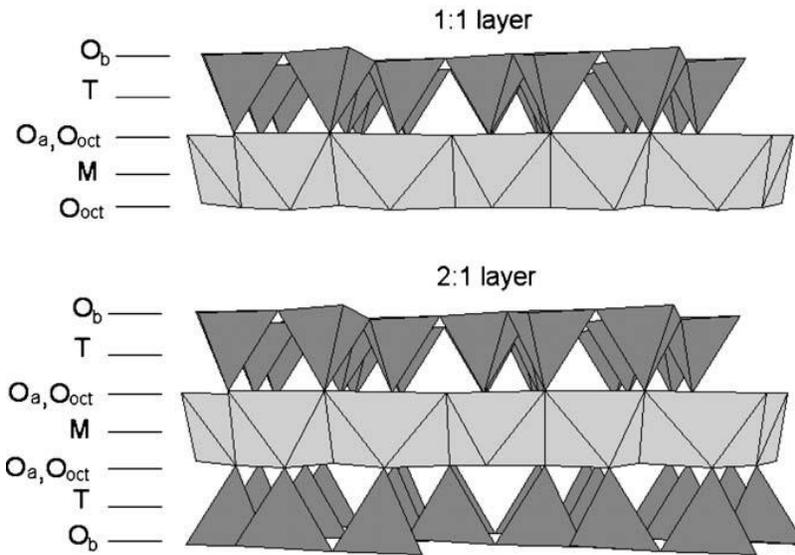


Figura 18. Estructura de las capas 1:1 y 2:1. $O_a - O_b - O_{oct}$ se refiere a las posiciones de los átomos de oxígenos apicales, basales y anión octaedro respectivamente. M y T indica el catión octaédrico y tetraédrico respectivamente.

En la estructura capa 1:1, la celda unitaria incluye seis sitios octaédricos (cuatro sitios orientados cis y dos trans) y cuatro sitios tetraédricos. La celda unitaria en la estructura 2:1 se caracteriza por tener seis sitios octaédricos y ocho sitios tetraédricos. Las estructuras con los seis sitios octaédricos ocupados se conocen como trioctaédricas (Figura 19 a). Si sólo cuatro de los seis octaedros están ocupados, la estructura se denomina dioctaédrica (Figura 19 b). La fórmula estructural se informa a menudo sobre la base del contenido de la mitad de la unidad de celda, es decir, se basa en tres sitios octaédricos, de aquí la nomenclatura descrita.

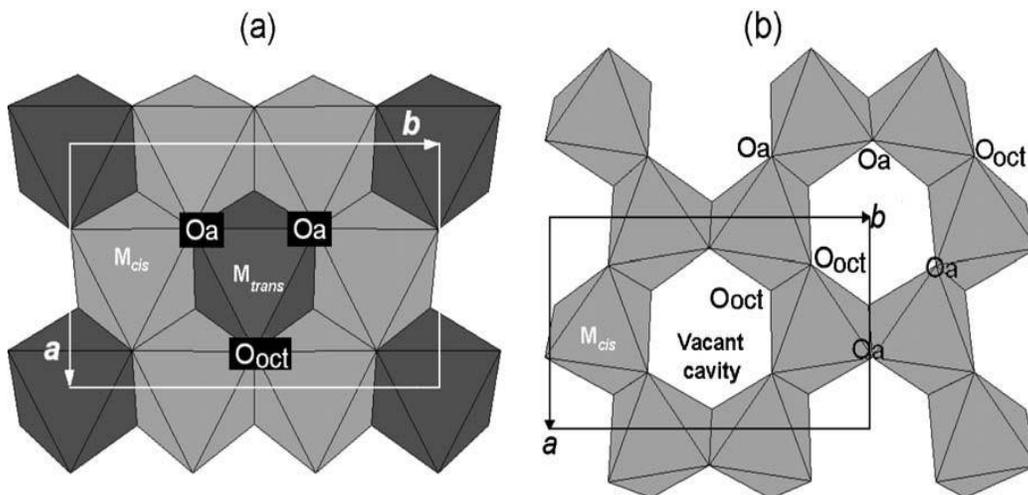


Figura 19. (a) Lámina trioctaédrica; (b) lámina dioctaédrica. O_a Representa los átomos de oxígeno apical compartidos con tetraedros, y O_{oct} es el sitio aniónico compartido entre octaedros adyacentes. a y b son parámetros de la celda unitaria.

Esta forma de clasificarlos divide a los filosilicatos en serpentinas, talco/pirofilitas, micas, cloritas y minerales arcillosos. Este último, pueden ser subdivididos en arcillas ‘swelling’ (Esmectita) y ‘non-swelling’ (Caolinita e Illita) como se observa en la Figura 20 (Deer *et al.*, 2013). Esta clasificación está sujeta además a un incremento gradual en la complejidad en cuanto a la estructura mineralógica.

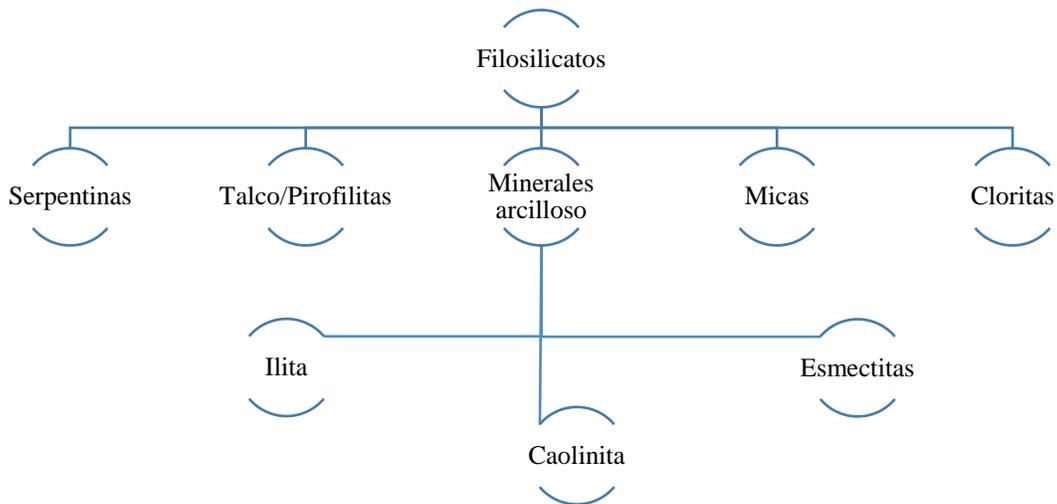


Figura 20. Clasificación de grupos de los filosilicatos

En los filosilicatos 1: 1 o TO (por ejemplo, caolinita dioctaédrica y serpentina trioctaédrica), cada capa tiene aproximadamente 0.7 nm de grosor (Figura 21 a). La superficie de la capa T consiste enteramente de átomos de oxígeno basales (O_b), mientras que la otra superficie está compuesta por O_{oct} (en su mayoría grupos OH) de la lámina octaédrica (ver Figura 18). En la capa 2:1 o TOT las láminas tetraédricas están invertidas y dos tercios de los grupos hidroxilo en las capas octaédricas se sustituyen por átomos de oxígeno apical tetraédricos, (ver Figura 18). Ambas superficies consisten en átomos de oxígeno basal tetraédricos (O_b). La periodicidad a lo largo del eje Y varía de 0.91-0.95 nm en talco y pirofilita (Figura 21 b) a 1.40-1.45nm en cloritas (Figura 21 e). Los valores más altos de clorita se deben por la ocupación entre capa por cationes, mientras que en el talco el espacio entre capas está vacío.

Por otro lado, en las micas e illita (Figura 21 c) el espacio intercapas está ocupado por cationes anhidros alcalinos y alcalinotérreos (periodicidad de capa 1.0 nm). El espacio intercapas de esmectita y vermiculita (Figura 21 d) contiene cationes alcalinos o alcalinotérreos junto con moléculas de agua. Por el contrario, en la clorita (Figura 21 e) la capa intermedia está ocupada por una lámina octaédrica continua, mostrando así una secuencia TOT -Oint (donde Oint es la lámina intermedia octaédrica).

2.2.1.4 Carga de la capa formada por laminas O y T.

Cuando las láminas tetraédrica y octaédrica se unen en una capa, la estructura resultante puede ser eléctricamente neutra o cargada negativamente.

La neutralidad eléctrica existe si:

1. La hoja octaédrica contiene cationes trivalentes en dos sitios octaédricos (generalmente Al^{3+} , Fe^{3+}), con una vacante en el tercer octaedro.
2. Los cationes divalentes (R_2^+ , usualmente Fe^{2+} , Mg^{2+} y Mn^{2+} ocupan todos los sitios octaédricos).
3. La lámina tetraédrica contiene Si^{4+} en todos los tetraedros.

Una carga de capa negativa surge de:

1. Sustitución de Al^{3+} por Si^{4+} en sitios tetraédricos.
2. Sustitución de Mg^{2+} o Al^{3+} por cationes de carga más baja en sitios octaédricos.

Esta variabilidad de carga se reconoce como una de las características más importante en los filosilicatos y micas 2:1, porque induce la ocupación del espacio intercalar por cationes intercambiables. En filosilicatos 2:1, la carga de la capa (negativa) oscila desde -0,2 en montmorillonita y hectorita, hasta -2 en micas frágiles, calculado sobre la base de sus fórmulas estructurales (es decir, el contenido media unidad de celda). En filosilicatos 1:1 la carga de la capa es generalmente cerca a cero.

2.2.2 Clasificación mineral arcilloso

Los minerales arcillosos son gangas asociadas a depósitos de baja ley que pertenecen al grupo de minerales de filosilicatos, aunque son mejor conocidos como arcillas. Los minerales arcillosos pueden ser producto de meteorización química, alteración hidrotermal y deposición de sedimento. Son minerales accesorios comunes en varios depósitos minerales incluyendo pórfidos de cobre, lateritas de níquel, rocas ígneas ricas en volátiles y depósitos de carbón (**Byron Berger et al., 2008**).

Vale la pena señalar que hay una clara diferencia entre las arcillas y los minerales arcillosos. Las arcillas son sedimentos que comprenden minerales arcillosos y minerales accesorios no arcillosos (**Deer et al., 2013**), mientras que los minerales arcillosos son hoja de silicatos puros que son responsables de las propiedades clásicas de la arcilla, tales como la plasticidad cuando están mojados y dureza cuando se seca o se calienta (**Ndlovu et al., 2013**). Por esta definición, la bentonita, por ejemplo, es un tipo de arcilla que se compone principalmente de montmorillonita (mineral arcilloso) e imitará las propiedades de la montmorillonita, pero puede incluir otros minerales no arcillosos o minerales filosilicatados (por ejemplo cuarzo). La dificultad con los minerales arcillosos proviene de su capacidad de cambiar de una forma a otra (interstratificación), de modo que típicamente comprenden capas alternas de otras arcillas en secuencias ordenadas y regulares o altamente desordenadas e irregulares. En tales casos, la identificación de minerales es difícil, ya que tienden a enmascarse entre sí.

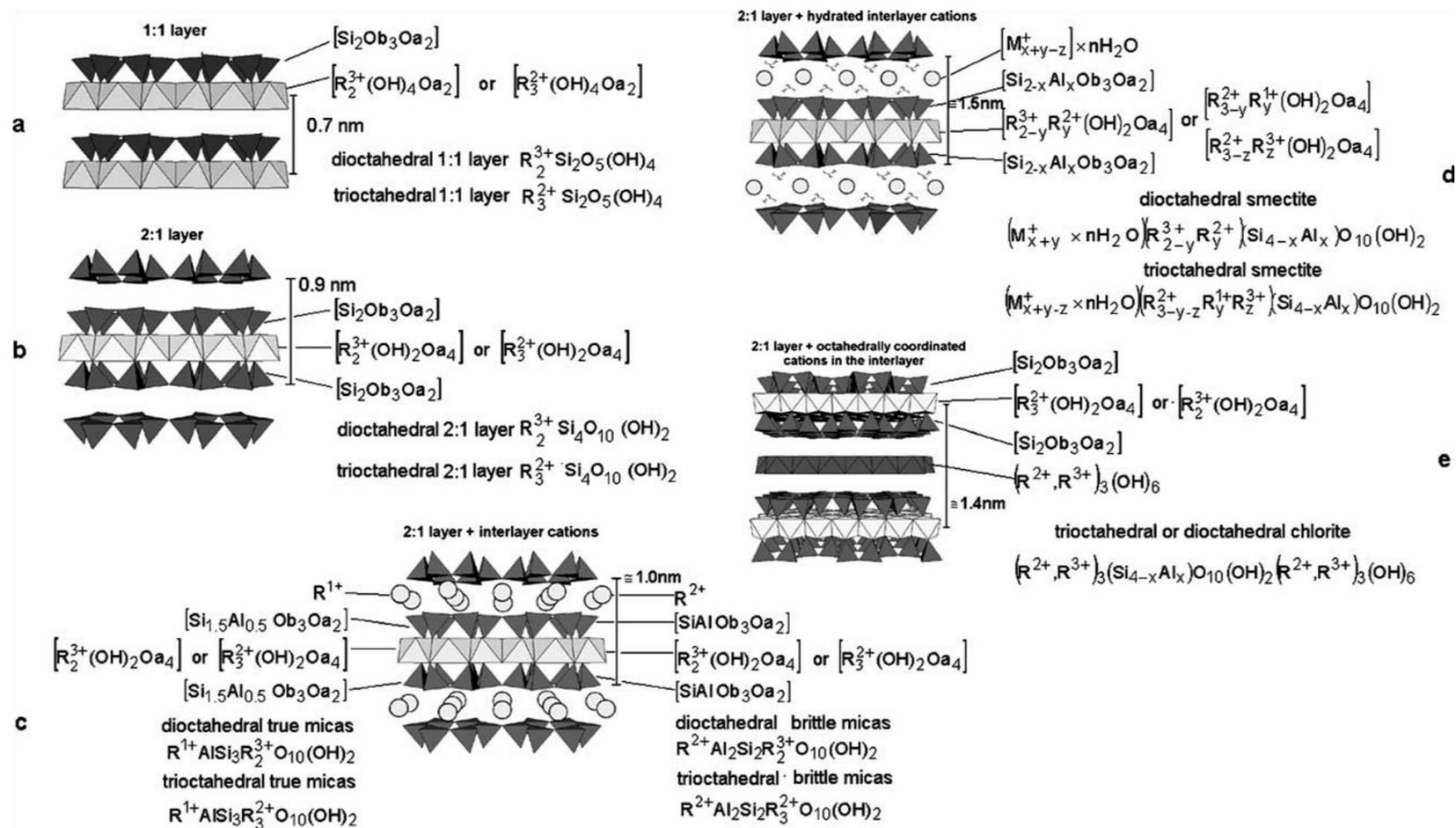


Figura 21. Diferentes estructuras de capas: (a) capa 1: 1 (es decir, caolinita y capa similar a serpentina); (B) capa 2: 1 (es decir, capa de tipo pirofolita y talco); (C) capa 2: 1 con cationes de capa intermedia (es decir, la capa de tipo mica); (D) capa 2: 1 con cationes de capa intermedia hidratados (es decir, capa de tipo esmectita y vermiculita); (E) capa 2: 1 con cationes intercalares coordinados octaédricamente (es decir, capa similar a cloritas

2.2.2.1 Grupos de las Caolinitas

Los minerales arcillosos en el grupo de la caolinita consisten en estructuras de capas 1: 1 dioctaédricas con una composición general de $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, su densidad es de alrededor de 2.6 g/cm³ y posee una dureza de 1 en la escala de Mohs. La secuencia de apilamiento de caolinita consta de capas idénticas. La composición de los minerales del grupo de la caolinita se caracteriza por un predominio de Al^{3+} en sitios octaédricos, aunque puede ocurrir alguna sustitución isomorfa de Mg^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} y V^{3+} . A diferencia de otras arcillas no contiene ningún catión o molécula de agua entre capas. Su espaciamiento entre capas es de 7 Å, el tamaño de partícula es de 2µ y presenta morfologías platiformes y hexagonales. Dentro del grupo de la caolinita se encuentra la dickita, nacrita y haloisita. La Tabla 5 muestra la cantidad de elementos y compuestos presentes en la Caolinita.

Tabla 5. Composición típica de una caolinita (Środoń, 2006, p. 12).

Elemento	Cantidad	Compuesto	Cantidad
Aluminio	20.90 %	Al_2O_3	39.50 %
Sílice	21.76 %	SiO_2	46.55 %
Hidrógeno	1.56 %	H_2O	13.96 %
Oxígeno	55.78 %		

2.2.2.2 Grupo de las illita

Los minerales que componen el grupo de las illita poseen estructura dioctaédrica 2:1 de ocurrencia común en suelos y rocas sedimentarias. El término "illita" se usa para minerales 2:1 con una capa no expansible y una amplia variedad de composiciones químicas (**Brigatti et al., 2006**). El espacio entre capas es de 10 Å y está ocupado principalmente por cationes de potasio pobremente hidratados, responsables de la ausencia de hinchazón. Estructuralmente, la illita es similar a la moscovita y a la sericita, con un poco más de silicio, magnesio y hierro (**Ayadi A. J., Soro J., Kamoun A., & Baklouti S., 2013**). La composición de la illita difiere en especial de la moscovita dioctaédrica en tener sustituciones heterovalentes, homovalente y una carga de capa entre -0.6 y -0.9. En general, presentan morfologías laminares y tienen un tamaño de partícula inferior a 2µ. Dentro del grupo de la illita, se encuentra la bramalita y la fengita. La Tabla 6 muestra la cantidad de elementos y compuestos presentes en la illita.

Tabla 6. Cantidad de elementos y compuestos presentes en la Illita (Środoń, 2006, p. 12).

Elemento/[%]	Cantidad	Compuesto	Cantidad
Potasio	6.03	K_2O	7.26
Magnesio	1.87	MgO	3.11
Aluminio	9.01	Al_2O_3	17.0
Hierro	1.43	FeO	1.85
Sílice	25.2	SiO_2	54.0
Hidrógeno	2.35	H_2O	12.0

2.2.2.3 Grupo de las Esmectitas.

Las esmectitas son filosilicatos 2: 1 con una carga de capa total negativa, entre -0,2 y -0,6 por media celda unitaria. A excepción de la carga y la hidratación de los cationes de capa intermedia, su estructura es similar a la de otros filosilicatos 2:1 que ya se han descrito. La lámina octaédrica, puede ser predominantemente ocupada por cationes trivalentes (esmectitas dioctaédricas) o bien por cationes divalentes (esmectitas trioctaédricas).

Una amplia gama de cationes puede ocupar posiciones tetraédricas, octaédricas y de intercapas. Comúnmente Si^{4+} , Al^{3+} y Fe^{3+} se encuentran en sitios tetraédricos. La sustitución por Si^{4+} en sitios tetraédricos crea un exceso de carga negativa sobre los tres oxígenos basales y el oxígeno apical. Esto afecta a la carga total de la capa 2:1, así como la carga negativa local en la superficie de la capa. En esmectitas dioctaédricas, la sustitución de los cationes divalentes por cationes trivalentes crea un exceso de carga negativa, mientras que la sustitución de trivalente por cationes divalentes en esmectitas trioctaédricas, genera un exceso de carga positiva. Estos eventos tienen implicaciones para muchas propiedades físicas de las esmectitas tales como hinchazón y comportamiento reológico.

La hinchazón de las esmectitas ocurre de forma escalonada, a través de la formación secuencial de hidratos de capas enteras. En el contenido total de agua intermedia entre las fases, se observa una coexistencia bifásica en forma de hidratos interestratificados o mixtos. El agua muestra una fuerte preferencia por formar una red intermolecular unida a hidrógeno, mientras que los enlaces de hidrógeno en la superficie del aluminosilicato son débiles y de corta duración.

En cada categoría de arcilla existe una distancia de plano basal entre las unidades paralelas de silicato, para la Montmorillonita seca es de 10 Å y de 20 Å cuando esta es humectada, por el debilitamiento de la conexión entre los planos. Son partículas de tamaño pequeño (<2µ) y de morfología laminar. El grupo de las Esmectitas se divide en dioctaédricas (Montmorillonita, beidelita) y trioctaédricas (saponita, hectorita) (Ayadi A. J *et al.*, 2013). La Tabla 7 muestra la cantidad de elementos y compuestos presentes en una Montmorillonita promedio.

Tabla 7. Cantidad de elementos y compuestos presentes en la Montmorillonita (Środoń, 2006, p. 12).

Elemento	Cantidad	Cantidad	Compuesto
Sodio	0.84	1.13	Na_2O
Calcio	0.73	1.02	CaO
Aluminio	9.83	18.5	Al_2O_3
Sílice	20.4	43.7	SiO_2
Hidrógeno	4.04	36.1	H_2O
Oxígeno	64.1		

En el caso particular de la montmorillonita, los tetraedros de sílice rodean a los octaedros compuestos de óxidos e hidróxidos de aluminio y magnesio. Entre cada estructura TOT, se ubican cationes Na^+ , Ca^{2+} y K^+ fácilmente hidratables en presencia de agua (Figura 21). El tipo de catión que ingresa a la región intercapa define el tipo de montmorillonita, ya sea sódica, cálcica o potásica. La fórmula global de esta arcilla es $(Na, Ca)_{0,3}(Al, Mg)_2 - Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$, posee una dureza entre 1 y 2 en la escala de Mohs y una densidad variable.

2.2.3 Problemas asociados a Minerales arcillosos

Generalmente, cuando están presentes en un yacimiento, los minerales arcillosos entrarán al circuito de procesamiento, debido a que su tamaño fino las hace virtualmente inevitables. En general, los problemas asociados con los minerales filosilicatos son de carácter fisicoquímicos, afectando todas las etapas del circuito de procesamiento de minerales. Debido a esto, muchos estudios han surgido con respecto a los minerales arcillosos dentro y fuera del área metalurgia (Ayadi A. J *et al.*, 2013; Cruz *et al.*, 2013; Jorjani, Barkhordari, Tayebi Khorami, & Fazeli, 2011; Ndlovu *et al.*, 2011; Środoń, 2009). Aun así, son escasos los estudios centrados exclusivamente en el área pirometalurgia y en consecuencia existe un gran vacío de información.

La Tabla 8 da un resumen de algunos de los problemas típicamente encontrados al tratar los minerales portadores de filosilicatos. Destacando los efectos omnipresentes de estos minerales en todo el circuito de procesamiento.

Tabla 8. Problemas típicos de procesamiento de minerales experimentados durante el procesamiento de minerales portadores de filosilicatos.

Conminución	Planta beneficio	Tratamiento de relaves
Adhesión de mineral arcilloso a correas y harneros	Restringen la percolación durante lixiviación	Baja recuperación de agua
Reducción de la capacidad de Chancar	Captación de metales de interés	Baja estabilidad de los muros
Disminución de la capacidad de bombeo	Disminución del funcionamiento hidrodinámico	Bloqueo de agujeros de drenado
Disminución en la eficiencia de molienda	Baja selectividad	Aumenta los tiempos de residencia de la pulpa
Disminución de rendimiento	Influencia sobre la cinética de flotación	Disminución de la permeabilidad
	Adición sobre la burbuja	Aumenta el tiempo de sedimentación
	Baja estabilidad de la espuma	
	Baja tasa de filtración	

2.2.3.1 Conminución

Un aumento de las cantidades de partículas finas de arcilla en los circuitos de chancado y molienda a menudo da lugar a un retardo del proceso de conminución global. Particularmente dentro del régimen de molienda ultrafina, debido a los efectos de la viscosidad se opera el molino a densidades significativamente más bajas. La naturaleza "pegajosa" de los minerales filosilicatados dificulta el uso de correas transportadoras y harneros. Lo que resulta en una reducción significativa en la capacidad de transporte durante el manejo del material.

2.2.3.2 Planta beneficio

Debido al tamaño pequeño de sus partículas y a sus altas viscosidades, los minerales filosilicatados también pueden resultar en la captación de metales de interés "preg robbing" durante la lixiviación. Es decir, adsorción del metal desde la solución ácida y además restringen la percolación del ácido a través de la pila. Los tanques están sujetos a desbordamiento debido a su capacidad insuficiente.

De particular interés es el efecto de los minerales filosilicatados sobre el comportamiento de flotación de los minerales. Su capacidad de poseer una alta superficie específica los hace altamente reactivos y sensibles a los cambios. Se ha observado que la presencia de aluminosilicatos y minerales de silicato de magnesio en la flotación, afectan el rendimiento a través de:

1. Recubrimiento de barro en las superficies minerales, así como burbujas de aire.
2. Mayor consumo de reactivos, baja selectividad y cinética de flotación.
3. Arrastre de grandes cantidades al concentrado durante las etapas de Rougher y Scavenger.
4. Aumento en la viscosidad de la pulpa.
5. Aumentando o disminuyendo la estabilidad de la espuma.

Jorjani demostró que los tipos de mineral que contienen moscovita y vermiculita tienen el mayor efecto sobre la flotabilidad de los sulfuros de cobre durante el procesamiento de minerales (**Jorjani et al., 2011**). No solo se presentan problemas asociados a la recuperación de cobre, los minerales de la arcilla se asocian a menudo con el cobre, el oro y otros minerales valiosos representando un problema extenso en la flotación de estos. Se encontró que las suspensiones de caolinita y bentonita pueden seguir flujos newtonianos o flujos no newtonianos con características pseudoplásticas, dependiendo de la concentración de sólidos. La bentonita tiene un efecto más fuerte sobre la viscosidad de las suspensiones que la caolinita. (**Cruz et al., 2013**).

2.3 Ladrillo refractario en la pirometalúrgia del cobre

Un material refractario se define como una estructura porosa de naturaleza atómica iónica – covalente, estable en un amplio rango térmico, capaz de soportar fuertes cambios de temperatura y permanecer químicamente estable en contacto con fases fundidas tales como escorias y matas de cobre. Esta clase de material es ampliamente utilizado en la construcción de hornos pirometalúrgicos, en el caso de las fundiciones de cobre, corresponden a ladrillos básicos de magnesita–cromo, vigentes en las últimas décadas sin otro reemplazante. (N. McEwan, T. Courtney, R.A. Parry and P. Knupfer, 2011; Ricardp Castillo B. & Cristian Vasquez V., 2006; Schacht, 2004). El alto consumo de los ladrillos refractarios que son parte de la mampostería de los Convertidores Tenientes (u otro hornos utilizados en los procesos de fusión) es y ha sido un problema tecnológico de relevancia. Los desgastes excesivos se traducen en pérdidas productivas considerables, debido a la continua mantención y reemplazos que obligan a la detención de la operación (Malfliet *et al.*, 2014; Ricardp Castillo B. & Cristian Vasquez V., 2006).

Son responsables del desgaste del ladrillo refractario, fenómenos tales como la infiltración, disolución y fatiga térmica, de ocurrencia simultánea durante la operación. Este es un problema fundamental, y el control sobre el proceso permite evitar el desgaste prematuro de los equipos y así entregarle continuidad a la cadena productiva. Sin embargo, debido a lo complejo de la fenomenología, en la actualidad no existe un cuerpo teórico unificado que permita describir el comportamiento de la degradación refractaria bajo distintos escenarios (Brizuela *et al.*, 2012).

A partir de ahora, se entenderá como “Desgaste” a cualquier fenómeno de degradación del material refractario ya sea por corrosión química, fatiga térmica o erosión. Mientras que el concepto de “Corrosión” se entenderá como el desgaste del refractario debido exclusivamente a un proceso fisicoquímico de disolución del ladrillo en el fundido. “Infiltración” se utiliza en forma indistinta del término “penetración”, refiriéndose a la capacidad del fundido para, una vez dentro de la porosidad abierta del ladrillo, ingresar y moverse a través de los límites de granos del ladrillo refractario.

Las variables más relevantes para describir el fenómeno de corrosión son la temperatura y la composición de las fases fundidas. Estas dos variables afectan tanto las propiedades de la fase sólida (refractario) como las de la fase líquida, por lo tanto, las investigaciones desarrolladas deben tomar en cuenta esta funcionalidad, en orden a obtener una mejor representación del proceso corrosivo (Petkov, Jones, Boydens, Blanpain, & Wollants, 2007). Es así, que frente al cambio composicional que significa tratar yacimientos con bajas leyes de cobre, es necesario clarificar la nueva fenomenología presente en la interacción de la fase fundida de escoria con el refractario de magnesita-cromo.

2.3.1 Materiales refractarios

Existen diversas maneras de definir lo que se entiende por un material refractario. Según la Real Academia de la Lengua, se define como aquel componente que resiste la acción del fuego sin cambiar de estado ni descomponerse. Por tanto, debe ser capaz de conservar sus propiedades físicas, químicas y mecánicas a elevadas temperaturas, además de poseer una resistencia mecánica que le garantice resistir sin deformarse. Dependiendo de las aplicaciones, se les exigirán otras propiedades en mayor o menor medida, por ejemplo, la estabilidad química frente a metales, escorias o vidrios fundidos, además de resistir a cambios bruscos de temperatura (choque térmico).

Los refractarios son materiales con puntos de fusión elevados y por tanto con enlaces interatómicos fuertes. Podemos encontrar refractarios con dos tipos de enlace:

1. **Iónico:** En este caso, la energía reticular $U = (Z_+ - Z_-)/r_c$ debe ser alta, siendo de mayor importancia la magnitud del producto de las cargas. Puntos de fusión de algunos compuestos refractarios iónicos son tales como el NaCl y MgO, son 800 y 2800°C, respectivamente.
2. **Covalente:** En este caso se debe cumplir que los elementos que lo constituyen tengan una electronegatividad similar. Los números de coordinación son pequeños (generalmente cuatro) y forman estructuras de red tridimensional. Ejemplos de este tipo de materiales refractarios con sus respectivos puntos de fusión son SiC-2700°C, Si_3N_4 -1900 °C y ZrC-3540 (°C).

En su mayor parte, los materiales refractarios están constituidos por silicatos, óxidos, carburos, nitruros, boruros, entre otros. El sector industrial de aplicación, así como el tipo de instalación en la que se usan, definen la naturaleza de su composición. Destacan las aplicaciones dentro de la industria metalúrgica ferrosa y no ferrosa, así como en la obtención de productos como el vidrio, el cemento, la cal y los cerámicos.

Si un material refractario se define por tener un punto de fusión de más de 1500°C, entonces hay sesenta compuestos identificados que cumplen con este criterio. La Tabla 9 muestra el número de compuestos pertenecientes a cada subgrupo.

Tabla 9. Compuestos con puntos de fusión mayor a 1500°C.

Compuestos	Cantidad
Boruros	13
Carburos	19
Nitruros	10
Siliciuros	7
Óxidos	11
Total	60

Si además de un alto punto de fusión, se introducen los límites de abundancia y precio razonable, la lista se reduce a seis óxidos, que junto con el carbón, carburo de silicio y nitruro de silicio, se basa la mayor parte de los materiales refractarios actuales. Dependiendo de su composición química, cada tipo de material refractario será más o menos compatible con ciertos ambientes químicos y físicos (N. McEwan, T. Courtney, R.A. Parry and P. Knupfer, 2011).

Tabla 10. Óxidos refractarios más comunes.

Óxidos	Punto de fusión	Clasificación	
Sílice	SiO_2	1728	Refractario ácido
Alúmina	Al_2O_3	2010	
Oxido crómico	Cr_2O_3	2265	Refractario neutro
Zirconia	ZrO_2	2670	
Cal	CaO	2614	Refractario básico
Magnesia	MgO	2800	

2.3.2 Producción de elementos refractarios

En general, la fabricación de elementos refractarios se basa en el calentamiento de la materia prima en forma de polvos, previamente compactados, a temperaturas próximas y por debajo de la solidus, produciéndose fusión parcial de los componentes, en un proceso llamado sinterización. Al calentar el polvo fino a temperaturas subsolidus se produce un incremento de las áreas de contacto inter-partículas, con el tiempo se producen uniones entre partículas que crecen en espesor aumentando la densidad del material. Al incrementar el tiempo o la temperatura continúa la contracción del material. Los poros entre partículas llegan a ser más pequeños, perdiendo su conectividad. Estos procesos se agrupan generalmente en tres etapas principales:

1. Formación y crecimiento de cuellos.
2. Contracción de los poros y densificación.
3. Crecimiento de grano y cierre de porosidad aislada.

2.3.2.1 Formación y crecimiento de cuellos

En esta etapa inicial, los contactos físicos existentes, consecuencia de la compactación o de la libre disposición de las partículas, aumentan de tamaño lentamente dando lugar a la formación de cuellos. El crecimiento de los cuellos se produce mediante mecanismos de transporte de masa como respuesta a las fuerzas motrices de sinterización (Álvaro Rodríguez García-Cebadera, 2010).

Para explicar el proceso de crecimiento de cuellos y los distintos mecanismos de transporte de masa, se suele utilizar el modelo de sinterización de dos esferas, cuyo esquema simplificado puede verse en la Figura 22. Según este modelo, las partículas tienden a reducir su energía superficial, lo que conduce finalmente a la formación de una única esfera de diámetro $a_F = \sqrt[3]{2} \cdot a = 1,26 \cdot a$.

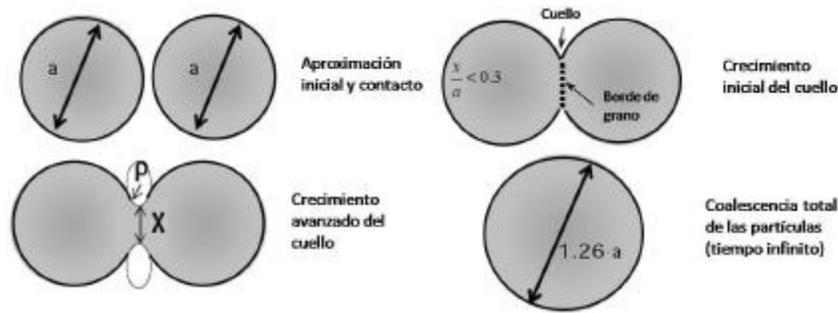


Figura 22. Modelo de dos esferas con el desarrollo de la unión entre partículas durante la sinterización. El crecimiento del cuello crea un nuevo borde de grano entre las partículas, y si el tiempo es el suficiente, las dos partículas pueden coalescer en una única partícula mayor.

En los primeros momentos, el tamaño de los cuellos es lo suficientemente pequeño como para que crezcan de forma independiente unos de otros. A medida que los cuellos van creciendo, las partículas se van acercando y aparecen nuevos contactos donde comenzarán a formarse nuevos cuellos. Puede considerarse que esta primera etapa de sinterización, finaliza cuando el tamaño del cuello es tal, que la relación entre X/a alcanza un valor de 0.3, momento en el que empieza la etapa de densificación. (Álvaro Rodríguez García-Cebadera, 2010)

2.3.2.2 Contracción de los poros y densificación

La contracción de los poros y la consecuente disminución de las dimensiones del material son resultado del esfuerzo del sistema por reducir su energía superficial. Al compactar los polvos antes de la sinterización, se reduce la porosidad y aumenta la densidad del material. Esta disminución de la porosidad provoca también una menor contracción durante la sinterización. Por otro lado, el aumento de la densidad del material favorece el transporte de masa y se consigue una mayor velocidad inicial de sinterización. De este modo, el aumento de la presión de compactación contribuye a un mayor control dimensional, a una menor contracción y a un aumento en las propiedades mecánicas finales. Durante la sinterización, la mayor parte de los compactos fabricados a partir de polvos metálicos suelen contraerse en lugar de expandirse. Aun así, la expansión durante la sinterización es común en piezas de metales blandos como el cobre. Esta expansión es debida a gases encerrados en los poros, bien porque han quedado atrapados durante la etapa de compactación o porque se han formado a partir de reacciones químicas.

2.3.2.3 Crecimiento de grano y cierre de porosidad aislada

Tras la segunda etapa, el material contiene poros de distintas formas y tamaños, una red de bordes de grano en el interior de las partículas y nuevos bordes de grano formados en los cuellos de sinterización. En la tercera y última etapa, se producen cambios estructurales que no provocan una mayor densificación, pero confieren a la estructura final del material sinterizado. Estos cambios incluyen procesos como la esferoidización, el cierre final de la porosidad y el crecimiento de grano (ver Figura 23).

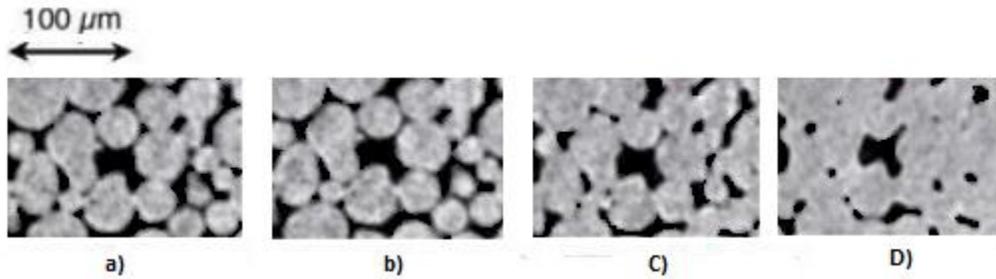


Figura 23. Imágenes de partículas de Cu durante el proceso de sinterización

- (a) Antes de sinterizar: contactos previos entre las partículas.
- (b) Etapa inicial: poros abiertos e irregulares, formación de los primeros cuellos.
- (c) Etapa de densificación y comienzo del crecimiento de grano.
- (d) Etapa final: cierre y redondeamiento de la porosidad.

2.3.2.4 Características estructurales de elementos refractarios

Los elementos refractarios del tipo polifásico y heterogéneo presentan tres fases perfectamente definidas; un constituyente disperso, generalmente formado por óxidos simples o compuestos; un constituyente matricial, generalmente formado por materiales complejos de naturaleza cristalina o vítrea y un constituyente inherente, la porosidad (macro y microporosidad). Basándose en su constitución estructural, se puede entonces definir a un material refractario como agregados de cristales o granos cementados por una matriz cristalina o vítrea, con un cierto grado de porosidad.

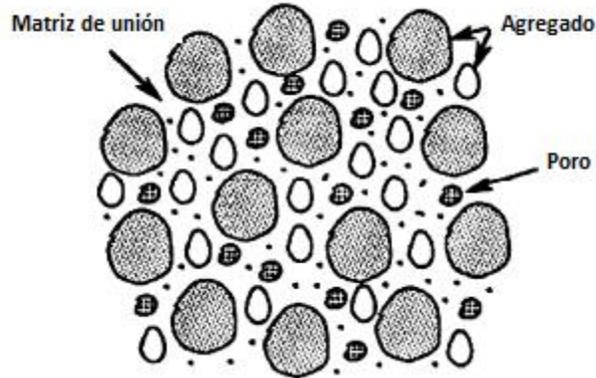


Figura 24 Microestructura del material refractario.

En la Tabla 11, se especifican algunas especies químicas que comúnmente forman parte del constituyente disperso (cristales gruesos que forman la base del material). En el caso de los óxidos, se entrega la temperatura de fusión del metal correspondiente, apreciándose la superior refractariedad de estos compuestos.

Tabla 11. Constituyente disperso más importante en materiales refractarios.

Nombre	Formula química	Punto Fusión	Punto Fusión Metal
Óxidos simples			°C
Magnesia	<i>MgO</i>	2800	650
Circonia	<i>ZrO₂</i>	2720	1850
Cal	<i>CaO</i>	2570	840
Alúmina	<i>Al₂O₃</i>	2050	660
Oxido Titanio	<i>TiO₂</i>	1840	1660
Sílice	<i>SiO₂</i>	1713	1410
Óxidos Compuestos			
Cromita	<i>FeO · Cr₂O₃</i>	2180	Cr (1857);Fe (1550)
Espinela	<i>MgO · Al₂O₃</i>	2135	
Cromo-Magnesia	<i>MgO · Cr₂O₃</i>	2000	
Forsterita	<i>2MgO · SiO₂</i>	1900	
Mulita	<i>3Al₂O₃ · 2SiO₂</i>	1845	
Otros Compuestos			
Grafito	<i>C</i>	3525	
Circón	<i>ZrSiO₄</i>	2500	
Carbueros	<i>SiC, ZnC</i>	2700-3540	
Boruros	<i>CrB, ZrB</i>		
Nitrueros	<i>Si₃N₄, BN</i>		

La matriz puede ser una fase vítrea o cristalina “microcristales” de composición más compleja que el constituyente disperso. La refractariedad (o la temperatura de ablandamiento) es menor para la matriz que para el disperso. La naturaleza del constituyente matriz es normalmente más compleja debido a la presencia de los óxidos alcalinos (litio, sodio, potasio) y de los óxidos de hierro, que disminuyen su refractariedad. En la Tabla 12, se especifican algunas especies químicas que comúnmente forman parte del constituyente Matriz.

El constituyente matriz al reblandecerse o fundirse a las temperaturas de sinterización, garantiza la consistencia mecánica del constituyente disperso. Paralelamente a los procesos de fusión parcial de la matriz, suelen tener lugar reacciones sólido-liquido, procesos de crecimiento de grano, segregaciones y transformaciones cristalinas en estado sólido. Las propiedades del constituyente matricial son extremadamente importantes puesto que es el “pegamento” que mantiene cohesionados a los cristales o granos del constituyente disperso.

Tabla 12. Constituyentes matriciales de los materiales refractarios.

Nombre	Formula química	Punto Fusión
Óxidos simples		(°C)
Sílice	SiO_2	1713
Óxidos compuestos		
Silicato Bicalcico	$2CaO \cdot SiO_2$	2130
Forsterita	$2MgO \cdot SiO_2$	1900
Silicato Magnésico	$SiO_2 \cdot MgO$	1720
Wollastonita	$CaO \cdot SiO_2$	1900
Serpentina	$3MgO \cdot 2SiO_2$	1845
Mayenita	$12CaO \cdot 7Al_2O_3$	1410
Ferrita Dicálcica	$2CaO \cdot Fe_2O_3$	1435

2.3.3 Propiedades termofísicas de los elementos refractarios

Se entiende por propiedades termofísicas a las propiedades termodinámicas (capacidad calorífica C_p , densidad ρ y expansión térmica α), y las de transporte (conductividad térmica k , coeficiente de difusión de materia D , coeficiente de difusión térmico α_{th}).

Es importante señalar que durante el proceso de fusión, el ladrillo refractario es infiltrado a través de su porosidad abierta, por las fases líquidas que lo circundan, cambiando su estructura interna. En consecuencia, el ladrillo infiltrado modificará sus propiedades de transporte, así como la conductividad térmica y propiedades termodinámicas como la densidad y la capacidad calorífica.

2.3.3.1 Porosidad del ladrillo-Densidad real y aparente.

Como ya se ha hecho mención, la naturaleza porosa de los ladrillos refractarios es el principal factor de perturbación de sus propiedades termofísicas y mecánicas. La porosidad representa el volumen “vacío” (generalmente llenado con aire) en el interior del ladrillo. La porosidad puede estar abierta, dando lugar a redes interconectadas de poros en el ladrillo por lo que éste es permeable a los fluidos que lo circunden. En el caso de que la porosidad se encuentre cerrada, ésta se comporta como una verdadera fase dispersa ocluida en el interior del ladrillo refractario, sin acceso a este volumen. En los ladrillos básicos de magnesita del CT, sobre un 95% de la distribución total de poros es abierta. Se ha podido constatar que los efectos de ambos tipos de porosidad sobre las propiedades termodinámicas de los ladrillos son bastante análogos, y no así en el caso de las propiedades de transporte (**Brizuela et al., 2012**). Esto se debe a que las propiedades de transporte son direccionales y por ello, la perturbación que pueda ejercer el tipo de porosidad sobre la micromorfología del refractario poroso es algo que hay que tener en cuenta. Investigadores han encontrado que la tasa de corrosión de las escorias aumenta linealmente con el porcentaje de porosidad en el refractario, claramente dentro de un rango de porosidad, entre 12-16% (**Schacht, 2004**).

En los ladrillos refractarios, debido a su característica microestructural porosa, se utiliza el concepto de densidad real y aparente. Se entiende por densidad aparente aquella que considera el volumen tanto del sólido como de poros, en cambio la densidad real del ladrillo se refiere sólo a su masa sólida (o granos del refractario). Por su parte, la densidad real o teórica, puede ser determinada a partir de las densidades y porcentaje en peso de los constituyentes individuales del ladrillo refractario o de forma más exacta, con algún método científico como la picnometría u otro.

Si se considera la composición de un ladrillo de calidad convencional que se utiliza en los CT industriales (ver Tabla 13), se obtiene por medio de un promedio ponderado, densidades reales en torno a 3800 [kg/m³], y de acuerdo con la ecuación 20 se obtiene una densidad aparente cercana a los 3280 [kg/m³]. Los ladrillos de magnesita cromita poseen una porosidad entre un 14 a 17%.

$$\rho_{real} = \rho_{apa} \left(1 - \frac{\%P_{tot}}{100} \right) \quad (20)$$

Con ρ_{real} la densidad real, ρ_{apa} la densidad aparente y $\%P_{tot}$ el porcentaje de poros del ladrillo.

Tabla 13. Composición del ladrillo refractario con las respectivas densidades de los componentes (Schacht, 2004).

	MgO	Cr₂O₃	FeO	Al₂O₃	SiO₂	CaO
Densidad real Kg/m³	3580	4200	5040	3600	2300	3340
%peso	61	19	10	7	2	1

2.3.3.2 Capacidad térmica y calorífica de los ladrillos refractarios

La capacidad calorífica de los materiales es una propiedad termodinámica que cuantifica la cantidad de calor que una determinada masa puede acumular, en otras palabras, es la energía necesaria para aumentar la temperatura de una determinada sustancia en una unidad de temperatura. Su importancia reside en el hecho de que, junto a la densidad, son responsable de la acumulación de calor. En los ladrillos refractarios, la capacidad calorífica puede ser determinada mediante la ley de mezclas. Valores típicos de Cp varían entre 900-1200 $\frac{J}{kgK}$ según el tipo de proveedor.

$$Cp_{ref} = \frac{1}{100} \sum_{i=1}^n C_{pi} x \%C_i \quad (21)$$

La conductividad térmica de un material refractario es una medida de la rapidez a la cual se transfiere calor cuando es sometido a una diferencia de temperatura, considerando condiciones de estado estacionario. Esta propiedad representa el parámetro más importante mediante el cual se caracteriza el comportamiento térmico del ladrillo refractario. En esencia,

la conductividad térmica mide la densidad de flujo calórico estacionario que un material sometido a un gradiente térmico puede transmitir

$$k_x = \frac{-q''}{\partial T \partial x} \quad (22)$$

Donde k_x es la conductividad térmica del material en la dirección x, q'' es la densidad de flujo de calor en la dirección x y $\partial T \partial x$ representa el gradiente térmico en la dirección x. En los ladrillos refractarios, la conductividad térmica se ve fuertemente influenciada por la microestructura de éste. La porosidad, orientación cristalina y tipo grano, ejercen una fuerte acción sobre el comportamiento térmico del ladrillo. En general, los materiales refractarios se componen de varias fases, por lo que la determinación de la conductividad térmica debe realizarse a partir del conocimiento de las propiedades de cada una de las fases constituyentes del refractario.

La periclasa es el grano denso de óxido de magnesio puro MgO, y se utiliza para fabricar los ladrillos refractarios comerciales de magnesita-cromo. En la Figura 25 (**Christian Alejandro Goñi Alarcón, 2004**), se muestra el efecto de la temperatura sobre la conductividad térmica de la periclasa.

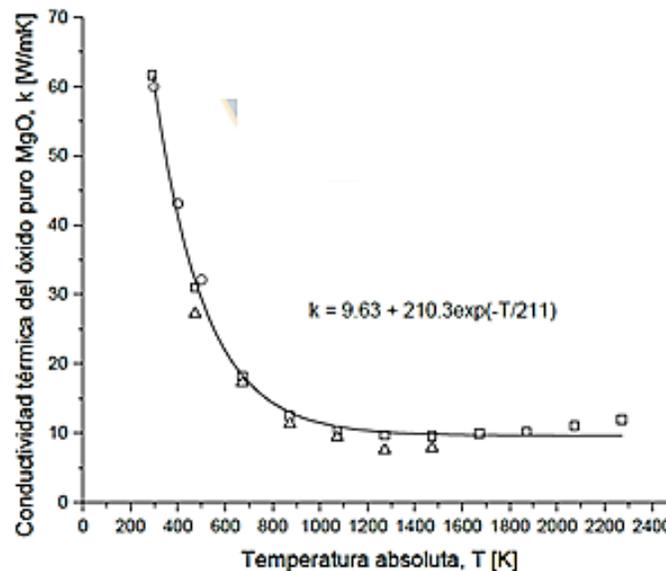


Figura 25. Conductividad térmica del MgO (periclasa) puro a diferentes temperaturas.

Como se puede apreciar, la conductividad térmica de la periclasa es muy elevada respecto de los ladrillos porosos de magnesita-cromo, que generalmente posee un valor de 2.5 – 3.5 [W/mk]. Pero decrece considerablemente a medida que se calienta, ya que el desorden atómico aumenta con la temperatura y producto de ello, aparecen defectos cristalinos que representan resistencias térmicas considerables. Existen dos factores que afectan fuertemente la conductividad térmica de un ladrillo refractario, la composición química y su microestructura.

El efecto que ejerce la porosidad sobre la transmisión del calor en un ladrillo refractario se basa en el aporta un nuevo mecanismo de transferencia de calor. En un sólido, el calor se transfiere por conducción, lo cual es descrito mediante las leyes del calor de J. L Fourier. Sin embargo, la presencia de porosidad significa un contenido de fase fluida al interior del ladrillo, y los fluidos transmiten calor principalmente por convección. Por otra parte, la presencia de poros se traduce en una gran superficie de radiación en el interior del ladrillo, aportando un flujo radiactivo de calor.

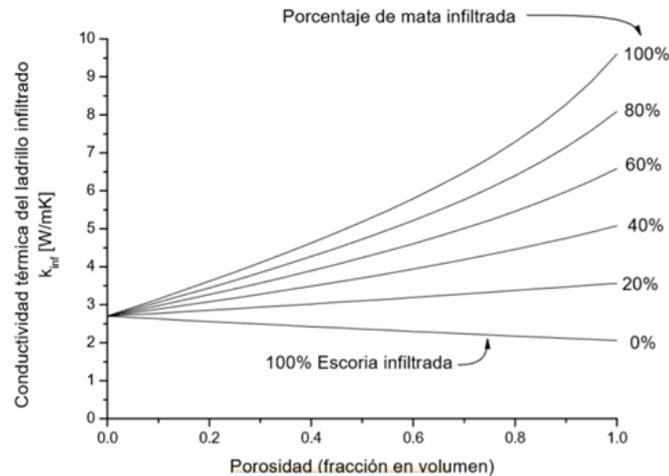


Figura 26. Conductividad térmica del ladrillo infiltrado para varias condiciones de porosidad e infiltración de escoria – mata, en el ladrillo.

Goñii *et al.*, considerando el desarrollo realizado por Maxwell (**Brizuela *et al.*, 2012**), estimó la constante k del ladrillo infiltrado en función de la porosidad total, conductividad térmica del ladrillo sin infiltrar y la conductividad térmica de la fase líquida (ver Figura 26). Se debe considerar además, que la fase líquida puede estar compuesta a su vez de una parte escoria y el resto de mata de cobre. Es posible apreciar el cambio de las propiedades del ladrillo a someterse a una infiltración de mata y/o escoria, donde el k disminuye si la totalidad de la fase infiltrada es escoria y comienza a subir a medida que la mata es el fluido infiltrado dada sus propiedades intrínsecas.

2.3.4 Propiedades mecánicas de los ladrillos refractarios.

Se entiende por propiedades mecánicas aquellas tales como el módulo de elasticidad o módulo de Young E y el módulo de ruptura MOR entre otras.

2.3.4.1 Módulo de elasticidad en materiales refractarios poroso

El módulo de Young representa la constante de proporcionalidad entre el esfuerzo aplicado y la deformación elástica del material, debido al crecimiento de los espaciados interatómicos producto del esfuerzo aplicado. Los materiales refractarios al ser sometidos a sollicitaciones termomecánicas, se deforman dando lugar a expansiones lineales muy pequeñas que por lo general, no sobrepasan el 2% de su longitud lineal característica, en los casos más críticos (**Schacht, 2004**). Sin embargo, al ser retirada la sollicitación estos recuperan casi íntegramente su forma inicial, cumpliendo con la ley de Hooke.

A diferencia de los metales, los materiales cerámicos y refractarios no exhiben deformación plástica, es decir son capaces de regresar a su forma original después de retirar la carga aplicada y sólo se deforman elásticamente cumpliendo con la ley de Hooke, incluso a elevadas temperaturas. En consecuencia, este comportamiento hace que los materiales refractarios y cerámicos sean susceptibles de sufrir fracturas concentradas en algún punto del material. Debido a que el sólido refractario no es un material homogéneo como un metal, sino más bien es un cuerpo poroso, se han propuestos muchos modelos y correlaciones para predecir correcciones al módulo de Young E , de estas relaciones la más aceptada es la ecuación de J. K. MacKenzie:

$$E = E_0(1 - 1.9P + 0.9P^2) \quad (23)$$

Donde E_0 es el módulo de Young correspondiente al material homogéneo y P la porosidad del material (% en volumen de poros).

2.3.4.2 El módulo de ruptura, MOR y Expansión térmica

El módulo de ruptura (MOR), es el esfuerzo requerido para causar la fractura de un sólido, es por ello un parámetro característico de cada tipo de material. Específicamente, constituye un importante parámetro de selección de los materiales refractarios, ya que generalmente se prefiere ladrillos refractarios con altos valores del módulo de ruptura. Sobre este módulo, ejerce gran influencia la composición, porosidad y temperaturas del ladrillo. Cuando un material refractario es sometido a un esfuerzo normal en tracción, los poros presentes disminuyen su área seccional sobre la cual es aplicada la carga, y actuarán como concentradores de esfuerzos.

La expansión térmica es una variable termodinámica que cuantifica el incremento de volumen o de alguna dimensión característica de una sustancia cristalina al aumentar su temperatura. En general, los coeficientes de expansión térmicos de los materiales refractarios no son muy elevados como en el caso de los metales. Esto se debe a las estructuras cristalinas de gran uniformidad propio de los metales, donde las contribuciones de dilatación térmica sufrida en cada enlace de la red se van sumando unas con otras hasta llegar a constituir una expansión final coherente. En el caso de los materiales refractarios, estos poseen estructuras policristalinas, por lo que las expansiones sufridas en cada grano no son coherentes entre sí. Al final se obtiene una menor expansión que si el material se expandiera en forma homogénea a nivel micro estructural.

2.3.5 Corrosión del ladrillo refractario

La disolución de los granos constituyentes del ladrillo refractario como proceso corrosivo ha sido ampliamente aceptado en la actualidad (**Brizuela et al., 2012; Jones et al., 2002; Petkov et al., 2007**). En particular, los ladrillos de magnesita–cromita sufren este proceso de manera drástica, aunque de diferente forma y magnitud para cada constituyente. El grado de basicidad del fundido en contacto e infiltrado en el ladrillo, es un aspecto muy relevante por considerar y determina la funcionalidad de ciertos materiales en sistemas específicos. Se ha

probado que la magnesita presenta una mayor estabilidad química en contacto con escorias con altos índices de basicidad. Sin embargo, la cromita presenta una menor resistencia y es disuelta. Para valores bajos de basicidad (por ejemplo, las escorias fayalíticas) la situación es completamente distinta y se observa una elevada disolución de los granos de magnesita frente a una fuerte resistencia de los granos de cromitas.

Desde una perspectiva fundamental, el problema de la corrosión de los refractarios se debe a la inestabilidad termodinámica del material sólido, pues de mantener su integridad al contacto con el líquido fundido, el material no presentaría signos de corrosión alguno. Sin embargo, conseguir este objetivo en la realidad es imposible, debido a la diferencia de energía libre que siempre se establece entre los constituyentes del refractario y del líquido. Entonces, en virtud de la segunda ley de la termodinámica, el sistema refractario-líquido siempre tenderá a disminuir esta energía libre para alcanzar el equilibrio termodinámico a expensas del orden atómico-molecular de las fases en contacto, es decir la degradación del ladrillo y la saturación del líquido (A. H. DE AZA, 1996).

En un sistema cerrado, el proceso de disolución podría continuar hasta que el líquido alcanza la saturación. En la práctica, sin embargo, debido a que la composición del líquido es mantenida constante por el sangrado de escoria y mata, el punto de saturación de este nunca se alcanza y el proceso de disolución del refractario continúa hasta que es consumido totalmente o haber alcanzado cierto estado de inutilidad. En la Figura 27 se muestra en forma esquemática como procede la disolución del refractario.

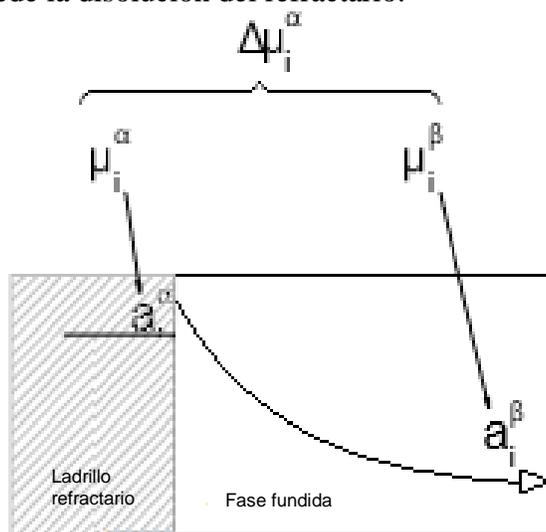


Figura 27. Esquema de interacción Ladrillo-escoria

La fuerza impulsora del proceso de disolución del ladrillo refractario, que se establece en la Figura 27, es la baja actividad en el líquido que poseen los componentes de los refractarios, lo cual implica que se establezca una diferencia de potencial químico entre estos componentes, y en consecuencia, toma lugar la disolución del refractario en el líquido. Aunque la causa más común de corrosión en el CT, es por efecto de las escorias ácidas ricas en hierro, también es posible observar la acción de líquidos con contenidos de cobre como la mata y el blíster.

En el caso particular de los ladrillos de interés magnesita–cromo, es necesario estudiar la respuesta del refractario cuando está en contacto con la fase líquida de escoria, pues ésta representa la mayor amenaza en cuanto a disolución del refractario en el baño (Brizuela *et al.*, 2012; Ng, Harris, Wraith, Kapusta, & Parra, 2005; Petkov *et al.*, 2007).

2.3.5.1 Consideraciones termodinámicas

La aplicación de la termodinámica a los problemas de corrosión de los refractarios se remonta frecuentemente al uso de los diagramas de equilibrio de fases, los cuales indican que fases son estables a una temperatura y composición dada. Los factores cinéticos que determinan el fenómeno corrosivo pueden hacer que un material refractario sea utilizable a pesar de que sea termodinámicamente inestable. Generalmente los diagramas de equilibrio de fases apropiados para los sistemas escoria-refractario son tan complejos que no son conocidos. Sin embargo, la reducción de un problema complejo a un sistema binario, ternario o cuaternario puede ser en la mayoría de los casos de gran utilidad.

Así, en el caso más sencillo de un material formado por un único compuesto en contacto con un fundido, se puede calcular la solubilidad química en el fundido a partir de un diagrama. La Figura 28 representa un sistema binario simple de tipo eutéctico, donde se observa que la solubilidad del material refractario A en el fundido B a la temperatura T vendrá dada por la expresión $[XB/AB]*100$ (A. H. DE AZA, 1996), es decir cuando la cantidad de A disuelta en B alcanza la línea líquidus o de solubilidad CE en el punto Y.

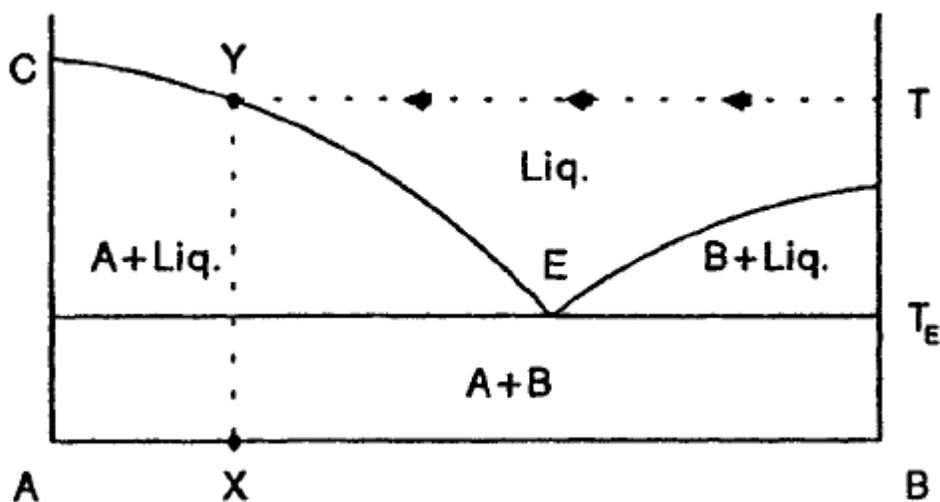


Figura 28. Sistema binario de tipo eutéctico

Un ejemplo real, es el cálculo de la solubilidad de un refractario de sílice en un vidrio fundido de silicato de calcio con la relación molar $SiO_2/CaO = 1$, a la temperatura de $1600^{\circ}C$. Se puede calcular, a partir de la Figura 29 que la solubilidad de la sílice en dicho fundido es cerca del 38% en peso, considerando $XB/AB = 18/50$. Claramente los sistemas reales no pueden ser representados en un sistema binario, pero su acotación a sistemas más simple puede entregar una gran información base.

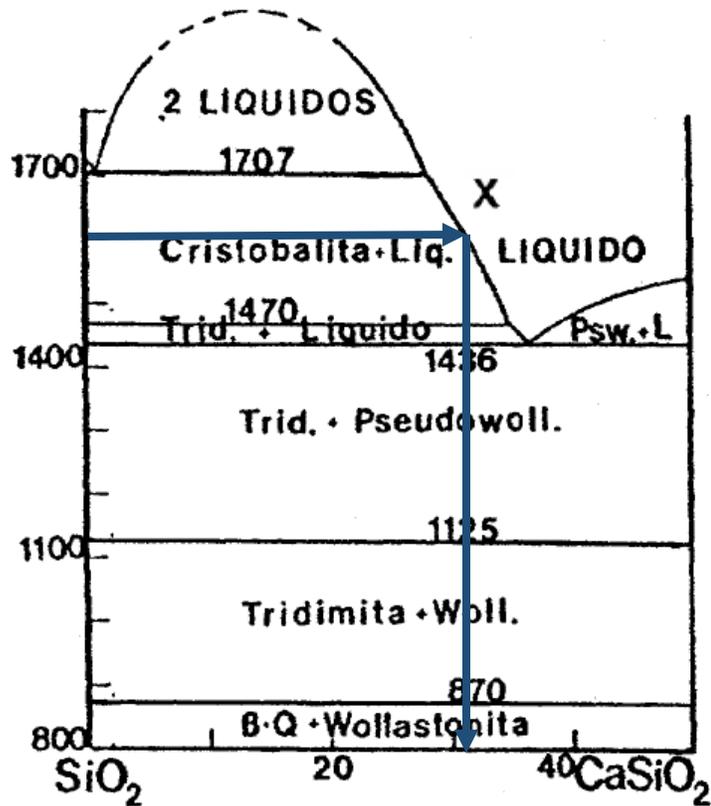


Figura 29. Sistema binario $\text{SiO}_2\text{-CaO}$

Un ejemplo concreto de la utilización de sistemas termodinámicos en la pirometalurgia del cobre se desprende de las Figuras 30 y 31, extrapolado a un subsistema refractario-escoria común de $\text{FeO-SiO}_2\text{-MgO}$ en sus extremos. Las reacciones que describen la disolución de los granos de magnesia en escoria pueden ser visualizados en este diagrama (Malfliet *et al.*, 2014). El componente refractario MgO se disolverá en la escoria líquida de fayalita hasta la concentración en la que el olivino sólido se establece. La sección pseu-binario forsterita-fayalita en la Figura 31 muestra cómo este límite de solubilidad cambia con la temperatura. Al mismo tiempo que la disolución de MgO en la escoria ocurre, el FeO de la escoria se disolverá en MgO para formar una solución sólida de magnesio-wustita. Del mismo modo que el FeO , otros metales divalentes como Ni o Zn se difundirán en MgO para formar una solución sólida.

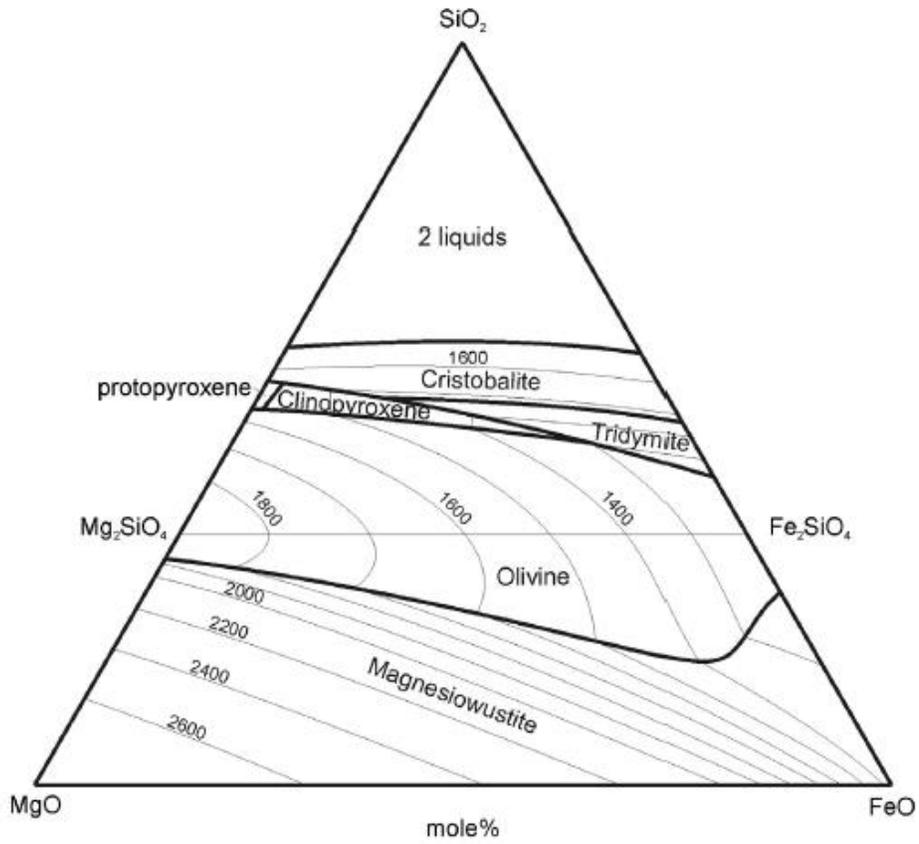


Figura 30. Diagrama ternario FeO-MgO-SiO₂ en equilibrio con Fe.

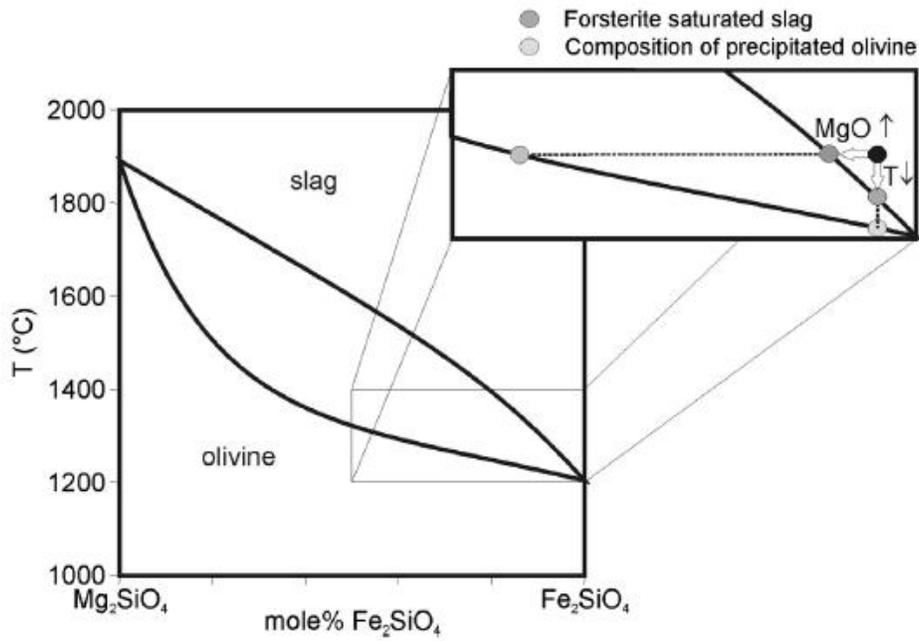


Figura 31. Pseu-binario forsterita-fayalita

Casos aún más complejos de disolución de materiales refractarios por fundidos, pueden ser explicados haciendo uso de los diagramas de equilibrio de fases apropiados. Así, el caso experimental, descrito por J.S. Moya *et al* (A. H. DE AZA, 1996), donde se ha estudiado el mecanismo de ataque y la solubilidad de un material refractario de alúmina por un fundido de dolomía (CaO-MgO) a la temperatura de 1650°C, durante un tiempo de cuatro horas. Haciendo uso del sistema MgO-CaO- Al_2O_3 (Figura 32) se ha podido poner de manifiesto que en un principio tiene lugar la disolución de alúmina en el fundido hasta alcanzar el triángulo de conexión curvilíneo $MgAl_2O_4$ +Líquido (punto X).

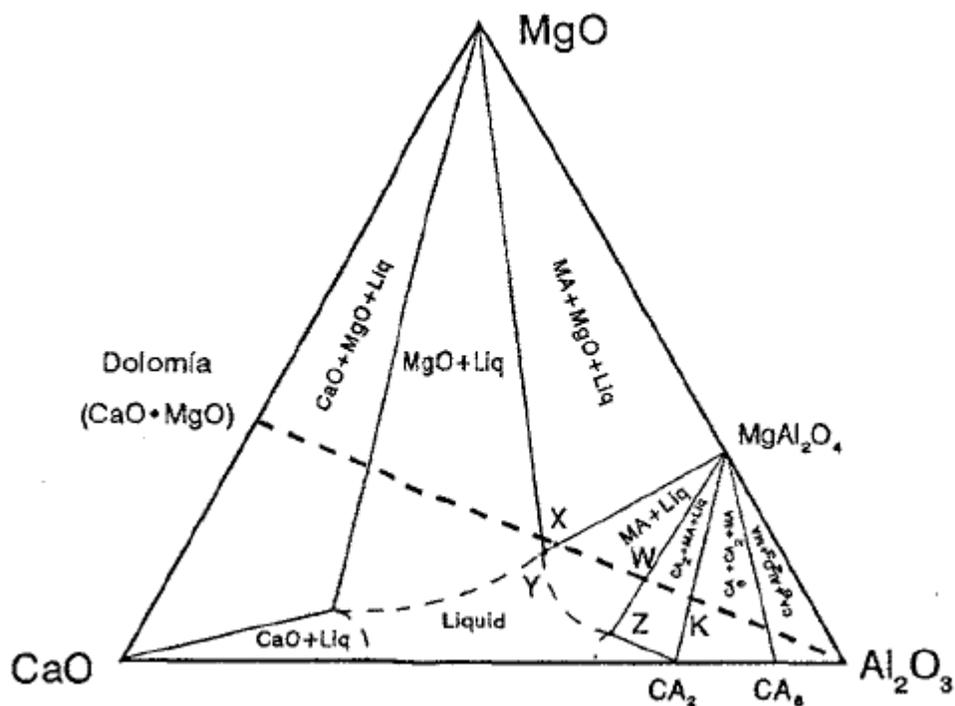


Figura 32. Sección isotermal a 1600°C del sistema MgO-CaO- Al_2O_3

Si bien, como se ha expuesto hasta aquí, se pueden sacar conclusiones adecuadas sobre un problema de corrosión de refractario por escorias fundidas haciendo uso de los diagramas de equilibrio de fases apropiados, se debe resaltar la dificultad de extrapolar los resultados obtenidos a un caso real. Uno de los problemas principales es que la masa de escoria fundida suele ser muy grande comparado con la masa de refractario, por lo que la saturación del fundido, según se deduce de los diagramas de equilibrio, casi nunca llegará a alcanzarse, debido a la difusión de la composición del refractario en una masa “cuasi infinita” de fundido.

Otro hecho a considerar es la heterogeneidad misma del material refractario, tanto desde el punto de vista de las fases que lo constituyen como de los diferentes tamaños de granos que lo componen. Debido a esto, suelen producirse ataques preferenciales por los fundidos, normalmente a través de la matriz, por su mayor superficie específica. Si estos hechos no se tienen en cuenta en el estudio de un problema real, pueden obtenerse resultados totalmente erróneos.

2.3.5.2 Consideraciones cinéticas

La velocidad de corrosión de los ladrillos refractarios por escorias fundidas está determinada por diversos procesos individuales que, a su vez, están condicionados por las propiedades fisicoquímicas del refractario y del fundido. En general, según su composición, los refractarios poseen fases más susceptibles que otras a la corrosión y comúnmente tienen poros interconectados que permiten una penetración apreciable del líquido. Adicionalmente, una alta viscosidad de las escorias, comparada con soluciones acuosas o metálicas líquidas, tiene un pronunciado efecto en el proceso de corrosión.

En refractarios, como en otros sistemas, el desgaste se lleva a cabo por un proceso de disolución, que se inicia en superficie y continúa (mediante infiltración del fundido) hasta el interior del ladrillo a través de los bordes del grano y de la porosidad. Sin embargo, la disolución directa en superficie o al interior siempre tendrá lugar, y en todos los casos la velocidad de disolución representa la etapa limitante para el fenómeno de corrosión. El proceso de disolución tiene lugar en tres etapas consecutivas:

1. Los reactantes son transportados a la interface.
2. La reacción tiene lugar en la interface
3. Los productos son transportados fuera de la interface.

En general, un proceso que implica una serie de etapas es gobernado por aquella que presenta la velocidad más baja y será esta etapa la que controlará la reacción. Desafortunadamente, en situaciones reales las reacciones son a menudo tan complejas que no es posible identificar la etapa que controla la velocidad de reacción.

Un modelo básico para el ataque de un refractario por una escoria fundida se discute a continuación. Un refractario monofásico A, completamente denso, se disuelve en un fundido AB a una temperatura T (Figuras 33). El modelo planteado asume i) no hay solubilidad de B en A ii) la etapa que controla la velocidad del proceso será la difusión molecular de A en el líquido estacionario, ósea el transporte del fundido al refractario A y la reacción química del sólido A disolviéndose en el líquido, son fenómenos que ocurren con mayor velocidad (**A. H. DE AZA, 1996**).

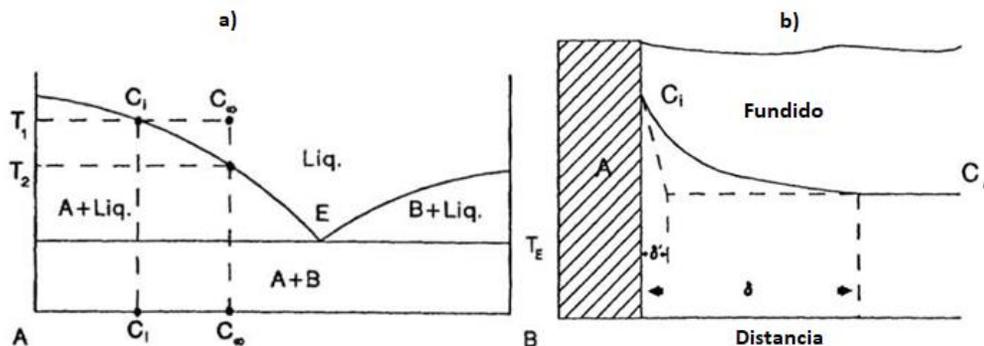


Figura 33. a) Diagrama de fases mostrando la disolución de un refractario A en un Fundido de composición C_{∞} a la temperatura T_1 . b) Modelo disolución de un refractario A en un fundido de composición C_{∞} , C_i es la concentración de A en la interface.

En la Figura 33 b), el componente A ha difundido a una distancia δ dentro del fundido, existiendo un gradiente de concentración entre C_∞ y C_i a la temperatura T1, según muestra la Figura 33 a). La concentración inicial de A en el fundido, a una distancia infinita del ladrillo, será siempre C_∞ . La pendiente del gradiente de concentración en la interface se entiende como una lámina de difusión límite aparente de espesor δ' en vez de δ . Para este modelo simple, la velocidad de disolución (corrosión) por difusión molecular viene dada por la ecuación de Noyes-Nernst, en unidad de área superficial y tiempo.

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{D(C_i - C_\infty)}{\delta'} \quad (24)$$

Donde C_i es la concentración de saturación, C_∞ es la concentración inicial en el fundido, D es el coeficiente de difusión y δ' es el espesor “efectivo” de la lámina de difusión límite. Las aplicaciones prácticas y los estudios de laboratorio dependen de la evaluación apropiada de los valores de D y δ' para condiciones particulares. Si se tiene en cuenta que el coeficiente de difusión D depende exponencialmente de la temperatura, una vez determinada la entalpia de activación para la difusión (ΔH_o), se podría determinar el efecto de la temperatura sobre la velocidad de difusión.

$$D = D_o \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_o}{RT}\right) \quad (25)$$

De la ecuación 24, se desprende que la fuerza conductora para la disolución es el gradiente de concentración, dado por el valor de la pendiente $(C_i - C_\infty)/\delta'$. Adicionalmente, se puede apreciar el efecto que tiene un cambio en la temperatura sobre la velocidad de disolución. Si esta aumenta sobre T1, C_i se moverá hacia el punto de fusión del compuesto puro A (Figura 33) y por lo tanto $(C_i - C_\infty)$ incrementará. Así, un aumento en la temperatura incrementará la velocidad de corrosión del fundido bajo dos razones, por un incremento de la velocidad de difusión y por un incremento de la fuerza conductora de la disolución. Por otro lado, si la temperatura se reduce hasta alcanzar el valor de T2 (Figura 33), la fuerza conductora para la reacción será nula, puesto que C_i se hace igual a C_∞ , de esta forma el ataque del fundido se parará, independientemente del valor de D (A. H. DE AZA, 1996).

Otro resultado del modelo expuesto es que el espesor de la lámina de difusión límite es de gran importancia y que esta se incrementa con el tiempo a medida que el refractario A se difunde en el fundido. El cambio en el perfil de concentración entre C_∞ y C_i al hacerse δ' más grande, dará lugar a una reducción de dC/dt y por lo tanto, la reacción disminuirá con el tiempo. De hecho, la reducción es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo, tal como se apreció en el estudio de disolución de zafiro en un fundido de $SiO_2 - CaO - Al_2O_3$ conteniendo 21% en peso de alúmina (A. H. DE AZA, 1996).

Un flujo laminar puede estar presente por convección libre o por convección forzada. Cuando se presenta un flujo laminar, el fluido que está en contacto con la superficie del refractario permanece cuasi estacionario y la velocidad de flujo es más elevada a distancias alejadas de la superficie del refractario. Se crea así una lámina de velocidad límite en las proximidades de la superficie del refractario. Cuando esta lámina es infinitamente gruesa, la velocidad de

disolución puede ser controlada por difusión molecular. Cuando es más delgada que el espesor “efectivo” de la lámina de difusión molecular límite, tiene lugar un gradiente de concentración a cortas distancias.

El flujo también cambia la concentración a medida que el fundido fluye adyacente al refractario y en consecuencia, la corrosión es más elevada cuando la lámina de velocidad límite es delgada y fundido fresco entra en contacto con el refractario. Todas estas consideraciones se muestran en la Figura 34 de una manera simplista. Se puede apreciar que la velocidad de disolución disminuye a medida que el fundido avanza a lo largo de la superficie del refractario, debido a que el perfil de concentración cambia del plano A al plano B. Si se alcanza una condición estable en B, la lámina de velocidad límite en las proximidades de refractario es infinitamente gruesa, y la velocidad de disolución puede ser controlada por difusión molecular. En consecuencia, ningún cambio sucede más allá de B. La disolución en todos los puntos se hace lineal en el tiempo.

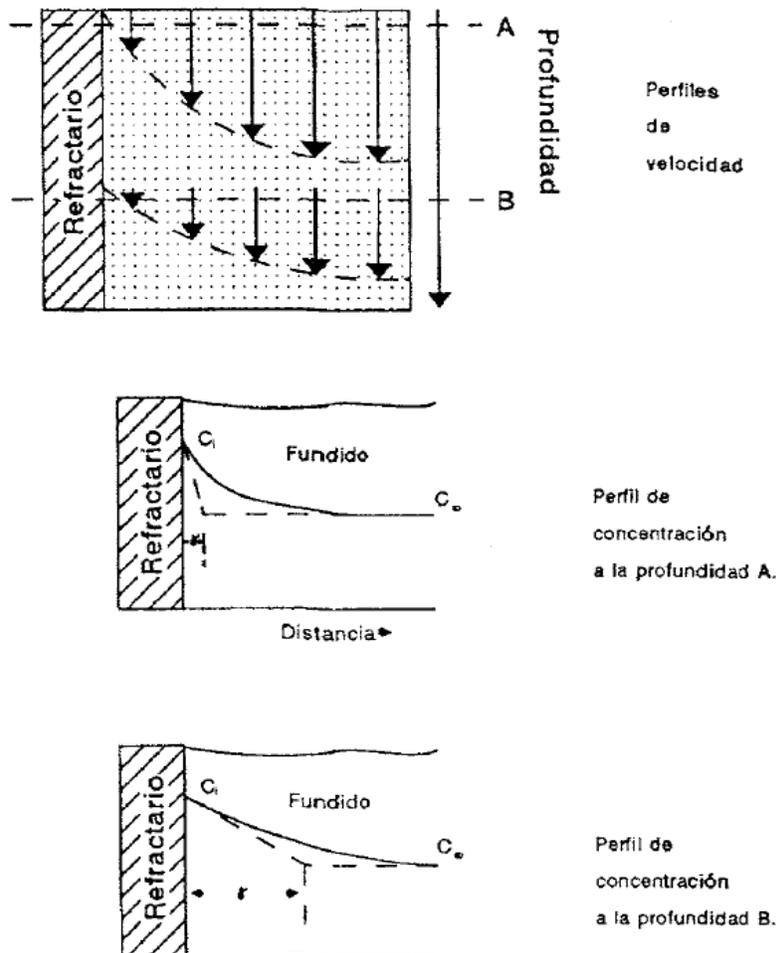


Figura 34. Perfiles de velocidad y concentración bajo flujo laminar según T.D. Mc. Gee.

En caso de convección natural del fundido, el espesor «efectivo» de la lámina de difusión límite viene determinado por las condiciones hidrodinámicas del fluido. Fundidos viscosos dan lugar a láminas límites más anchas y en consecuencia a una transferencia más lenta de material. Mientras que los fundidos menos viscosos dan velocidades más altas del fundido, forman láminas límites más delgadas, y por lo tanto permiten una transferencia más rápida de material. En la disolución de refractarios en contacto con escorias fundidas, se combina la alta viscosidad de estos con un flujo lento para dar láminas de difusión límites relativamente gruesas. Por otro lado, la velocidad de difusión es mucho más lenta en silicatos fundidos viscosos que en soluciones acuosas, de modo que es mayor la tendencia a que el proceso de reacción sea controlado por un fenómeno de transferencia de masas que por reacciones interfaciales.

El flujo laminar producido por fuerzas externas, tales como corrientes de convección o agitación, es clasificado como flujo laminar forzado o convección forzada. El ataque por escorias fundidas bajo convección forzada con flujo laminar es la situación más común en la corrosión de los refractarios. Los estudios de convección forzada son especialmente útiles para determinar el mecanismo que controla la velocidad de disolución, ya que, si ésta es controlada por transporte de masa en la disolución, la velocidad dependerá predeciblemente de la velocidad de la convección forzada. Hay expresiones que modifican la ecuación 24 para ratificar la importancia de la convección en sistemas controlados por transporte de masa y surgen otras, que buscan calcular el espesor “efectivo” de la lámina de difusión límite en función de las diferencias de densidades y geometría del sistema.

Por otro lado, cuando tiene lugar un flujo turbulento, es totalmente imposible calcular analíticamente el perfil de velocidad en la proximidad de la interface con el refractario. Como en el caso de flujo laminar, la lámina de fluido que forma la interface con el refractario es prácticamente estacionaria, el perfil de velocidad puede representarse mediante una parábola. En flujo turbulento, el perfil de velocidad únicamente puede ser obtenido de forma empírica. Sin embargo, es acertado establecer que la lámina de velocidad límite será siempre más delgada en régimen turbulento que en flujo laminar, por lo que la corrosión será más severa bajo condiciones turbulentas (A. H. DE AZA, 1996).

2.3.5.3 *Ensayos de corrosión*

Hasta aquí se ha tratado de poner en relieve alguno de los factores que controlan tanto la termodinámica como la cinética de corrosión de los materiales refractarios por fases fundidas. Desafortunadamente, los procesos reales son tan complejos que a veces es imposible determinar qué mecanismo o mecanismos son los verdaderamente preponderantes en un proceso de corrosión. Muchos procesos industriales podrían ser más eficientes si pudieran utilizar temperaturas más elevadas o pudieran disminuir adecuadamente la corrosión excesiva de los materiales refractarios. En la mayoría de los casos, con el objeto de determinar qué refractario es el mejor para una aplicación específica o para obtener un mejor conocimiento de los mecanismos de corrosión imperantes, se suele recurrir a la realización de ensayos adecuadamente seleccionados. A continuación, se describen algunos ensayos, partiendo desde los más simples a los más complejos.

Ensayos de corrosión estática

Los denominados ensayos del crisol y probeta (*finger test*) son ejemplos de ensayos con escorias estáticas y se utilizan para estudiar el comportamiento de materiales refractarios expuestos al fundido. En el ensayo del crisol, un orificio en la pieza refractaria se realiza con una broca diamantada, el cual se rellena de escoria (A. H. DE AZA, 1996; Ng *et al.*, 2005). El conjunto se calienta en un horno a temperatura y tiempo seleccionados, finalizado el ensayo, se saca del horno y se enfría a la temperatura ambiente. Normalmente se procede a cortar el crisol por la mitad, en sentido transversal y se examina la zona de reacción, utilizando las técnicas adecuadas de microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido o cualquier otra técnica que contribuya a clarificar el problema en cuestión.

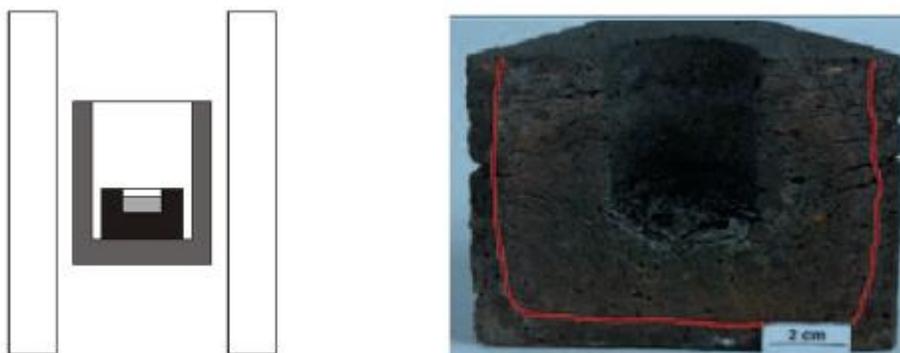


Figura 35. Ejemplo ensayo del crisol de material refractario.

El ensayo de la probeta (*finger test*) se lleva a cabo de una forma similar, utilizando una probeta extraída del material refractario mediante una broca diamantada. Dicha probeta se sumerge verticalmente en un crisol inerte con la escoria fundida y se trata a una temperatura y tiempo seleccionado. Terminado el ensayo se saca la probeta y se deja escurrir el resto de fundido adherido al mismo. Su estudio se lleva a cabo, después de haber realizado un corte transversal del mismo, de igual forma que la descrita anteriormente para el caso del ensayo del crisol.

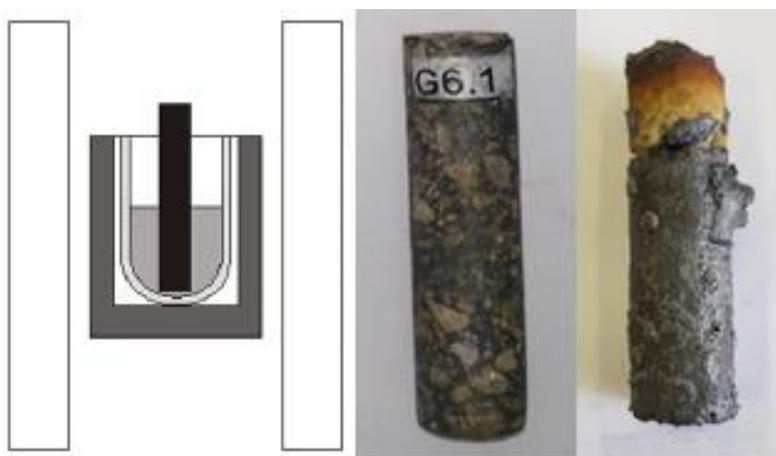


Figura 36. Probeta sometida a ensayo estático tipo "Finger Test"

Estos simples ensayos pueden suministrar una considerable información, por ejemplo, disolución preferencial de una fase o bien la tendencia a la formación de fases sólidas, desprendimiento de granos debido a la existencia de una matriz altamente soluble, etc. Sin embargo, hay ciertos hechos considerables asociados con los ensayos estáticos. Por ejemplo, si la cantidad escoria es insuficiente, al ir cambiando su composición por disolución del refractario, puede llegar a saturarse y en consecuencia el proceso de corrosión se detendrá (A. H. DE AZA, 1996; Ng *et al.*, 2005). Si los crisoles son de tamaños insuficiente, generalmente no se desarrollarán corrientes de convección y en consecuencia las consideraciones sobre el efecto de la convección natural o forzada son desestimadas. Por lo tanto, se hace inviable poder determinar cuantitativamente velocidades de corrosión absolutas.

En consecuencia, estos ensayos son útiles solo en el caso de comparar un refractario frente a otro utilizando la misma escoria o para comparar diferentes fundidos frente a un mismo tipo de refractario, siendo este último caso, la instancia en cual se enmarca la presente tesis.

Ensayos de ataque dinámicos

Los ensayos más sofisticados son los denominados dinámicos, en los que la escoria fundida fluye intermitentemente o continuamente sobre el refractario. Se intenta con ellos remover los productos de reacción, de tal forma que el fundido no llegue nunca a saturarse con los componentes del material refractario. Tales ensayos intentan generalmente reproducir las condiciones reales de un proceso.

Ensayos típicamente dinámicos se describen en las normas ASTM C-768 y C-622. El primero describe un ensayo por goteo, en el que una cantidad conocida de fundente se hace gotear continuamente sobre el material refractario. Otro ensayo típicamente dinámico es el de la probeta o *finger test*, donde una probeta de dimensiones especificadas se hace girar, a unas determinadas revoluciones por minuto, sumergidos dentro de un fundido contenido en un crisol inerte. Pasado el tiempo establecido para la prueba, la probeta se retira y se procede a su estudio.

En general ensayos dinámicos son útiles en cuanto simule adecuadamente el proceso real, lo que es especialmente difícil, en particular para procesos de tipo batch. A menudo, los procesos reales no son controlados ni por la velocidad de reacción ni por difusión, por lo que los ensayos dinámicos suelen ser los más apropiados. Para obtener resultados adecuados en el laboratorio, en un período razonable de tiempo, es preferible incrementar la velocidad de flujo del fundido más que alterar su composición o elevar su temperatura. Tales cambios deben realizarse con cautela, para no alterar inadvertidamente los mecanismos de corrosión.

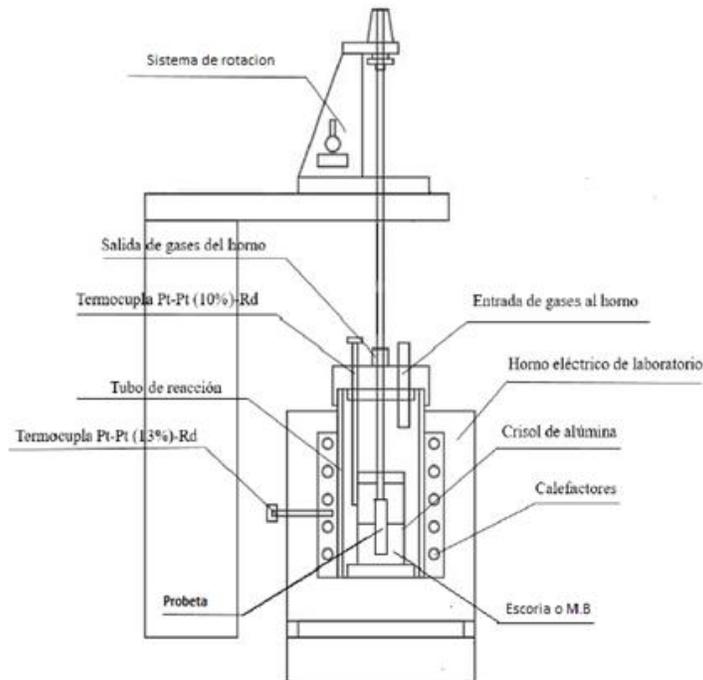


Figura 37. Arreglo experimental pruebas dinámicas "finger Test".

2.3.6 El fenómeno de la infiltración del ladrillo refractario

La infiltración se define como la invasión del ladrillo refractario por fases líquidas a través de los bordes del grano o la porosidad abierta que este presenta. El fenómeno de la infiltración tiene su origen en el desbalance entre las fuerzas capilares y gravitacionales que compiten con las inerciales y de presión interna dentro de un poro. Generalmente un ladrillo refractario posee un 90% de poros conectados unos a otros mediante canalizaciones, los cuales conforman toda una red de poros en el interior del ladrillo, que permiten a las fases líquidas ingresar hacia su interior. Los estudios de Singh y Suto (**Malfliet *et al.*, 2014**) conducen a la conclusión de que la permeabilidad de un material refractario está relacionada con la distribución del tamaño de poro y que éste, determina el comportamiento de la infiltración de la escoria. Aun así, no se clarifica el tamaño de poro mínimo en el cual la escoria no penetra y especifica que dicho valor depende del sistema general.

La variable más importante en el fenómeno de la infiltración a través de poros refractario es la fuerza capilar. La capilaridad es la tendencia que poseen los fluidos a penetrar en espacios de muy pequeña dimensión, de esta manera las fuerzas de peso, viscosas y cinéticas entran a competir con esta acción capilar. Esta fuerza es cuantificada a través de dos parámetros termodinámicos, la tensión superficial y el ángulo de contacto (**Jones *et al.*, 2002**). Singh estableció que, para evitar la penetración de las escorias de cobre, el 90% de los poros debe tener un diámetro por debajo de 20 μm (**Malfliet *et al.*, 2014**).

Supongamos un tubo de radio interior "r" muy pequeño, similar a la porosidad abierta presente en un ladrillo refractario, está en contacto con un líquido de tensión superficial γ_{liq}

que moja el poro. La superficie del fundido al interior de esta sección es cóncava con curvatura dada por $r/\cos(\varphi)$, donde φ es el ángulo de contacto entre el líquido y la pared, ver Figura 38.

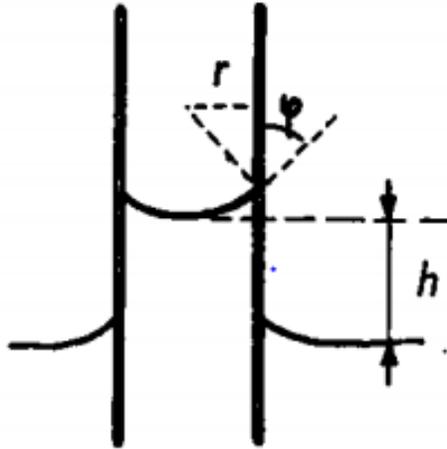


Figura 38. Ascenso de líquido con alta tensión superficial a través de un capilar de radio r .

A causa de la presión capilar, dirigida hacia el centro de la curvatura, el líquido asciende por capilaridad a través del tubo. Si ρ es la densidad del líquido, la altura que penetra el fundido en el poro está determinada por la presión hidrostática del fluido:

$$h = \frac{2\gamma_{liq} \cos(\varphi)}{r\rho g} \quad (26)$$

El ascenso en los tubos capilares es directamente proporcional a la tensión superficial del líquido y al coseno del ángulo de contacto, e inversamente proporcional a la densidad del líquido y al diámetro del capilar empleado. Si el líquido moja perfectamente a la pared $\cos(\varphi) = 1$ y la expresión se reduce a:

$$h = \frac{2\gamma_{liq}}{r\rho g} \quad (27)$$

Por otro lado, se ha establecido que la variación de la velocidad de infiltración es inversamente proporcional a la viscosidad del fluido intrusivo. Al variar la temperatura del fundido, propiedades tales como la viscosidad se ven altamente afectadas, es de esperar entonces, que a medida que disminuya la temperatura (por efecto de la infiltración hacia el interior del poro) la velocidad de infiltración disminuya considerablemente. Con una disminución de temperatura progresiva a través de la porosidad, el líquido se vuelve más viscoso y denso (menos agitación molecular), luego las fuerzas inerciales aumentan provocando el retardo del movimiento del líquido (Malfliet *et al.*, 2014).

En los ladrillos refractarios y en general en los materiales policristalinos, el fenómeno de la capilaridad hace posible la penetración de fluidos hacia el interior del sólido. Esta se puede efectuar a través de la porosidad abierta o a través de los límites de granos de los cristales que constituyen el sólido. Si se considera un líquido en contacto con granos tal como se

ilustra en la Figura 39, para la situación bidimensional, se forman cavidades donde las fronteras de grano interceptan la superficie de la fase líquida.

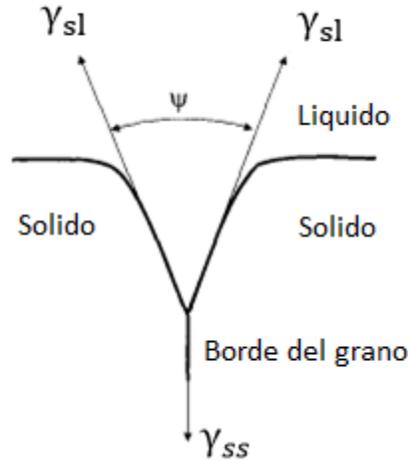


Figura 39. Ángulo diedral ψ para la fase líquida en el límite del grano.

El ángulo diedral ψ se define como el ángulo entre las tensiones interfaciales sólido-líquido generadas por ambos planos del grano. Aplicando un balance de fuerzas y reordenando se obtiene:

$$\frac{\gamma_{ss}}{2\gamma_{sl}} = \cos\left(\frac{\psi}{2}\right) \quad (28)$$

La variación del ángulo diedro ψ en función de la relación γ_{ss}/γ_{sl} se ilustra en la Figura 40. Para valores de $\gamma_{ss}/\gamma_{sl} < 2$, el ángulo diedral toma valores entre $0-180^\circ$ y la penetración de la fase líquida varía desde completa a nula respectivamente. En particular, cuando la relación γ_{ss}/γ_{sl} es pequeña, la penetración de la fase líquida en el límite de grano es limitada. Cuando $\gamma_{ss}/\gamma_{sl} = 2$, se presenta la condición límite para que la fase líquida penetre de forma completa en el límite de grano. Para $\gamma_{ss}/\gamma_{sl} > 2$, ningún valor de ψ satisface la ecuación 28 y esto representa la condición para la penetración completa en el límite de grano, como consecuencia de la falta de rigidez del sistema. Físicamente, la condición $\gamma_{ss}/\gamma_{sl} > 2$ significa que la suma de las energías específicas asociadas a las dos interfaces sólido-líquido son menores que la energía interface sólido-sólido, por lo que la penetración del límite conduce a una disminución en la energía total.

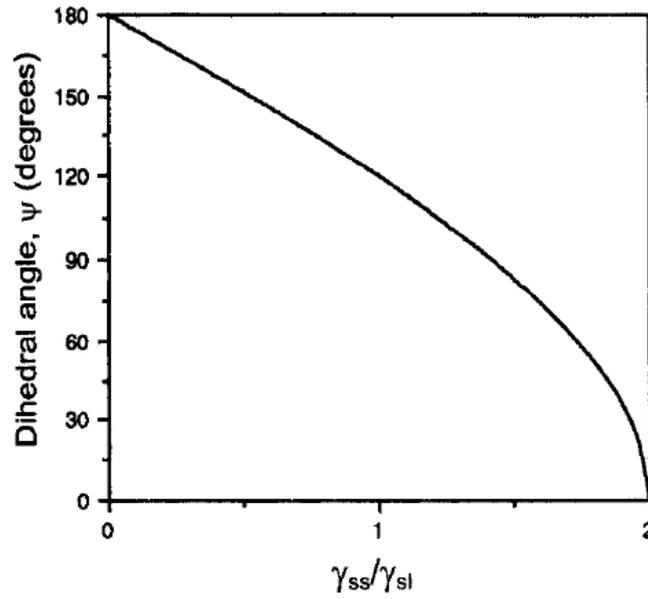


Figura 40. Variación del ángulo diedral ψ con el valor de la relación γ_{ss}/γ_{sl} (γ_{ss} = Tensión interfacial sólido-sólido, γ_{sl} = Tensión interfacial sólido-líquido).

La matriz presente en los ladrillos de magnesia-cromita está formada principalmente de granos de magnesia y espinelas de cromo secundaria ligados directamente. Tomando en cuenta la porción de la matriz que corresponde a granos de magnesia unidos de muy bajo tamaño, la escoria que se infiltra a lo largo de sus fronteras establece un equilibrio químico (Petkov, Jones, Boydens, Blanpain, & Wollants, 2007):

$$\gamma_{p-p} = 2\gamma_{p-e} \cos\left(\frac{\psi_{p-p}}{2}\right) \quad (29)$$

donde γ_{p-p} es la energía superficial del límite del grano, γ_{p-e} la energía interfacial magnesia/escoria y ψ_{p-p} es el ángulo diedro de los límites bifásicos formados en la intersección con el límite del grano. No hay penetración cuando ψ_{p-p} es mayor de 120° , mientras que los ángulos diedros bajos ($<60^\circ$) dan como resultado una fuerte infiltración. La penetración completa ocurre cuando ψ_{p-p} es cero. En este caso (Petkov *et al.*, 2007):

$$\gamma_{p-p} = 2\gamma_{p-e} \quad (30)$$

En la porción de la matriz que corresponde a granos de magnesia unidos a espinelas de cromita secundaria, se aplican principios similares. En este caso hay tres tipos diferentes de ángulos diedros ψ_{p-p} , ψ_{p-sp} y ψ_{sp-sp} . Petkov *et al.* ha corroborado que la penetración de una fase líquida entre una periclasa y un grano de espinela es menor que entre dos granos de periclasa y que este comportamiento se debe a la energía interfacial, que es menor entre una periclasa y un grano de espinela que entre dos magnesias. Esto significa que el ángulo

diédrico entre dos granos de periclase ψ_{p-p} es considerablemente menor que el ángulo diedro entre una periclase y un grano de espinela (Φ_{per-sp}).

Por otro lado, en los ladrillos magnesia-cromita la fase de espinela de cromita secundaria se distribuye uniformemente por toda la microestructura refractaria, envolviendo granos de magnesia (espinela intergranular) y precipitando dentro de ellos (espinela intragranular). Esta distribución particular da como resultado la formación de una red continua de espinela, que hace que el ángulo diédrico entre la periclase y la espina de cromita (Φ_{per-sp}) sea de importancia primordial. Además, la cantidad de espinela (primaria y secundaria) en los refractarios de magnesia-cromita ensayados es considerablemente alta, 44-45% en peso.

Los ladrillos de magnesita-cromo de los CT están en contacto con escorias que poseen una alta viscosidad, lo cual restringe bastante la infiltración en la porosidad abierta del ladrillo, aunque con la adición de algunos óxidos básicos, esta escoria tiende a bajar su viscosidad promoviendo este fenómeno. Otro factor importante que facilita la infiltración es la alta mojabilidad que presenta la superficie del ladrillo, permitiendo que el fundido se infiltre en la red de poros que existe entre los granos del ladrillo refractario sin mayor dificultad. Al ocurrir esta infiltración, el líquido puede atacar los límites de los granos el cual es disuelto y en consecuencia se desprende, pasando al líquido y terminando su disolución en este.

2.4 Ladrillos refractarios de Magnesita y Cromita.

Los ladrillos refractarios básicos más usados en los hornos industriales son los que se fabrican a partir de minerales de magnesita y cromita, o las mezclas de ambos. La clasificación los agrupa en refractarios de magnesita, magnesita-cromo, cromo-magnesita y de cromo. Se distinguen por su gran densidad, alto punto de fusión y resistencia al ataque de escorias y óxidos básicos. Tienen además, moderada conductividad pero alta expansión térmica, son formados bajo altas presiones y quemados a temperaturas muy elevadas¹.

Los hornos utilizados en el proceso pirometalúrgico de producción primaria de cobre (Horno reverbero, Horno Flash, Convertidor Teniente CT y Reactor Noranda), poseen una mampostería refractaria basadas en ladrillos de *Magnesita-cromo*. (Malfliet *et al.*, 2014; N. McEwan, T. Courtney, R.A. Parry and P. Knupfer, 2011; Ricardp Castillo B. & Cristian Vasquez V., 2006). Estos refractarios están hecho de óxido de magnesita y minerales refractarios de cromo, los cuales son sinterizados a alta temperatura por encima de los 1700°C. A mediados de los años sesenta, se introdujeron en operaciones pirometalúrgicas de todo el mundo refractario de magnesita-cromo. Se utilizaban en aplicaciones que iban desde aleaciones de hierro y acero, metales básicos (plomo, cobre, cobalto y níquel) y PGMs. Actualmente incluso, se realizan estudios que ponen a prueba estos refractarios en condiciones aún más severas. (N. McEwan, T. Courtney, R.A. Parry and P. Knupfer, 2011).

El uso de ladrillos que contienen cromo es cuestionado debido a la posibilidad de formación de Cr^{6+} en aquellos materiales que son desechados, destinados a la eliminación y que son parte del pasivo ambiental del proceso. Como resultado, las regulaciones que catalogan estos ladrillos como desechos potencialmente peligrosos, establece un tratamiento posterior a su utilización de difícil ejecución y de mayor costo (Crites, Karakus, Schlesinger, Somerville, & Sun, 2000). Dos industrias donde se ha discontinuado su uso debido a que el alto nivel de cromo hexavalente formado, son la industria del vidrio y cemento. (Malfliet *et al.*, 2014; N. McEwan, T. Courtney, R.A. Parry and P. Knupfer, 2011). De acuerdo con la revisión de Schlesingerin 1996, no hay evidencia de que los ladrillos magnesita-cromo ya utilizados de los hornos de fundición y conversión de cobre, contengan niveles de Cr^{6+} notorios. Sin embargo, añade que el uso de escorias de ferrita cálcica en procesos de conversión y de escorias con carbohidrato/hidróxido de sodio en procesos de refinación, aumentaría la posibilidad de cromo hexavalente en ladrillos ya desechados. (Malfliet *et al.*, 2014).

A la fecha, la posibilidad de incorporar otros tipos de refractarios a las operaciones pirometalúrgicas de cobre han sido descartados, indicando a los actuales ladrillos básicos de magnesita-cromo como la alternativa técnica-económica más viable (Crites *et al.*, 2000; Petkov *et al.*, 2007). Aun así, materiales de alta calidad de magnesita-espinel ($MgO \cdot Al_2O_3$) han demostrado tener un alto potencial como reemplazo en sistemas más básicos como las escorias propias de hornos de refino (Malfliet *et al.*, 2014).

¹ REPSA S.A.:<http://www.repsa.com.pe/4basico.htm>

2.4.1 Magnesita

La magnesita es un óxido metálico alcalino expresado como MgO y representa uno de los mayores recursos en la fabricación de elementos refractarios básicos. Estrictamente hablando, en la industria refractaria, el término magnesita se aplica a productos que son esencialmente óxido de magnesio o magnesita (periclasa) y no al carbonato de magnesio propiamente tal (**Ana Maria Guzman Hernandez, 2001**).

2.4.1.1 Recursos de Magnesita

El óxido de magnesio no se presenta como recurso natural explotable, el mineral nativo es la magnesita o carbonato de magnesio $MgCO_3$, cuyos yacimientos se ubican principalmente en países como Australia, Grecia, Turquía, Yugoslavia entre otros (**L. J. Davies, 1978**). La magnesita se presenta en la naturaleza en dos texturas distintas: macrocristalina y criptocristalina. Cuando se habla de magnesita macrocristalina de alta pureza, simplemente se someten a un tratamiento térmico para producir un sinterizado de baja densidad, que no es favorable para el uso refractario de alta calidad. Se requiere el uso de procesos adicionales, más costosos, tales como rectificado fino, briquetado y hornos modernos para la obtención de un producto adecuado para la industria de refractarios. Por otra parte, la elevada reactividad de la magnesita criptocristalina de alta pureza y su tamaño de grano fino (1 mm) conduce a la obtención de un sinterizado de magnesita de alta densidad que es ideal para producir diversos productos refractarios (**Schacht, 2004**). Una fuente secundaria de óxido de magnesio proviene de la extracción y sinterización de depósitos de brucita. Este mineral está compuesto de hidróxido de magnesio $Mg(OH)_2$, y tiene un contenido de MgO teórico de aproximadamente 70% en peso. Una fuente importante de brucita se localiza en Nevada (**Schacht, 2004**).

También es posible obtener magnesita utilizando agua marina o posos de salmuera subterráneos como recurso. Se lleva a cabo un proceso donde el cloruro de magnesio soluble en estas fuentes, es precipitado como hidróxido de magnesio $Mg(OH)_2$ por la adición de dolomita calcinada (**L. J. Davies, 1978**). Estos productos finales se denominan "*magnesita sintética*". Otras rutas alternativas para producción de MgO pero menos comunes son por ejemplo, la descomposición de $Mg(OH)_2$ mediante descarga eléctrica y la oxidación directa de Magnesio gaseoso a MgO precipitado (**M.H. Bocanegra, 2001**).

Algunas materias primas de productos refractarios se pueden usar directamente desde depósitos naturales, o pueden ser producidas sintéticamente por varias combinaciones de procesos químicos y tratamientos térmicos (**Schacht, 2004**). Si el tratamiento térmico es considerado suave (900-1300°C), la materia prima se describe como calcinada, si tiene un carácter más más intenso (1500-2200°C), la materia prima se describe entonces como sinterizada ("quemado a muerte" pertenece a esta clasificación). Si el tratamiento térmico continúa hasta un estado fundido (por ejemplo, para MgO, superior a 2800°C), entonces se dice que la materia prima está fusionada (**Schacht, 2004**).

2.4.1.2 Dead burned o “quemado a muerte”

Un refractario de magnesita es definido por la “American Society for Testing Materials” (ASTM) como un material refractario “quemado a muerte” conformado predominantemente por óxido de magnesio cristalino MgO. Además, la ASTM define "quemado a muerte" como "el estado de un material refractario básico resultante de un tratamiento térmico que produce un producto resistente a la hidratación o recombinación atmosférica con dióxido de carbono"(Schacht, 2004). El quemado a muerte de los recursos de magnesita (magnesita o hidróxidos de magnesita) es un proceso indispensable en la fabricación de refractarios, debido a 3 factores (L. J. Davies, 1978):

1. Descomposición del carbonato de magnesio o hidróxido de magnesio
2. Recristalización de la magnesita y consolidación de estos cristales.
3. Hacer al material lo más inerte químicamente posible.

Un esquema de las principales etapas en la obtención de magnesita “quemada a muerte” es mostrado en la Figura 41. Aunque el crecimiento de los cristales ocurre a través de este proceso, también puede ser promovido por la mineralización con algunos óxidos presentes, principalmente óxidos de hierro. Es posible observar, en un gran número de refractarios fabricados completamente con granos de magnesita, diferentes tonalidades en el color de estos granos, desde blanco cristalino hasta café chocolate. Mientras mayor sea la presencia de óxido de hierro en el cristal de magnesita (por sobre el 5%) su tonalidad café chocolate será más intenso, por otro lado, los materiales con un color claro cristalino tiene un bajo contenido de FeO llegando solo a un 0.3%.

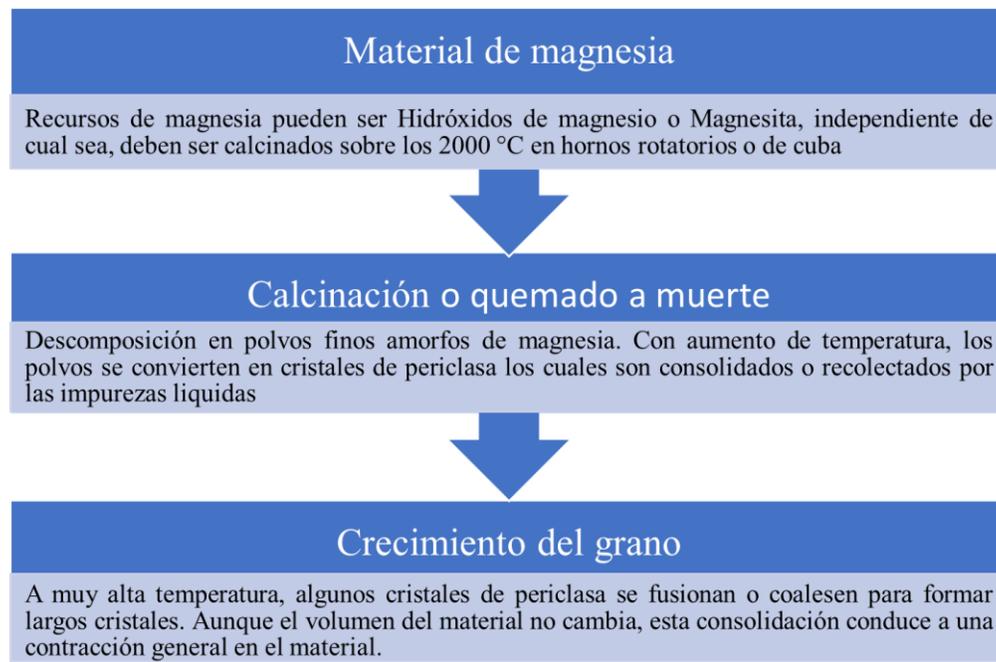


Figura 41. Etapas en la fabricación de magnesita quemada a muerte.

Como producto final del quemado a muerte de las materias primas de magnesia se obtiene un sinterizado que, dependiendo del material utilizado, tendrá diferentes niveles de pureza. La magnesia derivada de minerales de magnesita tiene menor contenido de óxido de magnesio que las obtenidas desde procesos de precipitación, tanto el tipo de impurezas como su distribución son muy diferentes entre ambas. La Tabla 14 muestra composiciones típicas de sinterizados de magnesia obtenidos desde recursos de magnesita, el cual es utilizado para la fabricación de ladrillos de magnesita-cromo.

Tabla 14. Propiedades de magnesias sinterizadas dispuestos en el mercado mundial

		MgO	CaO	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Densidad aparente
Etiqueta	País	% peso	% peso	% peso	% peso	% peso	% peso	Kg/m ³
Kumas 96A	Turquía	96.5	2.20	1.00	0.20	0.02	<0.01	3400
Magnesitas M30	Brasil	96.5	1.00	0.95	0.70	0.10	<0.02	3350
QM9090	China	92.5	1.30	3.50	1.00	1.50	<0.03	3250
Radex S.L	Austria	90.0	3.00	1.00	5.00	1.00	<0.04	3350
Jelgava	Eslovaquia	88.0	2.70	0.90	7.50	0.50	<0.05	3250
QMAG 1	Australia	96.5	2.00	0.50	0.10	0.15	<0.06	3400

2.4.1.3 Impurezas en la Magnesia Dead-burned.

Siguiendo la lógica, ningún refractario de magnesia “quemada a muerte” contiene 100% en peso de MgO, ensayos químicos de cualquier materia prima refractaria muestran un cierto nivel (generalmente menos del 10% en peso total) de sílice, cal, óxido de hierro, alúmina y óxido de boro. Dichas especies están presentes mineralógicamente (**Schacht, 2004**):

1. En espacios de punto triple y películas longitudinales entre los cristales de MgO. Impurezas presentes de esta forma son silicatos de calcio-magnesio, silicatos de calcio-boro y aluminatos de calcio.
2. Como soluciones sólidas de cal-óxido de hierro en los cristales de magnesia.
3. Como intergranulaciones de exsolución de magnesioferrita, dentro de los propios cristales de óxido de magnesio.

El contenido de MgO de un agregado es, en general, directamente proporcional a su resistencia a la escoria y la temperatura, ya que los minerales considerados impurezas tienen temperaturas de fusión inferiores a la periclasa que disminuyen su estabilidad física y química. Por lo tanto, mientras mayor sea la presencia de impureza, mayor serán los cristales de MgO aislados e impedidos de lograr la unión directa del cristal a cristal durante el proceso de sinterización. En aplicaciones metalúrgicas a altas temperaturas, el reblandecimiento de los límites de grano conduce a la pérdida de la resistencia del agregado de MgO y proporciona vías críticas para el ataque de escoria, por lo que los agentes corrosivos rompen alrededor de la excelente resistencia de los cristales de MgO (**L. J. Davies, 1978; Schacht, 2004**).

El tipo de impureza formado durante los tratamientos térmicos es ampliamente dependiente de la proporción entre las cantidades de caliza y sílice (L. J. Davies, 1978). La importancia de la relación CaO/SiO_2 se puede apreciar a partir del estudio del diagrama de fases $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (Figura 42). Por ejemplo, si la relación $\text{CaO}/\text{SiO}_2 > 2.8$, silicato tricálcico Ca_3SiO_5 y CaO libre puede existir como impureza y promueven la formación inicial de una fase líquida, entre los agregados de MgO , a una temperatura de 1850°C . Si la relación $\text{CaO}/\text{SiO}_2 < 0.93$ puede producir compuestos de impurezas tales como monticelita y forsterita (Mg_2SiO_4), a temperaturas cercanas a los 1500°C , donde se hace posible iniciar la formación de una fase líquida en el agregado (Schacht, 2004). Por lo general, la formación de líquidos indica señales iniciales de destrucción y, en consecuencia, deterioro de la refractariedad de los granos de MgO .

CaO-MgO-SiO₂

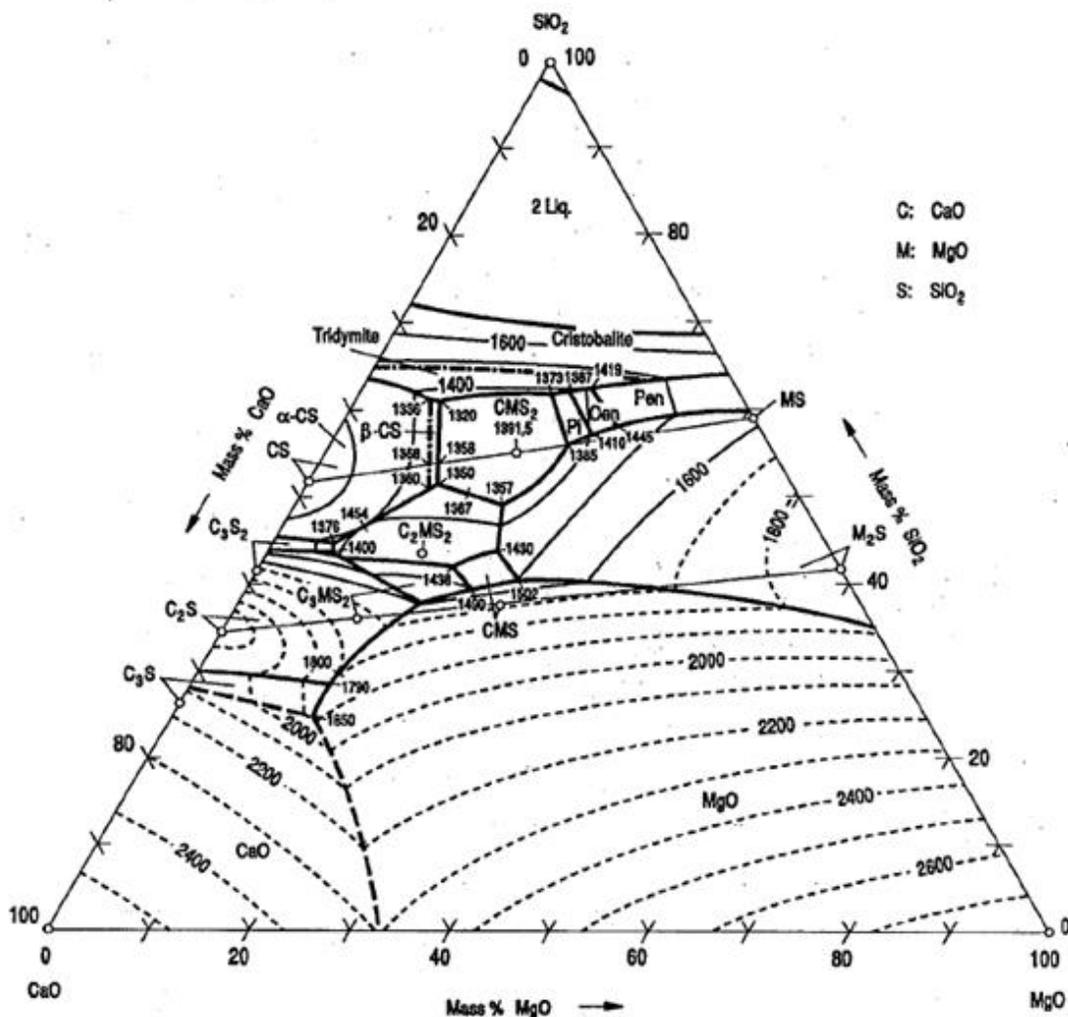


Figura 42. Diagrama de fase del sistema $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{CaO}$. (V. D Eisenhüttenleute, M. Allibert, 1995)

2.4.2 Mineral de cromo

El mineral de cromo ha sido una materia prima refractaria ampliamente utilizada durante muchos años. En particular, la industria del acero amplió considerablemente su uso a finales de los años cincuenta, después de que estudios de laboratorio y post mortem revelaron la posibilidad de "ligar directamente" el mineral de cromo y los agregados de magnesia a través de una difusión en estado sólido entre ambos. Desde entonces, los ladrillos de magnesita-cromo de liga directa han tenido gran éxito en cucharas de acero, hornos de cemento y convertidores de cobre. (Schacht, 2004).

La utilidad de la cromita como refractario se basa principalmente en tres factores (N. McEwan, T. Courtney, R.A. Parry and P. Knupfer, 2011):

1. Elevada refractariedad a altas temperaturas
2. Permanecer inerte químicamente al contacto con fases fundidas como escorias fayalíticas.
3. Poseer moderada expansión térmica de forma lineal, aproximadamente igual a 1.3% a 1400 °C.

El espinel de cromita tiene una expansión lineal de aproximadamente 1.3% a 1400 ° C, que es casi el 50% de la de magnesia (MgO). Como consecuencia, cuando se añade a los refractarios de magnesia, la cromita mejorará la resistencia al choque térmico del refractario. Además de la refractariedad, un material de revestimiento debe ser compatible con la química de la escoria del proceso. Los materiales que contienen cromita pueden tolerar escorias que van ligeramente desde ácido a básico (N. McEwan, T. Courtney, R.A. Parry and P. Knupfer, 2011).

2.4.2.1 Recursos de Cromita

Mineral de cromo y "cromita" son términos utilizados de forma indistinta en la industria refractaria. La fase dominante en el mineral del cromo es un mineral que tiene una estructura del espinel con una composición química complicada debido a las sustituciones en solución solida casi ilimitadas (Schacht, 2004). Para uso industrial, los minerales de cromo se clasifican en diferentes grados por la cantidad total de Cr_2O_3 presente y la razón Cr/Fe. A continuación se muestra la clasificación dependiente de la ley de cromo presente en los minerales de cromita (Aqib Ali Khan & Yaseen Iqbal, 2011):

- **Grado metalúrgico:** contenido de Cr_2O_3 superior al 46-48% y relación Cr/Fe superior a 3 y 25% de alúmina y magnesia juntos.
- **Grado químico:** contenido de Cr_2O_3 superior al 44% y relación Cr/Fe superior al 1.5%
- **Grado refractario:** Con Cr_2O_3 entre 30 y 40% y relación Cr/Fe entre 2 y 2.5 y más del 63% de Cr_2O_3 y Al_2O_3 juntos. Las propiedades del mineral de cromita para el grado refractario son mejoradas por el contenido de magnesia.

Los depósitos de mineral de cromo de grado refractario se encuentran en una serie de lugares en todo el mundo, pero las principales minas se encuentran en el Transvaal en Sudáfrica y en Kazajistán. Los depósitos menores se encuentran en las regiones mediterráneas, específicamente Turquía y la India.

Tabla 15. Producción y reservas mundiales. Las unidades de producción minera son miles de toneladas de mineral de cromita comercializable. Las unidades de las reservas son miles de toneladas de mineral de cromita grado de embarque. (U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2017)

Países	Producción mina		Reservas (grado de embarque)
	2015	2016	
India	3200	3200	54000
Kazajistán	5490	5500	230000
Sudáfrica	14000	14000	200000
Turquía	3500	3500	12000
Otros países	4220	4200	NA

Una mayor proporción de cromo aumenta la refractariedad del mineral, pero esto puede ser modificado por el tipo y la cantidad relativa de impurezas. Por ejemplo, la presencia de silicatos provoca una disminución del punto de fusión, por lo que las fases líquidas pueden aparecer a temperaturas relativamente más bajas, provocando la rotura y descomposición del producto, teniendo una fuerte influencia sobre sus posibles aplicaciones (Aqib Ali Khan & Yaseen Iqbal, 2011)

2.4.2.2 Composición y estructura del mineral de cromita

Normalmente la cromita se encuentra en la naturaleza con una estructura (AB_2O_4) de espinela cúbica, donde A y B son iones metálicos de 2^+ y 3^+ estado de valencia y ocupan sitios tetraédricos y octaédricos, respectivamente, la Figura 43 muestra la estructura de espinela AB_2O_4 . La cromita natural que es un compuesto cúbico de espinela tiene como fórmula teórica $(Mg, Fe^{2+})O(Cr, Al, Fe^{3+})_2O_3$. En la cromita, los tetraedros de los átomos de oxígeno rodean a los iones metálicos divalentes y los octaedros de oxígeno rodean a los iones de cromo. En los sitios A y B de la cromita natural, la sustitución de Fe^{2+} por Mg y Cr por Al e incluso por Fe^{3+} en menor proporción ocurre dependiendo del tipo de minerales que habitualmente se encuentran con la cromita, describiendo así la presencia de serpentinas, cloritos, olivina y otros minerales (Aqib Ali Khan & Yaseen Iqbal, 2011).

Los mineral de cromo son químicamente neutros y se distinguen en lo general dos estructuras esencialmente definidas, una de ellas consiste de una solución sólida de espinel altamente refractaria, la cual es negra en color y rojo cuando se tiene una vista de una delgada sección y la otra, una estructura menos refractaria compuesta principalmente por serpentina (silicato de magnesio hidratado, $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) que está presente como impureza y están situadas entre los espineles de cromo (Ana Maria Guzman Hernandez, 2001; L. J. Davies, 1978).

El espinel de cromita debería ser libre de grietas y vetillas, masivo en textura y con bajo contenido de hierro. Este óxido es considerado perjudicial debido a que este es afectado por condiciones de óxido-reducción. El cambio de férrico a ferroso en estado de oxidación, produce una expansión en el grano de espinel de cromita causando que el refractario pierda fuerza y se vuelva frágil.

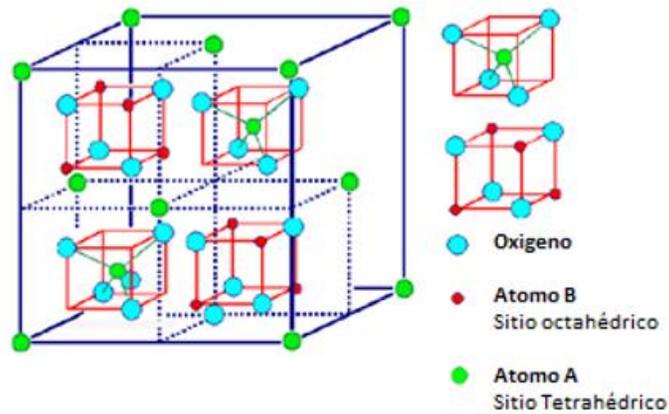


Figura 43. Estructura de espinel AB₂O₄

Otra representación de la composición de espinela es considerar un prisma triangular cuya área inferior que tiene ápices finales de magnetita (Fe_3O_4), ferrocromita ($FeCr_2O_4$) y hercinita ($FeAl_2O_4$), y el área triangular superior que tiene los miembros finales de magnesioferrita ($MgFe_2O_4$), picocromito ($MgCr_2O_4$) y espinela ($MgAl_2O_4$). Entonces, la composición de la cromita ocurriría en algún punto dentro de este volumen triangular y se podría considerar como una mezcla de estas especies finales. Uno o más minerales de ganga de silicato acompañan a la cromita en el mineral. Estos minerales pueden variar desde olivinos de magnesia-cal anhidra, piroxenos y anfíboles hasta variedades de serpentina hidratada (Schacht, 2004).

2.4.2.3 Situación ambiental

Cuando los materiales refractarios a base de cromo están expuestos a altas temperaturas y presiones, combinadas con ciertas fases químicas, existe la posibilidad de que se formen productos tóxicos. En particular, la transición en el estado de oxidación del cromo de Cr^{3+} a Cr^{6+} es de particular preocupación, ya que los compuestos de cromo hexavalente se clasifican como carcinógenos y nocivos para la salud (N. McEwan, T. Courtney, R.A. Parry and P. Knupfer, 2011). Recientemente, las preocupaciones sobre la eliminación de refractarios gastados de magnesita-cromo como pasivos ambientales, han dado lugar a programas de investigación y pruebas en reemplazo de los actuales ladrillos (Schacht, 2004).

2.4.3 Clasificación según método de producción

Se ha establecido que las propiedades de los refractarios son función de la calidad de los materiales que lo componen (agregado y matriz), la presencia de poros y la distribución-forma de los granos. Aunque en las últimas décadas se han mejorado estas propiedades utilizando materias primas de mayor pureza, un método alternativo de mejora es diseñar cuidadosamente la liga de las fases o la microestructura, la Figura 44 muestra los métodos más utilizados en la actualidad. Usando materias primas de alta pureza y reduciendo el aditivo (como aglutinante o cemento), se limita la cantidad de fases de bajo punto de fusión y aumenta la proporción de unión "directa" entre granos de agregados refractarios. En los ladrillos basados en magnesita-cromo, las fases con bajo punto de fusión son silicatos y sus rangos de temperatura de fusión están en función de la relación molar de CaO/SiO_2 , tal como se menciona en la sección 2.4.1.

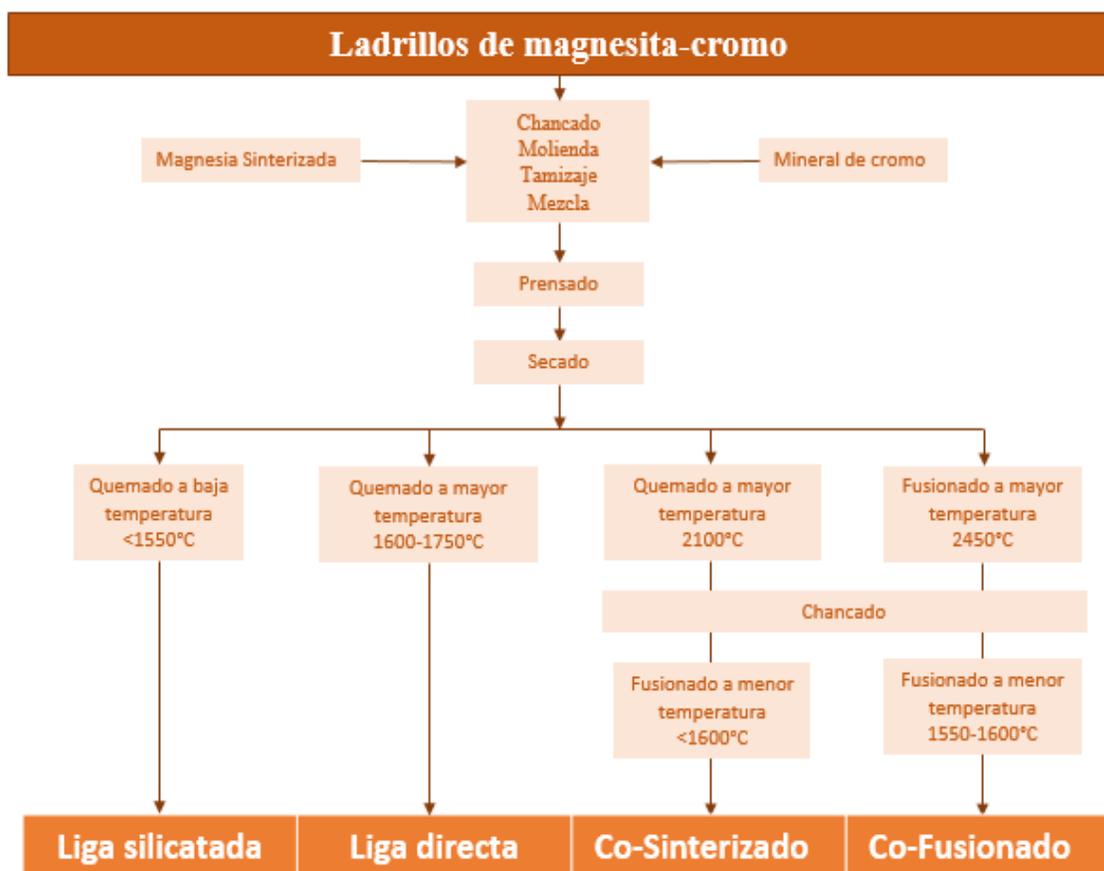


Figura 44. Etapas de producción de ladrillos Magnesita-cromo. Tipos de ladrillo según su temperatura de cocción.

2.4.3.1 Ladrillos de liga silicatada

La primera gama de ladrillos de magnesia-cromo con mayor impacto en la industria metalúrgica fueron aquellos denominados “Silicate Bonded” o liga silicatada, donde las materias primas (granos de magnesia y cromita) son sinterizados a una temperatura de aproximadamente 1550°C y sus granos se unen por fases silicatadas. Estos tipos de ladrillos fueron promovidos por ser la opción más económica sobre los ladrillos de sílice, que en ese tiempo, dominaban las operaciones de hornos reverberos en la pirometalurgia de cobre (**A.L. Renkey, E.L. Weaver, H. L. Vernon, 1980**).

En cuanto a la formación de estos ladrillos, a las temperaturas de calcinación entre los 1500-1600 °C, óxidos difunden fuera de los granos de mineral de cromo y cubren de negro los granos finos de magnesia. Estos óxidos también penetran la periferia de los granos más gruesos pero la temperatura no es lo suficientemente alta para que difundan hasta el centro del grano de magnesia, de todas formas, precipitan como espineles secundarios de cromita. Por ejemplo, el óxido de hierro en la cromita (otros óxidos también) se oxida a Fe_2O_3 y difunde a alta temperatura en el MgO. Este hecho promueve la formación de magnesio-ferrita ($MgO \cdot Fe_2O_3$) que se considera una espinela refractaria. La cromita está "estabilizada", reduciendo así el riesgo de sufrir reacciones redox posteriores. (**N. McEwan, T. Courtney, R.A. Parry and P. Knupfer, 2011**). Los materiales de ganga en el grano de mineral de cromo original se funden a una temperatura relativamente baja y procede a humedecer el grano de espinela de cromita restante, fluyendo completamente alrededor de su superficie. Esta delgada película de silicatos reacciona entonces con los granos de magnesia adyacente y forma un mineral conocido como forsterita. La importancia de esta acción es que la forsterita es un mineral muy refractario, la cual no se funde hasta muy altas temperaturas. Así, esta capa de silicatos une el mineral de cromo con la magnesia, y por lo tanto hace referencia a su nombre (**L. J. Davies, 1978**). Una mejora implementada en este tipo de ladrillos fue aumentar la temperatura de sinterización. Pese a obtener algunas ligas directas entre los granos de magnesia y cromita, al ser una temperatura tan alta, las ligas silicatadas se suavizaban y un gran número de ladrillos se obtenían con forma irregulares y su fabricación se sostenía muy complicada.

El rendimiento de este tipo de ladrillos en las fundiciones de cobre se ve mermada por la cantidad de silicatos de bajo punto de fusión en su estructura (**Malfliet et al., 2014**). La unión silicatada que mantiene el ladrillo unido tiende a suavizarse a elevadas temperaturas típicas del Fusión y Conversión de cobre, promoviendo un ataque rápido y erosión acelerada por parte de las escorias típicas del proceso. Pese a que estos ladrillos tienen una refractariedad limitada, pueden tener buena resistencia a los golpes térmicos y flexibilidad a alta presión (**N. McEwan, T. Courtney, R.A. Parry and P. Knupfer, 2011**).

2.4.3.2 Ladrillos de liga directa

Para siguiente línea de producción, el factor predominante fue la calidad y control de las impurezas en las materias prima utilizadas. Minimizando estas últimas y aumentando la temperatura de sinterización del ladrillo, se logró un gran número de ligas directas entre los granos de cromita y magnesia (sobre un 40-50%) mediante la formación de una unión directa

en estado sólido de ambos materiales (**A.L. Renkey, E.L. Weaver, H. L. Vernon, 1980**) (**L. J. Davies, 1978**).

Cuando la temperatura de sinterización es incrementada a 1650-1700°C, la envoltura de silicatos sobre los granos de espinel de cromita (que ahora es menor por el aumento en la calidad de los recursos) eventualmente se funden y debido a que la magnesia tiene una mayor expansión térmica, la presión de los granos de magnesia contra los granos de espinel de cromita, fuerza a los silicatos fundidos a despejar la superficie del espinel. Los granos quedan entonces en contacto directo y, debido a que los óxidos del espinel de cromita ya han difundido a través de los granos de magnesia para formar espineles secundarios, proceden a ligarse directamente. (**L. J. Davies, 1978**). Una combinación de un contenido bajo en sílice y buena adherencia entre granos, entrega a los ladrillos una alta resistencia al calor y una buena resistencia al desprendimiento. Los contenidos altos de cromita dan lugar a una baja humectabilidad por escorias fayalíticas y escasa solubilidades en ellas. (**N. McEwan, T. Courtney, R.A. Parry and P. Knupfer, 2011**) (**Malfliet et al., 2014**).

Los términos "liga directa" y "liga silicatada" se usan generalmente para distinguir ladrillos de magnesia-cromita de diferentes contenidos de SiO_2 y propiedades (**Malfliet et al., 2014**). Ladrillos comerciales de "liga directa" contienen generalmente <3% en peso de SiO_2 , mientras que los ladrillos de magnesia-cromita de liga silicatada contienen en general 3-10% (**Gotod & Lee, 1995**). La implementación del ladrillo de liga directa en la industria trajo consigo muchas mejoras al proceso. Las mayores ventajas sobre los ladrillos convencionales de liga silicatada son:

1. Mejoramiento de la resistencia al sistema Refractario-Escoria
2. Baja porosidad y permeabilidad
3. Baja cantidad de densificación y migración de impurezas.

La primera debe ser la mejora más importante. El reemplazo de una fase silicatada por una unión sólida entrega al ladrillo una mayor resistencia a las fuerzas erosivas y corrosivas de la escoria. La porosidad es también mejorada disminuyendo a un 15% en comparación a 22% en promedio que presentaban los ladrillos de liga silicatada. (**A.L. Renkey, E.L. Weaver, H. L. Vernon, 1980**).

La producción comercial típica de ladrillos magnesita-cromo consiste en mezclar las materias primas de magnesia sinterizada y la cromita en proporción en peso de 7:3, mezclar y prensar. Los conglomerados formados se secan y se sintetizan en un horno tipo "kiln" hasta una temperatura máxima de cocción de aproximadamente 1850°C. Los ladrillos se mantienen a esta temperatura durante varias horas en una atmósfera casi neutra antes de enfriarse lentamente en el horno (**Gotod & Lee, 1995; Malfliet et al., 2014**).

2.4.3.3 Granos Co-sinterizados y Co-fusionados

Algunos ladrillos básicos de magnesita-cromo contienen granos co-sinterizados. Estos granos se obtienen de la mezcla de magnesita y mineral del cromo finos quemados a muerte a temperaturas cercas de los 2100°C. La magnesita puede tomar alrededor del 30% de óxido crómico en solución y luego precipitarlo dentro de los cristales de periclasa al enfriarse como cristales finos (L. J. Davies, 1978). Después de esta primera cocción, el producto resultante es triturado, molido, mezclado con mineral de cromo y quemado por segunda vez a una temperatura más baja (Malfliet *et al.*, 2014).

El siguiente salto en la producción ocurrió cuando los granos de cromita y magnesita se fusionaron eléctricamente (Fused-grain) a aproximadamente 2400°C antes de mezclar nuevamente con mineral de cromo y quemarlos a temperaturas mucho más bajas (1550-1600°C). El espinel de cromita está completamente estabilizado y distribuido como pequeños cristales en toda la magnesita, de esta manera se logra un rendimiento óptimo (N. McEwan, T. Courtney, R.A. Parry and P. Knupfer, 2011). Su fabricación se basa en mezclar las materias primas y luego fusionarlas en un horno eléctrico tipo Higgins o tiltpour, seguido de un enfriamiento lento para permitir el crecimiento de grandes cristales de magnesita. Los espineles de cromo en solución sólida se encuentran al interior de estos cristales de magnesita en mayor proporción que los granos co-sinterizados. Los fabricantes de este tipo de granos fundidos se encuentran en Canadá, Estados Unidos y varios países de Europa (Schacht, 2004).

Tabla 16. Propiedades de granos co-sinterizados y granos co-fusionados.

Composición Química	Granos Co-sinterizado % Peso	Granos Co-fusionados % Peso
Cr_2O_3	15.2	20.0
Fe_2O_3	7.90	12.4
Al_2O_3	13.1	7.40
MgO	62.2	60.0
CaO	0.60	0.40
SiO_2	1.00	0.60
Densidad aparente del grano [Kg/m^3]	3200	3800

2.4.4 Clasificación Química

A menudo se pueden clasificar los materiales refractarios de magnesita y cromita según su composición química. El contenido en mayor medida de uno u otro determina su capacidad de resistir a diferentes ambientes de trabajo. Esta clasificación no siempre es del todo precisa, pero se considera muy útil en la práctica pues está basada en el contenido del compuesto principal (magnesita o cromita).

Tabla 17. Clasificación de ladrillos refractarios según su composición

Clase	%MgO (1)	%Cr ₂ O ₃ (2)
Magnesita	>86	-
Magnesita-Cromo	45-85	-
Cromo-Magnesita	25-44	18-32
Cromita	-	>32

(1) Clasificación y contenido mínimo de MgO según norma ASTM C-455

(2) NORMA UNE 61-001-75

Por otro lado, la categoría ácido-base es útil desde un punto de vista genérico, donde la utilización de materiales refractarios ácido no podrá utilizarse si hay presentes escorias básicas y viceversa. Asimismo, los refractarios neutros sirven para separar, en los revestimientos de los hornos, las zonas de refractarios ácidos de las de básicos. Los refractarios de magnesia, magnesita-cromo se conocen como refractarios básicos porque están constituidos con materias primas como magnesita o magnesita-cromo, que pueden reaccionarse con escorias ácidas y fundentes a altas temperaturas. Mientras que los refractarios neutros son los de Cromita y los de Cromo-magnesita (Ana Maria Guzman Hernandez, 2001).

2.4.5 Estructura interna ladrillos magnesita-cromo de liga directa

Las pruebas experimentales desarrolladas en el marco de esta tesis fueron realizadas utilizando este tipo de refractarios y por lo tanto, su estructura y composición química son profundizadas a continuación.

En el estudio realizado por Kiyoshi, para verificar el tipo uniones presentes en ladrillos de liga directa (Gotod & Lee, 1995), se determinó que las fases dispersas principales correspondían a agregados gruesos de magnesia (clinkers), cromita y poros rellenos de resina. Los centros de los grandes clinkers de magnesia (1-2 mm) eran más oscuros que sus bordes debido al óxido de hierro contenido en los granos de cromita originales que difundieron a través de los bordes de la magnesia. En cuanto a la cromita, se observaron pequeños granos (100 μm) presentes alrededor de la cromita gruesa (0.5-1 mm) y al interior de la magnesia matricial. Algunos poros interconectados formaron un hueco continuo alrededor de los clinkers, mientras que otros poros solo se aislaron.

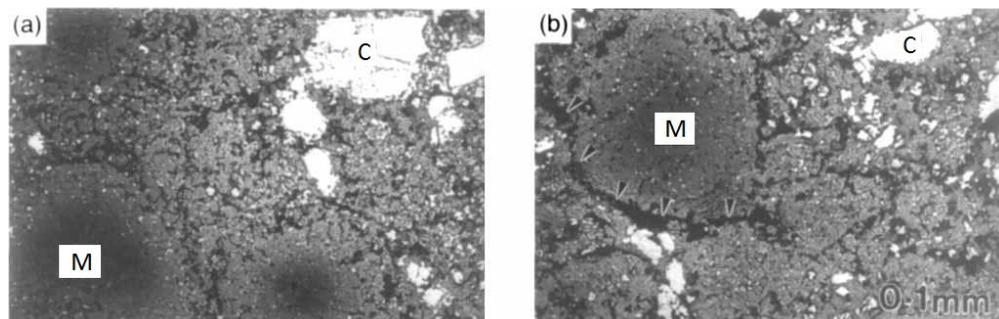


Figura 45. Fase clara = cromita (C), fase gris = magnesia (M), negro = poros. Triángulos muestran red de poros interconectados. Imagen BSE de la matriz d un ladrillo magnesita- cromita. (Gotod & Lee, 1995).

La cromita presente en los ladrillos de magnesita-cromo se ha clasificado previamente en tres tipos (**Gotod & Lee, 1995**):

- Tipo 1: procedente de la materia prima de cromita (espinela de cromita primaria).
- Tipo 2: originada por precipitación desde la fase líquida al enfriarse.
- Tipo 3: originada a través de la precipitación o exsolución desde los granos de magnesita en el enfriamiento.

Los tipos 2 y 3 suelen ser llamados "espinela secundaria" y contribuyen a la formación de la liga directa en el ladrillo. La Figura 46 muestra la presencia y distribución de estos tipos de cromita en un ladrillo refractario de Magnesita-cromo típico.

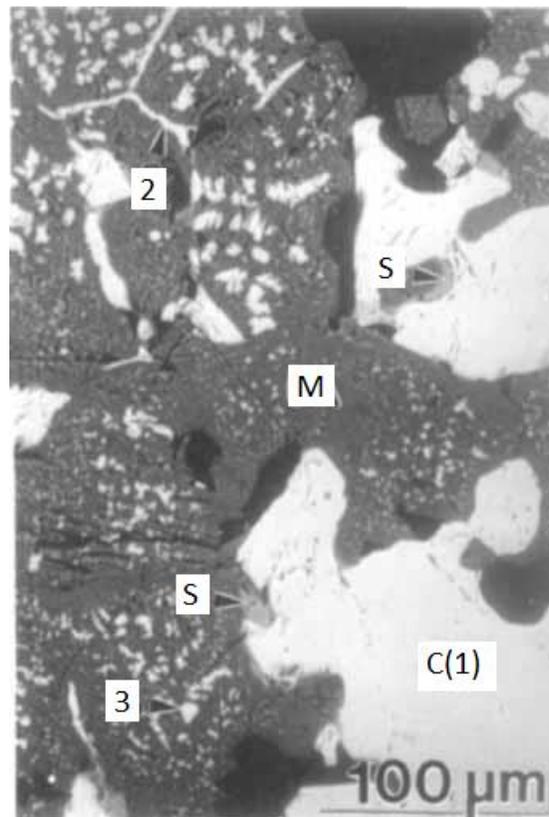


Figura 46. Fase clara = cromita (C), fase gris claro = silicato (S), fase gris = magnesita (M), negro = poros, 3 = precipitado de cromita intragranular (Tipo 3), 2 = cromita intergranular (Tipo 2), 1 = Cromita de la materia prima inalterada (tipo 1). Imagen BSE de la matriz de un ladrillo magnesita-cromo. (Gotod & Lee, 1995).

La microestructura de la matriz del ladrillo de magnesita-cromo, se entiende como una mezcla de granos de magnesita relativamente finos (100 μm) y cromita fina (<100 μm). Muchos precipitados de cromita con forma irregular y de bajo tamaño (<10 μm) fueron visibles dentro de granos de magnesita, mientras que a lo largo de los límites de grano magnesita-magnesita se observan precipitados de cromita intergranular. La magnesita y los granos de cromita aparecieron en contacto directo en muchos casos. También existía una fase de silicato entre los granos de magnesita y cromita.

Las fases silicatadas analizadas por medio de EDS indicaron la presencia de dos tipos de compuestos, uno de ellos correspondería a una fase de Mg-Ca-Si, identificado como monticelita, mientras que el otro compuesto correspondería a una fase de Mg-Si identificada como forsterita. Dichos silicatos están presentes a lo largo de toda la microestructura de ladrillo, mayor proporción de monticelita que forsterita son parte de la matriz cercana de la cromita primaria, y lo contrario en los Clinker de magnesia. A la temperatura de cocción de los ladrillos, se espera que la monticelita se funda, mientras que la forsterita no (temperatura de fusión de la forsterita 1890°C, monticelita 1495°C). El transporte del fundido de monticelita del Clinker a la matriz puede explicar esta observación. La Figura 47 resume la distribución de las fases típica al interior de un ladrillo refractario de liga directa de magnesia-cromo.

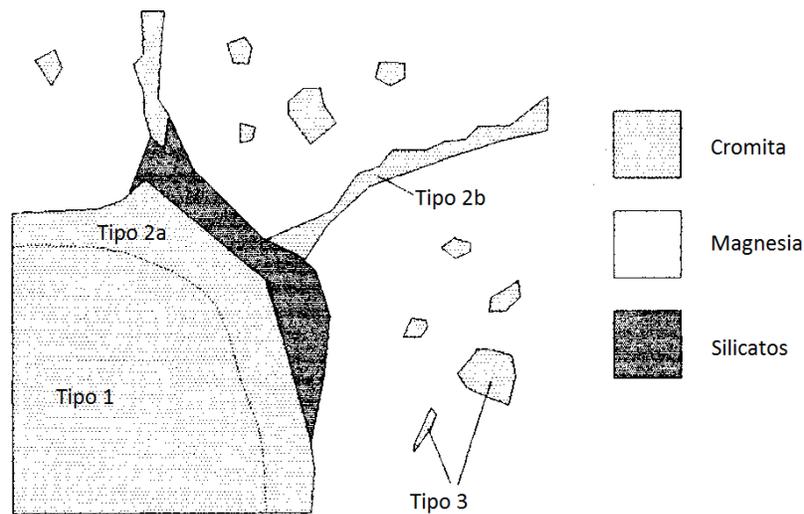


Figura 47. Distribución de fases en el ladrillo refractario Mg-Cr.

2.4.6 Interacción ladrillo-escoria

A continuación, se detallan algunos fundamentos sobre el proceso de corrosión de ladrillos refractarios de magnesia-cromo en contacto con escorias. Cabe señalar que las condiciones en que se generan estos desgastes son propias del sistema en la cual se lleva a cabo la operación, de todas formas, entregan un indicio sobre la fenomenología presente en el consumo de refractarios. Según los estudios recopilados, la escoria es la fase fundida que representa mayor agresividad frente a la mampostería refractaria (Brizuela *et al.*, 2012), por lo que su estudio se ve profundizado en la presente sección.

Debido al carácter ácido de las escorias fayalíticas, una viscosidad intermedia-alta, sumado al sobrecalentamiento y al uso de aditivos agresivos como la cal, el contacto con la escoria es uno de los principales mecanismos de desgaste del refractario en la industria del cobre (Malfliet *et al.*, 2014). En contacto con la escoria fayalítica, la corrosión química del refractario se produce a través de la disolución de MgO, cuanto mayor es el contenido de sílice en la escoria, mayor es la agresividad hacia dicho componente. Si bien, los granos de cromita no se disuelven en la escoria, presumiblemente se desprenden en ella. Esto ha llevado a la conclusión de que los refractarios con alto contenido de minerales de cromo ligados

directamente son más resistentes a la corrosión química (**Malfliet et al., 2014**). Sin embargo, debido a que el producto de reacción de MgO con la escoria se congela cerca de la cara caliente, ladrillos con alto contenido de MgO son factibles en este tipo de ambientes. Así mismo, según la propia experiencia de autores en el tema de corrosión, se ha establecido que el contenido de cromita secundaria es beneficioso, especialmente cuando la escoria es rica en elementos formadores de espinela, como Fe, Ni y Zn.

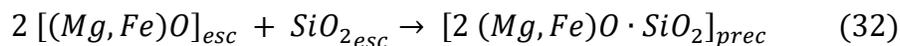
En cuanto al fenómeno de infiltración, es acertado decir que es tan variable como composición, distribución de poros, tamaños de granos y tipo de ladrillo exista, por lo que su entendimiento está sujeto a múltiples factores. En los ladrillos de liga silicatada, los silicatos que envuelven los granos de espinel reaccionan fácilmente con la escoria penetrada a través de la porosidad y se disuelven, formando canales que permiten a la escoria seguir penetrando en el ladrillo. Además, los granos de espinel de cromita se posicionan a un lado de estos canales y no tienen una apreciable reacción con la escoria que penetra. En los ladrillos de liga directa, existe una menor cantidad de silicatos recubriendo a los granos de cromita y magnesia, por lo que la escoria se ve forzada a penetrar por las uniones de los granos de magnesia-magnesia. El punto de fusión de la escoria comienza a subir a mediada que la magnesia se disuelve en el fundido y la escoria se detiene cerca de la cara caliente (**L. J. Davies, 1978**). Un rol importante en la resistencia a la infiltración de la escoria, es la cantidad y distribución de las cromitas secundarias (**Wang, Hsu, & Hon, 2009**). Los ladrillos fabricados con granos co-fusionados poseen partículas de cromitas intragranulares uniformemente distribuidas dentro del grano de magnesia, por lo que tienden a formar una capa de espinela con mayor facilidad en su interfaz con la escoria, dicha capa protectora disminuye la infiltración y corrosión del fundido. (**Malfliet et al., 2014**).

2.4.6.1 Interacción con granos de magnesia

El contacto de la escoria con el ladrillo refractario conduce principalmente a la disolución de ciertas fases de su microestructura, principalmente MgO y Al_2O_3 para escorias del tipo fayalíticas. Bajo condiciones dadas, el magnesio se disuelve en escoria según la reacción 31.



Una vez que la escoria fayalítica líquida es saturada con forsterita ($2MgO \cdot SiO_2$) debido al aumento del contenido de MgO en la escoria o disminución en la temperatura (ver Figura 48), ocurre la formación de un olivino sólido que precipita (**Malfliet et al., 2014**):



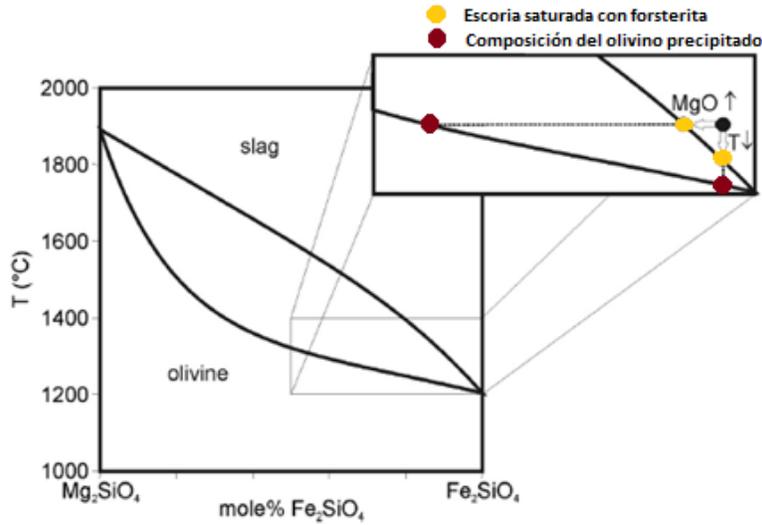


Figura 48. Diagrama binario $MgOSiO_2-FeOSiO_2$ donde se distingue las reacciones de disolución y precipitación de especies.

Seguido a estas reacciones de disolución y precipitación, el FeO en la escoria fayalítica reacciona con MgO en el refractario para formar magnesio-wustita, una solución sólida de FeO y MgO , según la reacción 33 (Malfliet *et al.*, 2014). La Figura 49 muestra un diagrama de fases ternario entre FeO , MgO y Fe_2O_3 a $1300^\circ C$. Se distingue la formación de magnesio-wustita en un amplio rango de concentraciones de FeO y MgO además de su estabilidad para variadas presiones parciales de oxígeno, la región de estabilidad aumenta con la disminución de la presión.

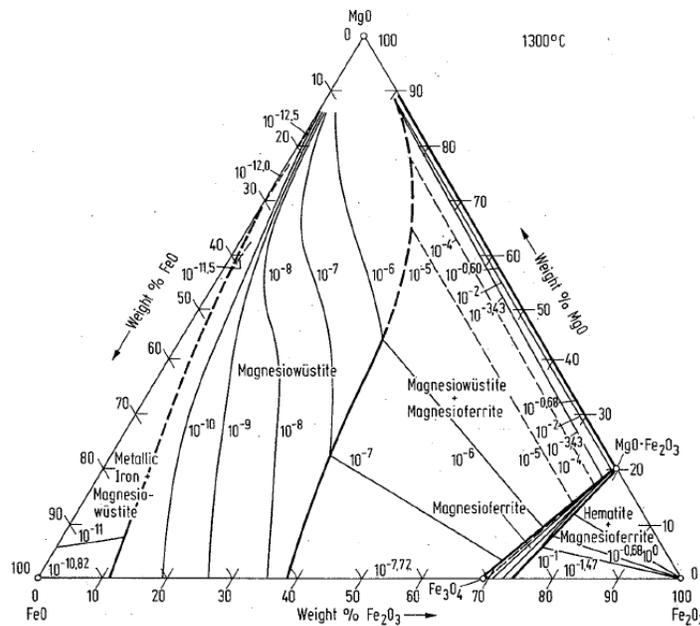
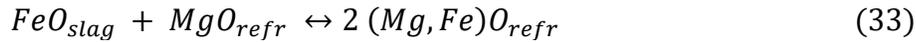


Figura 49. Diagrama ternario a $1300^\circ C$ para el sistema $FeO-MgO-Fe_2O_3$.

Las Figuras 50-52 ilustran algunos de los mecanismos de degradación química de ladrillos refractarios de magnesita-cromo después de su uso en un horno ISASMELT (Malfliet *et al.*, 2014). En particular, la Figura 50 muestra la interacción de escoria infiltrada entre granos de magnesita. En ella se aprecia la formación de las soluciones sólidas de forsterita-fayalita $(Mg,Fe)_2SiO_4$ y magnesio-wustita $(Mg,Fe)O$, además de la escoria saturada en MgO. Algunos autores han establecido que dichas soluciones sólidas reaccionan adicionalmente en presencia de O para formar respectivamente magnetita-sílice y magnesio-ferrita. Así, la sílice puede combinarse con MgO libre para formar nuevamente forsterita (Malfliet *et al.*, 2014).

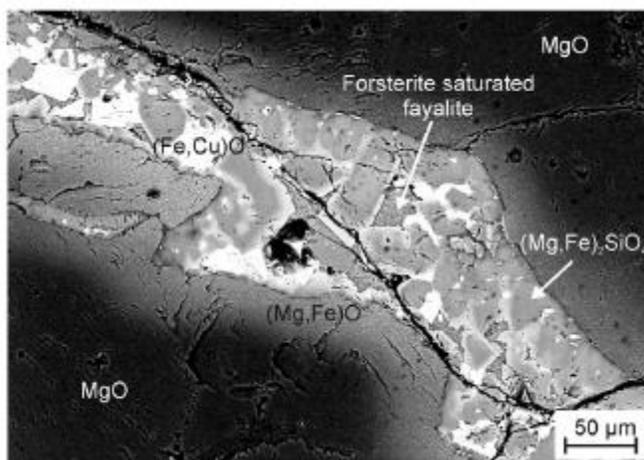


Figura 50. Escoria infiltrada reaccionando con cristales de MgO (imagen BSE mediante SEM).

2.4.6.2 Interacción con granos de cromita

El espinel de cromo $(Mg,Fe)O(Cr,Al,Fe)_2O_3$ reacciona con elementos de la escoria para formar espinelas complejas, incorporando así otros elementos como Zn, Ni y Cu en su red (Malfliet *et al.*, 2014). Singh realizó ensayos de corrosión de escoria sobre ladrillos de magnesita-cromo en contacto con escorias de cobre que contenían 35% de SiO₂. De acuerdo con este trabajo, la resistencia a la corrosión de la escoria aumenta con el aumento del contenido de Cr_2O_3 del ladrillo.

La formación de una capa de espinela protectora sobre la espinela de cromo y un grano co-sinterizado se muestra en la Figura 52 y 53. Las gráficas se representan asumiendo que inicialmente el hierro presente en la espinela de cromo lo hace como Fe^{3+} y que FeO y Fe_2O_3 de la escoria sustituyen respectivamente a MgO y Cr_2O_3/Al_2O_3 en la espinela. En la espinela de cromo (ver imagen 51), se observa un perfil de difusión de Fe^{3+} , reemplazando gradualmente Cr^{3+}/Al^{3+} en la espinela recién formada, mientras que en el grano co-sinterizado (ver imagen 52), el espinel tiene un perfil de difusión de Fe^{2+} que sustituye a Mg^{2+} . La profundidad de difusión y la composición de esta espinela rica en Fe pueden variar con el tiempo de reacción y la composición de la escoria.

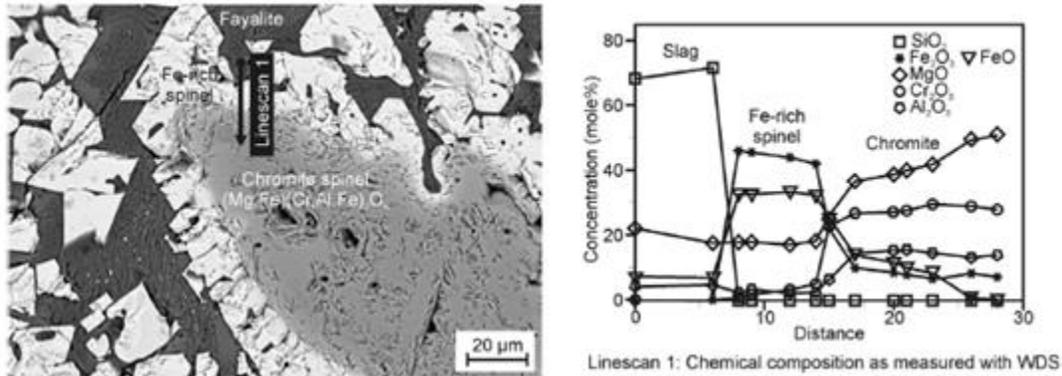


Figura 51. Reacción de escoria fayalítica con cristales de espinel de cromita, imagen BSE-SEM (derecha). Análisis mineralógico a través de la línea señalada en la imagen por medio de WDS.

Una capa densa que tenga una buena adherencia con los granos refractarios disminuirá la degradación del ladrillo en contacto con escoria. Además de la formación de esta espinela rica en hierro, en los granos co-sinterizados, el FeO de la escoria se ha difundido en los granos de MgO y la espinela de cromo para formar una solución sólida respectiva de $(Mg, Fe)O$ y $(Mg, Fe^{2+})(Cr, Al, Fe^{3+})_2O_4$ (Malfliet *et al.*, 2014).

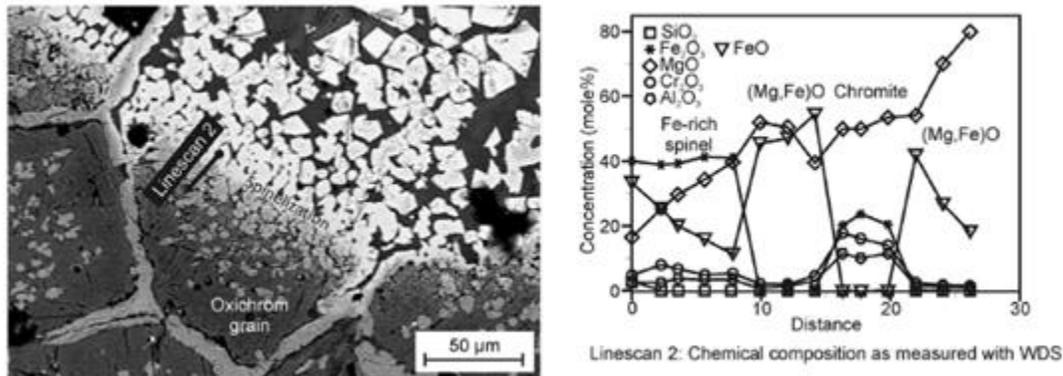


Figura 52. Reacción de la escoria con grano pre-sinterizado de magnesia-cromo, imagen BSE-SEM (derecha). Análisis mineralógico a través de la línea señalada en la imagen por medio de WDS.

Morita *et al.* (Wang *et al.*, 2009) determinó las solubilidades de la cromita en escoria de composición $MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - CaO$ en equilibrio con aire. Se encontró que la solubilidad de Cr_2O_3 aumentó de 0.2-0.8% en peso a 0.5-2.6% mediante la adición de CaO ($\%CaO/\%SiO_2$)=1. Para las fases fundidas con contenidos considerables de Al_2O_3 , el cromo en la cromita fue sustituido por aluminio en proporción al contenido de Al_2O_3 en la masa fundida.

2.4.6.3 Otras investigaciones

Hazra (Malfliet *et al.*, 2014) utilizó un enfoque de ingeniería microestructural para mejorar un ladrillo de cromo-magnesio de ligadirecta que contenía 61,5% de MgO y 21,9% de Cr_2O_3 para ser usado en la zona de toberas de un convertidor. Se usaron aditivos especiales como aglutinantes para promover el enlace cerámico a través de una fase de espinel. Esto no

sólo resultó en un ladrillo con mayor resistencia mecánica, aumentó también la resistencia al ataque de escoria fayalítica del ladrillo.

Nikoo varió el contenido de FeO/SiO_2 entre 1.5 a 2.6 en una escoria con contenidos de Fe, Si, Al, Ca y Cu para investigar el efecto de la basicidad de la escoria sobre el comportamiento de corrosión de los ladrillos de magnesia-cromo de liga directa (**Nikoo AS, Roshanfekar S, & Golestani-Fard F., 2001**). Para escorias con baja basicidad, se concluye que una mayor cantidad de espinel es necesaria para resistir el ataque de escoria, ya que las espinelas de cromo permanecen inalteradas. Por otra parte, para la escoria de alta basicidad, la corrosión refractaria tiene lugar tanto en los granos como en la matriz. En este caso, se concluyó que la adición de espinela no necesariamente minimiza el ataque de la escoria.

Cherif estudió la corrosión en ladrillos de magnetita-cromo con granos co-fusionados y co-sinterizado en contacto con una escoria industrial de cobre, las cual fueron dopadas con sílice para obtener una relación Fe/SiO_2 de 1.5 (**Cherif K., Pandolfelli V., & Rigaud M., 1997**). Estableció que el comportamiento de penetración es importante para explicar la resistencia a la corrosión (mayor en los refractarios de granos co-fusionado) y que no deben ser visto como fenómenos independientes.

Algunos autores comparan la resistencia a la corrosión y la penetración de ladrillos de magnesia-alúmina sin cromo con ladrillos de magnesia-cromo en contacto con escorias Fayalita (**Crites et al., 2000; Petkov et al., 2007**). De dichos estudios es posible concluir que los ladrillos sin espinelas de cromo poseen menor resistencia a la corrosión que los usados actualmente de magnesia-cromo de liga directa. Aunque la resistencia de penetración del ladrillo de magnesio-cromo es similar al reportado por los ladrillos de magnesia-alúmina (6% de Al_2O_3), la unión directa entre la magnesia y la espinela de cromo proporciona una mejor resistencia a la corrosión

2.4.7 Desgaste de ladrillo refractario en la operación

Al comenzar una campaña de un revestimiento nuevo, el horno se somete a una etapa previa de calentamiento para poder evitar el choque térmico y cumplir con otros requerimientos propios del refractario. Este calentamiento es controlado de forma gradual y se realiza mediante la inyección de aire precalentado, aunque algunas veces se utilizan quemadores laterales a gas natural. Cuando el convertidor alcanza una temperatura superficial del orden de los 1000°C, se encuentra en condiciones de recibir material fundido y comenzar con el soplado. En general, la etapa previa de calentamiento dura 34-36 horas, donde difícilmente el reactor alcanza una temperatura homogénea, existiendo diferencias sustanciales entre la superficie y el centro del revestimiento refractario.

Durante las primeras carreras operacionales, el material refractario permanece casi inalterable gracias al baño de escoria, rica en magnetita, que se aplica al revestimiento del reactor antes de comenzar la operación, de esta forma se cubre con una capa de magnetita que prolonga su vida útil. No obstante, durante el periodo de funcionamiento dicha capa termina por desprenderse, comenzando así, las etapas de desgaste de la mampostería refractaria. En primera instancia tiene lugar la infiltración capilar del fundido y el ataque

químico a la matriz refractaria. Con el tiempo, se forma una acreción en la cara caliente del refractario, compuesta por el material fundido infiltrado y los productos de corrosión. Posteriormente el desgaste ocurre por una fatiga térmica, en donde se desprende bruscamente la capa formada, permitiendo la infiltración de la escoria, donde nuevamente se produce la infiltración capilar y el correspondiente ataque químico de la matriz controlada por la difusión del producto. El mantenimiento de los reactores pirometalúrgicos se realiza principalmente en base al desgaste del revestimiento refractario. Existen mantenciones totales, donde se reemplaza todo el refractario, mantenciones parciales, donde se reemplaza el refractario sólo en las zonas donde existe desgaste crítico, y trasplantes, donde se reemplaza el refractario en la zona de toberas.

La variable principal del proceso que afecta la corrosión es la temperatura de la cara caliente, velocidad de incidencia de la escoria y la química de la escoria. Con respecto a la química, el refractario será soluble en la escoria hasta que la escoria haya alcanzado el límite de solubilidad química de los principales constituyentes refractarios. Por lo general, la escoria no logra la saturación debido al funcionamiento batch del Convertidor, por lo tanto, su capacidad corrosiva siempre está presente. Los intentos de realizar adiciones a la escoria para obtener una química satisfactoria (para minimizar la corrosión) generalmente no son económicos.

El proceso de corrosión inicia con la penetración de la escoria en el refractario, la cual es asistida por la succión capilar a través de los poros más pequeños (diámetro 10 micras) que conducen la escoria líquida detrás de la cara caliente. Con el tiempo, se produce una gran corrosión del refractario, caracterizada por dos fenómenos: (1) penetración avanzada del refractario y (2) extensa corrosión de la región de la cara caliente.

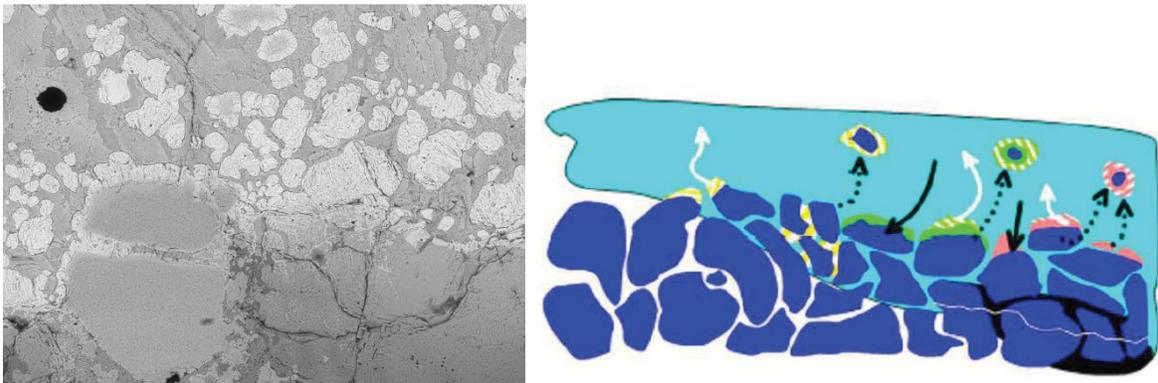


Figura 53. Representación del mecanismo de desgaste de la mampostería refractaria (izquierda). Imagen BSED-SEM de un refractario en contacto con escoria.

En los refractarios de liga directa, la penetración particularmente ocurre entre los cristales que forman las partículas de agregado. La unión directa entre la matriz y las partículas de agregado se interrumpe, pero todavía existe. La penetración de la escoria puede dar lugar a la fragmentación por densificación. Este tipo de descascado se produce porque el coeficiente de expansión térmica en la zona de penetración de escoria es diferente al de la región de cara fría no penetrada. En cambios térmicos continuos (enfriamiento y calentamiento), puede producirse desprendimiento en la línea de demarcación entre las áreas penetradas y no

penetradas. El revestimiento residual, después del descascarado, comienza nuevamente el proceso de corrosión (Schacht, 2004).

En un estudio realizado a materiales refractarios postmortem (Brizuela, Brandaleze, Parra, & Goñi, 2012), se comparó el estado final de las fases presentes en el ladrillo con ensayos de lavatorio tipo finger test. Se observó que la infiltración es mayormente en las primeras horas de exposición con una consiguiente disminución de matriz y de disperso. Este último disminuyó debido al desprendimiento de los granos de cromita en el medio fundido, mientras que la porosidad disminuyó debido al aumento de infiltración escoria. También se contempló que el ladrillo sufrió un desprendimiento de casi un 18% de la matriz en el medio fundido, en cuanto a al disperso ha disminuido solo un 3% con respecto a un material virgen.

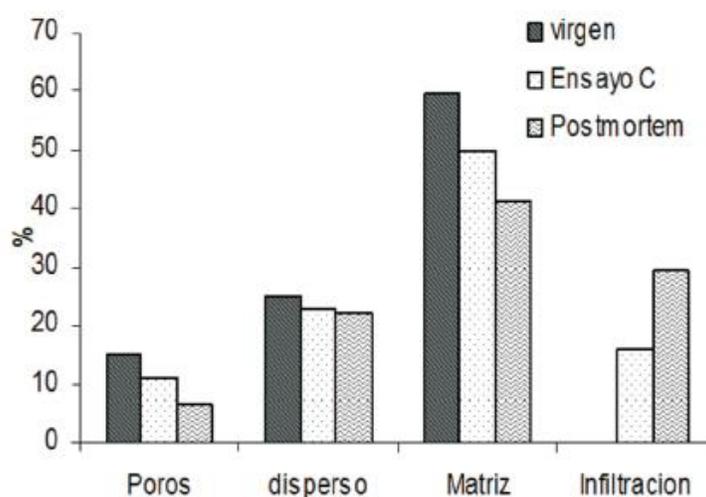


Figura 54. Representación de las proporciones de matriz, disperso y poros en muestras obtenidas en material postmortem, ensayados en laboratorio y virgen.

La Tabla 18 clasifica alguno de los mecanismos de desgaste refractario en servicio, de los cuales se ha establecido que la impregnación de metal líquido o escoria a través de la porosidad interna del refractario y posterior disolución, es el mecanismo que más afecta su estructura, provocando cambios en las propiedades físicas, químicas y mecánicas del refractario (Ricardp Castillo B. & Cristian Vasquez V., 2006). En mediciones realizadas al espesor del refractario consumido entre ciclos de operación, durante 9 campaña a un convertidor Pierce Smith, se ha determinado que a partir de la carrera 300 (en total 450) hasta el final de la campaña, la penetración del fundido en el refractario es tan pequeña que, durante el resto de las carreras el mecanismo de desgaste del refractario se identifica con la corrosión química. Por lo tanto, la velocidad de corrosión a lo largo de la vida útil del refractario no es uniforme, y depende directamente del grado de desgaste que presenta.

Tabla 18. Resumen de los mecanismos de desgaste en ladrillos refractarios.

Mecanismo de desgaste	Características
Temperatura	<ul style="list-style-type: none"> - Cambio lineal permanente (contracción y expansión excesiva). - Fusión de componentes del refractario.
Escorificación	<ul style="list-style-type: none"> - Reacción química entre el refractario y otro material (Formación de un nuevo compuesto de punto de fusión más bajo). - Mezcla entre el refractario y otro material (impregnación por los poros del ladrillo).
Desgajamiento	<ul style="list-style-type: none"> - Térmico (Choque térmico) - Estructural (cambio a estructura vitrificada- penetración de carga, escoria o gases en el ladrillo). - Mecánico (problemas de albañería- reparaciones).
Deformación bajo carga en caliente	<ul style="list-style-type: none"> - Deformaciones plásticas del refractario (carga mayor a la temperatura de operación del horno).
Desgaste mecánico	<ul style="list-style-type: none"> - Erosión (Gases-llenado o vaciado de líquidos-turbulencia en zona de toberas - Agitación de baño de líquido). - Abrasión (ingreso de circulante al baño).
Atmosferas de hornos	<ul style="list-style-type: none"> - Atmósfera reductora. - Desintegración por acción de monóxido de carbono. Atmósfera oxidante. - Hidratación. - Vapores alcalinos. - Cloro o ácido clorhídrico. - Flúor o ácido fluorhídrico.

CAPITULO 3

PLANIFICACIÓN EXPERIMENTAL

3.1 Variable experimental

3.1.1 Variables de control

- Temperatura del horno.
- Atmósfera de trabajo o flujo de gases para generar una mezcla específica.
- Cantidad y composición de escoria fayalítica sintética.
- Cantidad y tipo de mineral arcilloso adicionado.

3.2 Arreglo experimental

3.2.1 Horno eléctrico

El arreglo experimental consiste en un crisol de ladrillo refractario industrial (ver Figura 55) perforado con 2 agujeros. En su interior, escoria fayalítica sintética dopada con diferentes cantidades y tipos de minerales arcillosos. El crisol cargado es dispuesto al interior de un horno eléctrico equipado con calefactores de carburo-silicio y controladores de temperatura. La temperatura dentro del sistema es medida por una termocupla de Pt – Pt (13%)-Rh.



Figura 55. Dimensiones del Crisol de ladrillo refractario. Las perforaciones son de diámetro 16 mm y largo 60 mm. A la derecha, crisol cargado con dos arreglos distintos.

Para mantener el control de la atmósfera dentro del horno es necesario que el tubo de reacción se encuentre herméticamente sellado, de esta forma es posible fijar la presión parcial de oxígeno dentro del horno controlando los flujos de CO/CO_2 . Para comprobar que no existe una fuga de gases, se dispone de un burbujeado en la salida del tren de gases.



Figura 56. Arreglo experimental, se distingue el tren de gases al centro de la imagen más el horno eléctrico.

La disposición al interior del horno puede ser vista en la Figura 57, en ella se distinguen las dos vainas de alúmina (inyección de gases y medición de temperatura con termocupla) más el ladrillo refractario en el fondo del tubo de reacción, con los dos agujeros perforados en él. Dichos agujeros contienen escoria sintética dopada con distintas cantidades de arcilla. Cada prueba permitirá evaluar simultáneamente 2 cantidades de dopajes distintos a una misma temperatura.

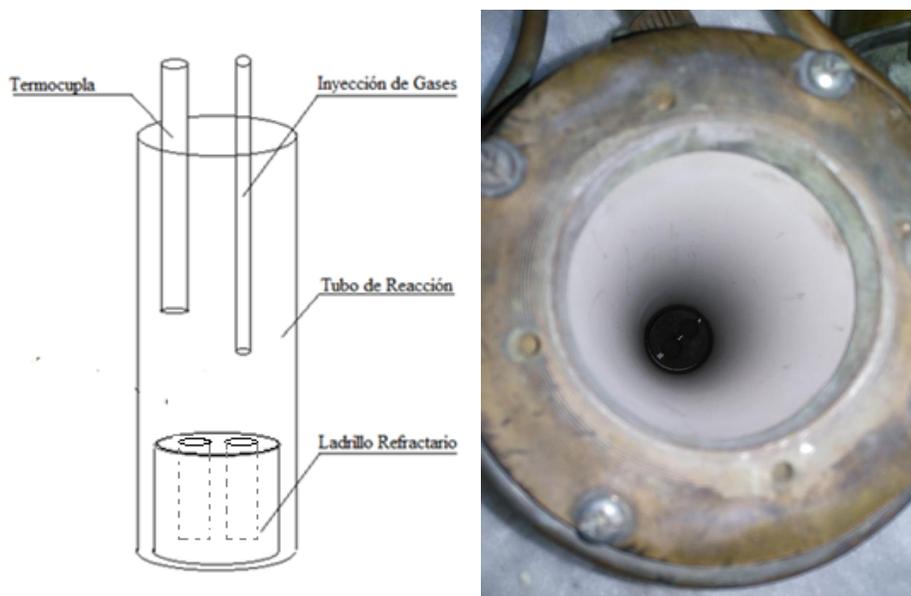


Figura 57. Vista interna del tubo de reacción. A la derecha, el crisol cargado en el fondo del tubo.

La tapa que cubre el tubo de reacción consta de tres orificios donde se insertan tres vainas de alúmina, una cerrada y dos abiertas (ver Figura 58).

- La primera de ellas corresponde a una vaina que en su interior contiene la termocupla Pt-Pt (13%)-Rd encargada de registrar la temperatura al interior del horno.
- Las otras dos vainas están conectadas a mangueras que permiten el ingreso y salida de los gases en el horno, desde el tren de gases y hacia la campana extractora del laboratorio.



Figura 58 Tapa superior del horno eléctrico con las disposiciones espaciales de las 3 vaina de alúmina.

3.2.2 Tren de gases

La mezcla de gases que llega al horno lo hace a través de un tren de gases. Existe un cilindro de alta pureza para cada gas a utilizar; uno de N_2 , uno de CO_2 y otro de CO . El uso de estos últimos dos, permite fijar la presión parcial de oxígeno en el interior del horno ajustando la razón entre ellos. Nitrógeno gaseoso es inyectado durante el calentamiento del horno hasta comenzar la prueba, donde los gases de CO/CO_2 son inyectados durante todo su desarrollo.

Los flujos provenientes de los tres cilindros son conducidos a través de flujómetros máxicos, calibrados previamente, a través de los cuales es posible controlar la cantidad de gases inyectada al sistema (cc/min). Luego, se dispone un bubujeador y posteriormente dos tubos con lana de vidrio y sílice gel que se encargan de retirar impurezas menores y humedad que pudieran estar presentes. El arreglo experimental del tren de gases se aprecia en la Figura 59.



Figura 59. Tren de gases del arreglo experimental. Se distinguen de izquierda a derecha el Flujómetro másico, burbujeador, sílice gel.

3.3 Equipos y materiales

3.3.1 Equipos

- Horno con calefactores eléctricos de carburo silicio y controlador de temperatura.
- Tren de gases: Tubos de vidrio, llaves, o'ring y mangueras.
- Termocupla Pt-Pt (13%)-Rd.
- Flujómetro másico.
- Microscopio óptico
- XRF Delta Premium – Olympus
- Rigaku Miniflex 600 - Difracción de Rayos X
- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM- Quanta FEG 250)

3.3.2 Materiales

- Tubo de reacción de alúmina, 74 mm de diámetro interno y 410 mm de alto.
- 8 crisoles de ladrillo refractario de 70 mm de altura y diámetro 55 mm, con 2 perforaciones (16 mm de diámetro con 60 mm de altura, ver Figura 54).
- Nitrógeno puro Indura 99.99%
- Dióxido de Carbono Indura 99.99%
- Monóxido de Carbono 99 %Indura, alta pureza.
- Lana de vidrio.
- Sílice gel
- Burbujeador.
- Sílice en polvo.
- Caolinita Natural en polvo-Sigma Aldrich.
- Montmorillonita K10 en polvo- Sigma Aldrich.
- Escoria Sintética (hierro metálico, sílice y hematita en polvo de alta pureza).

3.4 Procedimiento experimental

3.4.1 Caracterización ladrillo refractario

El ladrillo refractario utilizado en las pruebas de corrosión proviene de la empresa RHI Chile, identificados como ladrillos de magnesita-cromita de liga directa. La composición mineralógica fue determinada a través de difracción de rayos X cuantitativa, mientras que un análisis de microscopía electrónica de barrido SEM permitió establecer fases dispersas y matriz. Análisis elemental EDS-SEM y XRF fueron realizados para confirmar la composición inicial del ladrillo previo a corrosión.

3.4.1.1 Medición de Densidad Real

Se utiliza para esta medición un picnómetro, un agitador magnético con calefacción, además de agua a temperatura ambiente y la muestra a analizar seca y pulverizada.

Procedimiento:

- Limpiar, secar y pesar el picnómetro vacío con tapón (P1).
- Se introducen unos pocos gramos de refractario pulverizado, dentro del picnómetro y se pesa con su tapón (P2).
- Se agrega agua hasta la mitad de la botella tal que el mineral quede cubierto por el líquido.
- Se coloca el picnómetro, sin tapón sobre al calefactor, con el fin de eliminar el aire atrapado por el mineral haciendo hervir el contenido del picnómetro.
- Se completa el volumen con agua hasta que salga por el capilar y se pesa (P3).
- Se efectúa la última pesada (P4) después de vaciar la botella y volver a llenarla solamente con agua.
- La densidad Real del ladrillo se determinó mediante la relación:

$$\delta_m = \frac{\delta_l (p2 - p1)}{(p4 + p2) - (p1 + p3)}$$

Dónde: δ_l es la densidad del agua es función de la temperatura y se obtiene de Tablas, determinando previamente la temperatura.

3.4.1.2 Determinación de porosidad

Para el caso de la medición de porosidad, se utilizará la relación existente entre la densidad aparente y la densidad real, la cual se muestra a continuación:

$$\varepsilon = \frac{\rho_{real} - \rho_{aparente}}{\rho_{real}}$$

La densidad aparente se calcula a través de la masa y el volumen total de una muestra seleccionada (ver Figura 60).

$$\rho_{aparente} = \frac{masa}{volumen\ aparente}$$



Figura 60. Muestra seleccionada para el cálculo de densidad aparente.

3.4.2 Caracterización minerales arcillosos

Las arcillas utilizadas en los experimentos corresponden a Caolinita natural Fluka y Montmorillonita K10 provisto por la compañía Sigma-Aldrich. El presente trabajo se centra en estos ejemplares pues pertenecen a dos grupos de arcillas de gran importancia según lo revisado en la sección 2.2.2, arcillas no expansivas (caolinita) y arcillas expansivas (montmorillonita). Su elección se justifica entonces, por la posibilidad de estudiar un ejemplar de cada grupo, considerando su abundancia en yacimientos del país (**Bulatovic S. et al., 1999**).

La composición de las dos arcillas utilizadas se verifica por medio de difracción de rayos X cuantitativa, con el objetivo de determinar la presencia significativa de impurezas. De forma adicional, se realiza la medición elemental por medio de Fluorescencia de Rayos X y EDS-SEM.

3.4.3 Elaboración de escoria Sintetica

Según la practica operacional, el requerimiento de sílice es uno de los factores determinantes a la hora de controlar el proceso de fusión (junto con el enriquecimiento de oxígeno y coeficiente operación), pues garantiza la formación de escoria fayalítica, viscosidad de la escoria a fin, inmiscibilidad de las fases, entre otros. Una vez caracterizado el concentrado, y cuantificado la porción de sílice que debe ser agregado como fundente, el operador se encarga de trabajar en torno a una razón de Fe/SiO₂ igual a 1.5-1.6 en la escoria, una vez alcanzado el equilibrio entre mata, escoria y gases.

Acorde a los objetivos de esta investigación, fijar la razón Fe/SiO₂ es primordial por dos razones:

- La presencia de sílice baja la tensión superficial de la escoria, promoviendo la mojabilidad del ladrillo por la escoria y por lo tanto aumentando la probabilidad de penetración de la escoria en el ladrillo refractario.
- El aporte de la sílice contenida en la arcilla incrementa la presencia del ión SiO_4^{-4} , que tiene un rol polimerizador dentro de la estructura de la fase fundida. De acuerdo con lo anterior, un aumento del contenido de arcilla resulta directamente en un aumento de la viscosidad que se potencia a menores temperaturas.

Debido a esto, al momento de adicionar arcillas a una escoria, es necesario cambiar su razón inicial de Fe/SiO₂ para que posteriormente, una vez dopadas, se logre una razón cercana a la operacional de 1.5. Así, se elaboran 7 tipos de escoria sintética siguiendo el procedimiento descrito a continuación:

- Agregar hierro en polvo, óxido de hierro III en polvo y sílice en polvo en un crisol de hierro (saturación en Hierro, ambiente reductor) en las cantidades señaladas en la Tabla 19.
- Colocar el crisol en el horno eléctrico y, mientras la temperatura experimental de 1300 °C es alcanzada, soplar nitrógeno puro a modo de mantener una atmósfera neutra dentro de este.
- Esperar siete horas alcanzada la temperatura experimental para llegar al equilibrio y formar fayalita dentro del crisol.
- Una vez transcurrido el tiempo, se toma el crisol con escoria fundida y se granalla en agua fría. Finalmente es secada en estufa durante 5 horas a 70°C.

Tabla 19. Cantidad de Hematita, Sílice y Hierro metálico utilizados para la fabricación de escoria sintética. Razón Fe/SiO₂ inicial de la escoria calculado en base al contenido de sílice en la arcilla y el porcentaje de esta a ser dopada en la escoria.

	Caso Base	Caolinita			Montmorillonita		
		2%	5%	8%	2%	5%	8%
Fe₂O₃ (g)	53.7	54.2	54.9	55.8	54.4	55.5	56.7
SiO₂ (g)	37.5	36.9	35.8	34.6	36.6	35.1	33.4
Fe (g)	18.8	18.9	19.	19.53	19.0	19.4	19.8
Total (g)	110	110	110	110	110	110	110
Fe/SiO₂	1.50	1.54	1.61	1.69	1.56	1.66	1.78

3.4.3.1 Nomenclaturas escoria sintética

A partir de ahora, para fines prácticos se utiliza una nomenclatura para referirse a la composición de las escorias sintéticas creadas, el cual será utilizado a lo largo de esta tesis. Se denotará a las escorias que poseen diferentes Razón Fe/SiO₂ con el porcentaje de arcilla que origino dicha razón seguido de la arcilla con la cual será dopada, por ejemplo, a la escoria sintética con razón Fe/ SiO₂ igual a 1.54 (ver Tabla 20) se denominará “Escoria sintética 2% Caolinita”. En caso de la escoria sintética con razón Fe/ SiO₂ igual a 1.5 será señalada como “Escoria sintética caso base”.

3.4.4 Caracterización de Escoria sintética

Previo a la caracterización, se preparará una briqueta en caliente que permite observar la escoria sintética en un microscopio óptico. La escoria es mezclada con transóptico y puesta en el briqueteador el cual es sometido a una presión de 6 bar y calentado, mediante un calefactor, durante 20 min hasta llegar a 170 °C. Esta temperatura es mantenida durante otros 15 min. El calefactor es retirado y la briqueta es obtenida. Estas briquetas o muestras debidamente pulidas son analizadas por microscopía óptica.

Para su cuantificación, la escoria sintética es pulverizada bajo malla #200. Se utilizan entonces, 10 gramos de escoria para análisis elemental de fluorescencia de rayos X y 2 gramos para análisis mineralógico mediante XRD.

3.4.5 Pruebas de corrosión del ladrillo refractario

El procedimiento experimental consiste en:

1. Encender y verificar el funcionamiento de todos los equipos.
2. Preparar y pesar tanto la escoria sintética como el polvo de arcilla con el que se dopará (2 mezclas para dos orificios).
3. Mezclar e introducir en el crisol construido de material refractario. El crisol es puesto dentro del tubo de reacción al interior del horno.

4. Cerrar el tubo de reacción con la tapa del horno (ver Figura 57) y atornillarla. Conectar las mangueras de entrada y salida de gases.
5. Conectar la termocupla que registra la temperatura cercana al crisol.
6. Abrir la llave de agua que alimenta el sistema de refrigeración de la tapa del horno.
7. Programar calentamiento de los calefactores del horno, alcanzar los 1000°C en 120 minutos.
8. Abrir la llave de nitrógeno en un flujo de 300 cc/min cuando la temperatura cercana al crisol alcance los 400 °C.
9. Aumentar manual y gradualmente la temperatura de los calefactores del horno a 1350°C una vez alcanzados los 1000 °C dentro del baño del crisol.
10. Abrir la llave de CO y CO₂, una vez alcanzada la temperatura experimental, reemplazando el flujo de nitrógeno. Utilizar un flujo CO= 61 cc/min y CO₂= 495 cc/min para fijar la presión parcial de oxígeno en 10⁻⁸ atm a una temperatura de 1300°C y CO= 32 cc/min y CO₂= 634 para 1300°C (valores obtenidos por medio del programa HSC Chemistry).
11. Dejar fundir la escoria durante 8 horas hasta alcanzar el equilibrio, manteniendo constante la temperatura experimental y el flujo de gases.
12. Cerrar las llaves de paso de los gases, retirar las mangueras, desconectar la termocupla y retirar la tapa del tubo de reacción.
13. Retirar el crisol del horno y enfriar súbitamente por quenching con agua.
14. Programar el enfriamiento de los calefactores del horno. Una vez alcanzados los 400°C se puede cerrar la llave responsable de la refrigeración de la tapa del horno.

3.4.6 Análisis de muestras

El siguiente procedimiento experimental es utilizado para obtener las muestras utilizadas en el estudio de la disolución y penetración de la escoria en el ladrillo.

1. Cortar el crisol en dos secciones longitudinales (ver Figura 61) y obtener muestras representativas donde se distinga el perfil de la escoria en contacto con el ladrillo.
2. Una sección será pulida y cortada a modo de obtener subsecciones que serán analizadas por microscopia electrónica de barrido SEM. Este equipo permitirá obtener:
 - Perfil composicional en el eje X de la sección. Desde el seno de la escoria, pasando por la cara expuesta al fundido del ladrillo, hasta llegar al material refractario intacto.
 - Formación de nuevas fases en la escoria, en la interfase escoria-ladrillo y en la zona penetrada del ladrillo.
 - Distancia de penetración de la escoria, por medio de identificación de nuevas fases en el ladrillo
 - Análisis elemental EDS en las fases formadas, posible cuantificación mineralógica de estas.

- La otra sección obtenida del crisol será pulida y sometida a análisis puntuales de XRF en la escoria.

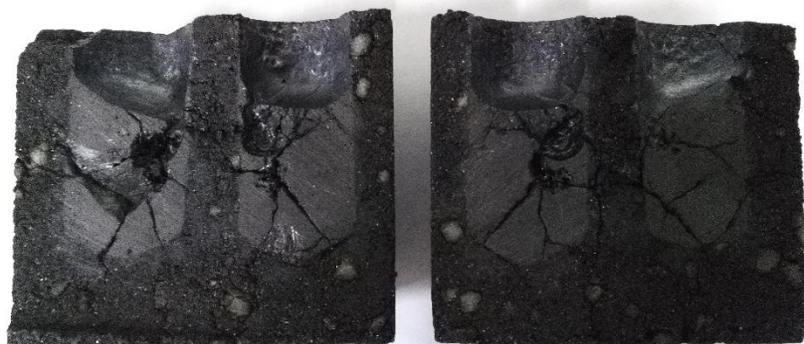


Figura 61. Obtención de una muestra a través de corte longitudinal del crisol. Es posible observar el comportamiento del ladrillo frente a la exposición de dos tipos de fundidos.

3.5 Pruebas experimentales

Las Tablas 20 y 21 muestran las variables más relevantes de la escoria, mineral arcilloso adicionado y las condiciones experimentales bajo las cuales se realizan las pruebas. Además, se deben considerar que para cada experimento realizado es posible evaluar dos configuraciones (P1-P2) dado las dos perforaciones realizadas a cada crisol de ladrillo refractario.

Tabla 20. Variables de la escoria fayalítica dopada con caolinita. El experimento N°1 abarca la realización simultánea de las pruebas 1 y 2.

Variable	Experimento							
	N°1		N°2		N°3		N°4	
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
Masa escoria [g]	20	19.6	19	18.4	20	19.6	19	18.4
% Caolinita en la escoria	1.50	1.54	1.61	1.69	1.50	1.54	1.61	1.69
Masa caolinita en escoria[g]	0	2	5	8	0	2	5	8
Masa Muestra total	0	0.4	1	1.6	0	0.4	1	1.6
Cociente Fe/SiO ₂ en la escoria	20	20	20	20	20	20	20	20
Cociente Fe/SiO ₂ en la Muestra total	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Temperatura experimental [°C]	1250				1300			
Presión parcial de oxígeno [atm]	10 ⁻⁸				10 ⁻⁸			

Tabla 21. Variables de la escoria fayalítica dopada con montmorillonita. N°5 abarca la realización simultanea de las pruebas 9 y 10.

Variable	Experimento							
	N°5		N°6		N°7		N°8	
	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16
Masa escoria [g]	20	19.6	19	18.4	20	19.6	19	18.4
% Montmorillonita en la escoria	1.50	1.56	1.66	1.78	1.50	1.56	1.66	1.78
Masa caolinita en escoria[g]	0	2	5	8	0	2	5	8
Masa Muestra total	0	0.4	1	1.6	0	0.4	1	1.6
Cociente Fe/SiO ₂ en la escoria	20	20	20	20	20	20	20	20
Cociente Fe/SiO ₂ en la Muestra total	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Temperatura experimental [°C]	1250				1300			
Presión parcial de oxígeno [atm]	10 ⁻⁸				10 ⁻⁸			

Se realizan un total de 8 pruebas experimentales (16 arreglos) de las cuales se pretende obtener la información de necesaria para lograr caracterizar tanto la corrosión como la infiltración de la escoria en el ladrillo refractario a las condiciones establecidas.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1. Caracterización ladrillo refractario

4.1.1. Difracción de rayos X

Los difractogramas de rayos X realizados en el marco de esta tesis se registraron utilizando el equipo Rigaku MiniFlex600, con radiación de 600 W y ánodo de Co a una velocidad de exploración de 1.5° 1/min. Todos los difractogramas se registraron en el intervalo 2 θ , de 5-80°.

Los resultados obtenidos mediante Quantitative X ray diffraction (QXRD) sobre una muestra de ladrillo refractario se muestran en las Tablas 21 y 22 (ver Anexo 9.1). El análisis mineralógico, desglosado en las principales especies constituyentes, muestra la composición típica de un ladrillo refractario de magnesita-cromo, contenido de MgO sobre el 60% y espinel de cromita en torno al 30%. Se evidencia la presencia de forsterita como principal fuente de sílice. Las especies de FeO y Fe₂O₃ pertenecen a la estructura de la espinela de cromo, sustituyendo al MgO y Al₂O₃ respectivamente. Menos del 5% de FeO está presente en la estructura de los granos de periclasa y justifica el color chocolate típico de estos materiales refractarios (ver sección 2.4.1).

Tabla 22. Resultado cuantitativo Mineralógico XRD.

	[%]	MgO	Cr2O3	Al2O3	Fe2O3	FeO	SiO2	Total
Espinel de cromita		3.70	17.4	3.10	0.90	4.30	-	30.0
Periclasa		57.1	-	-	-	4.50	-	61.0
Magnesio-Cromita		0.60	2.20	-	-	-	-	3.00
Forsterita		3.70	-	-	-	-	2.80	6.50
Total		65.1	19.6	3.10	0.90	8.80	2.80	100

La Tabla 22 muestra el análisis elemental equivalente al mineralógico obtenido por QXRD. Los niveles de silicio presentes (principal impureza) son menores a 1.3%, mientras que el contenido de magnesio registrado esta sobre los niveles estándar cercanos al 36%. Pese a que no se muestran elementos como el Ti o el Mn, estos sí están presentes, principalmente como impurezas en los espineles de cromo y su cuantificación se detalla en la Tabla 23.

Tabla 23. Desglose elemental cuantitativo obtenidos por QXRD

	[%]	Fe	Mg	Cr	Al	O	Si	Total
Espinel de cromita		4.00	2.20	11.9	1.60	9.80	-	19.6
Periclasa		3.50	34.0	-	-	23.6	-	61.1
Magnesio-Cromita		-	0.30	1.50	-	0.90	-	2.70
Forsterita		-	2.20	-	-	3.00	1.30	6.50
Total		7.50	38.8	13.4	1.60	37.3	1.30	99.9

4.1.2. Fluorescencia de rayos X

Los análisis de Fluorescencia de rayos X se efectuaron empleando el equipo/software “Olympus Delta Premium”. El equipo consta de un tubo de 40 kV y un detector silicio de gran superficie, que permiten obtener en forma rápida los datos elementales. La Técnica es semi-cuantitativa, debido a la presencia de interferencias. En este aspecto, la utilización de correcciones teóricas de efecto matriz tiene un gran impacto sobre su validación de los resultados.

Para análisis QXRF de elementos constituyentes de materiales refractarios, como la magnesia y espineles de cromo, resulta ser necesario contar con curvas de calibración obtenidas de materiales similares o con composiciones parecidas. Considerando lo anterior, la técnica se utilizó de forma comparativa y referencial, para identificar la presencia de elementos y proporciones entre ellos y posteriormente considerarlos en los análisis EDS-SEM que corresponde a un método de análisis más confiable en lo que se refiere a cuantificación elemental.

Tabla 24. Análisis elemental cuantitativo obtenidos por XRF. El análisis elemental referido a XRD corresponde al desglose por estequiometría a partir del análisis mineralógico.

	[%]	Mg	Al	Si	Cr	Fe	Ti	Mn
Elemental-XRF		11.6	1.60	0.63	9.02	10.3	0.08	0.56
Elemental-XRD		38.8	1.60	1.32	13.4	7.54	0.04	0.08

La Tabla 23 muestra los resultados obtenidos de los análisis XRF realizados a la muestra de ladrillo refractario utilizada en el análisis XRD antes mencionado, a modo comparativo. Es evidente la subestimación de elementos livianos como el Mg y el Si, al emplear la técnica XRF. También es posible observar una sobreestimación de Fe. Aun así, la técnica permite identificar los elementos presentes en un material refractario de este tipo.

4.1.3. Microscopía electrónica de barrido

La Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) fue realizada empleando el equipo “Quanta FEG 250”, muy versátil y de alta resolución (hasta 3 nm en condiciones de vacío), con grandes aplicaciones en geología, ciencias de los materiales y física del estado sólido. El Quanta 250 tiene la capacidad de obtener información de cualquier tipo de muestra, ya que permite trabajar en condiciones de alto o de bajo vacío. Cuenta con detectores de EDS y de catodoluminiscencia (CL), los cuales permiten identificar la química elemental y los patrones de zonación interna, respectivamente.

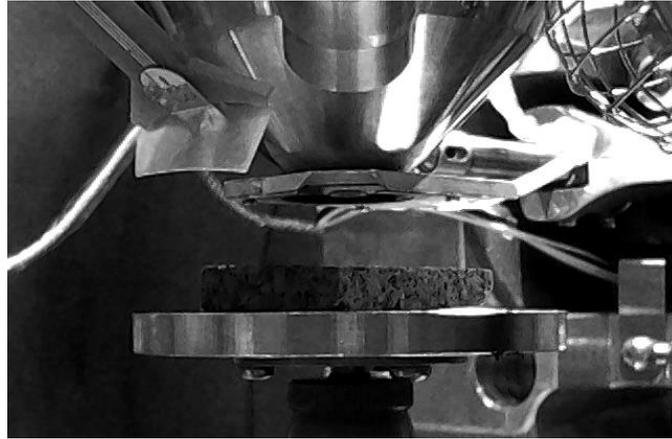


Figura 62. Muestra rectangular de ladrillo refractaria analizada mediante SEM

La microscopía SEM aplicada a una muestra de ladrillo refractario establece la presencia periclasa (MgO casi puro), granos de espinela de cromita primaria y secundaria $(Mg, Fe)[Cr, Al, Fe]_2O_4$ y, en menor grado, impurezas de calcio-magnesia-silicato. La microestructura observada en este tipo de refractario se distingue por una alta presencia de ligas directas entre sus granos.

4.1.3.1. Constituyente disperso

Compuesto por Clinker de magnesita y espinelas de cromita primarias (ver Figura 63) con distribución homogénea al interior de todo el ladrillo. Los granos de magnesita (granos oscuros) son de mayor tamaño, entre 1.5 a 3 mm (medidos en la diagonal) mientras que los granos de espinela de cromo (granos claros) son de menor tamaño, entre 0.3 a 1 mm.

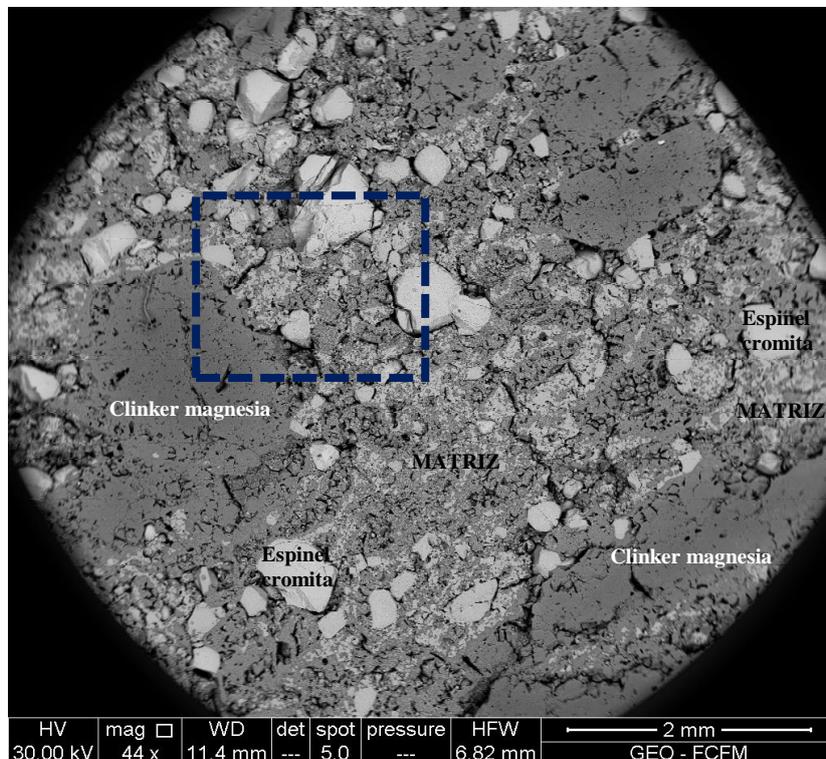


Figura 63. Estructura interna ladrillos de magnesita cromita. Imagen obtenida por detector BSED aumentada x44, SEM. Sección señalada en el rectángulo segmentado, analizada por "Mapping" en Figura X.

La composición promedio de cada constituyente es estimada a través de la cuantificación elemental por EDS realizado junto a la microscopia electrónica de barrido (ver Anexo A sección 9.1). La Tabla 25 entrega la composición elemental promedio para las principales fases detectadas en la estructura del ladrillo.

Tabla 25. Análisis elemental obtenido por medio de EDS-SEM de las fases dispersas identificadas en el ladrillo intacto.

	[%]	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Cr	Fe
Clinker magnesia	55.4	0.35	0.26	0.29	-	0.48	3.41	
Cromita primaria	6.43	7.50	0.11	-	0.39	35.1	9.05	
Matriz	33.3	2.85	1.08	0.46	-	10.3	8.29	

Los Clinker de Magnesia presentan bordes un poco más claros debido a la presencia de óxidos en su estructura, que difundieron y precipitaron durante el enfriamiento del ladrillo. Dichos óxidos, provienen especialmente del espinel de cromita, mientras que impurezas de hierro y silicatos de calcio son propias de las materias primeras de la magnesia.

En cuanto a los espineles de cromita, están constituidos en un 55% por óxido de cromo III, las impurezas asociadas al mineral de cromo no están presentes y se distribuyen hacia la matriz. Óxido de titanio fue encontrado como constituyente de los granos de espinel, que concuerda con los análisis previos de XRD y XRF (ver sección 4.1.1-4.1.2). En la Figura 64 es posible observar la porosidad como fase inherente en este tipo de ladrillos, de forma abierta y cerrada, cuantificada previamente en 17% por picnometría.

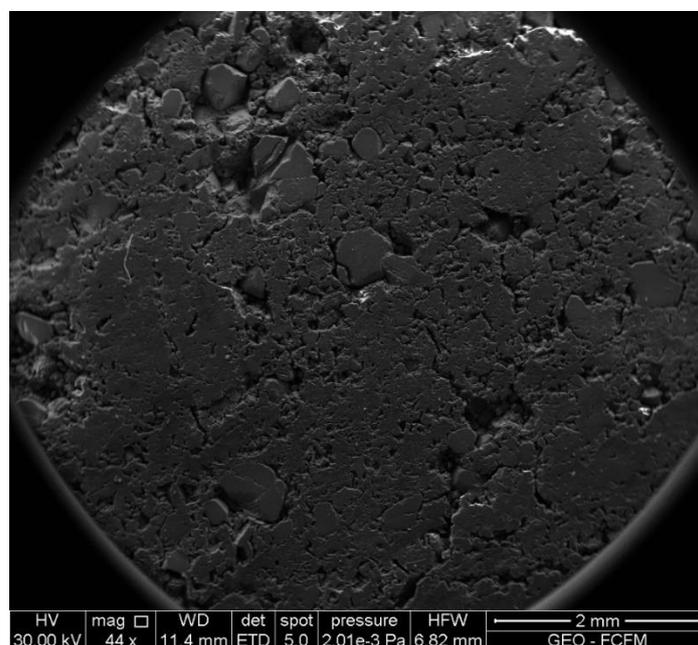


Figura 64. Imagen SEM obtenida por medio de SED donde se muestra el relieve de la muestra analizada.

El desglose mineralógico de las fases descritas como dispersos, concuerda de gran manera con la literatura (**Petkov, Jones, Boydens, Blanpain, & Wollants, 2007**) y la caracterización previa realizada por XRD. En consecuencia, se considerará como estado inicial del ladrillo refractario, las composiciones expuestas en la Tabla 26 para conceptos de análisis posteriores de interacción entre el ladrillo y escoria.

Tabla 26. Análisis mineralógico obtenido por medio de análisis EDS-SEM. Equivalencia en óxidos de los elementos detectados en el análisis EDS.

	[%]	MgO	FeO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂
Clinker magnesia		93.1	4.39	0.71	0.66	-	0.56	0.41	-
Cromita primaria		10.8	11.1	55.8	15.8	2.42	0.26	-	2.42
Matriz		61.9	9.89	16.8	5.97	2.16	2.56	0.71	2.16

4.1.3.2. Matriz refractaria

Si bien el ladrillo no consta de una matriz propiamente tal que cumpla la función de ligante, es posible caracterizarla como una fase constituida por granos de magnesia de menor tamaño con precipitaciones de espinelas secundarias (ver sección 2.4.5). En las Figuras 65 y 66 es posible apreciar las ligas directas presentes en este tipo de ladrillo, además de la porosidad abierta-cerrada rodeando algunos granos de magnesia y espinela de cromita.

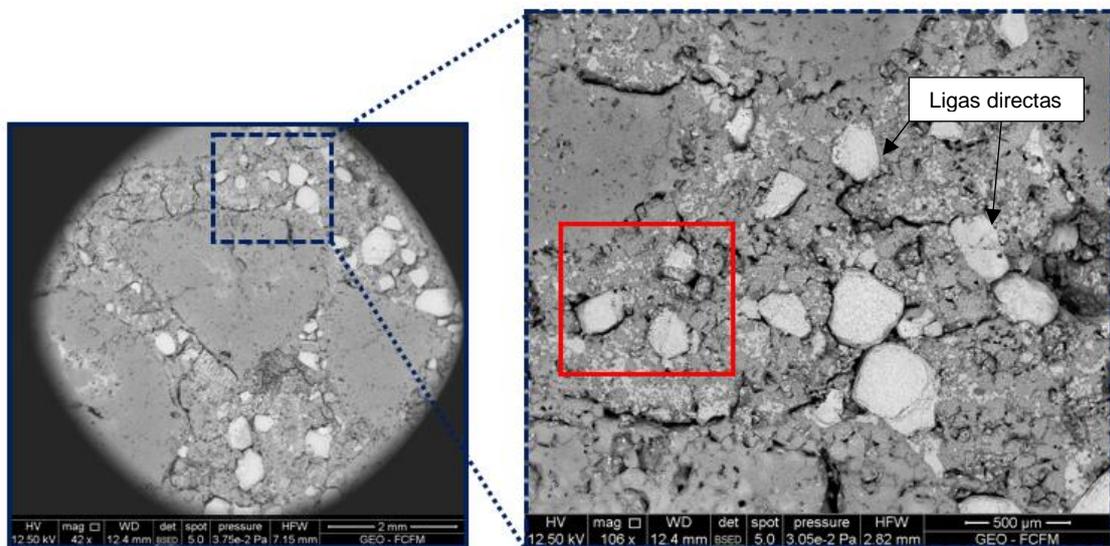


Figura 65. Backscattering sección central de una muestra de ladrillo refractario Magnesia-cromita.

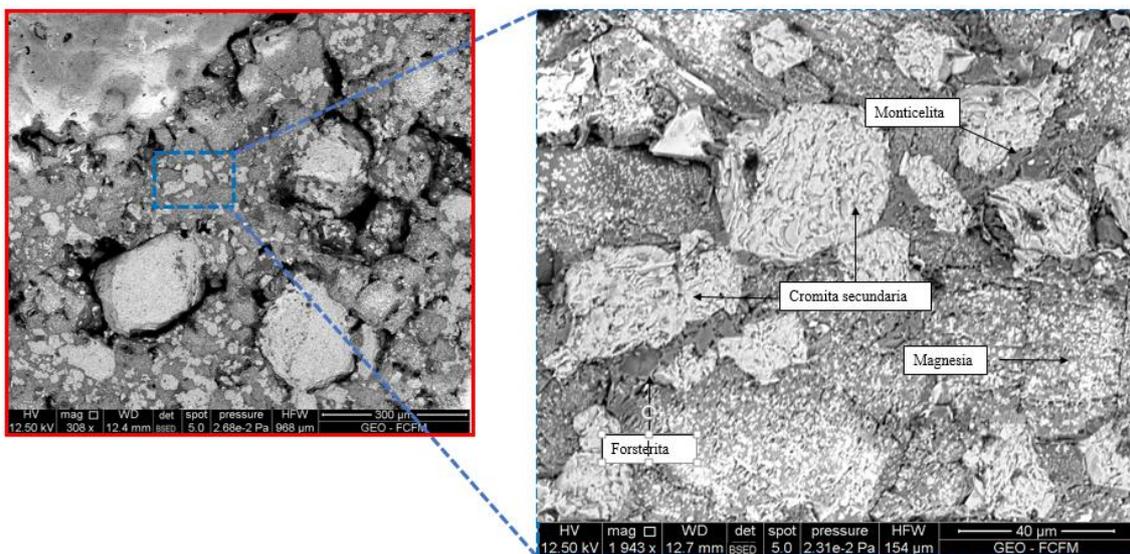


Figura 66. Backscattering de la sección matriz de una muestra de ladrillo refractario Magnesia-cromita.

La Tabla 27 entrega el análisis elemental EDS para las fases definidas en la Figura 66. Dada la presencia de silicatos de magnesio y calcio en la matriz refractaria, propios de los ladrillos de liga directa, se establece la presencia de forsterita y monticellita mencionadas en la sección 2.4.5. Estas especies, de bajo punto de fusión, forman parte de las impurezas presentes en el ladrillo que evitan la liga directa entre granos de magnesita y espineles de cromo.

Las zonas claras, ovaladas en su mayoría, corresponden a espineles de cromo denominados cromitas secundarias. La fase gris continua en la imagen corresponde a granos de magnesita con precipitaciones de cromita secundaria intergranular (puntos blancos dispersos en dicha fase) justificando el bajo contenido de cromo y aluminio. Este conglomerado de granos de bajo tamaño, representa la fase matriz, encargada de soportar los granos dispersos de espinelas de cromo y Clinker de magnesita.

Tabla 27. Análisis elemental EDS para espectros señalados en Figura 66.

	[%]	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
Cromita secundaria	13.4	9.01	-	0.79	27.4	4.51	-
Monticellita	20.57	0	14.39	21.09	-	-	-
Forsterita	28.47	0	14.81	1.61	1.3	1.53	-
Magnesita	42.9	0.97	0.46	-	4.56	3.59	-

4.1.3.3. Distribución espacial, Mapping elemental.

Un “Mapa elemental” o “Mapas de elementos” es una imagen que muestra la distribución espacial de elementos en una muestra. Debido a que se adquiere de una sección pulida, la imagen resulta en una sección 2D a través de la muestra. Los mapas de elementos son extremadamente útiles para identificar la distribución de elementos de manera textural, particularmente para mostrar zonaciones composicionales.

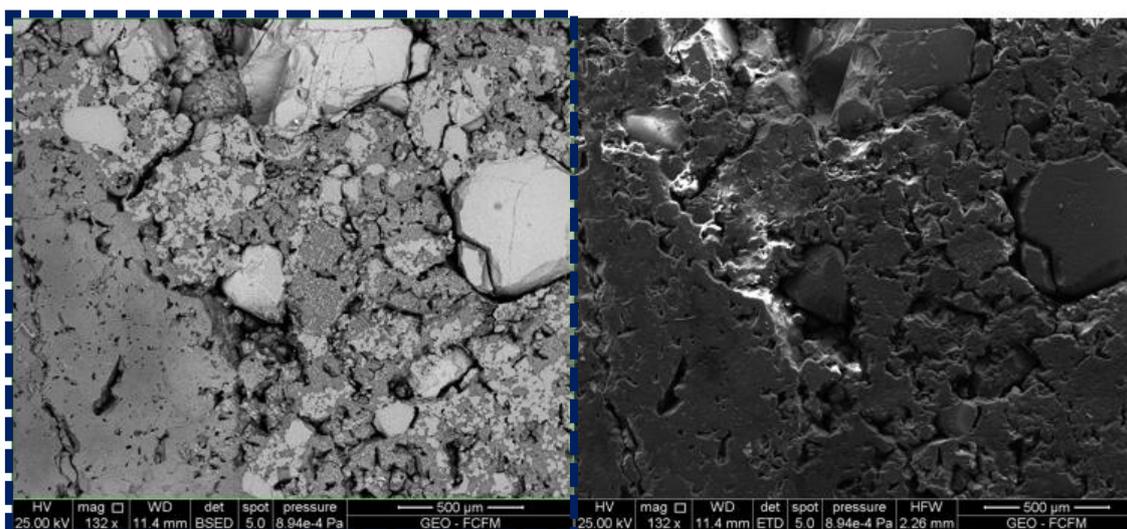


Figura 67. Sección del ladrillo señalada en Figura 65, analizada por “Mapping”. La imagen de la derecha es obtenida por BSED mientras que la imagen izquierda se obtiene por ETD (electrón secundario).

A continuación, por medio de un “Mapping” realizado en SEM, se detalla de forma cualitativa la ubicación física de los principales elementos constituyentes de un ladrillo refractario de magnesita-cromo.

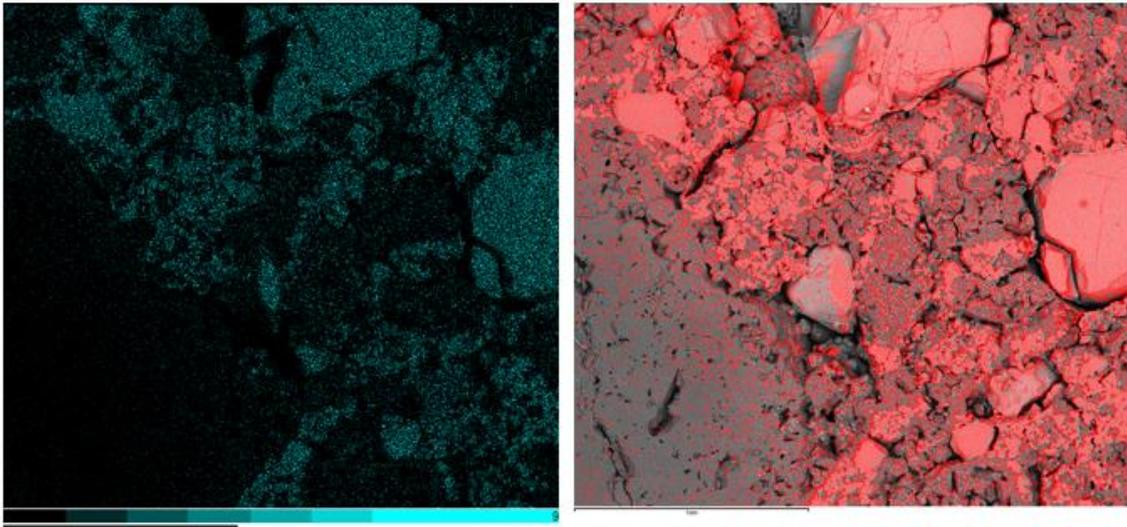


Figura 68. Distribución espacial de Cromo en la sección de la Figura 67.

Como es de esperar, el cromo se distribuye de forma similar en las zonas que cubren los granos de espinel de cromita primaria y secundaria. Destacar que zonas con menor intensidad y por lo tanto, menor presencia de cromo se ubican sobre los Clinker de magnesia (solo en el borde) y los granos de magnesia presentes en la matriz, debido a la difusión y precipitación de este elemento antes mencionada.

El grano central de espinel de cromita posee solo una parte de él en la sección pulida, mientras que el resto se encuentra en profundidad (ver Figura 67, imagen ETD), esto explica que la presencia de cromo se limite a la parte en superficie y por ende, interior del grano de espinel de cromita.

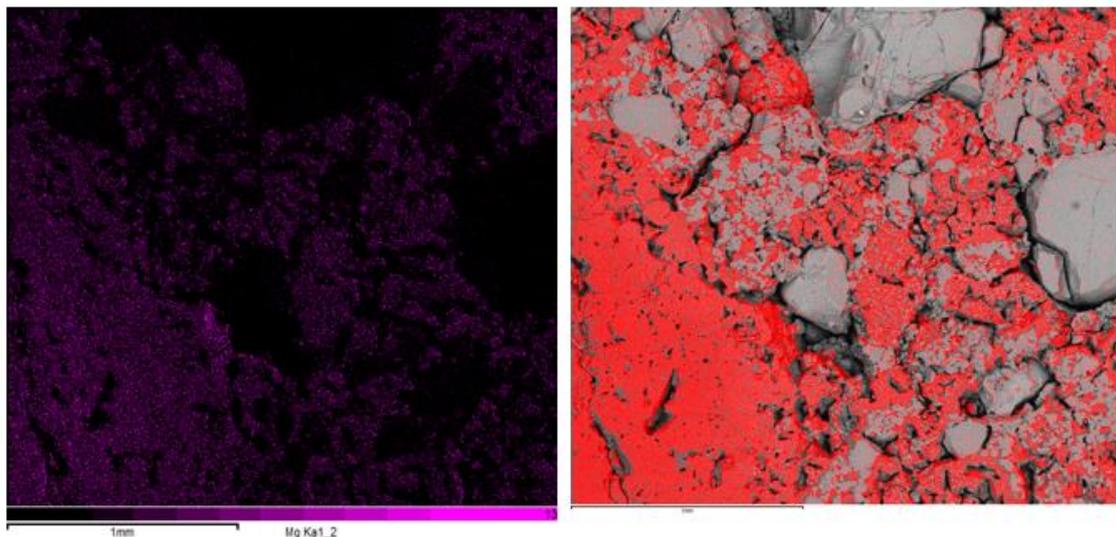


Figura 69. Distribución espacial de Magnesio en la sección de la Figura 67.

El magnesio se distribuye predominantemente en la magnesia, aun así, se distinguen pigmentos color magenta dentro de los granos de espinel de cromita. Existe una misma intensidad entre los Clinker de magnesia y los granos pertenecientes a la matriz, aunque un poco menor en este último, debido a su similar composición.

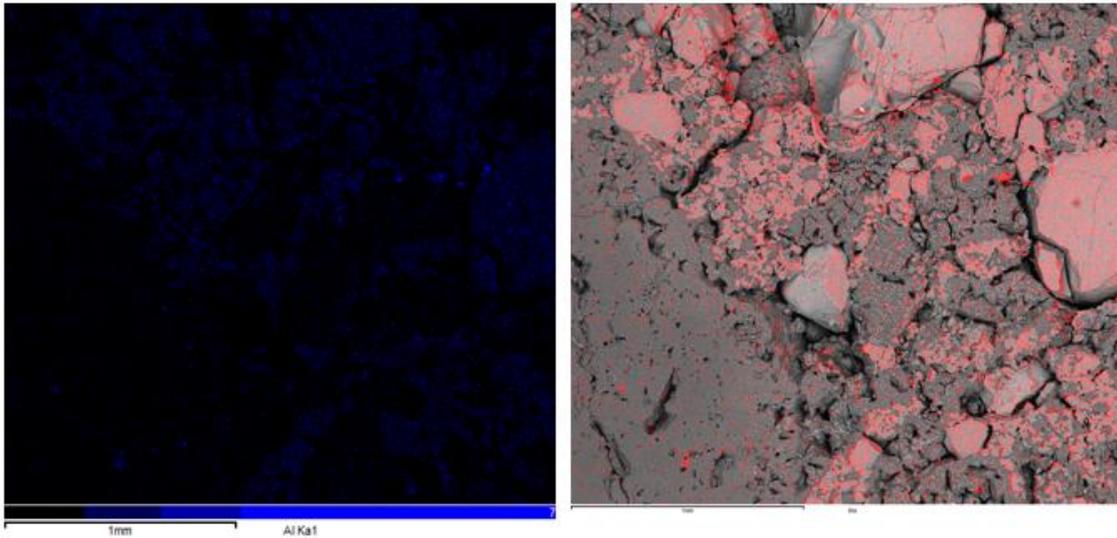


Figura 70. Distribución espacial de Aluminio en la sección de la Figura 67.

El aluminio, por el contrario, tiene una distribución idéntica a la del cromo, pues forma parte de la estructura química de los espineles. Así, se distinguen zonas de mayor intensidad que otras, siendo la matriz y los Clinker de magnesia los granos con menor presencia de este elemento. Un azul intenso se observa en la zona superior derecha en forma puntual, debido probablemente a la presencia de algún aluminosilicato propio de las fases de impurezas del ladrillo. La concordancia espacial entre el silicio y aluminio (ver Figura 72) corrobora dicho supuesto.

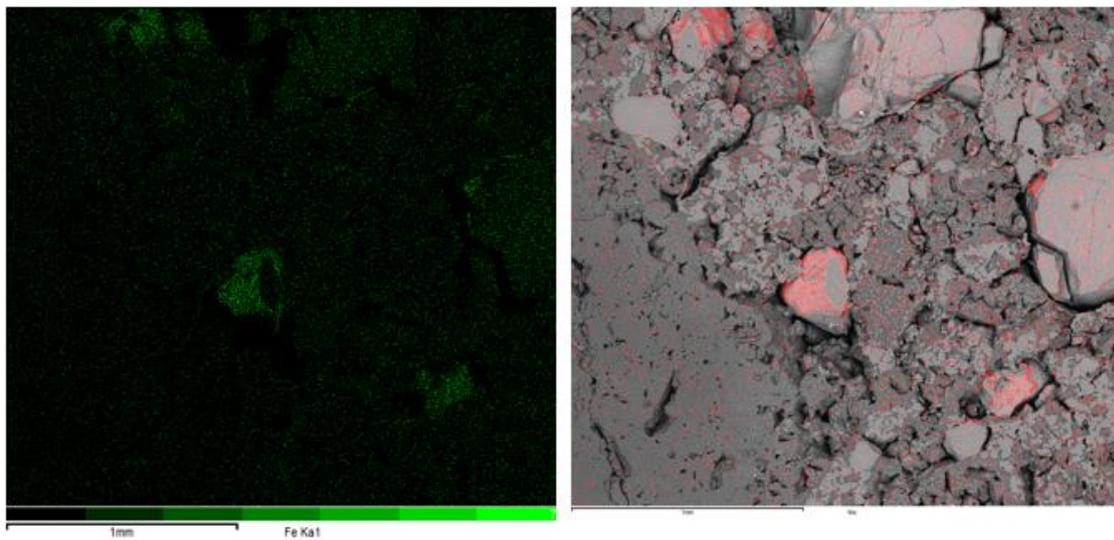


Figura 71. Distribución espacial de Hierro en la sección de la Figura 67.

Finalmente, el hierro presenta una distribución bastante homogénea, muy similar a la del oxígeno (ver Figura 72), con intensidad relativamente baja en la matriz y en los Clinker de magnesia. Zonas de alto contenido de hierro se encuentran bordeando los granos de espineles de cromita, y contrario al cromo, éste se distribuye superficialmente y no en su interior.

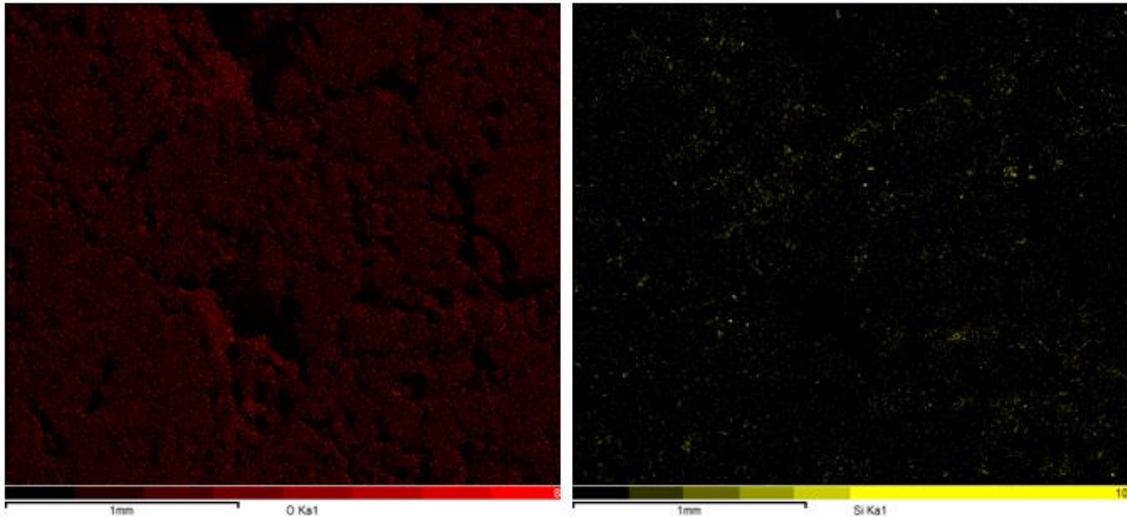


Figura 72. Distribución espacial de Oxígeno (izquierda) y Silicio (derecha) en la sección de la Figura 67.

4.1.4. Cálculo de la Porosidad

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para la medición de la densidad real del ladrillo refractario según lo descrito en la sección 3.4.1. Se realizaron tres mediciones para una misma muestra de ladrillo refractario pulverizada, los valores obtenidos para cada experimento se muestran en la Tabla 28.

Tabla 28. Cálculo densidad real del ladrillo refractario

	1	2	3
Picnómetro	22.98	22.99	22.98
Picnómetro + Mineral	23.55	23.67	23.68
Picnómetro + Fluido + Mineral	48.38	48.46	48.47
Picnómetro + Fluido	47.96	47.96	47.9
Densidad Real	3.82	3.83	3.84
Promedio		3.83	

El valor de la densidad aparente de 3.18 g/cm^3 , señalado en la Tabla 29, fue obtenido dividiendo la masa total de la muestra 81.06 g, en un volumen de 25.78 cm^3 . Valores en torno al 15% en porosidad son típicos en este tipo de ladrillos de liga directa y concuerdan con los obtenidos en esta medición de 17%. Menor porcentaje de porosidad se ha registrado en refractarios de granos co-fusionado y co-sinterizados, alcanzando valores bajo el 10%.

Tabla 29. Cálculo porosidad del ladrillo refractario

	Densidad real	Densidad aparente	Porosidad
Muestra	$[\text{g/cm}^3]$	$[\text{g/cm}^3]$	$[\%]$
1	3.82	3.18	16.7
2	3.83	3.18	17.1
3	3.84	3.18	17.2
		Promedio	17.0

4.2. Caracterizaciones minerales arcillosos

Composición elemental y mineralógica de los minerales arcillosos utilizados en el presente estudio fueron obtenidos mediante XRF, EDS y XRD, cuyos resultados se detallan a continuación. Es necesario mencionar que, para el análisis XRF de los minerales arcillosos considerados, no se contaba con una curva de calibración de algún material similar. Pese a lo anterior, y al igual que los análisis sobre ladrillo refractario, se consideró esta técnica como semicuantitativa y se utilizó solo de forma referencial y complementaria a otras técnicas.

4.2.1. Montmorillonita

En técnicas de fluorescencia tales como XRF y EDS, es requisito fundamental poder ionizar el átomo y para lograrlo, el haz de electrones debe transferir a las capas internas una cantidad de energía mayor que un valor crítico E_c . Cuando se selecciona un voltaje de aceleración para el análisis, ese voltaje debe exceder la E_c de los elementos que se quieran cuantificar. Los átomos con mayor Z tienen más protones y por tanto mayor valor de E_c , a su vez la energía de los rayos X emitidos desde el átomo será mayor. Lo ideal es que la energía del haz sea entre 1.5 y 3 veces mayor que la E_c .

Por otro lado, un átomo ionizado no tiene que perder energía necesariamente emitiendo un rayo X característico, también puede emitir un electrón Auger que no es registrado. La probabilidad de que se emita un Rayo X frente a un electrón Auger es menor para elementos con bajo número atómico. Elementos livianos como el Mg, Al, Si, están presentes en los minerales arcillosos y su detección se torna dificultosa si los rangos de energía incidentes están por muy encima de lo requerido.

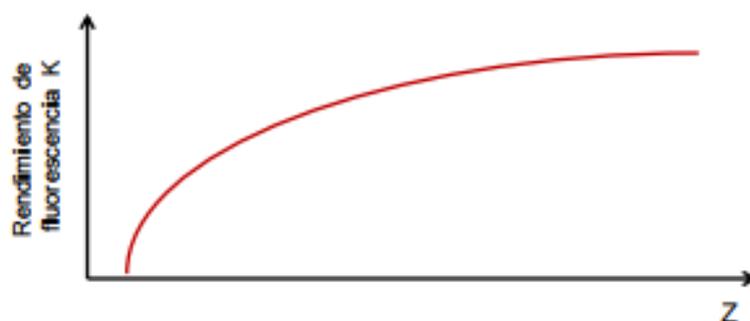


Figura 73. Representación eficiencia Técnicas de fluorescencia.

En el análisis de Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDS) empleado en microscopía electrónica (SEM), un haz que varía de 0-10 KeV incide sobre la superficie de la muestra y dado que los elementos que conforman los minerales arcillosos son más bien livianos, presentan una mejor respuesta al estímulo, lo que conlleva una lectura más robusta y precisa de la presencia de ellos. No así la técnica de XRF utilizada, donde el rango de energía del haz es más bien alto, en rangos de 0-40 KeV, y por lo tanto no entrega valor del todo confiable. Dado lo anterior, en este trabajo, se consideraron válidas las mediciones realizadas por EDS-SEM. La comparación de la caracterización mediante XRF y EDS se muestra en la Tabla 30, además de la composición proporcionada por el proveedor del producto. Se identifican Al y Si como elementos mayores, mientras que Fe y Mg con contenidos bajo el 2% en peso. En el caso de la montmorillonita, no existe una

estructura química única, por lo que el cálculo de la composición teórica no aplica. En la columna “Otro”, presente en las Tablas 30 y 31, se encuentran elementos de O-H propios de las fases oxidadas y compuestos de agua que hidratan los minerales arcillosos

El análisis de espectrometría de dispersiva de energía de rayos X (EDS) realizado por medio de SEM tiene un haz incidente que varía de 0-10 KeV y dado que los elementos que conforman la arcillas son más bien livianos, estos rangos bajos de energía logran una mejor lectura de los elementos presentes. No así la técnica de XRF utilizada, donde el rango de energía del haz es más bien alto, trabajando en rangos de 0-40 KeV, esto no entrega valores del todo equivocado, pero para conceptos de este trabajo se considera validos las mediciones realizadas por EDS-SEM. La caracterización mediante XRF y EDS se muestra en la Tabla 30, además de la composición entregada por el proveedor del producto. Se aprecia la identificación de Al y Si como elementos mayores, mientras que Fe y Mg se encuentran bajo el 2%. En el caso de la montmorillonita, no existe una estructura química única, por lo que el cálculo de la composición teórica no aplica. En la categoría “Otro”, presente en la Tabla 29, se encuentran elementos de O-H propios de las fases oxidadas y compuestos de agua que hidratan la arcilla.

Tabla 30. Caracterización elemental de la montmorillonita utilizada por medio de XRF y EDS.

[%]	Al	Si	Mg	Fe	K	Ca	Otro
Proveedor	7.70	31.3	1.10	2.00	-	-	57.8
XRF	4.10	26.0	-	3.70	0.40	0.20	64.5
EDS	6.40	30.5	1.0	1.70	0.20	0.20	59.4

El principal componente de la bentonita es la montmorillonita, sin embargo, no fue detectada por el análisis XRD, de todas formas, su presencia fue corroborada de modo cualitativo en la correlación de difractogramas mostrada en la Figura 74. Dado la base de datos utilizada en la cuantificación del análisis XRD, solo es posible identificar la fase montmorillonita, pero no obtener un valor absoluto de su presencia en la muestra.

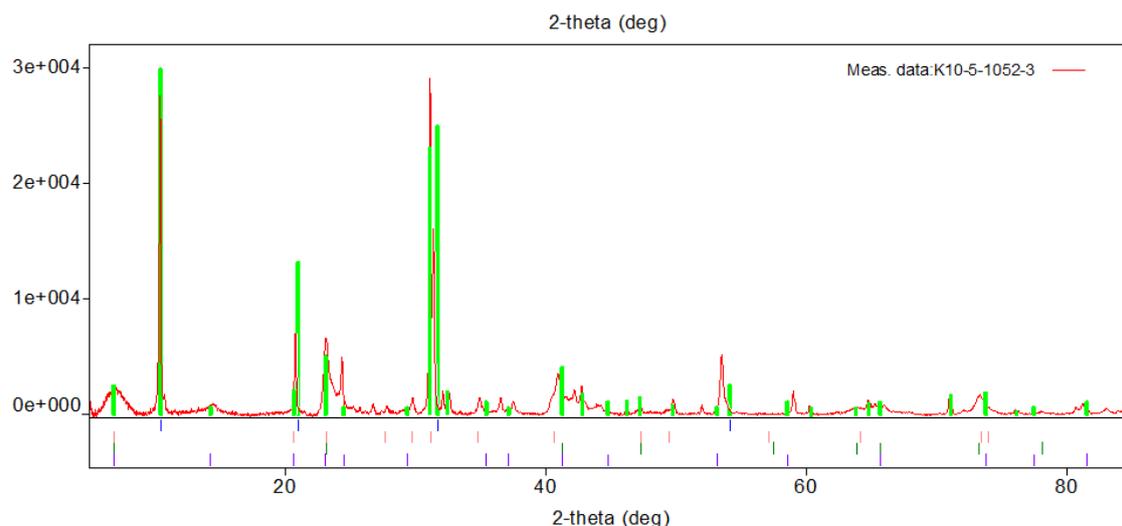


Figura 74. Identificación de los picks de montmorillonita en el difractograma.

4.2.2. Caolinita

Los resultados del análisis de XRF se muestran en la Tabla 31 junto con el valor proporcionado por el proveedor y la composición teórica del mineral. Nótese que, a pesar de que las técnicas de fluorescencia detectaron potasio no lo menciona el proveedor. En el caso de la caolinita, la presencia de alúmina es considerablemente mayor, casi el triple al presente en la montmorillonita, mientras que el contenido de Si cae cerca del 10%.

Tabla 31. Caracterización elemental de la caolinita mediante XRF y EDS.

[%]	Al	Si	P	K	Fe	Otro
Teórico	21.2	21.7	-	-	-	57.1
Proveedor	19.8	20.4	-	1.50	0.30	58.0
XRF	12.7	19.8	0.90	2.20	0.80	63.6
EDS	17.4	19.9	0.10	1.30	0.20	61.1

El principal componente del caolín es a caolinita, sin embargo, no fue detectada en el análisis XRD, pero su presencia se pudo corroborar, de modo cualitativo, en la correlación de difractogramas mostrada en la Figura 75. Dada la base de datos utilizada en la cuantificación del análisis XRD, solo es posible identificar la fase caolinita, pero no obtener un valor absoluto de su presencia en la muestra.

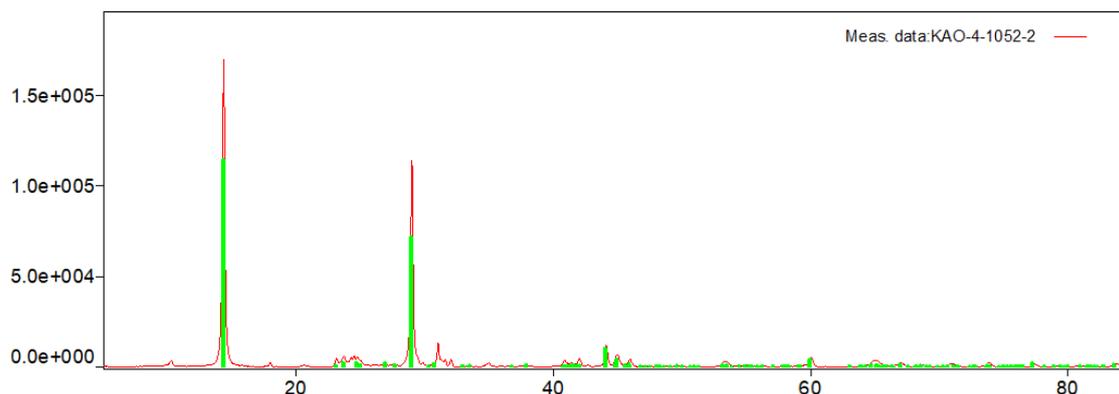


Figura 75. Identificación de los picks de caolinita en el difractograma.

4.3. Caracterización escoria sintética

La escoria sintética, que posteriormente se utiliza en las pruebas experimentales de desgaste de refractario, se obtuvo por medio de la metodología propuesta en la sección 3.4.3. A continuación se detalla la caracterización mineralógica y elemental realizada a una muestra de escoria sintética. El análisis por XRD confirmó la presencia de Fayalita en las escorias como base o fase principal, mientras que XRF fue realizado para la totalidad de las escorias obtenidas con el fin de confirmar la razón Fe/SiO_2 que las diferencia. Curvas de calibración para escorias fayalíticas se aplicaron a las mediciones realizadas por XRF.

4.3.1. Microscopio óptico

En la figura 76, es posible apreciar la forma típica de cristales de fayalita, confirmando el tipo de escoria obtenida (**I. Mihailova & D. Mehandjiev, 2010**). Además, es posible distinguir pequeños cristales de magnetita en proceso de formación que concuerda con el análisis XRD realizado, donde se cuantifica cerca de un 1% de esta especie en la escoria. También es posible distinguir la fase vítrea o matriz que se encuentra rodeando los cristales de magnetita y fayalita. Se distingue el crecimiento dendrítico y la orientación subparalela en el espacio de los cristales de fayalita, así como la existencia de cristales no totalmente esqueléticos. La presencia de magnetita indica la oxidación de parte del material al interior del crisol, de igual forma se valida la utilización de estas escorias al contar con más de un 95% de Fayalita y presentar magnetita, que es una de las especies típicas en escorias industriales.

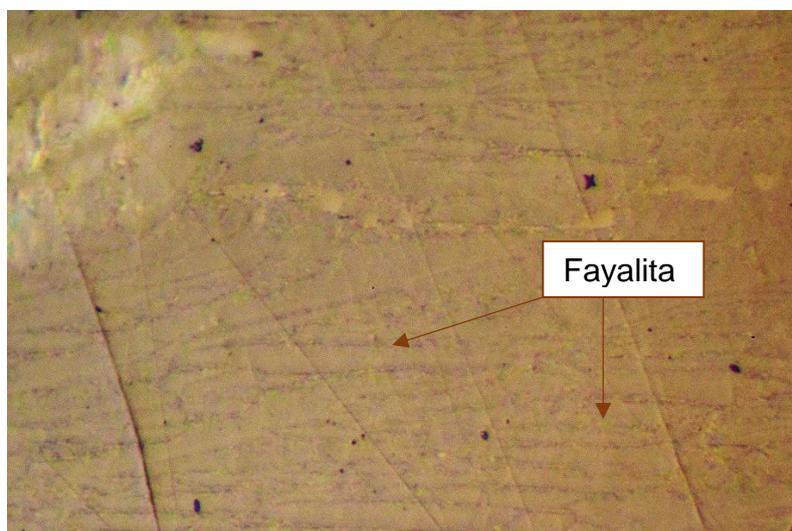


Figura 76. Microscopía óptica muestra escoria sintética Razón Fe/SiO_2 1.5

La Figura 77 muestra las relaciones estructurales típicas entre las fases presentes en una escoria industrial proveniente de un horno Flash. En este caso, al igual que la escoria sintética obtenida, se distingue que la fayalita es la fase cristalina dominante, seguida de inclusiones de sulfuro de cobre y magnetita, además de la fase vítrea o matriz presente de forma homogénea entre los cristales.

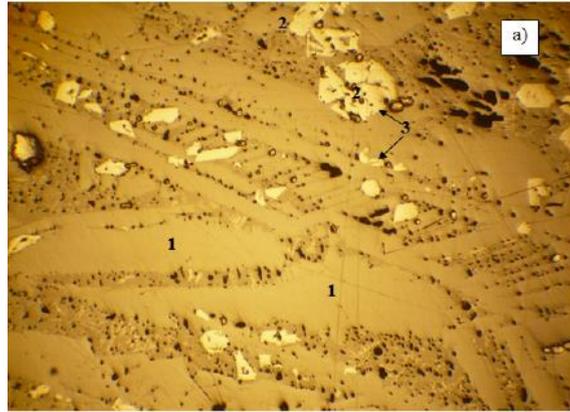


Figura 77. Microscopia óptica muestras de escoria de Horno Flash (I. Mihailova & D. Mehandjiev, 2010). 1) Cristales de Fayalita, 2) magnetita y 3) inclusiones de sulfuros. ZOMMM

4.3.2. Difracción de rayos X

La caracterización mediante XRD realizada a las escorias sintéticas obtenidas con diferentes razones de Fe/SiO_2 , se muestran en la Tabla 32. En todas las muestras de escorias analizadas se observa la presencia de dos compuestos principales, correspondientes a fayalita sintética y magnetita. El resto de los difractogramas y análisis cuantitativo XRD se proporcionan en el Anexo A, sección 9.2.

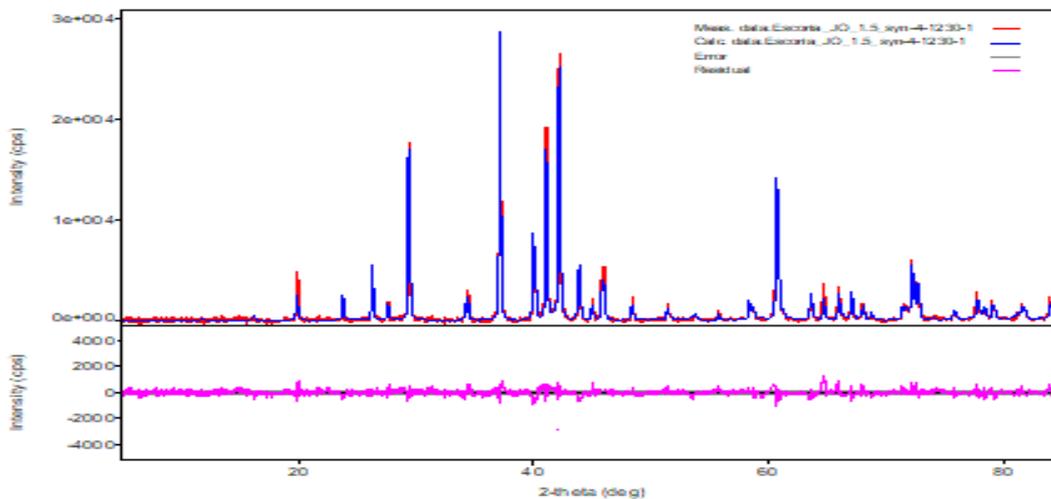


Figura 78. Difractograma escoria sintética correspondiente al caso base.

Tabla 32. Resultado cuantitativo Mineralógico XRD a las escorias sintéticas obtenidas .

	[%]	FeO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Total
Caso base	0	70.0	29.1	0.83	100
	2	69.9	29.0	1.10	100
Caolinita	5	69.6	28.8	1.52	100
	8	69.1	28.5	2.07	100
Montmorillonita	2	69.7	28.9	1.45	100
	5	69.4	28.7	1.93	100
	8	69.1	28.5	2.41	100

El contenido de magnetita aumenta en las escorias que fueron posteriormente dopadas con caolinita y montmorillonita, debido a la oxidación del hierro presente en un ambiente neutro deficiente y al déficit de sílice relativo en la mezcla inicial. La montmorillonita presenta en su estructura contenidos de sílice superiores a la caolinita, luego las escorias fueron dopadas con este mineral arcilloso contienen en su inicio, un menor contenidos de sílice. Dicho efecto se aprecia en la Figura 79, donde el contenido de magnetita incrementa de 1.2% (caso base) a 3.5% en la escoria que fue dopada con un 8% de montmorillonita.

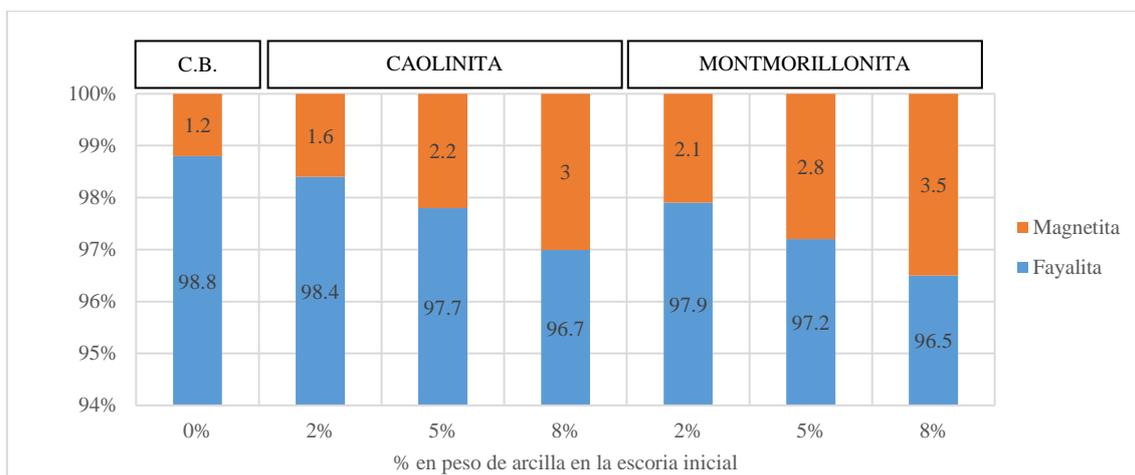


Figura 79. Análisis mineralógico cuantitativo XRD de las escorias iniciales a distinta razón Fe/SiO₂. La escoria sintética con 0% de arcilla representa al caso base.

Tabla 33. Desglose elemental cuantitativo obtenidos por qXRD

	[%]	Fe	Si	O	Total
Caso base	0	55.0	13.6	31.3	100
	2	55.1	13.6	31.2	100
Caolinita	5	55.1	13.5	31.1	100
	8	55.2	13.3	31.0	100
	2	55.2	13.5	31.2	100
Montmorillonita	5	55.3	13.4	31.1	100
	8	55.4	13.3	31.0	100

4.3.3. Fluorescencia de rayos X

La caracterización mediante fluorescencia de rayos X se muestra en las Tablas 34 y 35 en conjunto con la composición teórica y estequiométrica de las escorias obtenidas. Los elementos principales identificados mediante XRF fueron corregidos utilizando correlaciones obtenidas a partir de análisis químicos por técnica de Inductively couple plasma (ICP).

Es importante recalcar que las escorias iniciales, que posteriormente fueron dopadas con montmorillonita, presentan un mayor contenido de Fe en comparación a las escorias sintéticas para caolinita y caso base, debido al contenido inicial de SiO₂ en la estructura de la montmorillonita antes descrito. Mientras que la montmorillonita alcanza un 65% en peso de SiO₂ (ver sección 4.2.1), la caolinita solo posee cerca de un 45%. La escoria

inicial montmorillonita debe, por lo tanto, presentar una razón Fe/SiO_2 mayor que aquellas dopadas con caolinita y esta última, mayor que la escoria utilizada en el caso base. De esta forma, se garantiza que una vez mezcladas y fundidas en el crisol de refractario la razón Fe/SiO_2 inicial sea en torno a 1.5.

Tabla 34. Resultados análisis elemental cuantitativo XRF corregidos para escorias X% Montmorillonita.

	[%]	Fe	Si	Fe/SiO ₂
Teórico Estequiométrico	Caso base 0%	51.2	15.9	1.5
	2% Montmorillonita	51.9	15.5	1.56
	5% Montmorillonita	52.9	14.9	1.66
	8% Montmorillonita	54.1	14.2	1.78
XRF	Caso base 0%	51.2	15.9	1.48
	2% Montmorillonita	52.1	15.5	1.58
	5% Montmorillonita	53.2	14.85	1.67
	8% Montmorillonita	54.3	14.1	1.77

Tabla 35. Resultados análisis elemental cuantitativo XRF corregidos para escorias X% Caolinita.

	[%]	Fe	Si	Fe/SiO ₂
Teórico Estequiométrico	Caso base 0%	51.2 %	15.9 %	1.50
	2% Caolinita	51.7 %	15.7 %	1.54
	5% Caolinita	52.5 %	15.2 %	1.61
	8% Caolinita	53.3 %	14.7 %	1.69
XRF	Caso base 0%	51.2 %	15.9 %	1.49
	2% Caolinita	51.6 %	15.7 %	1.53
	5% Caolinita	52.8 %	15.2 %	1.62
	8% Caolinita	53.3 %	14.7 %	1.69

4.3.4. Mezcla final

Las Tablas 36 y 37 muestran la composición teórica y medida de las escorias ya dopadas con arcilla, la cual corresponde a la mezcla final utilizada en las pruebas de desgaste estáticos. Se destaca la presencia de aluminio entre 0.4-1.7 % en el caso de las escorias dopadas con caolinita, así como la presencia de magnesio entre 0.02-0.1% y aluminio (0.16 a 0.62%) en las escorias dopadas con montmorillonita, sumado a la composición estándar de una escoria fayalítica con alta presencia de FeO y SiO_2 .

Tabla 36. Composición elemental inicial de la escoria dopada con montmorillonita cargada al crisol, previo equilibrio.

	%	Fe	Si	Al	Mg	Fe/SiO ₂
Teórico	Caso base 0%	51.20	15.95	-	-	1.498
	2% Montmorillonita	51.03	15.90	0.155	0.022	1.498
	5% Montmorillonita	50.78	15.82	0.390	0.054	1.498
	8% Montmorillonita	50.52	15.74	0.627	0.087	1.498
Medido	Caso base 0%	51.20	15.90	-	-	1.503
	2% Montmorillonita	51.06	15.82	0.154	0.022	1.507
	5% Montmorillonita	50.54	15.67	0.385	0.055	1.505
	8% Montmorillonita	49.96	15.48	0.616	0.088	1.506

Recordar que las razones Fe/SiO_2 requeridas en las escorias iniciales fueron calculadas de acuerdo al contenido neto de sílice en las estructuras de las arcillas. Se busca obtener valores cercanos a 1.5 en la mezcla a modo de representar las practica operacional actualmente utilizada en las fundiciones, donde la cantidad de fundente se fija acorde a la cantidad de hierro inicial en el concentrado. De la Tabla 36 y 37 se muestra que los valores medidos se encuentran en torno ese valor.

Tabla 37. Composición elemental inicial de la escoria dopada con caolinita cargada al crisol, previo equilibrio.

	[%]	Fe	Si	Al	Fe/SiO ₂
Teórico	Caso base 0%	51.20	15.95	-	1.498
	2% Caolinita	50.79	15.83	0.425	1.498
	5% Caolinita	50.17	15.63	1.066	1.498
	8% Caolinita	49.54	15.44	1.713	1.498
Medido	Caso base 0%	51.20	15.90	-	1.503
	2% Caolinita	50.57	15.82	0.424	1.492
	5% Caolinita	50.16	15.53	1.060	1.508
	8% Caolinita	49.04	15.26	1.696	1.500

La principal diferencia entre las escorias ya dopadas con arcillas y el caso base, es la presencia de algunos óxidos extras en la composición típica de la escoria fayalítica, luego la cantidad de alúmina y la presencia de magnesia (solo en una de ellas) determinará el comportamiento de ambas escorias en las series de pruebas. Algunos óxidos menores como K₂O y CaO, propios de las arcillas utilizadas, no son especificadas en las Tablas 36 y 37, debido a que su contenido no supera el 0.001% en peso de la escoria final, y por lo tanto, su participación en la interacción escoria/ladrillo se considera irrelevante.

4.4. Pruebas de desgaste estático tipo crisol

A continuación, se entregan los resultados obtenidos en las pruebas de corrosión de ladrillo refractario en contacto con escorias tipo fayalítica con razón $Fe/SiO_2 = 1.5$ realizadas a una temperatura de 1250°C y 1300°C. Las muestras obtenidas en cada experimento, tanto de escoria como ladrillo (ver Figura 80), fueron analizadas por medio de SEM-EDS y XRF.

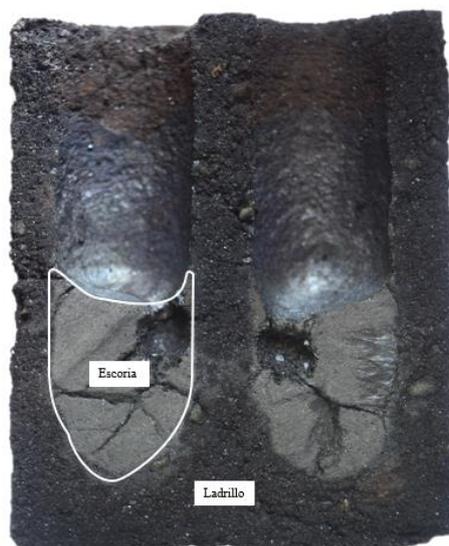


Figura 80. Sección transversal del crisol conteniendo las escorias dopadas con arcillas.

4.4.1. Caso base: Escoria sintética sin dopar

El crisol refractario de magnesia-cromita se ensayó en una escoria sintética tipo fayalítica, previamente caracterizada y sin presencia de minerales arcillosos, a temperaturas de 1250°C y 1300°C. El detalle de la composición de dicha escoria sintética se encuentra en la sección 4.3.4. Al término de la prueba, se analizó por medio de microscopía electrónica de barrido SEM, tanto la escoria final en equilibrio como la cara expuesta del ladrillo refractario al fundido (cara caliente). Es posible definir entonces, nuevas fases formadas, composiciones finales, estructuras, entre otros.

4.4.1.1. Caracterización escoria post prueba

La escoria final obtenida en equilibrio con el refractario presenta 3 zonas muy bien definidas mostradas en la Figura 81. La zona “central” o bulk se caracteriza por ser libre de fases sólidas destacando solo la presencia de cristales, mientras que en la zona “inferior”, se observa mayor presencia de fases sólidas concentradas por gravitación. La escoria en contacto con la “cara caliente” de refractario se encarga de recolectar las fases desprendidas de este, por lo que su composición es notablemente distinta a la escoria central y muy parecida a la parte inferior de la escoria.

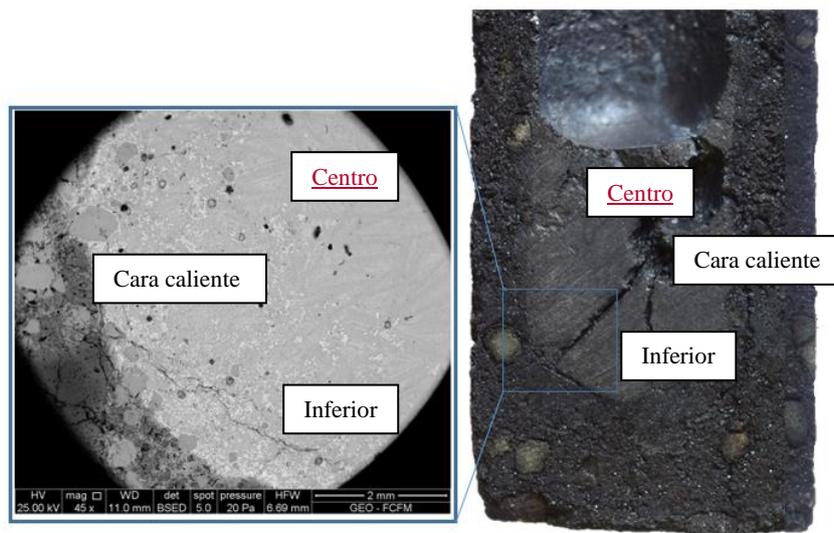


Figura 81. Sección inferior izquierda de la muestra. Cuantificación por medio de EDS de las zonas inferior, central y cercano a la cara caliente de la escoria resultante del caso base 1250°C.

La Tabla 38 muestra la composición elemental promedio obtenidas por EDS, de las tres zonas definidas anteriormente para ambas temperaturas testeadas. Respecto a la distribución de elementos presentes en la escoria es posible destacar algunas tendencias:

- La difusión de la magnesia dentro de la escoria determina un perfil de concentración desde la cara caliente hacia el centro de la escoria. Se distingue, por lo tanto, mayor presencia de magnesio en la escoria en contacto con la cara caliente y disminución hasta la zona central.
- La mayor presencia de cristales sólidos de magnetita, espinelas y cromitas aumenta la concentración de Fe en la parte inferior y lateral.
- La presencia de sílice en la zona central es notablemente mayor por la predominancia de los cristales de fayalita.
- El mayor contenido de aluminio en la zona inferior y cara caliente se debe a la presencia de cromitas, de la cual forma parte de manera inicial (ver composición espinelas de cromita sección 4.1.3).
- La distribución del cromo en la escoria responde a la presencia de cromitas como fase sólida. Como se mencionó anteriormente, mayor concentración de espinelas se establece en el fondo de la escoria y cerca de la cara caliente. No se detecta cromo en la escoria central.

Tabla 38. Composición elemental EDS-SEM de las diferentes zonas presentes en la escoria en equilibrio con el ladrillo refractario.

	[%]	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Mn	Fe
1250°C	Centro	3.94	0.19	15.1	0.13	0.00	0.13	40.1
	Inferior	4.19	0.55	11.9	0.19	3.12	0.17	42.3
	Cara caliente	4.55	0.44	12.9	0.00	2.26	0.06	41.3

1300°C	Centro	4.89	0.26	15.6	0.07	0.12	0.10	36.3
	Inferior	5.03	1.06	12.0	0.17	4.48	0.15	38.3
	Cara caliente	5.73	0.59	13.4	0.00	1.86	0.08	37.2

A modo general, con un aumento de temperatura desde los 1250°C a 1300°C, se establece una mayor presencia de elementos como el magnesio y el aluminio en todas las zonas. Dada la composición inicial de la escoria sintética 1.5 compuesta solo de Fe, Si y O (total impurezas menores al 1% en peso) se desprende que la presencia de estos elementos en la estructura de la escoria post prueba, es debido netamente a la interacción del ladrillo con la escoria, donde la disolución y desprendimiento del refractario ocurren de manera directa, alterando su composición y la del fundido. También es correcto mencionar, que dada la fenomenología presente en este tipo de interacción y que más adelante es discutida, la temperatura actúa como un catalizador, aumenta la cinética de disolución, y acentúa los efectos de desgaste en el ladrillo.

Composición Escoria Final

Luego de 8 horas de prueba, donde la escoria fayalítica se mantuvo en equilibrio con el crisol de magnesita-cromita, la disolución del ladrillo y la penetración de la escoria dio lugar a un nuevo sistema en equilibrio. Se establece la presencia de magnesio en el bulk de la escoria como indicador de la disolución ladrillo, dada la composición inicial de la escoria libre de este elemento. El potasio, sodio y manganeso no fueron detectados en la cuantificación EDS ni XRF.

La Tabla 39, muestra los resultados obtenidos de los análisis elementales por XRF y EDS-SEM donde este último, fue considerado determinante. La técnica XRF fue de referencia y corroboración.

Tabla 39. Composición elemental en el bulk de las escorias (bulk) obtenida a 1250°C y 1300°C por medio de dos técnicas de análisis.

Temperatura	Técnica	Mg [%]	Al [%]	Si [%]	Ca [%]	Cr [%]	Fe [%]
1250°C	XRF	4.06	0.72	14.2	0.07	0.08	52.9
	EDS	3.95	0.19	15.1	0.04	0.03	40.1
1300°C	XRF	5.13	0.79	14.5	0.08	0.09	50.4
	EDS	4.89	0.26	15.6	0.06	0.04	36.3

Estructura interna Escoria Final

A continuación, se definen las fases presentes en la estructura de la escoria final una vez transcurrido las 8 horas en contacto con el ladrillo refractario. La Figura 82 muestra la estructura de la escoria en la zona central-cara caliente (Bulk). Es necesario mencionar que las fases definidas a continuación no varían en las pruebas desarrolladas a 1300°C y su presencia en la escoria es por lo tanto independiente a la temperatura.

La fase denominada **Cromita**, es un espinel sólido desprendido desde el ladrillo que se suma a la escoria y generalmente está presente en las zonas cercanas a las paredes y en el fondo de la escoria.

La fase de **Fayalita/Olivino** está relacionada al tipo de escoria, dichos cristales de Fayalita deberían estar compuesto solo de Fe, Si y O, sin embargo, debido a la disolución del refractario en la escoria, dichos cristales de fayalita incorporaron magnesio en su estructura. El cristal definido como **Olivino**, responde a la misma estructura de los cristales de Fayalita/olivino y solo difieren en el contenido de Mg.

El **Espinel**, es una fase solida rica en hierro, resultante de la interacción entre los granos solidos del ladrillo (magnesia, cromitas secundarias o matriz) con la escoria. La fase de **Matriz** representa la fase vítrea de la escoria, y está compuesta principalmente de hierro y sílice, con presencia de magnesio, aluminio y silicio, se ubica entre los cristales y fases solidas de la escoria. Finalmente, la **Magnetita** se define como una fase altamente oxidada de hierro. La Figura 82 muestra la distribución espacial y la apariencia física de las fases definidas.

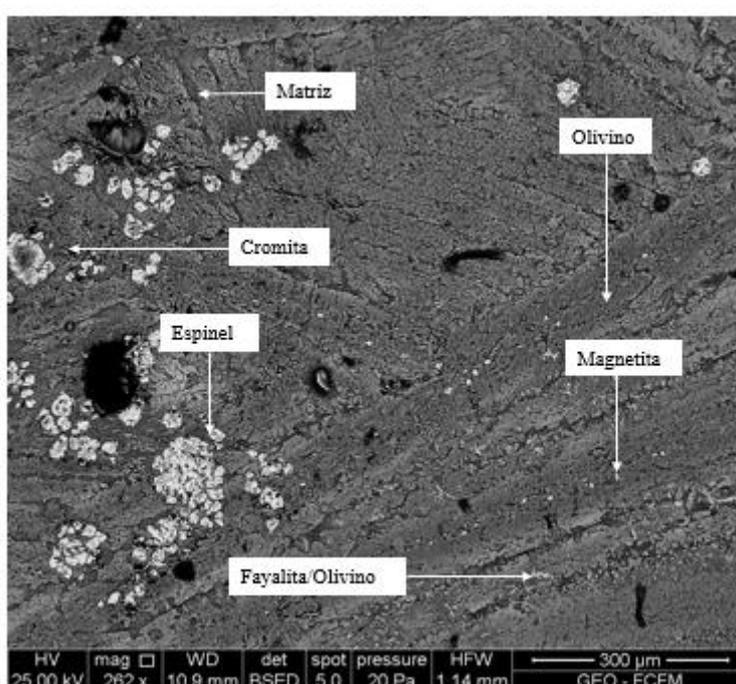


Figura 82. Sección de la escoria obtenida a 1250°C, zona central-Cara caliente, obtenida por BSED.

La Tabla 40 muestra la composición elemental obtenida por medio de EDS para las 6 fases definidas en la escoria. Es importante señalar que la especie Olivino y Fayalita/Olivino solo se diferencian por el menor contenido de Mg (2.7%) y mayor Fe (2.1%) presente en la Fayalita/Olivino, y pese a que estrictamente representan un mismo cristal que admite transición de elementos (diferente composición), serán diferenciados de esta manera a lo largo del presente trabajo.

Tabla 40. Composición elemental de los cristales formadores de la escoria post prueba para 1250°. Análisis EDS por medio de SEM.

	[%]	O	Mg	Al	Si	Ti	Cr	Fe
Olivino		42.8	5.5	0.1	15.1	-	0.0	36.4
Espinel		37.1	1.9	0.4	2.5	-	6.3	51.9
Cromita		41.1	6.5	6.7	1.1	0.3	24.7	19.6
Fayalita/Olivino		42.9	2.8	0.3	15.4	-	0.1	38.5
Magnetita		37.3	1.79	0.11	9.57	0	0.22	50.6

Matriz	45.2	1.17	0.66	17.5	0	0	35.7
---------------	------	------	------	------	---	---	------

Por medio de un “Mapping” realizado en SEM, fue posible identificar de forma cualitativa la distribución física de los principales elementos constituyentes de la escoria final. Es importante señalar que, si bien se muestra como ejemplo los resultados sobre la muestra de la escoria caso base obtenida a 1250°C, la distribución elemental observada para su correspondiente a 1300°C resultó ser muy similar.

Observando la Figura 83, se aprecia que el magnesio se distribuye hacia los cristales tubulares de mayor tamaño (Olivinos), y en segundo lugar hacia los cristales dendríticos de orientación subparalela (Fayalita/olivino). El silicio (Figura 84) al igual que el hierro (Figura 85), se distribuyen de forma homogénea a lo largo de la escoria. Menor concentración de silicio al interior de los cristales de olivino, y mayor concentración de hierro en los espineles presentes, al igual que el cromo (Figura 86). En el caso del aluminio, su contenido es relativamente bajo en la escoria y solo se observa mayor concentración en las zonas donde hay presencia de matriz (Figura 87).

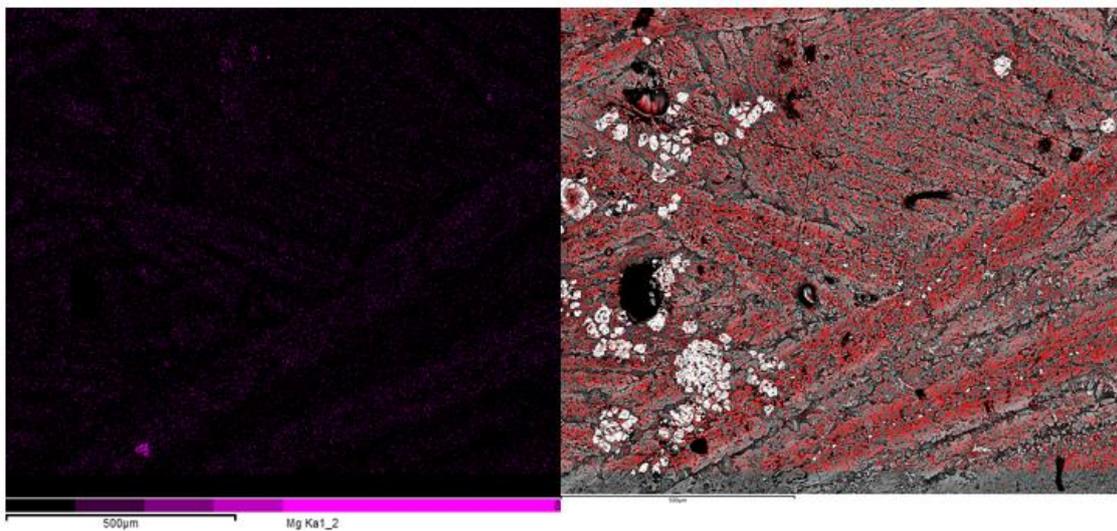


Figura 83. Distribución espacial de Mg en la escoria final a 1250°C.

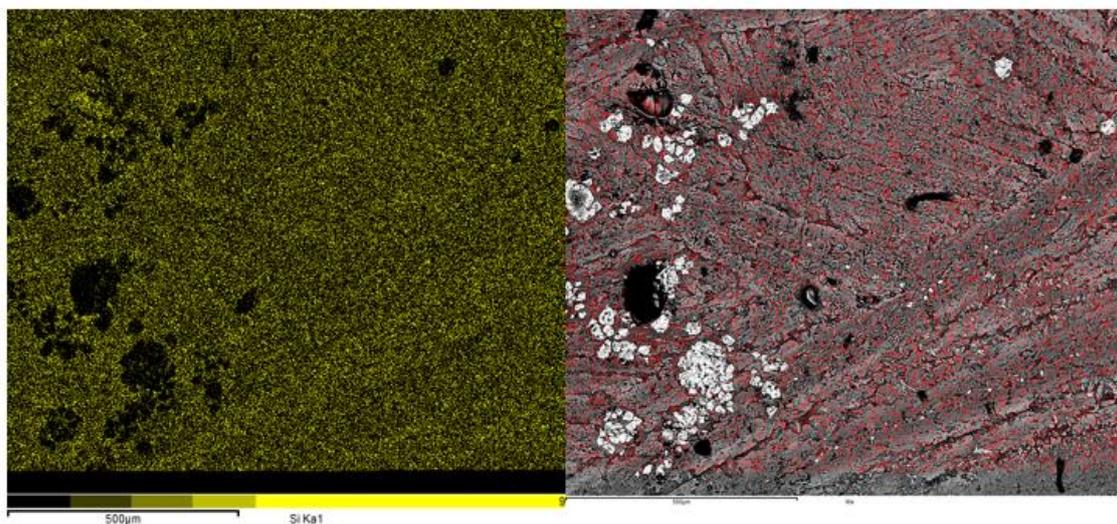


Figura 84. Distribución espacial de Si en la escoria final a 1250°C.

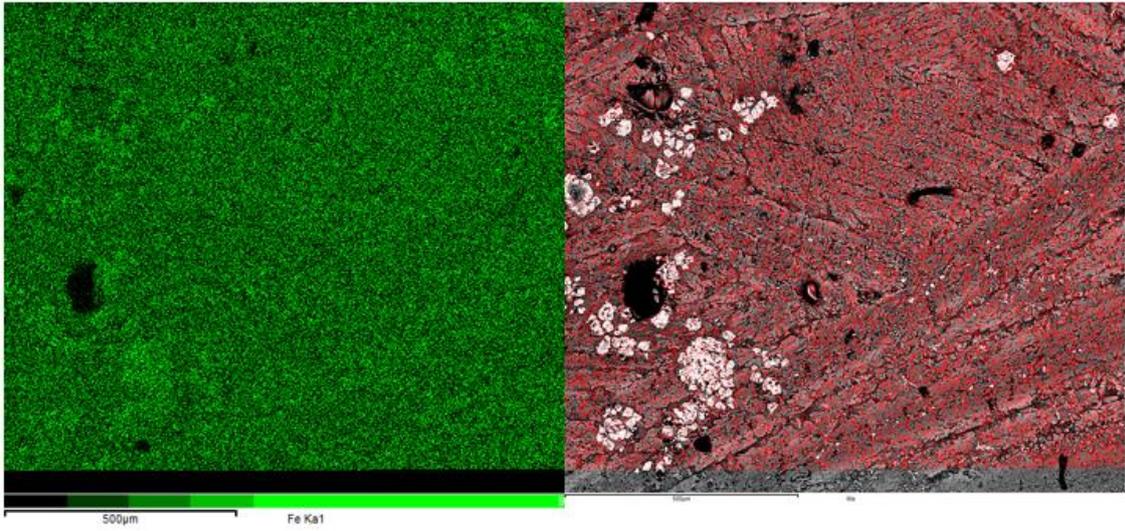


Figura 85. Distribución espacial de Fe en la escoria final a 1250°C.

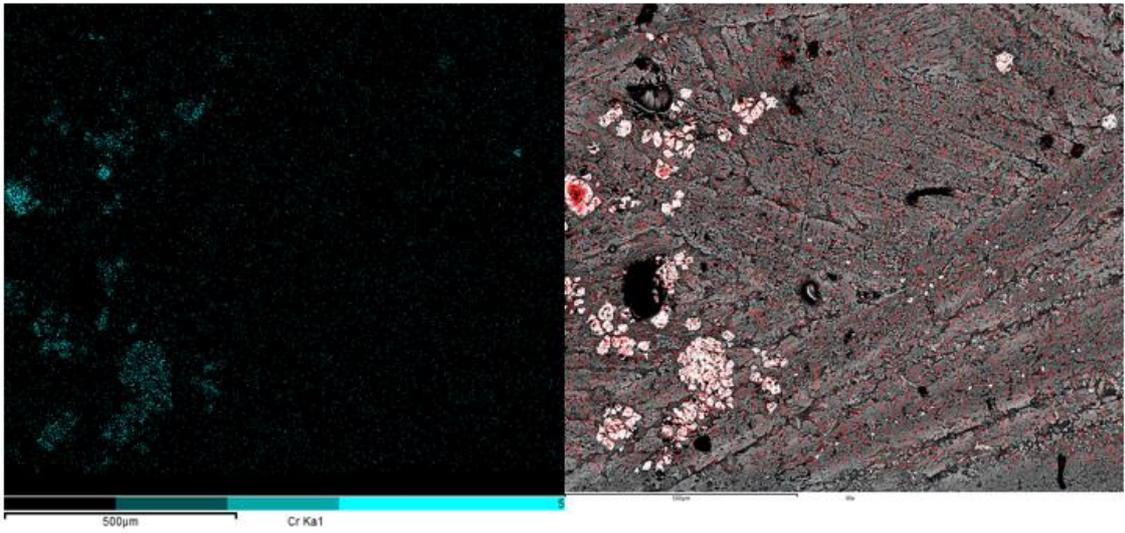


Figura 86. Distribución espacial de Cr en la escoria final a 1250°C.

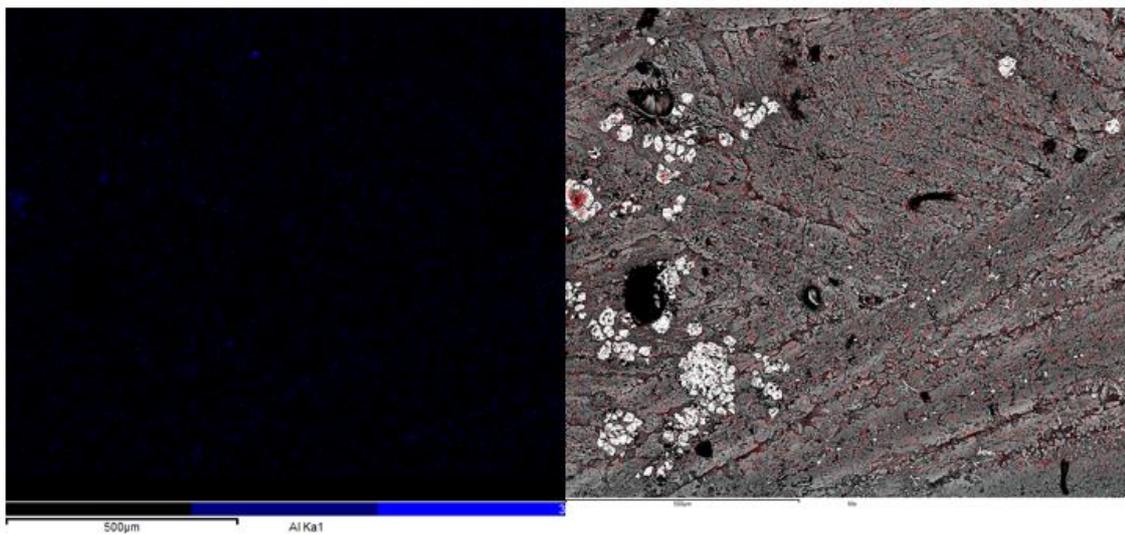


Figura 87. Distribución espacial de Al en la escoria final a 1250°C.

La Figura 88 muestra la estructura de la escoria en la parte inferior, donde incluso es posible apreciar la cara caliente del ladrillo refractario en contacto con la escoria. Como ya se ha mencionado, en esta zona existe abundante presencia de fases con alto peso atómico (zonas claras de la imagen BSED, Figura 88), debido a su concentración por sedimentación y coalescencia, favorecidos por la gravitación. Además de los cristales definidos previamente en la Figura 82.

Es posible identificar fenómenos de desgaste del ladrillo refractario, por ejemplo, la secuencia de los granos de cromita donde, una vez desprendido a la escoria, van cambiando su composición a medida que la interacción con la escoria se prolonga.

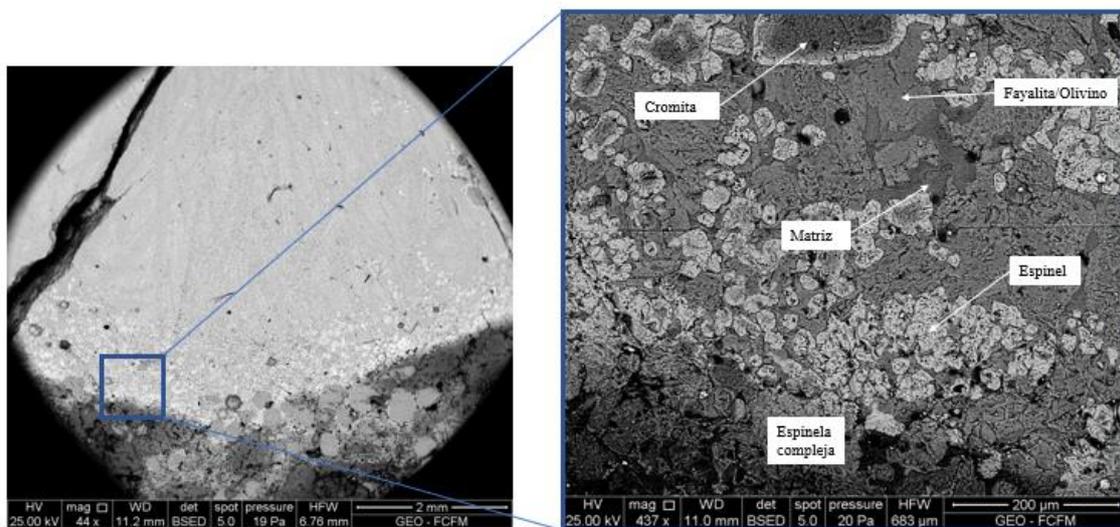


Figura 88. Sección inferior izquierda de la muestra. Cuantificación por medio de EDS-SEM de las zonas inferior de la escoria obtenida a 1250°C.

La espinela compleja identificada en la Figura 88 corresponde a la capa remanente producto de la interacción del refractario con los componentes de la escoria, tal como se menciona en innumerables estudios. La fase matriz es la porción líquida de la escoria que no presenta estructura y concentra iones de Mg, Al, y Fe, definida previamente. La composición de las nuevas fases definidas, así como aquellas fases especificadas anteriormente, se detallan en la Tabla 41.

Tabla 41. Composición elemental fases determinadas en la parte inferior de la escoria a 1250°C. Análisis EDS por medio de SEM.

	[%]	O	Mg	Al	Si	Ti	Cr	Fe
Espinela compleja		37.3	17.6	1.2	0.6	-	6.5	36.9
Fayalita/Olivino		43.2	4.8	0.0	15.5	-	0.2	36.3
Matriz		45.0	0.7	0.5	18.4	-	0.2	35.2
Cromita-Centro		42.2	6.5	7.1	0.5	0.4	29.4	8.4
Cromita-intermedio		42.7	5.5	7.3	0.9	0.3	24.7	18.7
Cromita-Periferia		36.8	1.9	0.25	1.0	-	9.0	50.8
Espinel		36.4	2.2	0.5	0.9	-	7.0	53.0

La Figura 89 muestra las fases identificadas en la escoria (bulk) post prueba realizada a 1300°C. Al igual que la escoria obtenida a 1250°C, se distingue la fase de magnetita en la estructura interna de la escoria, pero ahora en mayor proporción. Dicha magnetita se

ubica de forma diseminada en la escoria, mostrando una presunta saturación de magnetita en la fase. La zona inferior de la escoria, mostrada a la derecha de la Figura 89, presenta menor contenido de magnetita en comparación al bulk. El resto de las fases definidas corresponden a las establecidas previamente en el caso de estudio realizado a 1250°C.

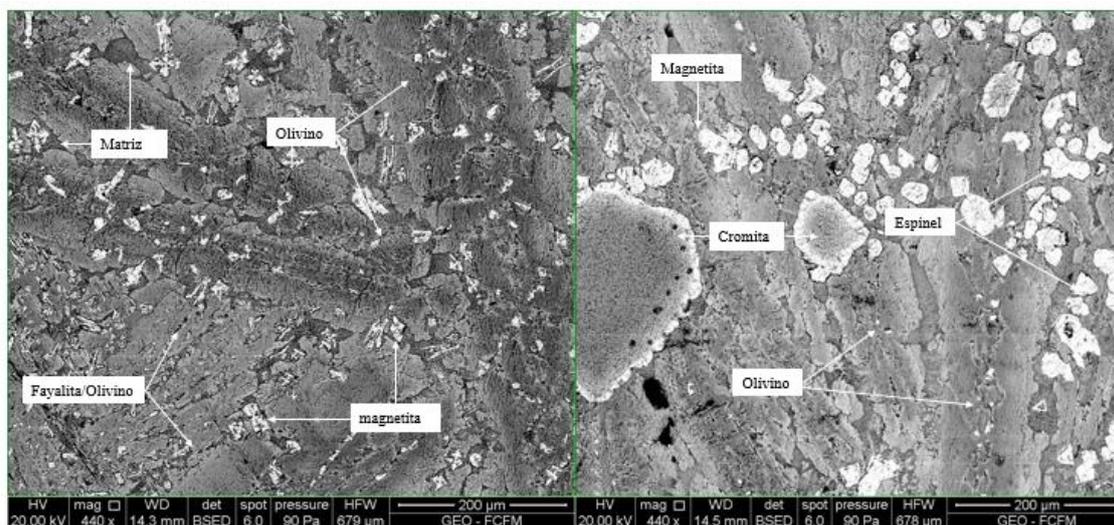


Figura 89. Cuantificación por medio de EDS-SEM de las zona central (izquierda) e inferior (derecha) de la escoria post prueba realizada a 1300°C.

La composición elemental de las fases formadas en la escoria post prueba, obtenida del equilibrio entre la escoria y el ladrillo de magnesita-cromita a 1300°C es mostrada en las Tablas 42 y 43. Para las fases presente en ambas zonas de la escoria, se observa una composición bastante parecida. La composición de la magnetita es prácticamente óxido de hierro, con porcentajes considerables (en torno al 6%) de Si, además de algunos elementos extras como el magnesio. Tanto el espinel como la magnetita poseen composiciones similares, solo se diferencia en el porcentaje de Cr presente, alcanzando solo un 1% para la magnetita en comparación al 6% que presenta el espinel.

Tabla 42. Composición elemental de las fases determinadas en el bulk de la escoria obtenida a 1300°C. Análisis EDS por medio de SEM.

	[%]	O	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
Olivino in		43.2	7.17	0.09	15.4	0.07	-	34.1
Olivino ex		42.6	3.25	-	16.4	-	-	37.8
Fayalita/Olivino		41.7	3.93	0.30	15.5	-	-	37.9
Magnetita		36.0	2.84	0.38	8.13	0.07	0.59	52.2
Matriz		43.9	1.81	0.44	17.9	0.07	-	35.8

Tabla 43. Composición elemental de las fases determinadas en la parte inferior de la escoria obtenida a 1300°C. Análisis EDS por medio de SEM.

	[%]	O	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
Olivino in		42.7	7.38	0.18	14.8	-	0.70	33.8
Olivino ex		42.2	3.94	0.50	15.1	-	1.06	37.3
Magnetita		38.0	2.70	0.39	6.60	0.22	1.10	51.1
Espinel		38.6	3.31	0.48	6.30	-	5.46	45.9
Matriz		43.4	2.28	0.55	16.8	0.12	0.58	36.2
Cromita in		41.4	7.61	5.32	4.41	-	21.0	20.2

Cromita ex	37.5	4.20	1.05	5.75	-	9.00	42.5
-------------------	------	------	------	------	---	------	------

Se realizó XRD puntual a una muestra de escoria obtenida desde el bulk a 1300°C. La presencia de magnetita se clasificó en dos fases, una de ellas representa bajos contenidos de magnesio en su estructura, mientras que la otra representa la estructura típica de la magnetita, donde el hierro ocupa los sitios tetraédricos y octaédricos de la estructura de espinel. La fase Olivino syn, representa el contenido de las fases definidas anteriormente como “**Olivino**” y “**Fayalita/olivino**” en la escoria final. Los resultados se muestran en la Tabla 44.

Tabla 44. Fases presentes en la escoria final obtenida a 1300°C sin dopaje de arcilla.

Fase	Formula Quimica	%
Olivino, syn	$MgFe(SiO_4)$	78.0
Magnetita	$(Mg_{0.04}Fe_{2.96})O_4$	21.0
Magnetita, syn	Fe_3O_4	1.00

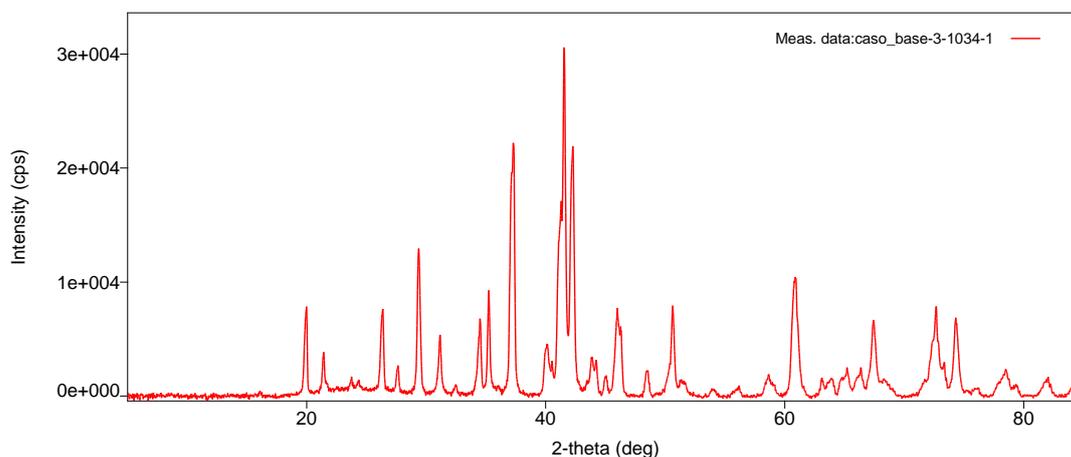


Figura 90. Diffractograma correspondiente a la escoria final obtenida a 1300°C sin dopaje de arcillas.

Contenidos de magnetita total en torno al 22% en la escoria, resulta ser excesivo comparado con aquellos valores operaciones de 15 al 18% para condiciones de equilibrio afines con la tecnología de Convertidor Teniente. Lo anterior, es atribuido a que el análisis se efectuó a una muestra obtenida desde el bulk de la escoria, que como antes se mencionó, concentraba los cristales de magnetita (Ver Figura 89). Luego, el contenido de magnetita efectivo será menor si se considera la escoria total en el análisis.

4.4.1.2. Caracterización ladrillo post prueba

Una vez concluida la prueba, se obtuvo un crisol menos consolidado, con desprendimiento de los granos y matriz. La obtención de un corte limpio en la muestra se hizo por lo tanto más compleja y de igual modo el análisis SEM no fue aplicado sobre superficies perfectamente planas. Pese a lo anterior, información importante se desprende de la visualización en perfil del ladrillo refractarios, desde la cara caliente a su interior.

La Figura 91 muestra un corte sagital del crisol de ladrillo refractario. Un análisis elemental se realizó a diferentes distancias desde la cara caliente hasta la zona intacta obteniendo así un perfil composicional.

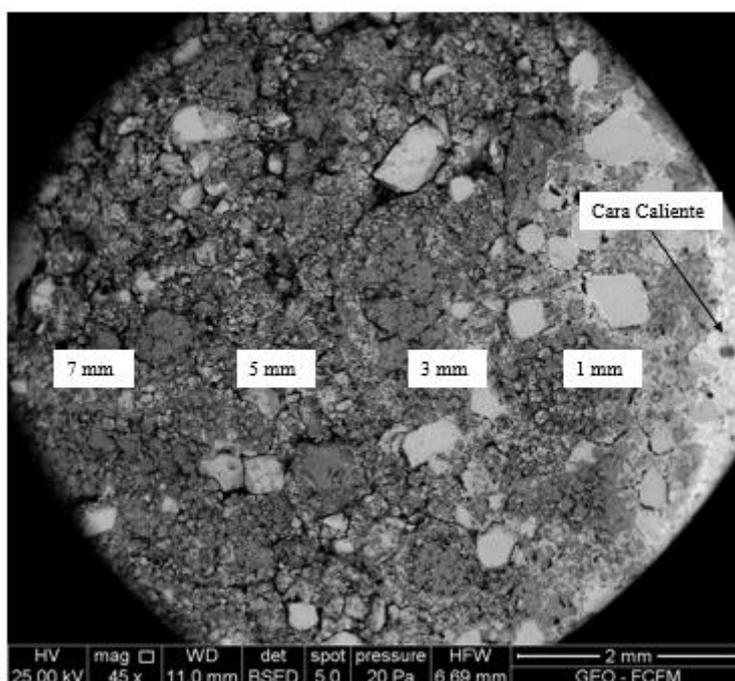


Figura 91. Sección izquierda de la muestra. Cuantificación por medio de EDS desde la cara caliente a la zona interior del ladrillo.

La Tabla 45 muestra los valores obtenidos en el análisis del perfil composicional elemental mencionado en el apartado anterior. La presencia de sílice al interior del ladrillo sobre 1,3% denota la infiltración de la escoria en éste. Según el análisis realizado al ladrillo intacto, el contenido de sílice cerca del 3 % establece la presencia de escoria en esta zona del ladrillo. Más allá de los 3 mm, los niveles de silicio corresponden a la composición típica de los ladrillos de magnesia-cromo. Al igual que el silicio, es posible establecer un gradiente de concentración del hierro, que va decreciendo desde la cara caliente del ladrillo hacia el interior.

Tabla 45. Perfil elemental desde la cara caliente hasta el centro del ladrillo por medio de EDS-SEM a 1250°C. La distancia a la cual fue medida la composición desde la cara caliente es entregada en milímetros en la Tabla.

Penetración	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
1 mm	27.8	2.99	2.83	0.71	11.4	11.5
3 mm	31.3	3.04	1.26	0.65	12.1	8.71
5 mm	32.2	3.09	1.13	0.6	11.1	8.62
7 mm	31.6	3.47	1.29	0.77	11.2	8.52

Las fases definidas en la cara caliente del ladrillo post prueba son mostradas en la Figura 92. Es posible apreciar la interacción del ladrillo con la escoria a través del cambio composicional y generación de nuevas fases al interior de éste. La **espinela compleja** es la capa remanente producto de la interacción del refractario con los componentes de la escoria, mostrada anteriormente en la Figura 88. La **Cromita primaria** y **secundaria** además del **Clinker de magnesia** son fases propias del ladrillo definidas en la sección

4.1.3, mientras que la **Escoria infiltrada** es aquella fase líquida que está presente en el ladrillo que infiltró a causa de la interacción con el ladrillo.

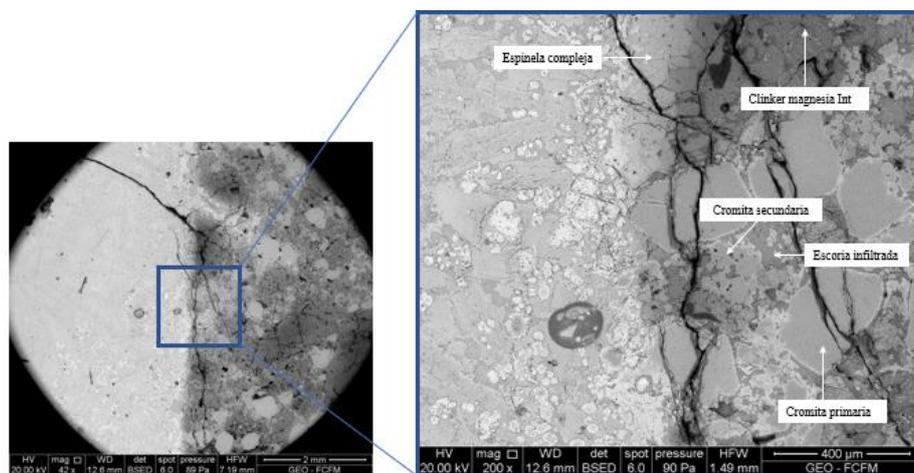


Figura 92. Fases presentes en la cara caliente del ladrillo post prueba. Imagen obtenida por BSED-SEM.

Los análisis EDS, detallados en la Tabla 46, realizados en los **Clinker de magnesita** cerca de la cara caliente indican que una cantidad considerable de Fe (cerca del 5.5% en peso) se difundió en ella, en comparación con su interior, que posee cerca de 95% de magnesita. El contenido de FeO de la periclasa disminuye gradualmente al profundizar en el refractario.

Tabla 46. Composición elemental de las fases determinadas en la sección cercana a la cara caliente del ladrillo obtenidas a 1250°C.

	[%]	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe
Clinker magnesita Int		47.4	0.40	0.30	0.30	-	1.50	0.40	5.40
Clinker magnesita Ext		40.1	0.80	0.90	-	-	3.40	0.40	11.1
Espinela compleja		24.4	0.80	0.50	-	-	3.90	-	30.4
Cromita primaria Int		7.10	6.90	0.20	0.10	0.40	29.0	-	8.90
Escoria Infiltrada		16.2	1.07	11.7	0.18	-	5.00	-	19.7

Se analizó también el centro de un **grano de cromita primaria** situado en la cara caliente refractaria, así como su borde, revelando que una gran cantidad de Fe difundió en el borde, alcanzando 28% en peso mientras que su cantidad en el centro del grano fue sólo del 9% en peso, lo que corresponde a la cantidad media de Fe en la espinela de cromita primaria en el ladrillo intacto.

En el caso del aluminio, este difunde desde el grano de cromita hacia la escoria, bajando desde 7% al interior de la espinela de cromo hasta un 5.4% en el exterior. Debido a la difusión de los componentes de escoria en el borde del grano, la cantidad de cromo (el componente principal de la espinela de cromita primaria) ha disminuido al 30% en peso, desde un 35 % en el centro. La cantidad de MgO en la espinela de cromita primaria de cara caliente permanece constante (cerca del 10% en peso) a través de toda la superficie del grano.

La **escoria infiltrada** al interior del ladrillo es la encargada de interactuar con los granos de espinel de cromita y magnesia, recolectando los elementos que son capaz de disolverse. Altos contenidos de Mg, Al y Fe caracterizan la nueva escoria formada en la cara caliente del ladrillo. Por su parte, la **espinela compleja**, producto de la interacción de los Clinker de magnesia con el fundido, presenta altos niveles de magnesio (propio de la magnesia) y hierro, con bajos niveles de aluminio, cromo y sílice.

El resultado del equilibrio entre la escoria sin dopar y el refractario a una temperatura de 1300°C se muestra en la Figura 93. Un análisis elemental se realizó a diferentes distancias desde la cara caliente a modo obtener un perfil composicional de este.



Figura 93. Sección derecha de la muestra. Cuantificación por medio de EDS desde la cara caliente a la zona interior del ladrillo.

Tabla 47. Perfil elemental desde la cara caliente hasta el centro del ladrillo por medio de EDS-SEM a 1300°C. La distancia a la cual fue medida la composición desde la cara caliente es entregada en milímetros en la Tabla.

Penetración	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
1 mm	27.8	2.99	2.83	0.71	11.4	11.5
3 mm	31.3	3.04	1.26	0.65	12.1	8.71
5 mm	32.2	3.09	1.13	0.6	11.1	8.62
7 mm	31.6	3.47	1.29	0.77	11.2	8.52

Al igual que el equilibrio a 1250°C, las fases presentes en la cara caliente del ladrillo post prueba se muestran en la Figura 94. Es posible apreciar el mismo tipo de interacción antes descrito entre la escoria y el ladrillo. Se observan que los cambios composicionales, generación de las nuevas fases e infiltración de la escoria siguen el mismo patrón.

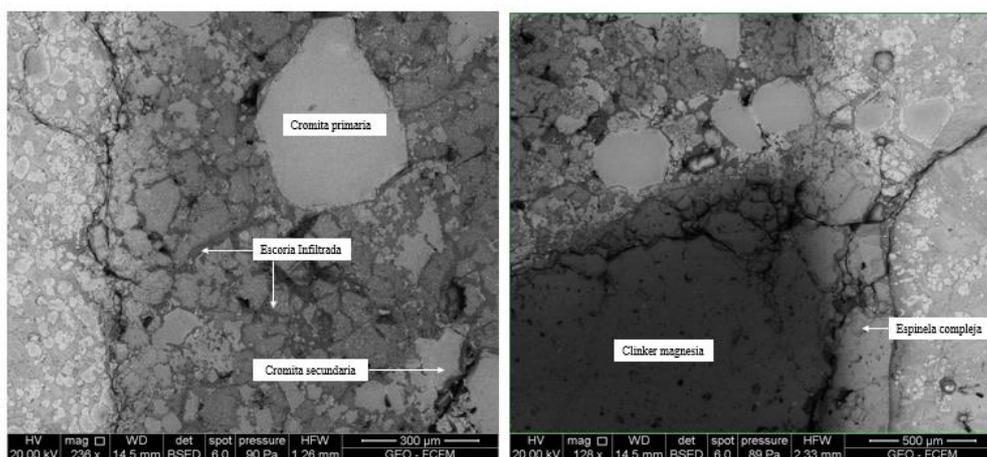


Figura 94. Fases presentes en la cara caliente del ladrillo post prueba a 1300°C. Imagen obtenida por BSED-SEM.

Tabla 48. Composición elemental de las fases determinadas en la sección cercana a la cara caliente del ladrillo obtenidas a 1300°C.

	[%]	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
Clinker magnesita int		49.9	-	0.95	0.29	0.26	3.13
Clinker magnesita ext		38.4	1.60	0.46	0.10	4.52	8.26
Espinela compleja		23.4	1.10	0.80	-	3.50	31.4
Cromita primaria int		12.5	6.19	0.99	0.20	26.7	10.3
Cromita primaria ext		10.3	4.37	0.73	0.15	15.6	30.8
Cromita secundaria		17.3	6.06	1.07	0.51	23.8	9.32
Escoria Infiltrada		27.3	0.56	11.6	0.53	3.15	9.00

4.4.2. Escoria sintética dopada con Montmorillonita

A continuación, se proporcionan los resultados obtenidos para las pruebas de corrosión de ladrillo refractario en contacto con escorias sintética tipo fayalítica, dopadas con 2, 5 y 8% en peso de montmorillonita, a una temperatura de 1250°C y 1300°C. Las muestras obtenidas en cada experimento, tanto de escoria como ladrillo, fueron analizadas por medio de SEM-EDS y XRF.

La Tabla 49 detalla la composición de la escoria inicial, ya dopadas con montmorillonita, cargada al interior de los crisoles de magnesia-cromita. Recordar que la carga total de escoria fue de 20g, de los cuales el 2, 5 u 8% en peso correspondía a montmorillonita. Contendidos de magnetita entre 2.1 a 3.5% se reportaron para estas escorias, con bajo contenido de magnesia (menor a 0.2%) y alúmina en torno al 1.2%.

Tabla 49. Composición mineralógica inicial de la escoria dopada con montmorillonita cargada al crisol, previo equilibrio.

[% en peso] de Montmorillonita	FeO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO
0 (Caso base)	65.1	34.0	0.83	-	-
2	64.4	33.8	1.45	0.29	0.04
5	63.3	33.5	1.93	0.73	0.09
8	62.1	33.1	2.41	1.16	0.15

4.4.2.1. Caracterización escoria post prueba

Composición Escoria Final

La escoria final obtenida en equilibrio con el crisol de magnesia-cromita, independiente del contenido inicial de montmorillonita y la temperatura de trabajo, presentan 3 zonas muy bien definidas mostradas en la Figura 95 y 96. Al igual que en caso base, la zona “central” o bulk se caracteriza por ser libre de fases solidas a diferencia de la zona “inferior” donde se concentran por sedimentación y coalescencia favorecidas por la gravitación. La escoria en contacto con la “cara caliente” del refractario se encarga de recolectar las fases desprendidas de este.

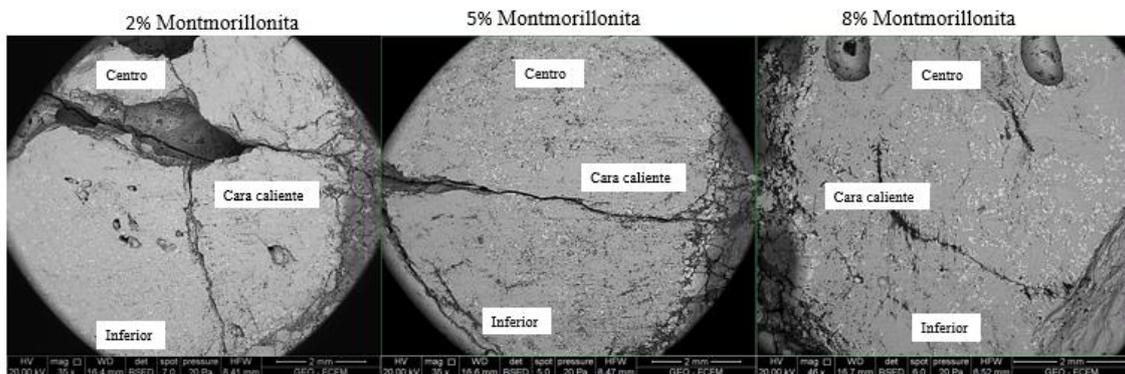


Figura 95. Sección inferior de las escorias dopadas con Caolinita. Las imágenes son obtenidas por BSED y representan la escoria final obtenida a 1250°C luego de ser dopadas con diferentes porcentajes de montmorillonita.

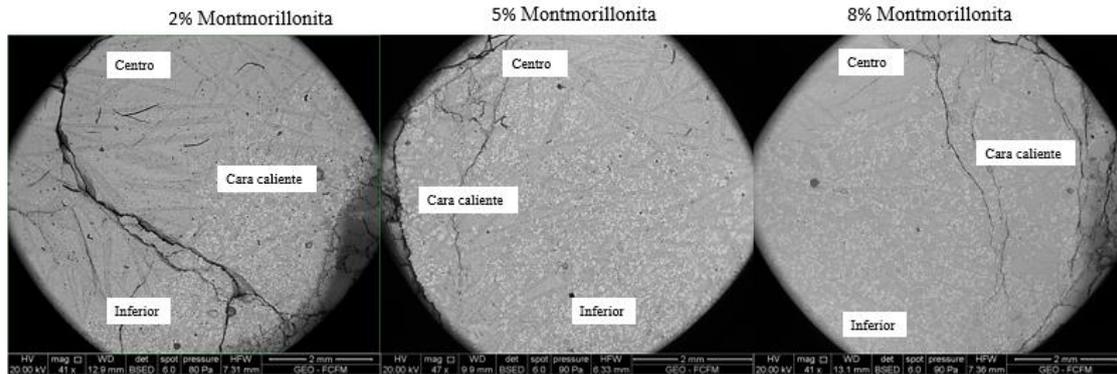


Figura 96. Sección inferior de las escorias dopadas con Caolinita. Las imágenes son obtenidas por BSED y representan la escoria final obtenida a 1300°C luego de ser dopadas con diferentes porcentajes de montmorillonita.

A continuación, se muestran el análisis elemental realizado a la escoria final (bulk) en función del contenido de montmorillonita. El contenido de magnesio, representado en la Figura 97, muestra comportamientos opuestos trabajando a 1250° y a 1300°C. A menor temperatura, se observa un mínimo de magnesio (3.7%) en la escoria cuando se dopa con 2% de montmorillonita y aumenta a medida que la arcilla alcanza el 8% de la escoria inicial. Trabajando a 1300°C en cambio, la presencia de magnesio alcanza un máximo (5.17%) en la escoria dopada con 2% de montmorillonita y decae a medida que aumenta el dopaje de arcilla. De todas formas, el contenido de magnesio es mayor que el caso base para cualquier dopaje y temperatura, luego la disolución del ladrillo se acelera en presencia de montmorillonita. Una excepción existe cuando la escoria es dopada con 2% de montmorillonita a 1250°C, cuyo valor es menor que el caso base.

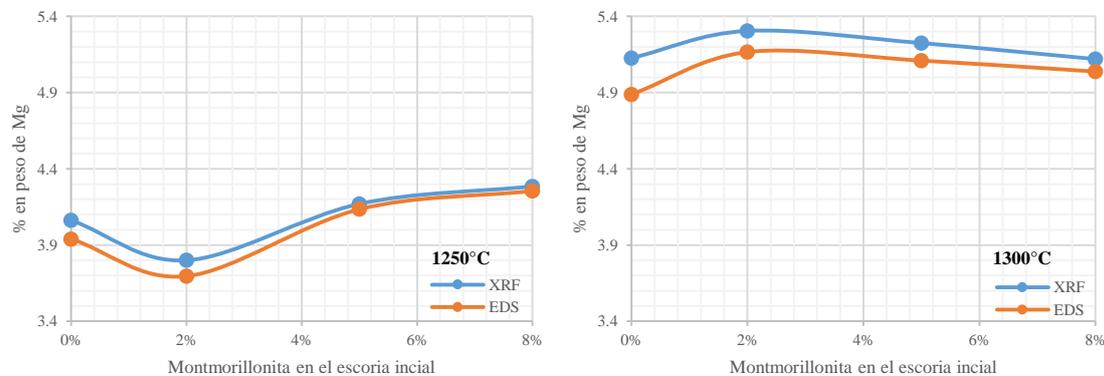


Figura 97. Contenido de Mg en la escoria final obtenida luego de 8 horas de equilibrio, determinado por EDS y XRF para la misma muestra. Resultados obtenidos a 1250°C (izquierda) y 1300°C (derecha).

Para el caso de aluminio contenido en la escoria, representado en a Figura 98, este aumenta directamente con el dopaje inicial de arcilla y es independientemente de la temperatura. Se desprende entonces, que el aluminio una vez presente en la escoria a causa del aumento de arcilla, permanece en ella y no interacciona con el ladrillo de manera importante. Mayor contenido de aluminio es registrado a mayor temperatura, lo que sugiere que la interacción con el ladrillo promueve la disolución de aluminio desde el refractario hacia la escoria.

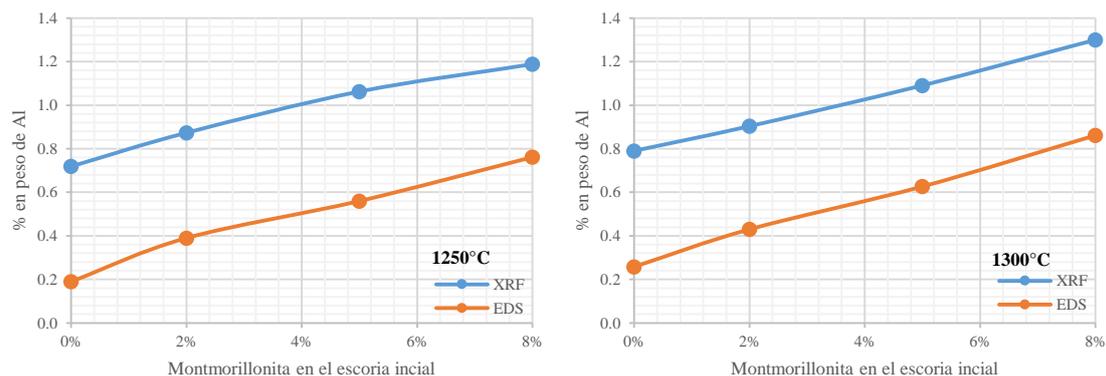


Figura 98. Contenido de Al en la escoria final obtenida luego de 8 horas de equilibrio, determinado por EDS y XRF para la misma muestra. Resultados obtenidos a 1250°C (izquierda) y 1300°C (derecha).

El contenido de hierro en la escoria final, mostrado en la Figura 99, presenta tendencias opuestas a las observadas para el magnesio. Trabajando a 1250°C, el hierro deja la escoria y su contenido decae a medida que aumenta el dopaje de arcilla. A 1300°C en cambio, el contenido de hierro aumenta con la adición de montmorillonita. La relación observada entre los elementos de hierro y magnesio muestran un importante intercambio iónico desde el ladrillo hacia la escoria y viceversa. A medida que el ladrillo pierde magnesio en forma de óxido, la escoria lo incorpora en su estructura y parte del hierro deja la escoria para formar parte del ladrillo.

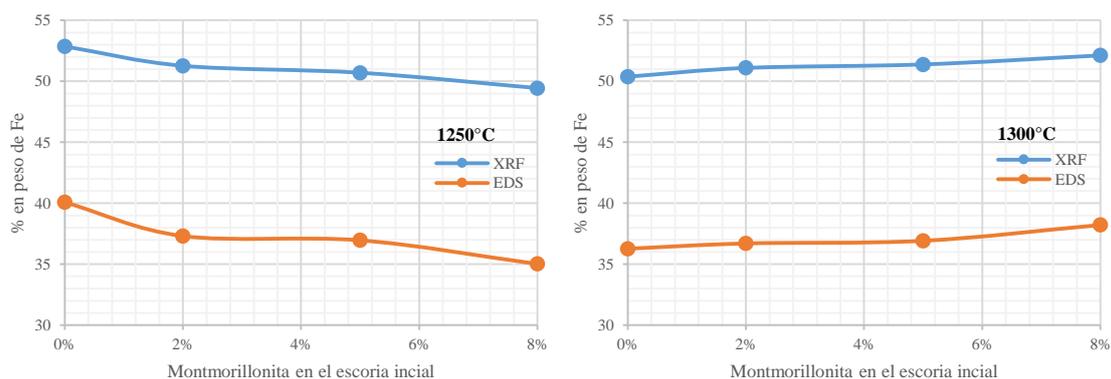


Figura 99. Contenido de Fe en la escoria final obtenida luego de 8 horas de equilibrio, determinado por EDS y XRF para la misma muestra. Resultados obtenidos a 1250°C (izquierda) y 1300°C (derecha).

Estructura interna Escoria Fina

A continuación, se definen las fases presentes en la estructura final de la escoria en equilibrio termodinámico con el ladrillo refractario. Al igual que en el caso base, las fases definidas en la escoria no varían en las pruebas desarrolladas a 1300°C y su presencia es por lo tanto, independiente a la temperatura. De igual manera, a medida que aumenta el dopaje de montmorillonita en la escoria inicial, no se advierte la formación de nuevas fases. A modo de ejemplo, la Figura 100 muestra las fases formadas en el bulk de las escorias dopadas con montmorillonita.

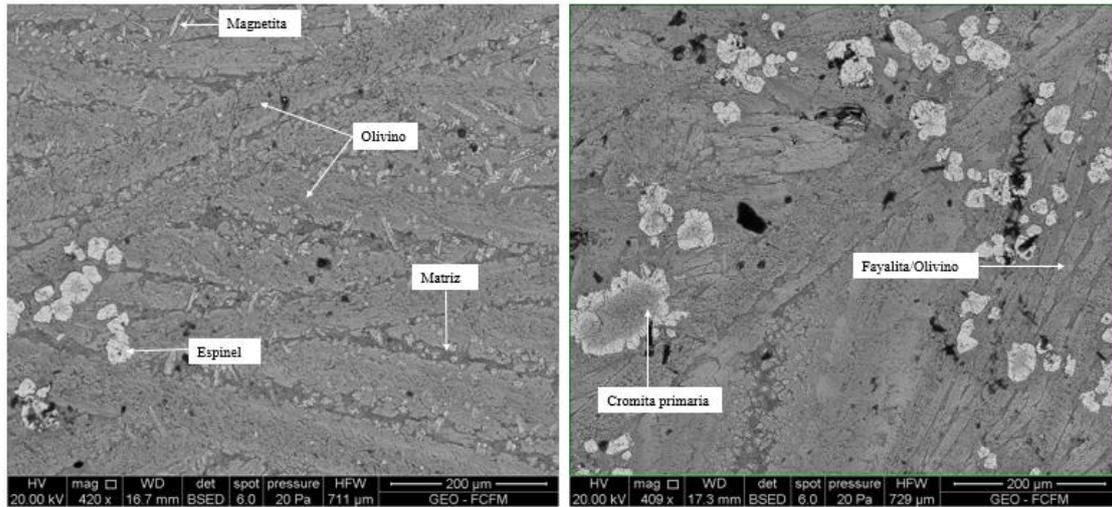


Figura 100. Ejemplo de los cristales formados en la escoria dopada con 8% de montmorillonita post prueba realizada a 1250°C. Análisis EDS por medio de SEM.

Por medio de un “Mapping” realizado en SEM a escorias dopadas inicialmente con montmorillonita, se advierte que elementos tales como el magnesio, hierro y aluminio se distribuyen según lo observado en el caso base. A medida que se agrega montmorillonita a la escoria, existen cambios en el tamaño, proporción y composición de las fases. La distribución elemental de dichos elementos, Mg, Al y Fe, se muestra en las Figuras 101 a 103, mientras que sus correspondientes contenidos en las fases en las Figuras 104 a 106, respectivamente. Análisis EDS-SEM puntuales y de áreas fueron realizados para determinar la composición elemental promedio de cada fase señalada.

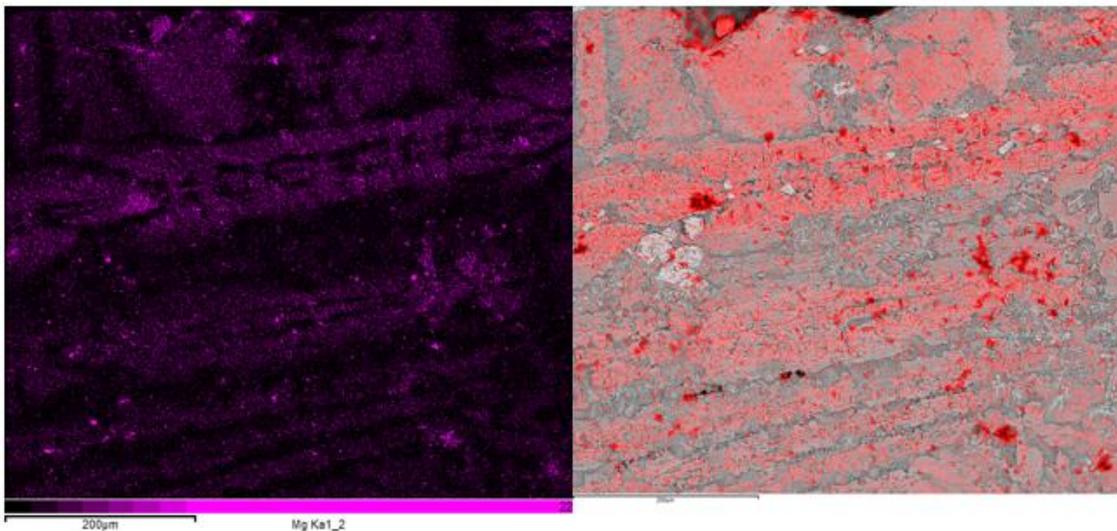


Figura 101. Distribución espacial de Mg en la escoria final para 1250°C dopada inicialmente con 2% de montmorillonita.

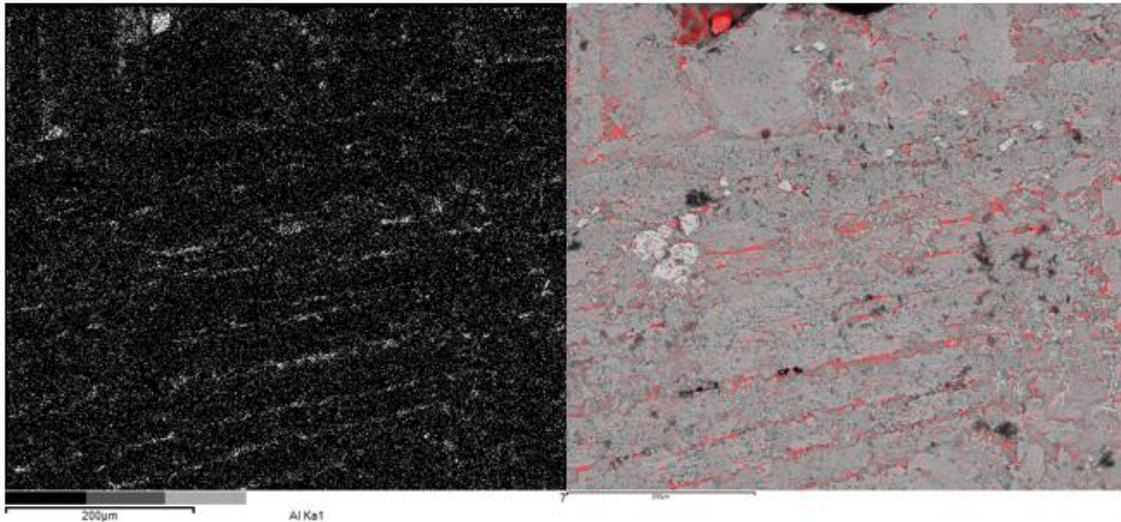


Figura 102. Distribución espacial de Al en la escoria final para 1250°C dopada inicialmente con 2% de montmorillonita.

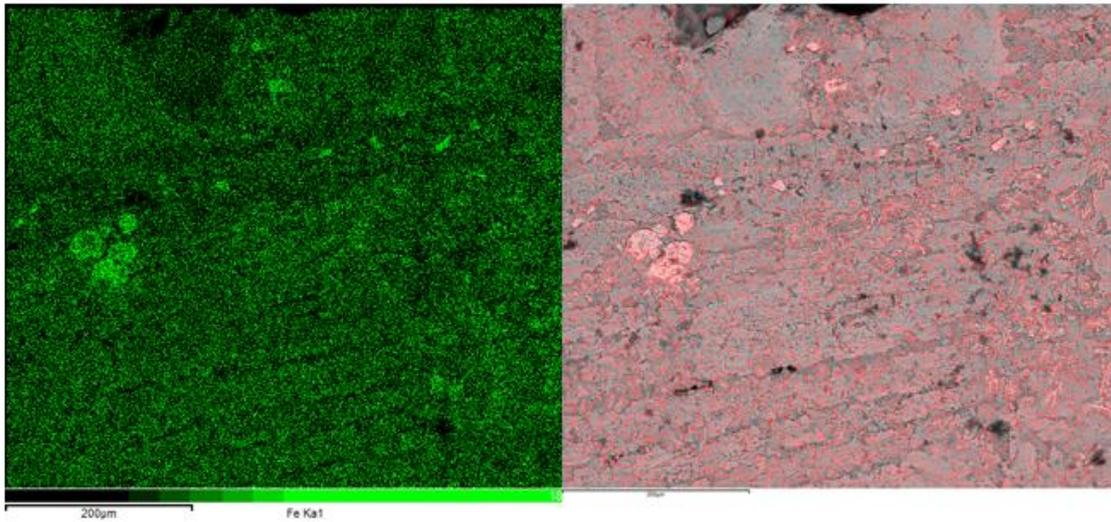


Figura 103. Distribución espacial de Fe en la escoria final para 1250°C dopada inicialmente con 2% de montmorillonita.

A continuación, se detalla la variación del contenido de Mg, Al y Fe, medido por EDS-SEM, en las fases definidas en la escoria en función del contenido inicial de montmorillonita.

Las fases de olivino y fayalita/olivino presentan altos contenidos de magnesio, seguido por la fase espinel. La magnetita y matriz contienen menos del 1.5% de magnesio. Dado el comportamiento del magnesio, es apropiado señalar que, una vez que éste se disuelve desde el ladrillo a la escoria, se distribuye de forma directa a los cristales de Olivino y fayalita/olivino, luego su permanecía en la fase matriz es baja, menor al 1%, tal como lo señala su composición elemental, ver figura 104.

El contenido de magnesio en las fases principales de olivino y fayalita/olivino respecto al contenido de arcilla, sigue el comportamiento observado en la Figura 97, donde hay un mínimo al 2% de dopaje y un máximo al 8%. Por otro lado, a medida que aumenta la presencia de Mg en el olivino disminuye en la fayalita/olivino.

El contenido de magnesio en el espinel, matriz y magnetita permanece casi constante, observándose un máximo en el espinel y la matriz cuando se dopa con 2% de montmorillonita. En el caso de la magnetita el contenido de magnesio disminuye a medida que aumenta el contenido en el Olivino.

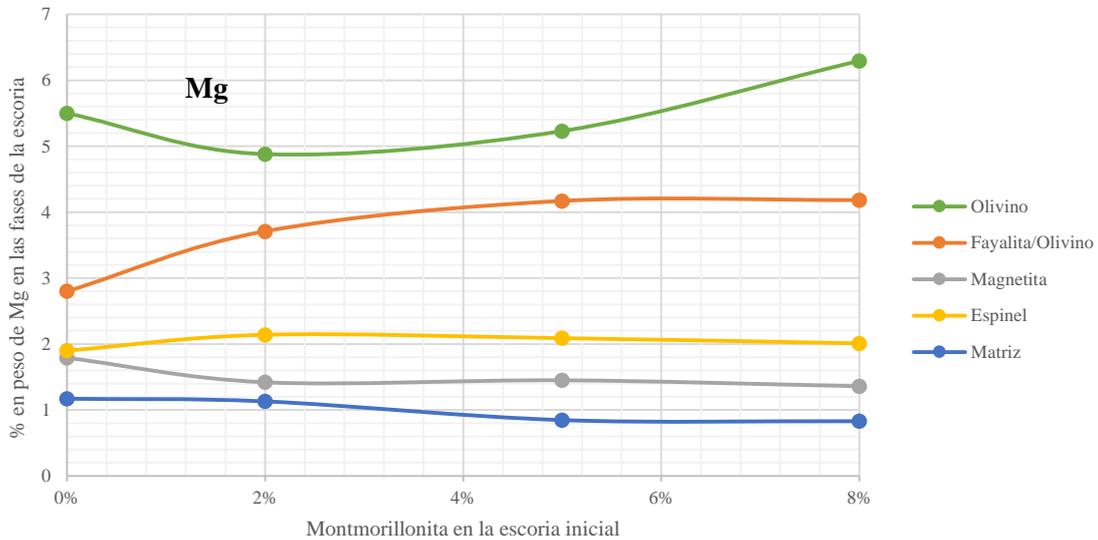


Figura 104. Contenido de Mg medido por EDS de las fases presentes en la escoria final obtenida a 1250°C.

Entre las fases definidas en la escoria, la matriz presenta los mayores niveles de aluminio (sobre el 1%), seguido del espinel y la magnetita. Con un aumento de montmorillonita en la escoria, el contenido de aluminio aumenta en todas las fases presentes, aunque en menor medida en los cristales de Fayalita/olivino. Se establece entonces que, una vez la arcilla se disocia térmicamente en óxidos más simples, la alúmina contenida se distribuye y permanece en la matriz hasta alcanzar el equilibrio.

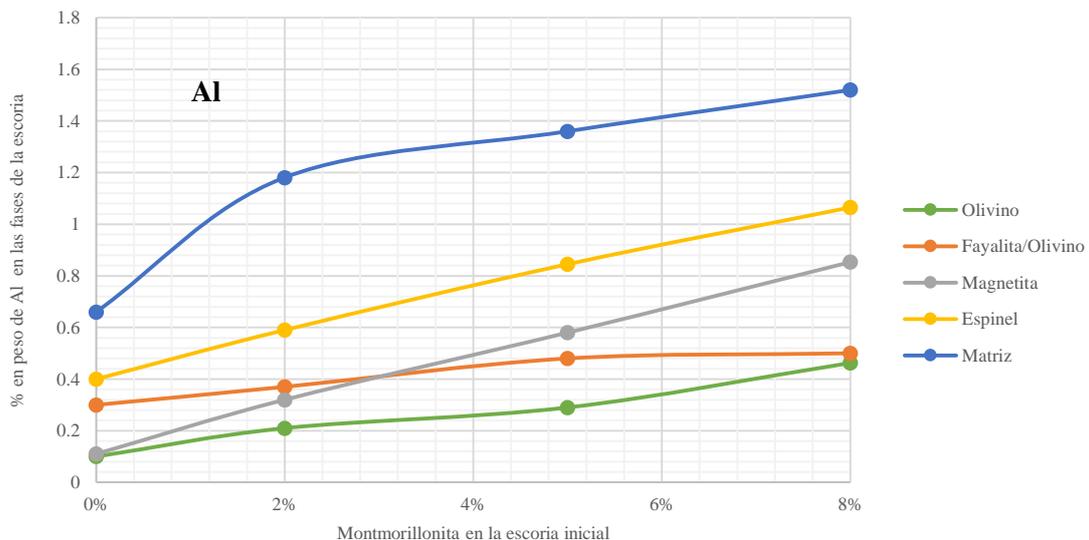


Figura 105 Contenido de Al medido por EDS de las fases presentes en la escoria final obtenida a 1250°C.

Finalmente, el hierro se distribuye principalmente en las fases de Magnetita y Espinel, seguidos de la Fayalita/olivino, matriz y Olivino. A medida que se agrega arcilla a la escoria, los contenidos de hierro en todas las fases disminuyen, de forma muy similar al comportamiento descrito en la Figura 99, confirmado la relación establecida entre los iones de Mg^{2+} y Fe^{+2} .

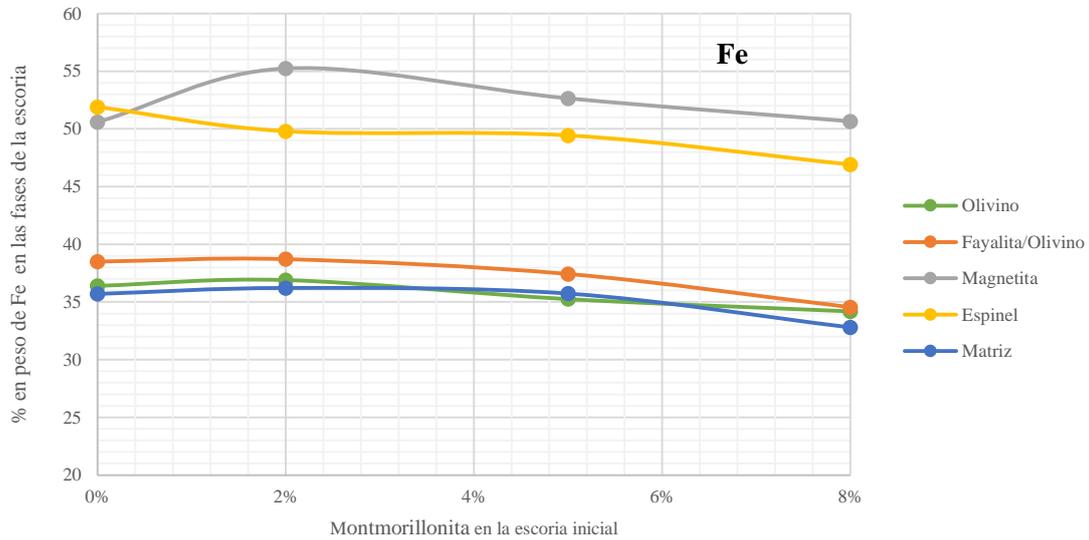


Figura 106. Contenido de Fe medido por EDS de las fases presentes en la escoria final obtenida a 1250°C.

La Figura 107 muestra las fases identificadas para la escoria post prueba realizada a 1300°C. Al igual que la escoria obtenida a 1250°C, se distingue magnetita en la estructura interna de la escoria, pero ahora en mayor proporción. Dicha magnetita se presenta diseminada, indicando una presunta saturación en la fase, sobre todo al dopar con 2% de montmorillonita. La zona inferior de la escoria, mostrada a la derecha de la Figura 107, presenta menor contenido de magnetita en comparación al bulk. El resto de las fases definidas corresponden a las establecidas previamente en el caso de estudio realizado a 1250°C.

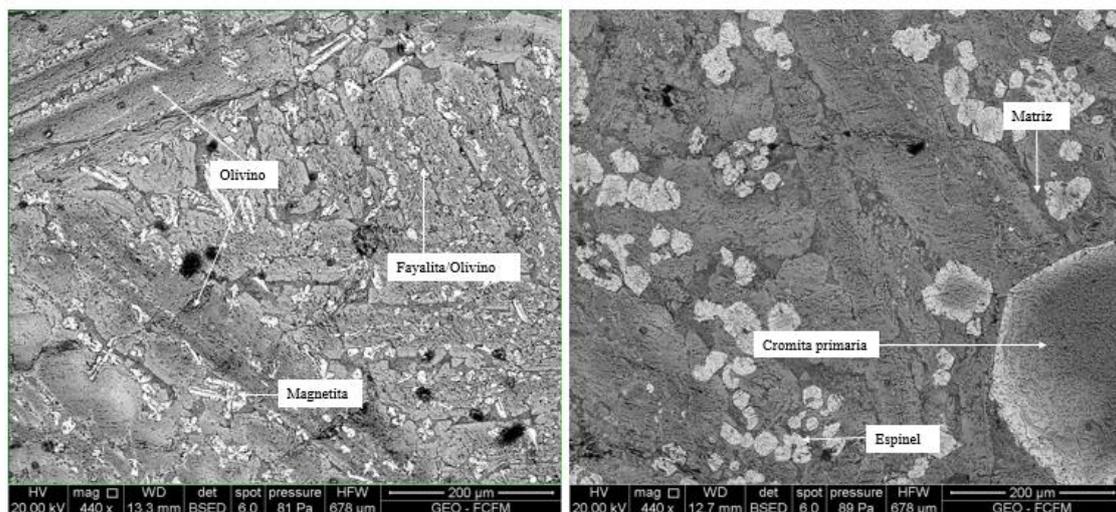


Figura 107. Ejemplo de los cristales formados en la escoria dopada con 2% de montmorillonita post prueba realizada a 1300°C. Análisis EDS por medio de SEM.

A continuación, se estudia la variación del contenido de Mg, Al y Fe en las fases (medido por EDS-SEM) presentes en la escoria en función del contenido inicial de montmorillonita. A diferencia de los resultados obtenidos a 1250°C, se tienen mayor presencia de MgO y Al_2O_3 en la escoria, luego los niveles de Mg y Al son mayores a los registrados a 1250°C. Pese a esto, no se observó precipitación de nuevas fases por saturación de algún compuesto como la magnesia o alúmina.

Siguiendo la tendencia observada a 1250°C, las fases de Olivino y Fayalita/Olivino presentan altos contenidos de magnesio, seguido por la fase espinel. La magnetita y matriz contienen ahora entre 2-3% de magnesio. El contenido de magnesio en las fases principales de Olivino y Fayalita/Olivino respecto al contenido de arcilla sigue el comportamiento observado en la Figura 97, donde hay un máximo al 2% de dopaje y un mínimo al 8%. Por otro lado, a medida que disminuye la presencia de Mg en el olivino aumenta en la Fayalita/Olivino. El contenido de magnesio en el espinel, matriz y magnetita permanece casi constante, observándose un máximo en el espinel y la magnetita cuando se dopa con 2% de montmorillonita. En el caso de la matriz, el contenido de magnesio aumenta a medida que disminuye el contenido en el Olivino.

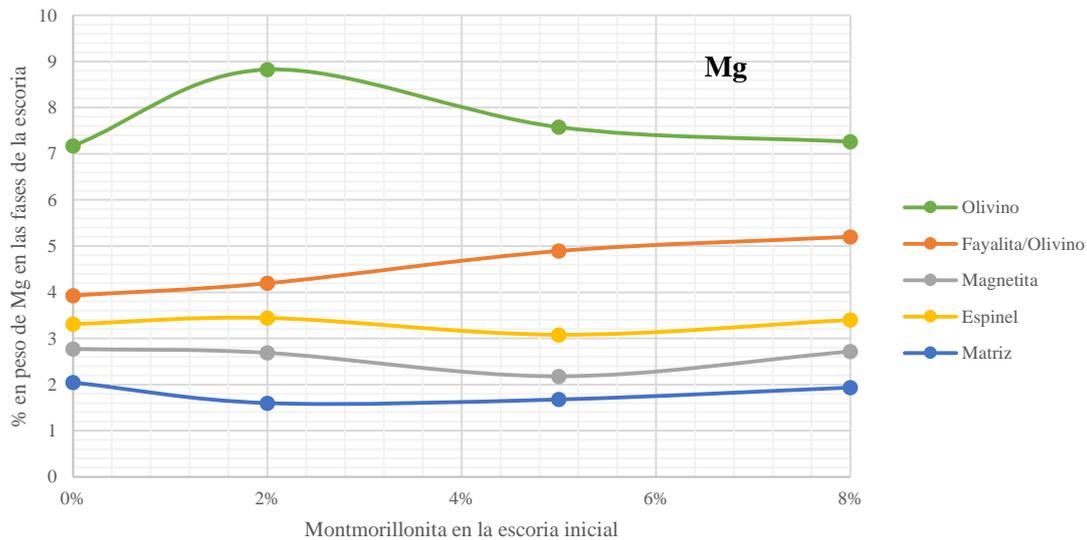


Figura 108. Contenido de Mg medido por EDS de las fases presentes en la escoria final obtenida a 1300°C

Entre las fases definidas en la escoria, la matriz presenta los mayores niveles de aluminio (sobre el 1%), ahora muy distantes a los registrados en el espinel y la magnetita. Al igual que lo observado a 1250°C, con un aumento de montmorillonita en la escoria, el contenido de aluminio aumenta en todas las fases presentes. Se confirma entonces que, una vez que la arcilla se disocia térmicamente en óxidos más simples, la alúmina contenida se distribuye y permanece en la matriz hasta alcanzar el equilibrio.

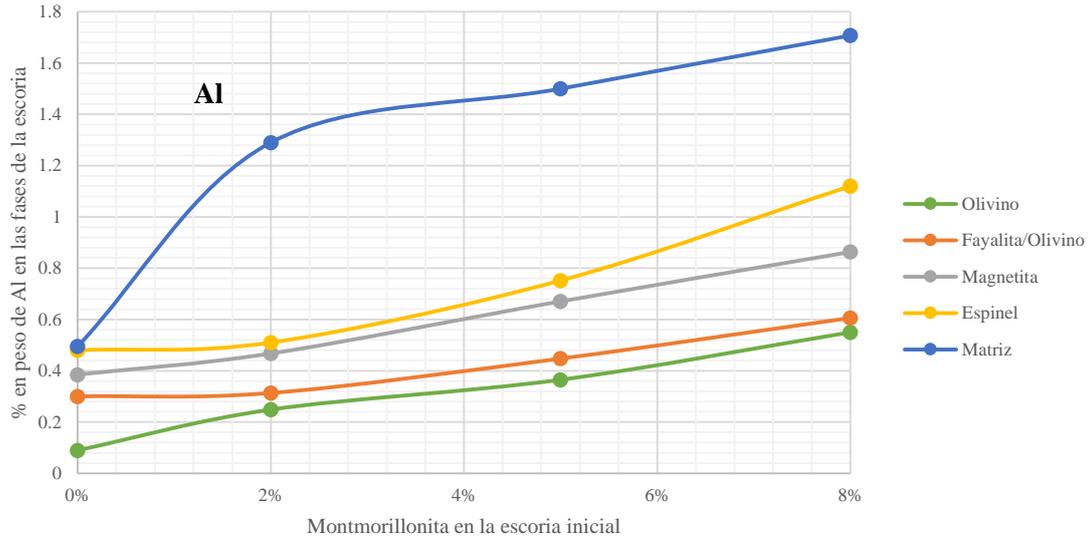


Figura 109. Contenido de Al medido por EDS de las fases presentes en la escoria final obtenida a 1300°C.

En el caso del hierro, este se distribuye principalmente en las fases de Magnetita y Espinel con una mayor diferencia entre ambos, cercano al 7% para cualquier dopaje. Menor contenido de hierro se registra en las fases de Fayalita/olivino, Matriz y Olivino. A medida que se agrega arcilla a la escoria, los contenidos de hierro en todas las fases disminuyen, de forma muy similar al comportamiento descrito en la Figura 99, confirmado la relación establecida entre los iones de Mg^{2+} y Fe^{+2} . Solo en el Olivino aumenta el contenido de hierro debido a la disminución de magnesio.

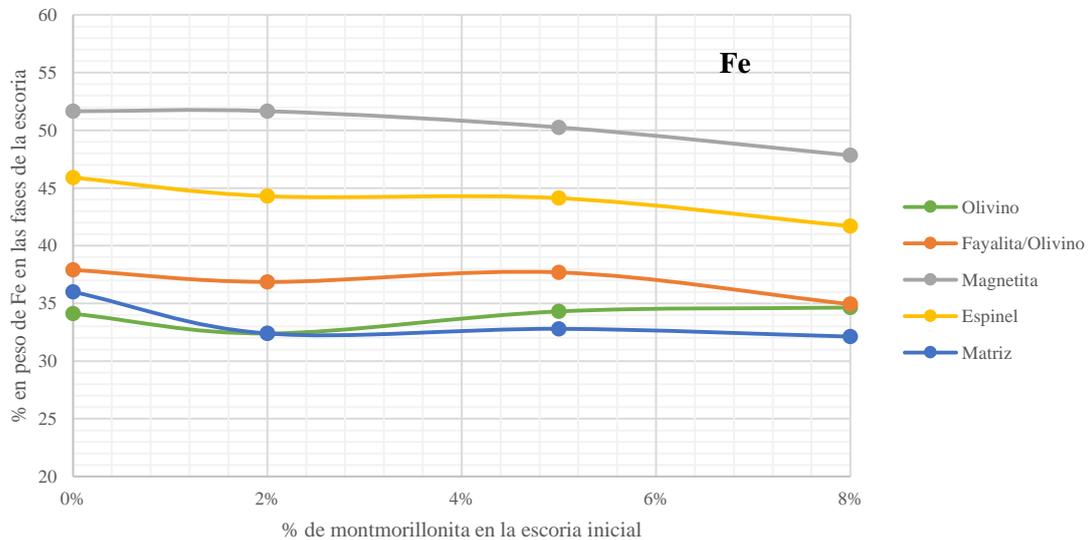


Figura 110. Contenido de Fe medido por EDS de las fases presentes en la escoria final obtenida a 1300°C

Del mismo modo que el caso base, se realizó de forma puntual un análisis QXRD a una muestra de escoria (bulk) obtenida a 1300°C con dopaje de montmorillonita inicial de 8%. Los resultados se muestran en la Tabla 50.

Tabla 50. Fases presentes en la escoria final obtenida a 1300°C dopada con montmorillonita.

Fase	Formula Química	[%]
Olivino, syn	$MgFe(SiO_4)$	76.5
Magnetita	$(Mg_{0.04}Fe_{2.96})O_4$	22.3
Magnetita, syn	Fe_3O_4	1.20

Se observa mayor contenido de magnetita en comparación al caso base aumentando un 1.5% en peso. Tanto la estructura de magnetita estándar como la estructura que presenta Mg, aumentan con la adición de montmorillonita de 0 a 8% a 1300°C.

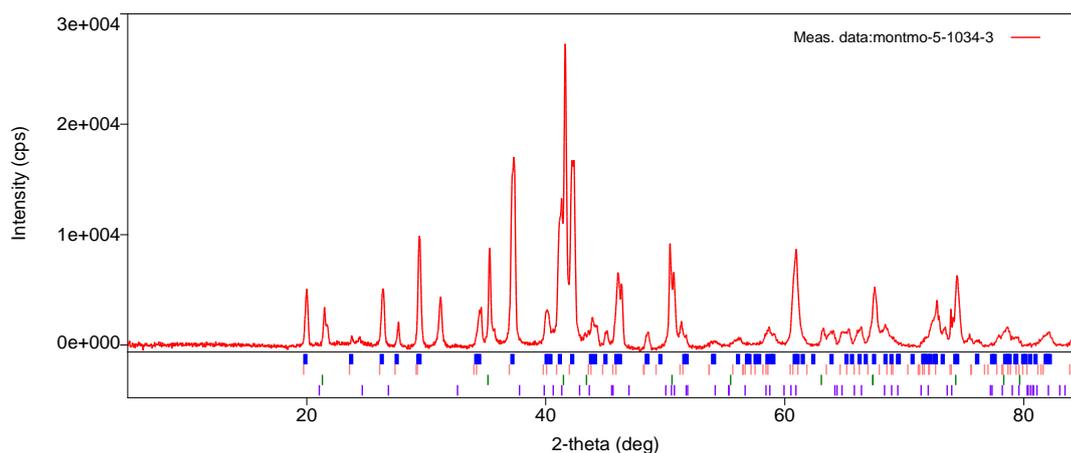


Figura 111 Difractograma correspondiente a la escoria final obtenida a 1300°C dopada con 8% de montmorillonita.

4.4.2.2. Caracterización ladrillo post prueba

En la Figura 112 se observa un corte sagital y transversal del crisol utilizado las pruebas de desgaste estático por escorias dopadas con montmorillonita. Un análisis elemental se realizó a diferentes distancias desde la cara caliente hasta la zona intacta obteniendo así un perfil composicional. La Figura 113 muestra la presencia de sílice a través de la sección sagital de ladrillo (medida en la matriz) en función del porcentaje inicial de montmorillonita. Dicha información se relacionó directamente con la penetración de la escoria, dado que el contenido inicial de sílice en refractario es en promedio 1.3%, contenidos sobre dicho valor establecen una presunta infiltración de la escoria.

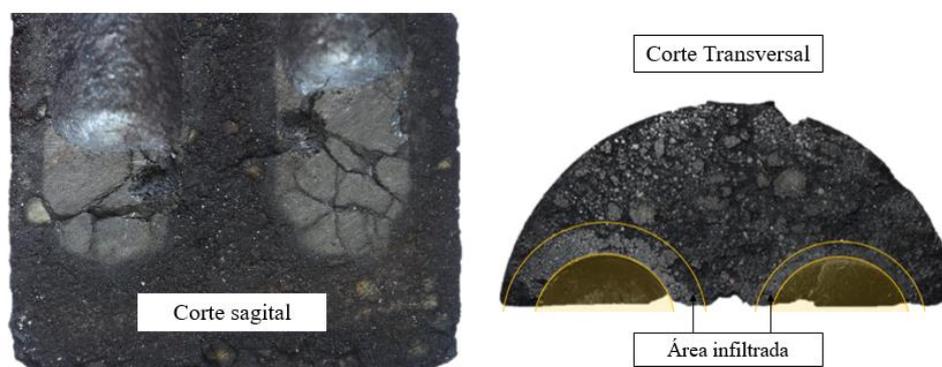


Figura 112. Corte sagital y transversal al crisol refractario. Cuantificación por medio de EDS desde la cara caliente a la zona interior del ladrillo.

La presencia de sílice a través del ladrillo disminuye a medida que se aleja de la cara caliente. A medida que se adiciona montmorillonita, el contenido de sílice se limita solo a las zonas cercanas a la cara caliente, luego la infiltración de la escoria disminuye con la adición de arcilla, siendo menor a 3 mm cuando se dopa con 8% de montmorillonita.

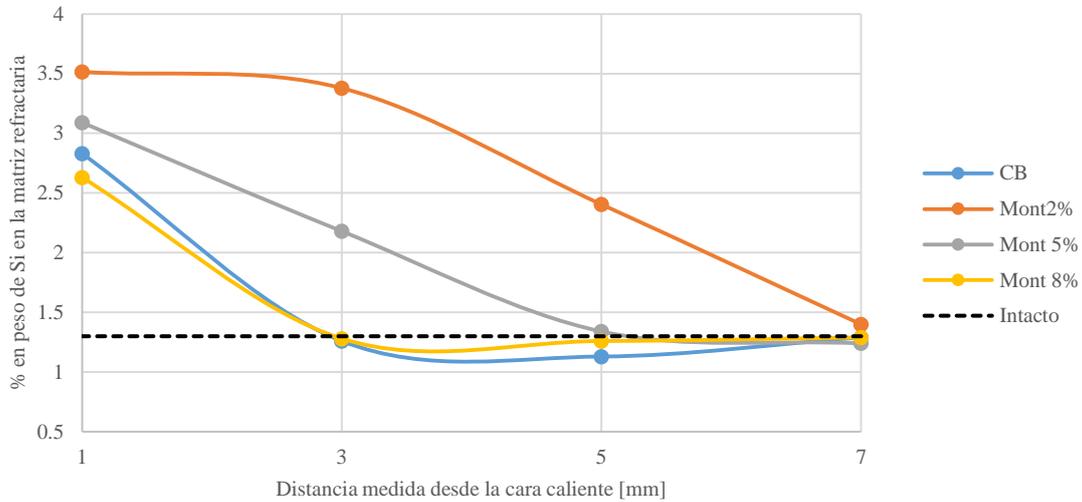


Figura 113. Presencia de sílice en la matriz del ladrillo desde el a cara caliente al interior, temperatura de trabajo 1250°C.

Del corte transversal realizado al crisol (ver Figura 112) se obtuvo un perfil radial de la zona infiltrada. Mediante análisis de imagen, se obtuvo la penetración promedio en función del contenido de montmorillonita. Frente a un aumento de temperatura, los niveles de infiltración aumentan en el ladrillo, mientras que al aumentar la cantidad de arcilla en la escoria inicial la penetración de la escoria tiende a disminuir. A una temperatura de trabajo de 1250°C, la penetración disminuye de forma más abrupta a medida que montmorillonita es agregada. Los resultados obtenidos a través del análisis de imagen se ajustan bastante al contenido de sílice en el perfil sagital del ladrillo reportado anteriormente.

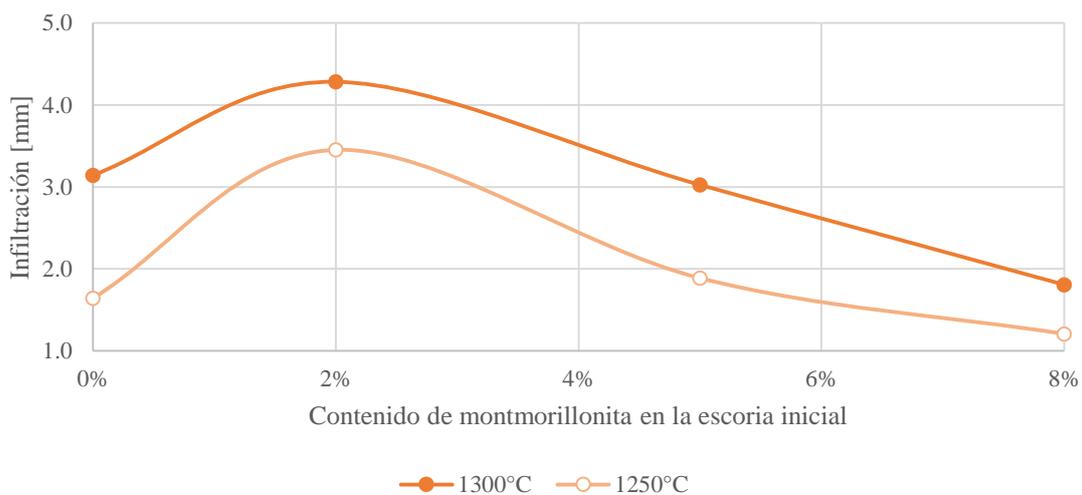


Figura 114. Distancia máxima de infiltración de la escoria dopada con montmorillonita a diferentes temperaturas.

Se realizó un análisis elemental EDS a las fases formadas en la cara caliente del ladrillo a causa de la interacción con la escoria dopada con montmorillonita a 1250°C. La Figura 115 muestra las fases obtenidas en el ladrillo, cuyas composiciones variaron con la adición de arcilla y son mostradas en las Figuras 116 a 118. Nuevamente la **espinela compleja** es la capa remanente producto de la interacción del refractario con los componentes de la escoria. La **Cromita primaria** y **Clinker de magnesia** son fases propias del ladrillo mientras que la **Escoria infiltrada** es aquella fase líquida que está presente en el ladrillo que infiltró a causa de la interacción con el ladrillo.

No se detectó la presencia de nuevas fases para dopajes distintos. Fases antes definidas como cromita secundaria, Clinker de magnesia y matriz refractaria no presentan variación con respecto al comportamiento registrado en el caso inicial, por lo tanto, no son mostradas en las Figuras 116 a 118. Aun así, las composiciones de dichas fases están adjuntas en el anexo sección 9.3.1.

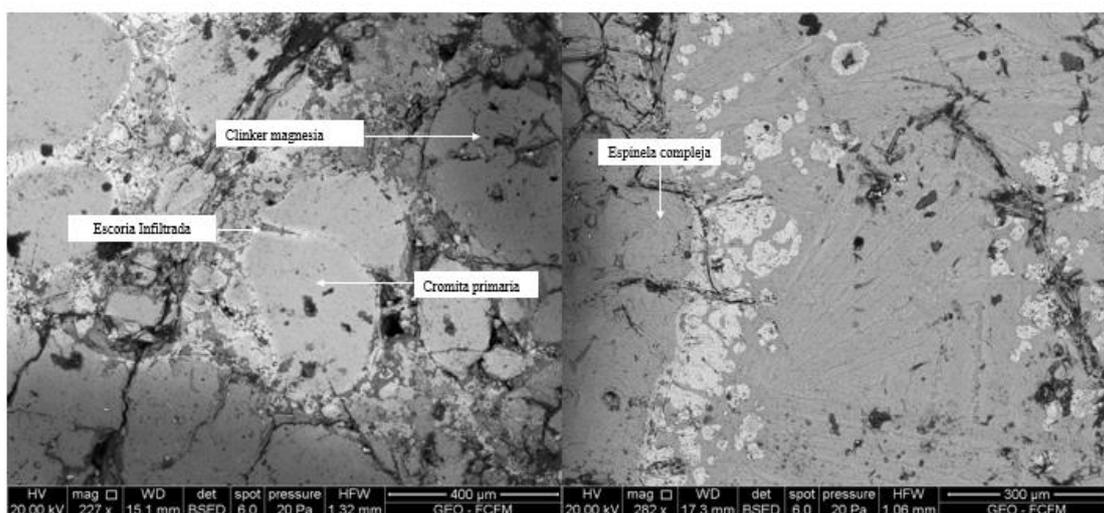


Figura 115. Ejemplo de las fases presentes en la cara caliente del ladrillo post prueba para dopajes de 2% montmorillonita (izquierda) y 5% montmorillonita (derecha) a 1250°C. Imagen obtenida por BSED-SEM.

La **espinela compleja**, como ya se ha mencionado, es producto de la interacción de los Clinker de magnesia con el fundido, presenta altos niveles de magnesio (propio de la magnesia) y hierro proveniente de la escoria, con bajos niveles de alúmina, cromo y sílice tal como se observa en la Figura 116.

Las espinelas complejas obtenidas al dopar con 2% de montmorillonita, presenta un mayor contenido de magnesio a causa de la baja disolución del ladrillo, lo cual concuerda con lo registrado en la Figura 97. Así, los Clinker de magnesia en la cara caliente del ladrillo y que posteriormente originan la espinela compleja, son el principal recurso de MgO que se disuelve hacia la escoria. En el caso base, donde no existe presencia de arcilla, se registran altos niveles de cromo y aluminio en el espinel, a medida que la escoria es dopada con arcilla, parte del cromo es sustituido por hierro y sílice bajando además los niveles de aluminio. Se atribuye entonces que el hierro presente en la escoria no solo reemplaza al magnesio en la espinela compleja, sino que el aluminio y el cromo también se ven desplazados hacia otras fases. Probablemente, la alúmina disponible se distribuye directamente a la matriz como ya se ha establecido, mientras que el cromo se distribuye en parte a la magnetita formada y a la matriz.

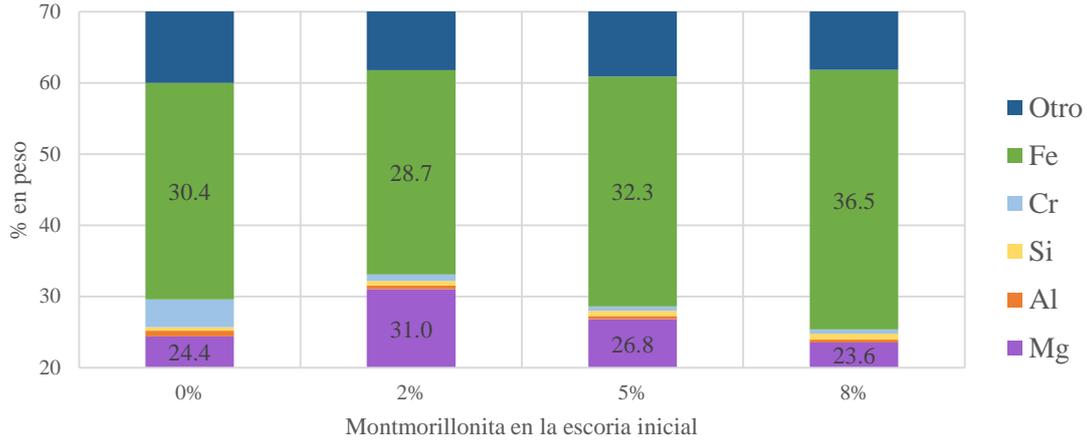


Figura 116. Composición elemental de la espinela compleja formada en el ladrillo por la interacción de la escoria dopada con diferentes cantidades de montmorillonita a 1250°C.

La **Cromita primaria** está distribuida uniformemente en el ladrillo refractario garantizando el contacto con la escoria infiltrada y aquella situada en la cara caliente. Un análisis elemental al centro del grano reveló que, tal como se ha establecido en estudios previos, la cromita posee una alta resistencia al contacto con escorias acidas tipo fayalíticas, manteniendo su composición estable incluso con la adición de montmorillonita.

Una pequeña cantidad de Fe difundió al interior del grano de cromita, alcanzando 12%, comparado con un grano de cromita intacto que posee cerca de un 9% en peso. En el caso de la alúmina, difunde desde el grano de cromita hacia la escoria, bajando hasta 7% en el caso base y 6.6% al dopar con 8% de montmorillonita. Debido a la difusión de los componentes hacia la escoria, la cantidad de cromo disminuyó al 29% en peso, desde un 35% en el centro del grano intacto. La cantidad de Mg en la espinela aumentó a medida que se agrega montmorillonita, alcanzando 9.5% en peso al dopar con 8% del mineral arcilloso comparado con el grano intacto que posee solo un 6.5%. En general con mayor presencia del mineral arcilloso en la escoria, la resistencia del grano de cromita a la escoria disminuye, aumentando la concentración de magnesio y hierro en su estructura.

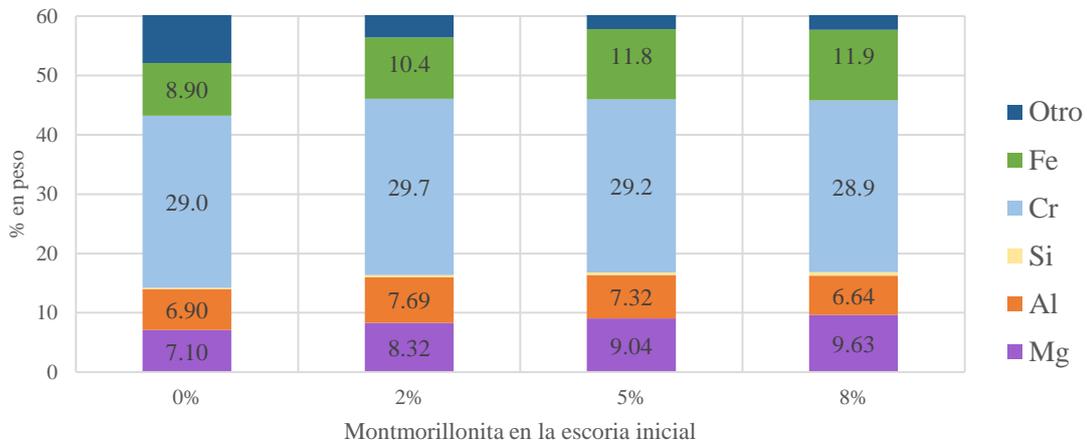


Figura 117. Composición elemental de la cromita primaria presente al interior del ladrillo en el ladrillo inicialmente dopado con diferentes cantidades de montmorillonita a 1250°C.

La **escoria infiltrada** al interior del ladrillo es la encargada de interactuar con los granos de espinel de cromita y magnesia, recolectando los elementos que son capaz de disolverse. Altos contenidos de Mg, Al y Fe caracterizan la nueva escoria formada en la cara caliente del ladrillo. El contenido de Ca en la escoria infiltrada aumenta en aquellas escorias dopadas con montmorillonita, pero disminuye a medida que se adiciona más mineral arcilloso. Mayor contenido de Mg se registra en aquellas escorias que fueron dopadas con más montmorillonita, comportamiento opuesto al contenido total de magnesio en la escoria final donde existió una mayor disolución del ladrillo a medida que se agregó montmorillonita a la escoria.

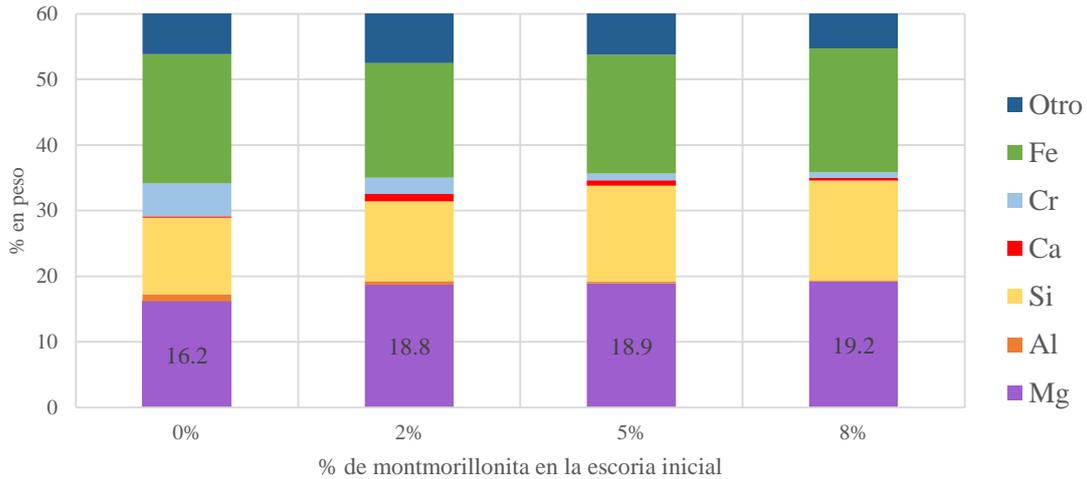


Figura 118. Composición elemental de la escoria saturada presente en el ladrillo por la interacción de la escoria dopada con diferentes cantidades de montmorillonita a 1250°C.

La Figura 119 muestra la presencia de sílice a través de la sección de ladrillo (medida en la matriz) a 1300°C. Se observa que el contenido de sílice disminuye a medida se aleja de la cara caliente, mismo comportamiento fue observado a 1250°C. A medida que se adiciona montmorillonita, la infiltración de la escoria disminuye siendo menor a 3 mm (ver Figura 114) cuando se dopa con 8% de montmorillonita. Aun así, en comparación a los resultados obtenidos a 1250°C, la disminución en la filtración de la escoria es menos pronunciada. La escoria sin contenido del mineral arcilloso penetra a una profundidad similar a la escoria dopada con 5% montmorillonita.

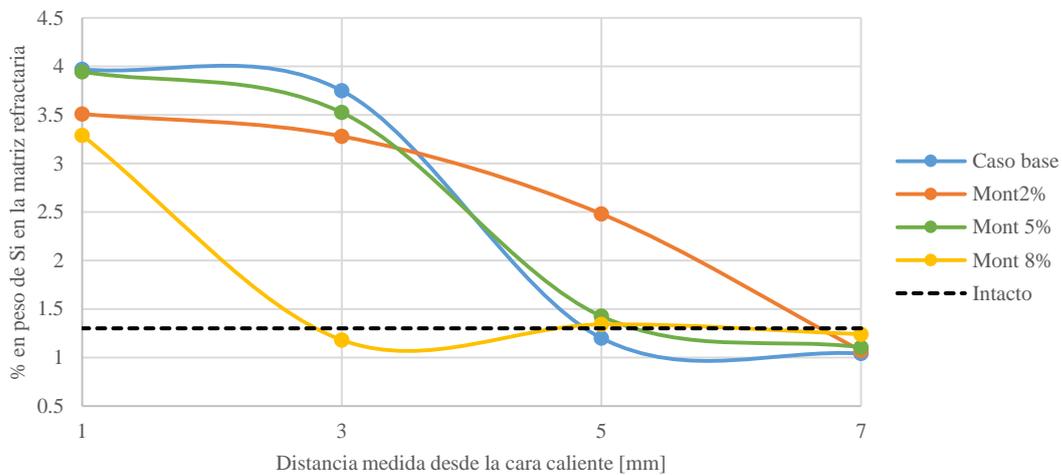


Figura 119. Presencia de sílice en la matriz del ladrillo desde el a cara caliente al interior a una temperatura de 1300°C.

Se realizó el análisis elemental a las fases formadas en la cara caliente del ladrillo a causa de la interacción con la escoria dopada con montmorillonita a 1300°C. Las Figuras 120 a 122 muestran las fases obtenidas en el ladrillo que, al igual a las pruebas realizadas a 1250°C, presentaron variación en su composición a causa de la adición de montmorillonita. Nuevamente no se detectó la formación de fases a medida que aumenta la cantidad de montmorillonita en la escoria.

La **espinela compleja** posee altos niveles de magnesio (propio de la magnesia) y hierro proveniente de la escoria, con bajos niveles de alúmina, cromo y sílice. Las espinelas obtenidas al dopar con 2% de montmorillonita, presentan un menor contenido de magnesio a causa de la alta disolución del ladrillo, lo cual concuerda con lo registrado en la Figura 97. De igual forma al caso base, se registran altos niveles de cromo y aluminio en el espinel. A medida que la escoria es dopada con mineral arcillo, parte del cromo es sustituido por hierro y sílice, bajando además los niveles de aluminio. Se registra menor contenido de hierro para dopajes de montmorillonita mayores, luego la disolución del ladrillo disminuye a medida que se incorpora más minerales arcillosos a la escoria.

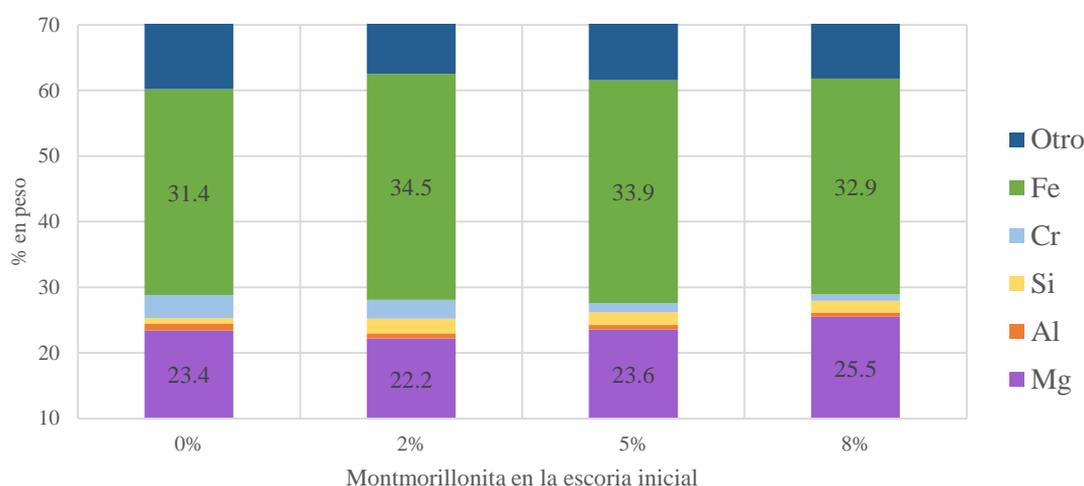


Figura 120. Composición elemental de la espinela compleja formada en el ladrillo por la interacción de la escoria dopada con diferentes cantidades de montmorillonita a 1300°C.

La **Cromita primaria** conserva su alta resistencia al contacto con escorias ácidas tipo fayalíticas trabajando a mayor temperatura, manteniendo su composición estable, incluso con la adición de montmorillonita. De igual forma que a 1250°C, pequeñas cantidades de Fe difunde al interior del grano, alcanzando 12.5% con un dopaje de 2% de montmorillonita. La alúmina presenta un comportamiento opuesto, ya que difunde desde el grano de cromita hacia la escoria, bajando hasta 6.2% en el caso base y 6.6% al dopar con 2% de montmorillonita. Debido a la difusión de los componentes de la escoria hacia el grano de cromita, la cantidad de cromo disminuye al 26.7% en peso. La cantidad de Mg disminuye a medida que se agrega montmorillonita, alcanzando 12.5% en peso al dopar con 8% de arcilla.

El contenido de Mg es 2-3% mayor en las cromitas presentes a 1300°C, luego un aumento de disolución de magnesio desde el ladrillo se distribuye no solo a la escoria, sino a los granos de cromita y espinelas del ladrillo. En general con mayor presencia de arcilla en la escoria, la resistencia de la cromita a la escoria aumenta, disminuyendo la concentración de magnesio y hierro en su estructura.

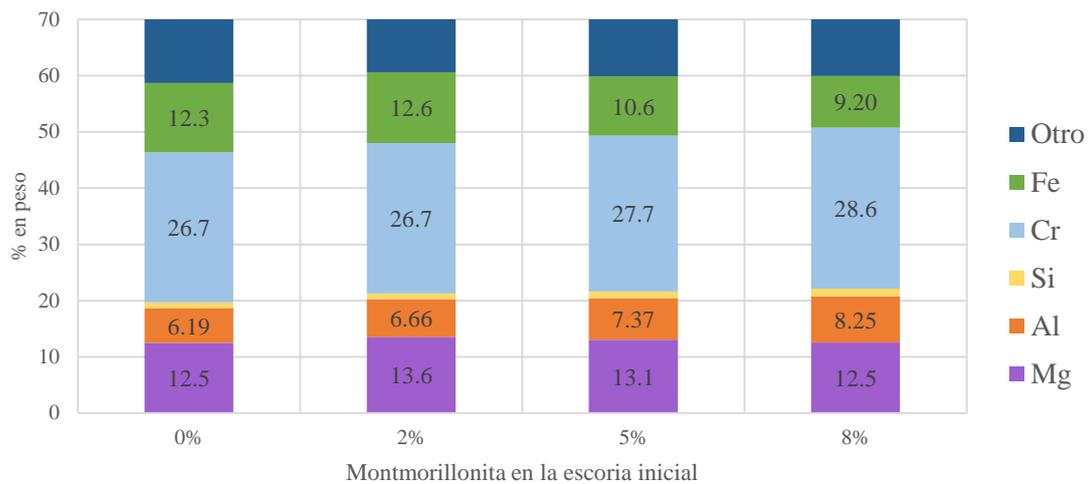


Figura 121. Composición elemental de la cromita primaria presente al interior del ladrillo en el ladrillo inicialmente dopada con diferentes cantidades de montmorillonita a 1300°C.

La **escoria infiltrada** posee altos contenidos de Mg, Al, Fe y Ca, este último aumenta con la adición de arcillas. Mayor contenido de Mg se registra en aquellas escorias que fueron dopadas con más montmorillonita, comportamiento opuesto al contenido total de magnesio en la escoria final donde existió una menor disolución del ladrillo a medida que se agregó montmorillonita a la escoria.

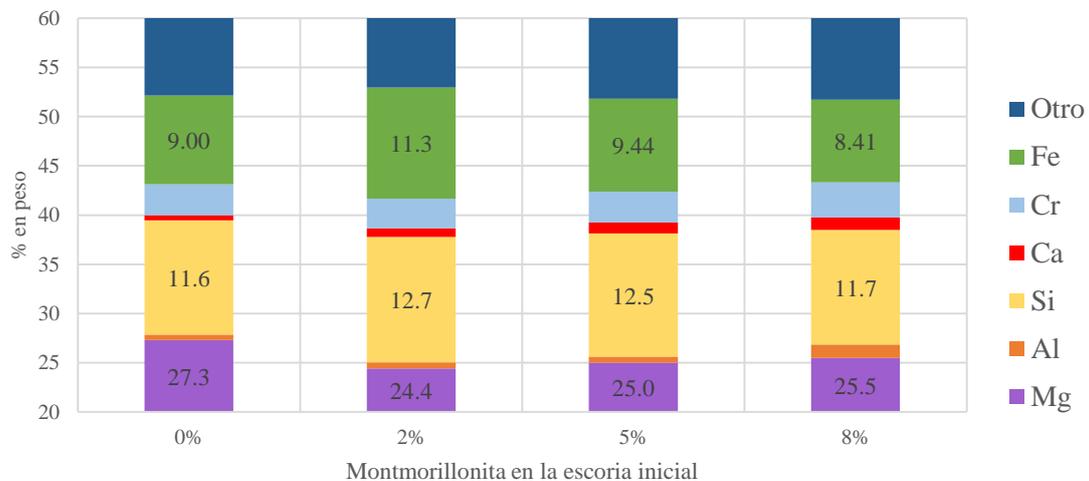


Figura 122. Composición elemental de la escoria infiltrada presente en el ladrillo por la interacción de la escoria dopada con diferentes cantidades de montmorillonita a 1250°C.

4.4.3. Escoria sintética dopada con Caolinita

A continuación, se proporcionan los resultados obtenidos para las pruebas de corrosión de ladrillo refractario en contacto con escorias sintética tipo fayalítica, dopadas con 2, 5 y 8% en peso de caolinita, a una temperatura de 1250°C y 1300°C. Las muestras obtenidas en cada experimento, tanto de escoria como ladrillo, fueron analizadas por medio de SEM-EDS y XRF. La Tabla 51 detalla la composición de la escoria inicial, ya dopadas con caolinita, cargada al interior de los crisoles de magnesia-cromita. Recordar que la carga total de escoria fue de 20 g, de los cuales el 2, 5 u 8% correspondía a caolinita según la prueba. Contendidos de magnetita entre 1.6 a 3% y alúmina en torno al 3.2% se reportaron en estas escorias iniciales. La composición de la caolinita no agrega magnesia a la mezcla inicial, a diferencia de la montmorillonita que sí lo hace, luego la alúmina presente en estas mezclas es prácticamente el doble a las dopadas con montmorillonita.

Tabla 51. Composición mineralógica inicial de la escoria dopada con caolinita cargada al crisol, previo equilibrio.

[%en peso] de caolinita	FeO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
0 (Caso base)	65.1	34.0	0.83	-
2	64.1	33.8	1.10	0.80
5	63.2	33.2	1.52	2.00
8	61.5	32.6	2.07	3.20

4.4.3.1. Caracterización escoria post prueba

Composición Escoria Final

Las escorias finales obtenida en equilibrio con el crisol de magnesia-cromita, independiente del contenido inicial de caolinita y la temperatura de trabajo, presentan 3 zonas muy bien definidas mostradas en la Figura 123 y 124. Al igual que en las escorias dopadas con montmorillonita, se observó una zona “central” o bulk con alta presencia de cristales, una zona “inferior” con alta presencia de fases sólidas al igual que la zona cercana a la “cara caliente”. Cada una de ellas presenta composiciones diferentes, condicionada por la presencia o no de algunas fases.

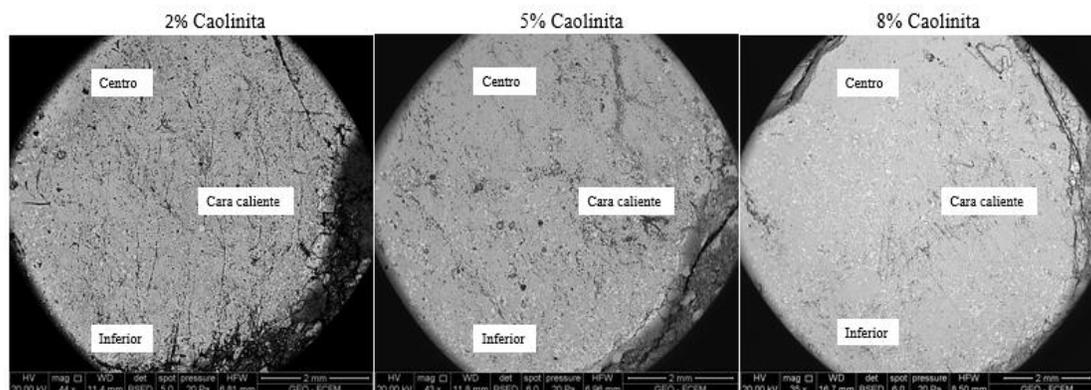


Figura 123. Sección inferior de las escorias dopadas con Caolinita. Las imágenes son obtenidas por BSED y representan la escoria final obtenida a 1250°C luego de ser dopadas con diferentes porcentajes de caolinita.

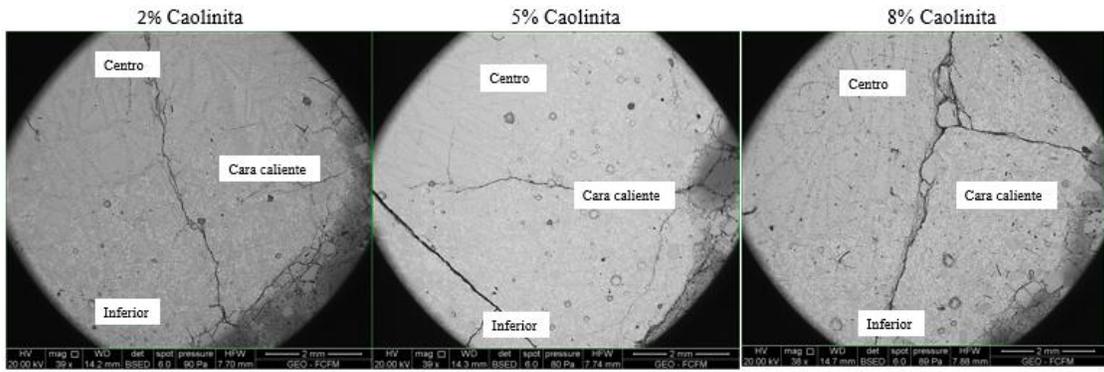


Figura 124. Sección inferior de las escorias dopadas con Caolinita. Las imágenes son obtenidas por BSED y representan la escoria final obtenida a 1300°C luego de ser dopadas con diferentes porcentajes de caolinita.

A continuación, se muestran el análisis elemental realizado en el bulk de la escoria final en función del contenido de caolinita. Se utilizaron técnicas de XRF y EDS-SEM, donde este último, es considerado el valor final de la escoria.

El contenido de magnesio, representado en la Figura 125, muestra comportamientos similares trabajando a 1250° y a 1300°C. A menor temperatura, se observa un máximo de magnesio en la escoria (4.36%) cuando se dopa con 2% de montmorillonita y disminuye a medida que la arcilla alcanza el 8% de la escoria inicial. Trabajando a 1300°C, la presencia de magnesio alcanza un máximo (4.89%) en la escoria sin dopaje (caso base) y decae a medida que aumenta el dopaje de arcilla. Trabajando a 1250°C, el contenido de magnesio es siempre mayor que el caso base, para cualquier dopaje, luego la disolución del ladrillo se acelera en presencia de caolinita. Trabajando a 1300°C, el contenido de magnesio es siempre menor que el caso base, para cualquier dopaje, luego la disolución del ladrillo se retrasa en presencia de caolinita.

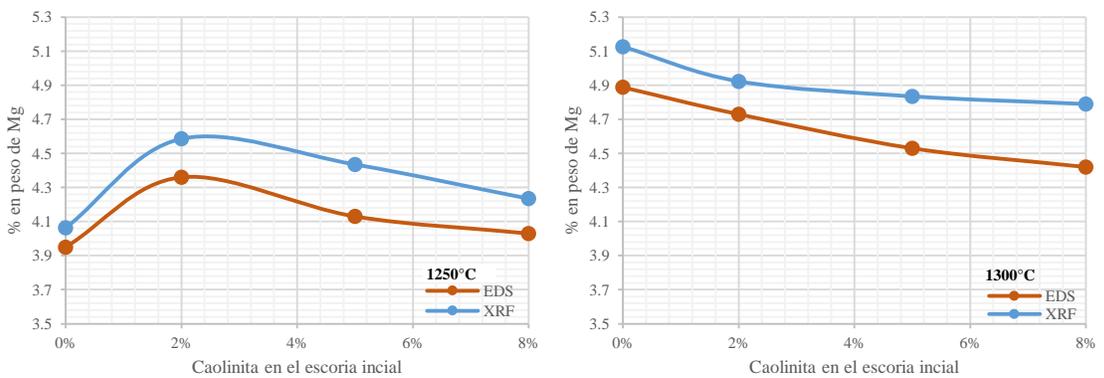


Figura 125. Contenido de Mg en la escoria final luego de 8 horas de equilibrio, determinado por EDS y XRF para la misma muestra. Resultados obtenidos a 1250°C (izquierda) y 1300°C (derecha)

El contenido de aluminio en la escoria, representado en a Figura 126, aumenta directamente con el dopaje inicial de arcilla y es independientemente de la temperatura. Al igual que en las escorias dopadas con montmorillonita, el aluminio una vez presente por descomposición de la arcilla, permanece en ella y no interacciona con el ladrillo de manera importante. Mayor contenido de aluminio es registrado a mayor temperatura, lo que sugiere que la interacción

con el ladrillo promueve la disolución de aluminio desde el refractario hacia la escoria. Es evidente que el contenido de alúmina en las escorias dopadas con caolinita es mayor a las dopadas con montmorillonita, esto debido que a la alúmina representa cerca del 50% de la estructura de la caolinita.

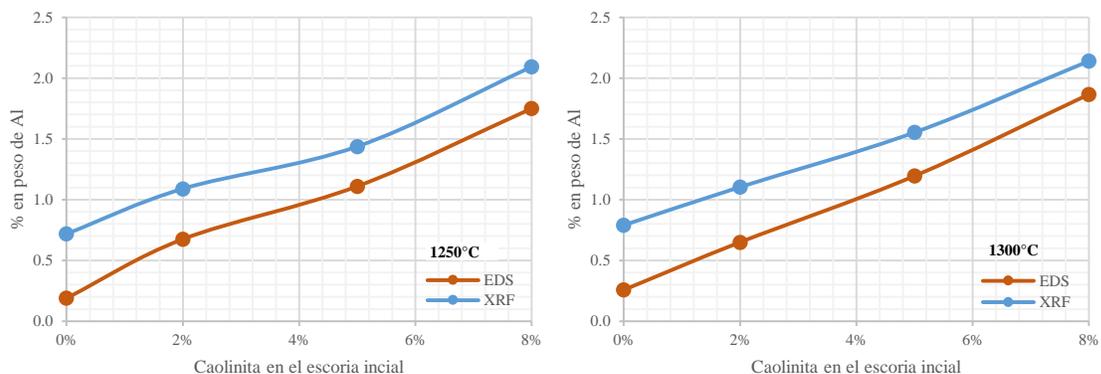


Figura 126. Contenido de Al en la escoria final luego de 8 horas de equilibrio, determinado por EDS y XRF para la misma muestra. Resultados obtenidos a 1250°C (izquierda) y 1300°C (derecha).

El contenido de hierro en la escoria final, mostrado en la Figura 128, presenta tendencias opuestas a las observadas para el magnesio. Se confirma entonces la relación descrita anteriormente donde existe un importante intercambio iónico desde el ladrillo hacia la escoria y viceversa entre estos dos elementos.

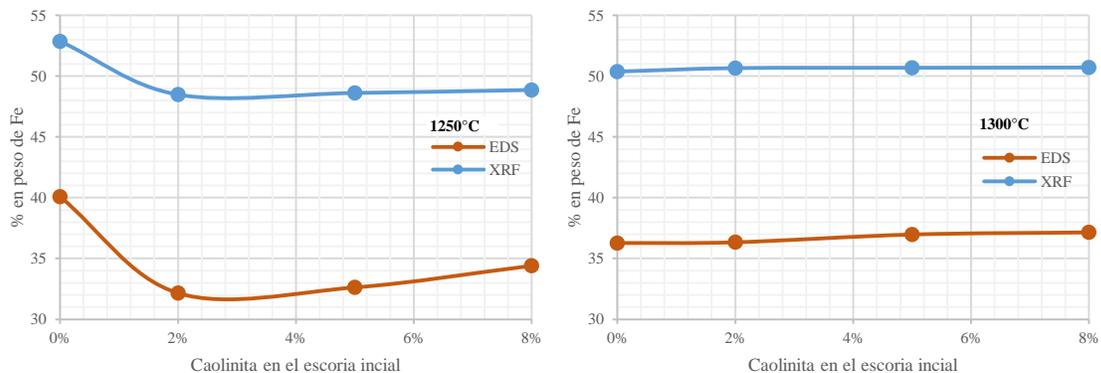


Figura 127. Contenido de Al en la escoria final luego de 8 horas de equilibrio, determinado por EDS y XRF para la misma muestra. Resultados obtenidos a 1250°C (izquierda) y 1300°C (derecha).

Estructura interna Escoria Final

A continuación, se definen las fases presentes en la estructura final de la escoria en equilibrio termodinámico con el ladrillo refractario. Al igual que las escorias dopadas con montmorillonita, las fases definidas en la escoria son independiente a la temperatura y el dopaje de arcilla. Un ejemplo de las fases presentes en el bulk de las escorias dopadas con caolinita a 1250°C es mostrado en la Figura 128.

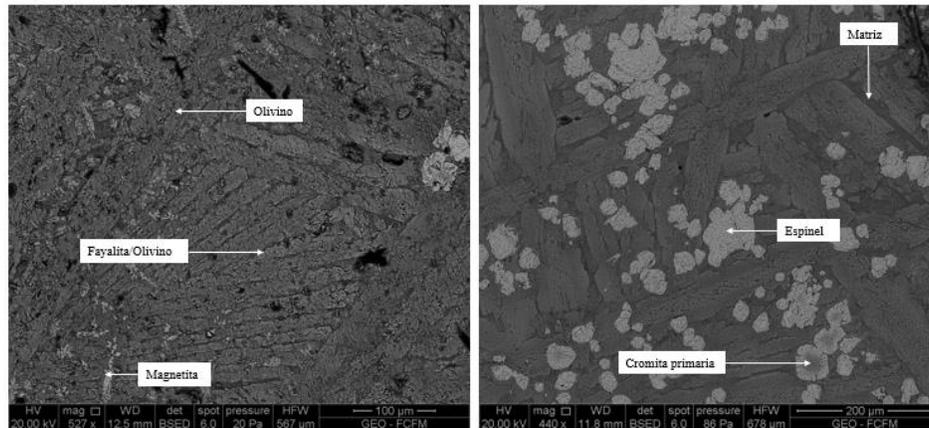


Figura 128. Ejemplo de los cristales formados en la escoria dopada con 5% de caolinita post prueba realizada a 1250°C Análisis EDS por medio de SEM.

Según indica el “Mapping” realizado a escorias dopadas inicialmente con caolinita, los elementos Mg y Fe se distribuyen según lo observado en el caso base y escoria dopada con montmorillonita. La distribución espacial de dichos elementos se muestra en las Figuras 129 a 130, mientras que sus correspondientes contenidos en las fases en las Figuras 131 a 133, respectivamente. Análisis EDS-SEM puntuales y de áreas fueron realizados para determinar la composición elemental promedio de cada fase señalada.

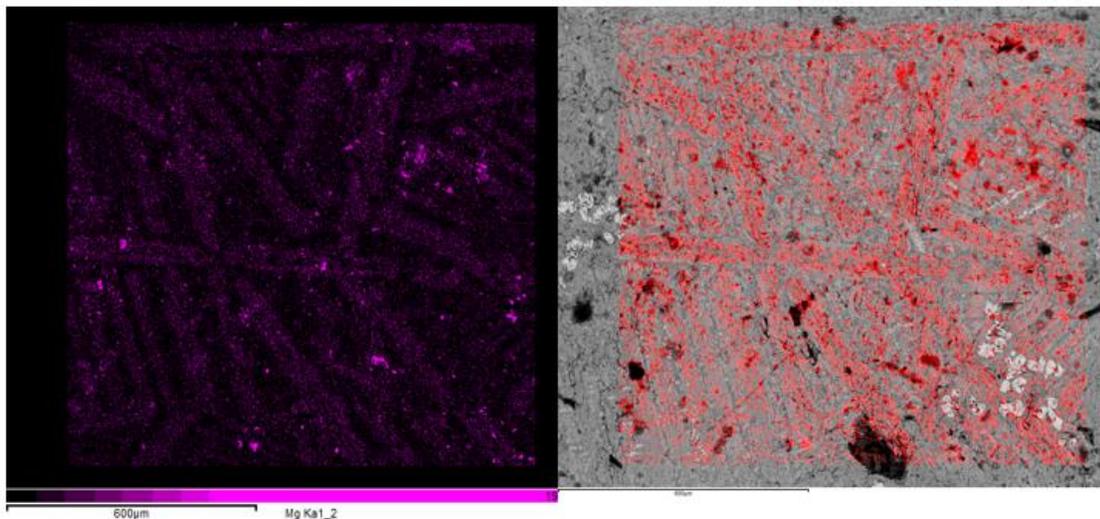


Figura 129. Distribución espacial de Mg en la escoria final para 1250°C.

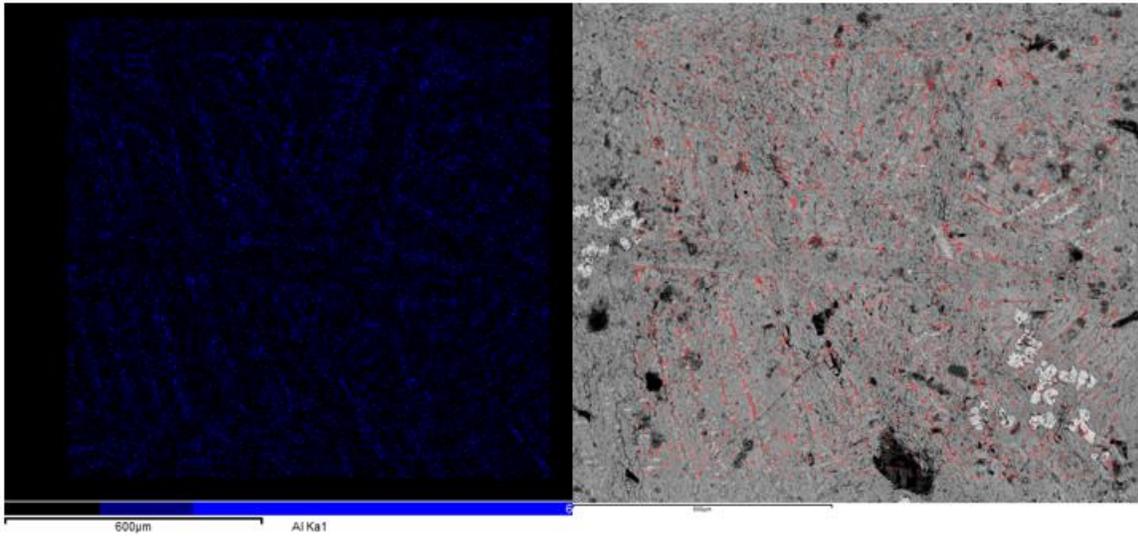


Figura 130 Distribución espacial de Al en la escoria final para 1250°C.

A continuación, se detalla la variación del contenido de Mg, Al y Fe, medido por EDS-SEM, en las fases definidas en la escoria en función del contenido inicial de caolinita. Las fases de Olivino y Fayalita/Olivino presentan altos contenidos de magnesio, seguido por la fase espinel. La magnetita y matriz contienen menos del 2% en peso de magnesio. Con la adición de caolinita a la escoria, el contenido de magnesio en los cristales de Olivino y Fayalita/Olivino varía según lo observado en la Figura 125, donde hay un máximo al 2% de dopaje y un mínimo al 8%. El contenido de magnesio en el espinel, matriz y magnetita siguen el comportamiento descrito, observándose un máximo cuando se dopa con 2% de caolinita, aunque su caída presenta una menor pendiente.

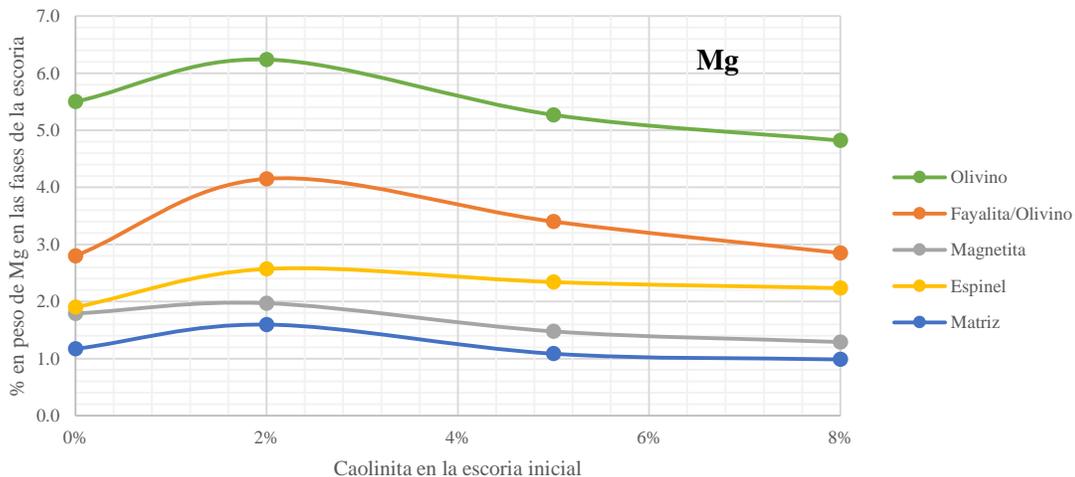


Figura 131. Contenido de Mg medido por EDS de las fases presentes en la escoria final obtenida a 1250°C.

La matriz presenta el mayor contenido de aluminio (de 0.6 a 4%) seguido por las fase de espinel y magnetita. Con un aumento de caolinita en la escoria, todas las fases presentes aumentan su contenido de aluminio, aunque en menor medida en los cristales de Fayalita/olivino. Al igual que en las escorias dopadas con montmorillonita, se establece entonces que, una vez la caolinita se disocia térmicamente en óxidos más simples, la alúmina contenida se distribuye y permanece en la matriz hasta alcanzar el equilibrio. Intercambios iónicos ocurren entre la matriz y las fases solidas de espinel y magnetita, pero de forma marginal.

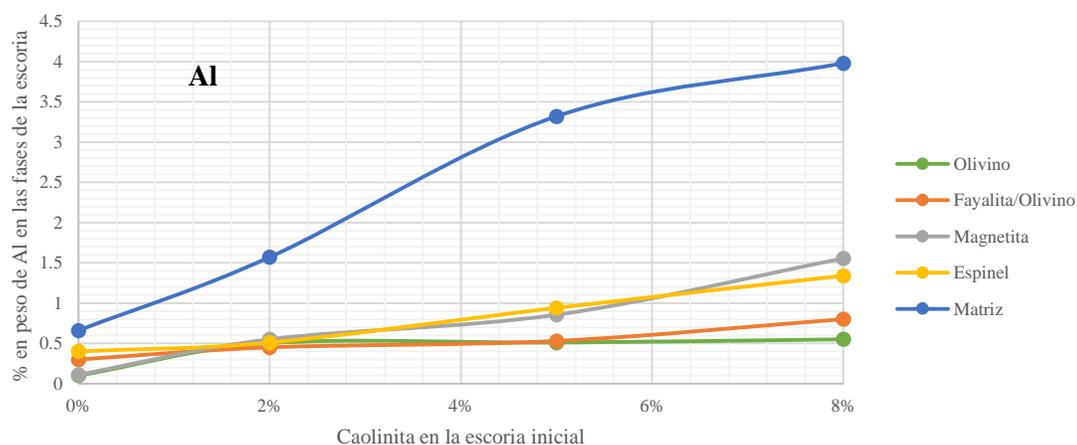


Figura 132 Contenido de Al medido por EDS de las fases presentes en la escoria final obtenida a 1250°C.

Como se aprecia en la Figura 133, el hierro se distribuye principalmente en las fases de magnetita y espinel, seguidos de la fayalita/olivino, olivino y matriz. A medida que se agrega caolinita a la escoria, los contenidos de hierro en todas las fases disminuyen, a excepción de la magnetita.

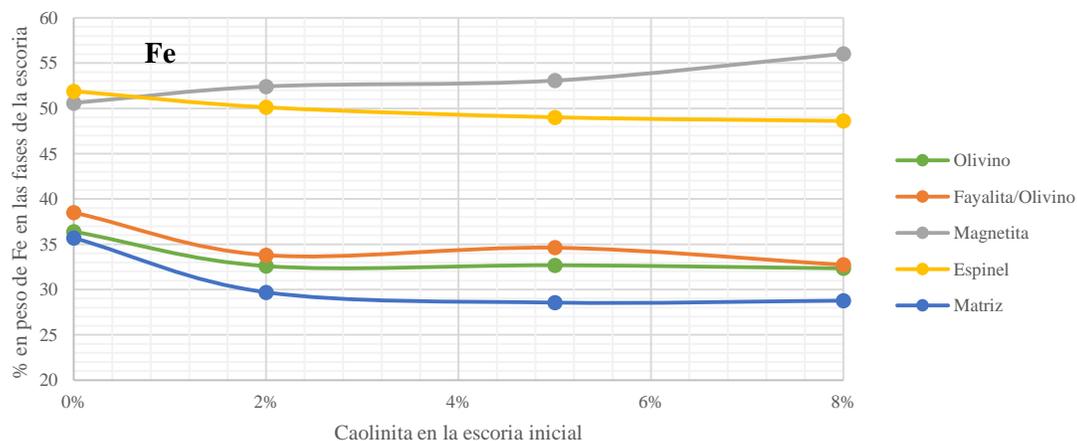


Figura 133. Contenido de Fe medido por EDS de las fases presentes en la escoria final obtenida a 1250°C.

La Figura 134 muestra las fases identificadas para la escoria post prueba realizada a 1300°C. Al igual que la escoria obtenida a 1250°C, se distingue magnetita en la estructura interna de la escoria, que disminuye a medida que se agrega caolinita. La zona inferior de la escoria, mostrada a la derecha de la Figura 135, presenta menor contenido de magnetita en comparación al bulk. El resto de las fases definidas corresponden a las establecidas previamente en el caso de estudio realizado a 1250°C.

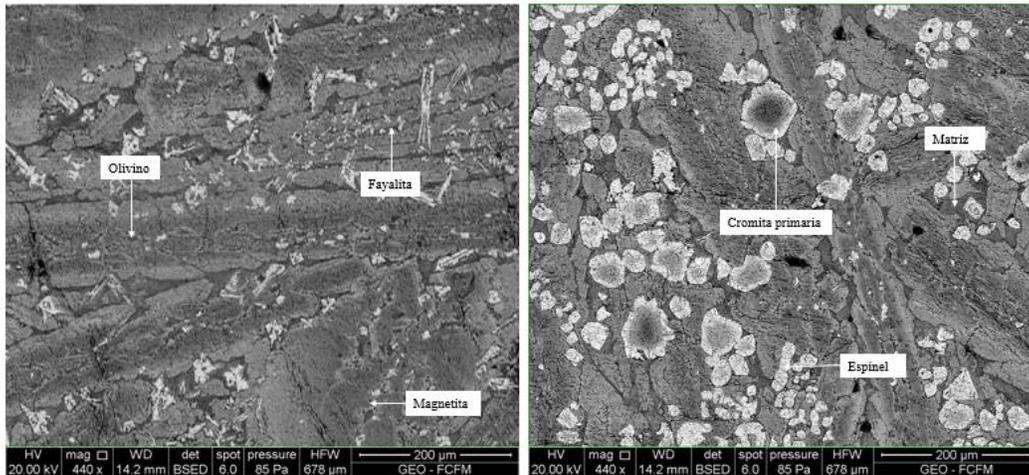


Figura 134. Composición elemental de los cristales formados en la escoria dopada con 2% de caolinita post prueba realizada a 1300°C. Análisis EDS por medio de SEM.

Las Figuras 136-138 muestran la variación del contenido de Mg, Al y Fe en las fases que conforman la escoria a medida que se agrega caolinita. A diferencia de los resultados obtenidos a 1250°C, existe mayor presencia de MgO y Al_2O_3 en la escoria, luego los niveles de Mg y Al registrados a 1300°C son mayores. Pese a esto, no se observó precipitación de nuevas fases por saturación de algún compuesto como la magnesia o alúmina.

Siguiendo la tendencia observada a 1250°C, las fases de Olivino y Fayalita/Olivino presentan altos contenidos de magnesio, seguido por la fase espinel. Esta vez, los contenidos en la fase Olivino se escapan y son considerablemente mayores al resto. La magnetita y matriz contienen porcentajes de magnesio en torno al 2%. En contenido de magnesio en la fase principal de Olivino respecto al dopaje de caolinita, se comporta según lo observado en la Figura 126, donde disminuye el contenido de Mg a medida que se adiciona caolinita. El contenido de magnesio en el espinel, matriz y magnetita experimenta el mismo comportamiento, pero con una pendiente mucho menor.

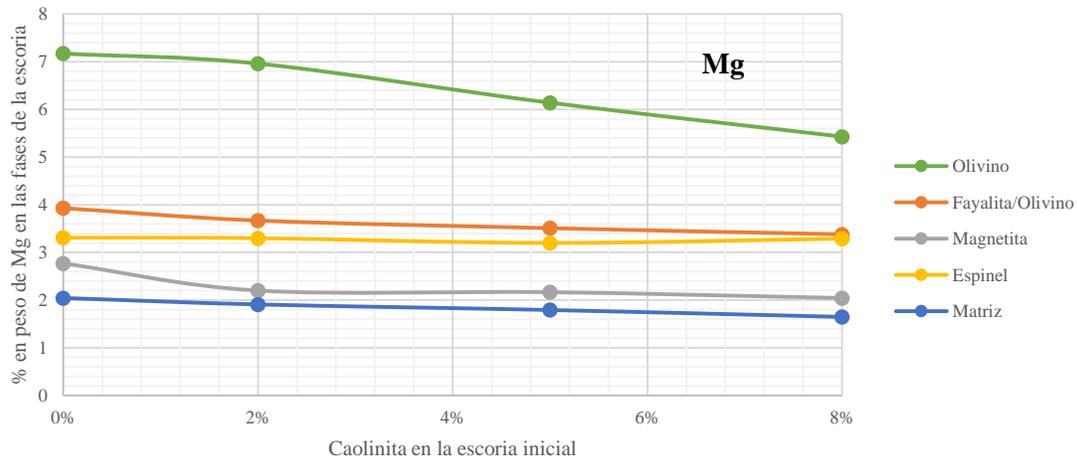


Figura 135. Contenido de Mg medido por EDS de las fases presentes en la escoria final obtenida a 1300°C.

Entre las fases definidas en la escoria, la matriz presenta nuevamente los mayores niveles de aluminio (sobre el 1%), ahora más cercanos a los registrados en el espinel y la magnetita. Al igual que lo observado a 1250°C, con un aumento de caolinita en la escoria, el contenido de aluminio aumenta en todas las fases de forma lineal.

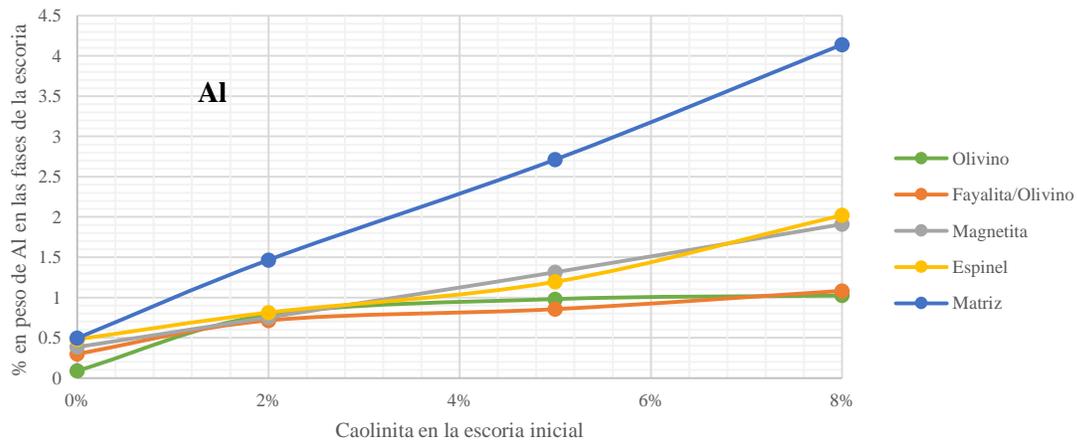


Figura 136. Contenido de Al medido por EDS de las fases presentes en la escoria final obtenida a 1300°C.

En el caso del hierro, este se distribuye principalmente en las fases de magnetita y espinel, con diferencias cercanas al 6% para cualquier dopaje. Menor contenido de hierro se registra en las fases de fayalita/olivino, matriz y olivino. A medida que se agrega caolinita a la escoria, los contenidos de hierro en todas las fases disminuyen, de forma muy similar al comportamiento descrito en la Figura 127. Solo en el olivino aumenta el contenido de hierro debido a la disminución de magnesio.

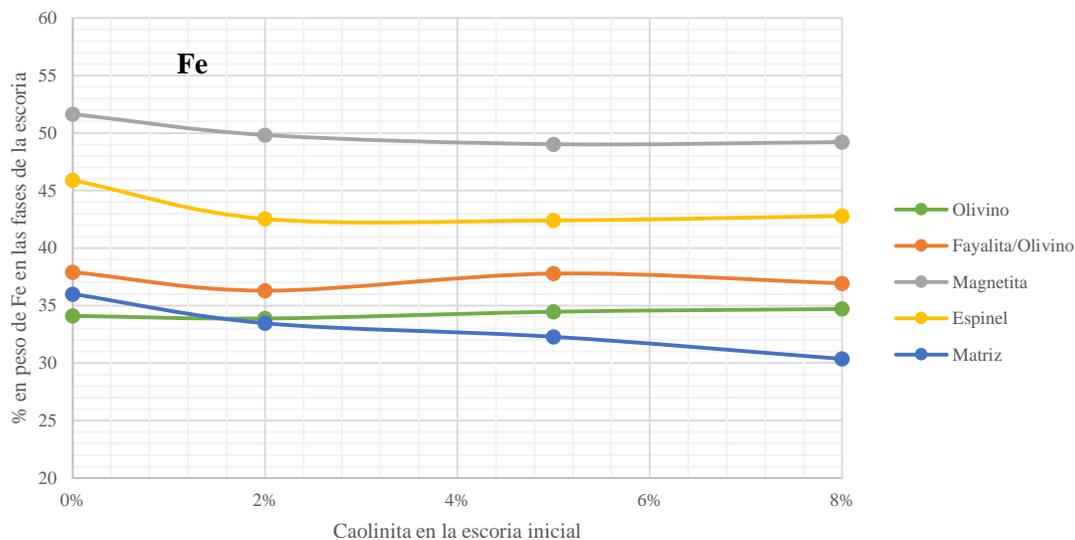


Figura 137. Contenido de Fe medido por EDS de las fases presentes en la escoria final obtenida a 1300°C.

Del mismo modo que el caso estudiado con montmorillonita se realizó un QXRD puntual a una muestra de escoria (bulk) obtenida a 1300°C con dopaje de caolinita inicial de 8%. Los resultados se detallan en la Tabla 52.

Tabla 52. Fases presentes en la escoria final obtenida a 1300°C dopada con 8% de caolinita

Fase	Formula Química	%
Olivino, syn	$MgFe(SiO_4)$	82.0
Magnetita	$(Mg_{0.04}Fe_{2.96})O_4$	17.2
Magnetita, syn	Fe_3O_4	0.80

Menor contenido de magnetita (4-6% menos) se obtuvieron para la escoria dopada con 8% de caolinita en comparación a lo observado en las escorias dopada con 8% de montmorillonita y sin dopar (caso base).

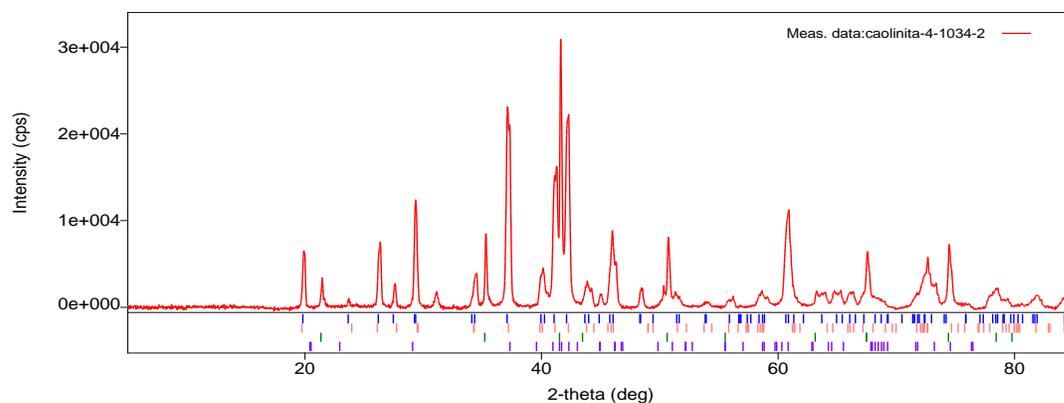


Figura 138 Difractograma correspondiente a la escoria final obtenida a 1300°C dopada con 8% de caolinita

4.4.3.2. Caracterización ladrillo post prueba

La Figura 139 muestra un corte sagital y trasversal del crisol utilizado para las pruebas de desgaste estático por escorias. Se realizó un análisis elemental EDS a diferentes distancias desde la cara caliente al interior del ladrillo del cual se obtuvo un perfil composicional. La figura 140 muestra la presencia de sílice a través de la sección sagital de ladrillo (medida en la matriz) en función del porcentaje inicial de caolinita.

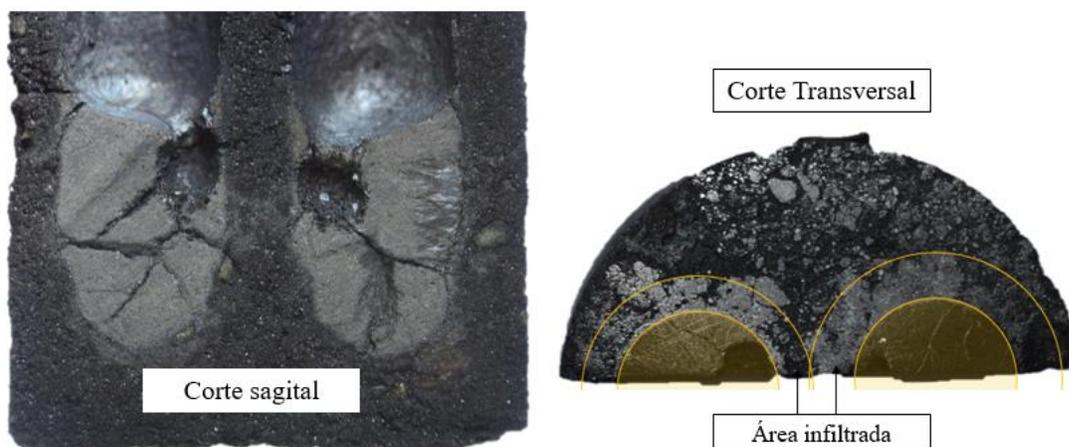


Figura 139. Corte sagital y transversal al crisol de material refractario. Cuantificación por medio de EDS desde la cara caliente a la zona interior del ladrillo.

La presencia de sílice a través del ladrillo disminuye a medida se aleja de la cara caliente. Con la adición de caolinita, el contenido de sílice se limita a las zonas cercanas a la cara caliente, luego la infiltración de la escoria disminuye con la adición del mineral arcilloso, siendo menor a 3 mm cuando se dopa con 8% de caolinita (ver Figura 141). De igual forma, el caso base presenta baja infiltración, similar a la escoria dopada con 8% de caolinita.

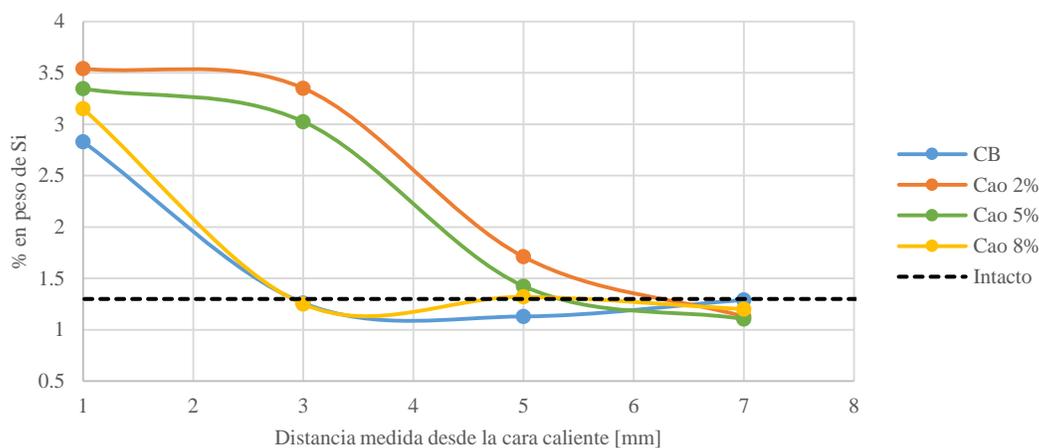


Figura 140. Presencia de sílice en la matriz del ladrillo desde el a cara caliente al interior a una temperatura de 1250°C.

Del corte transversal realizado al crisol (ver Figura 139) se obtuvo un perfil radial de la zona infiltrada del ladrillo, ver Figura 141. Mediante análisis de imagen, se obtuvo la penetración promedio en función del contenido de caolinita. Es evidente que frente a un aumento de temperatura los niveles de infiltración crecen, aunque la adición del mineral arcillo parece

disminuir esta diferencia. De forma contraria, con un aumento del contenido de arcilla en la escoria inicial disminuye la penetración en el ladrillo. Los resultados obtenidos a través del análisis de imagen se ajustan correctamente al contenido de sílice en el perfil sagital del ladrillo (ver Figura 140).

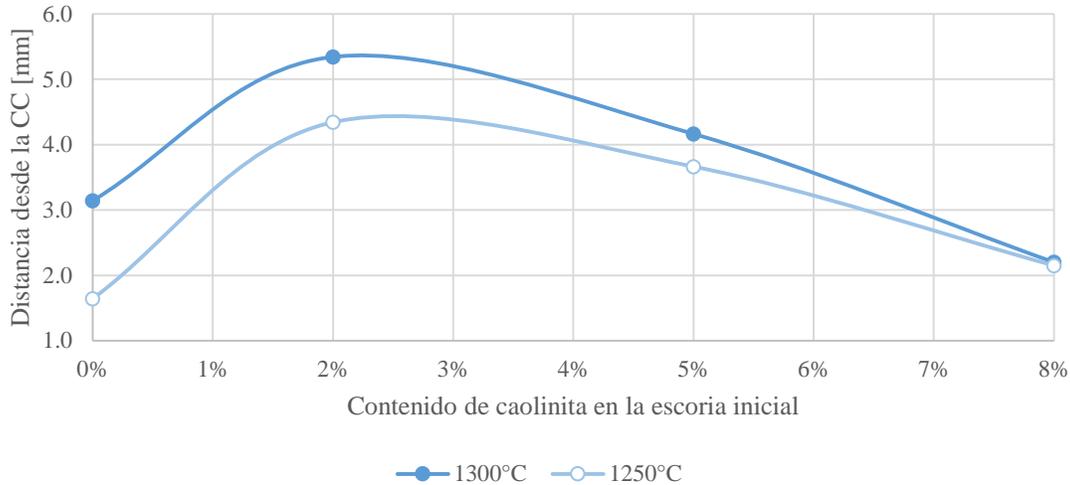


Figura 141. Distancia máxima de infiltración en el ladrillo de la escoria dopada con caolinita a 1250 y 1300°C.

Se realizó un análisis elemental EDS a las fases formadas en la cara caliente del ladrillo a causa de la interacción con la escoria dopada con caolinita a 1250°C. La Figura 142 muestra las fases obtenidas en el ladrillo, cuyas composiciones variaron con la adición de arcilla y son detalladas en las Figuras 143 a 145. Nuevamente se caracterizaron las fases de **espinela compleja**, **cromita primaria** y **escoria infiltrada**, las composiciones del resto de fases se encuentran adjuntas en el Anexo A sección 9.3.2. No se detectó la presencia de nuevas fases para dopajes distintos.

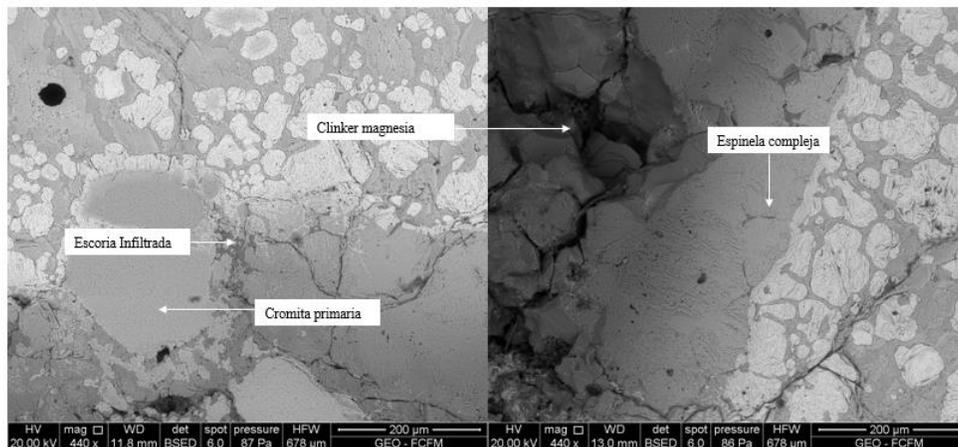


Figura 142. Ejemplo de las fases presentes en la cara caliente del ladrillo post prueba para dopajes de 2% caolinita (izquierda) y 5% caolinita (derecha) a 1250°C. Imagen obtenida por BSED-SEM.

La **espinela compleja** posee altos niveles de magnesio (propio de la magnesia) y hierro proveniente de la escoria, con bajos niveles de alúmina, cromo y sílice tal como se observa en la Figura 143.

Las espinelas obtenidas al dopar con 8% de caolinita, presenta un mayor contenido de magnesio a causa de la menor disolución del ladrillo, lo cual concuerda con lo registrado en la Figura 125. En el caso base, donde no existe presencia de arcilla, se registran altos niveles de cromo y aluminio en el espinel, a medida que la escoria es dopada con arcilla, parte del cromo es sustituido por hierro y sílice, bajando además los niveles de aluminio. Mismo comportamiento fue observado en las escorias inicialmente dopadas con montmorillonita.

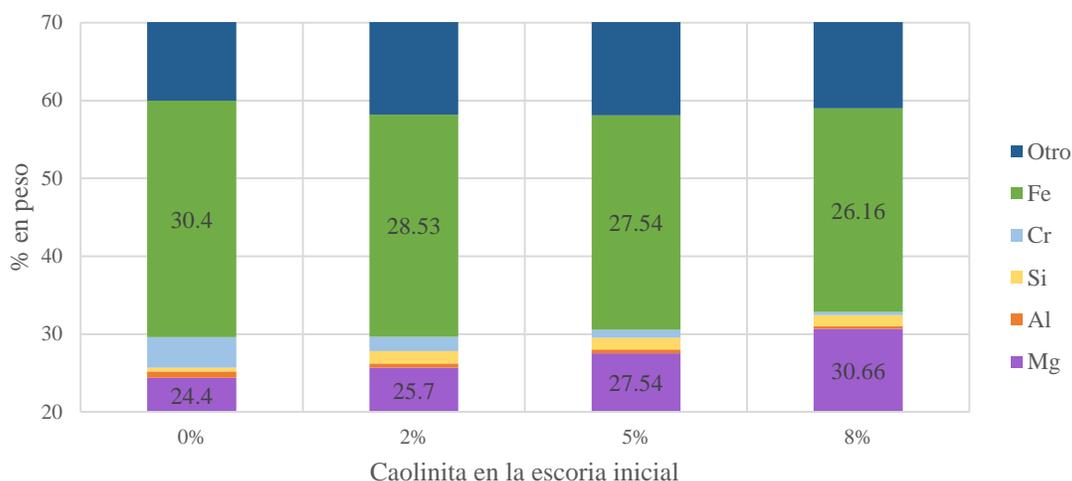


Figura 143. Composición elemental de la espinela compleja formada en el ladrillo por la interacción de la escoria dopada con diferentes cantidades de caolinita a 1250°C.

Un análisis elemental al centro del grano de **Cromita primaria** reveló que, tal como se ha establecido en las pruebas anteriores, posee una alta resistencia al contacto con escorias, manteniendo su composición estable incluso con la adición de caolinita.

Una cantidad no menor de Fe difundió al interior del grano, alcanzando 17% con 2% de caolinita, comparado con un grano de cromita primaria intacto que posee cerca de un 9% en peso. En el caso de la alúmina, esta difunde desde el grano de cromita hacia la escoria, bajando hasta 7% en el caso base y 6.2% al dopar con 2% de caolinita. Debido a la difusión de los componentes de la escoria, la cantidad de cromo ha disminuido al 24% en peso, desde un 35 % en el centro del grano intacto.

La cantidad de Mg en la espinela de cromita disminuye a medida que se agrega caolinita, alcanzando 11.8% en peso al dopar con 8% de mineral arcilloso comparado con el grano intacto que posee solo un 7.1%. En general con mayor presencia de arcilla en la escoria, la resistencia de la cromita a la escoria baja, aumentando su concentración de magnesio y hierro en su estructura.

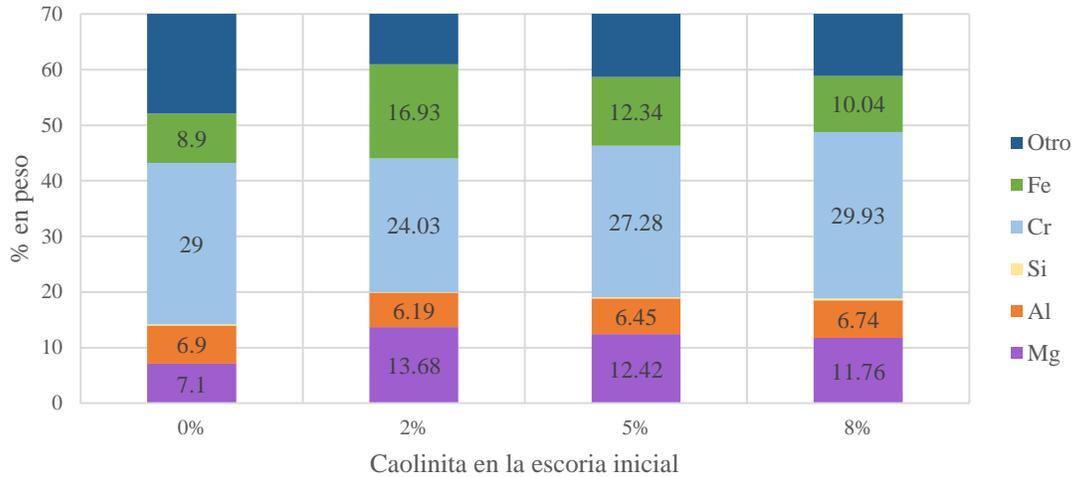


Figura 144. Composición elemental de la cromita primaria presente en el ladrillo por la interacción de la escoria dopada con diferentes cantidades de caolinita a 1250°C.

La **escoria infiltrada** al interior del ladrillo es la encargada de interactuar con los granos de espinel de cromita y magnesita. Altos contenidos de Mg, Si y Fe caracterizan la nueva escoria formada, con altos niveles de cromo, en torno al 3.8%, a diferencia de las escorias dopadas con montmorillonita donde se registraron contenidos de cromo en torno al 1%. El contenido de Ca en la escoria infiltrada aumenta a medida que se adiciona caolinita, siendo máximo al 8% en peso. Mayor contenido de Mg se registra en aquellas escorias infiltradas que fueron dopadas con más mineral arcilloso, comportamiento opuesto al contenido total de magnesio en la escoria final, donde existió una menor disolución del ladrillo a medida que se agregó caolinita a la escoria.

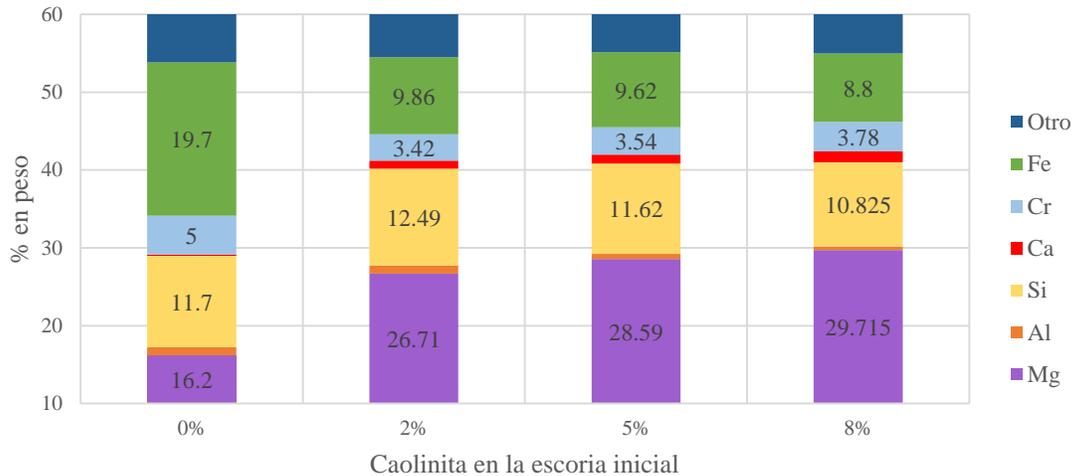


Figura 145. Composición elemental de la escoria infiltrada presente al interior del ladrillo en el ladrillo inicialmente dopada con diferentes cantidades de caolinita a 1250°C.

La Figura 146 muestra la presencia de sílice a través de la sección transversal de ladrillo (medida en la matriz) a 1300°C. Se observa que el contenido de sílice disminuye a medida se aleja de la cara caliente, mismo comportamiento fue observado a 1250°C. A medida que se adiciona caolinita, el contenido de sílice se limita solo a las zonas cercanas a la cara caliente, siendo menor a 3 mm (ver Figura 141) cuando se dopa con 8% en peso de caolinita. Aun así, en comparación a los resultados obtenidos a 1250°C, la disminución en la infiltración es menos pronunciada.

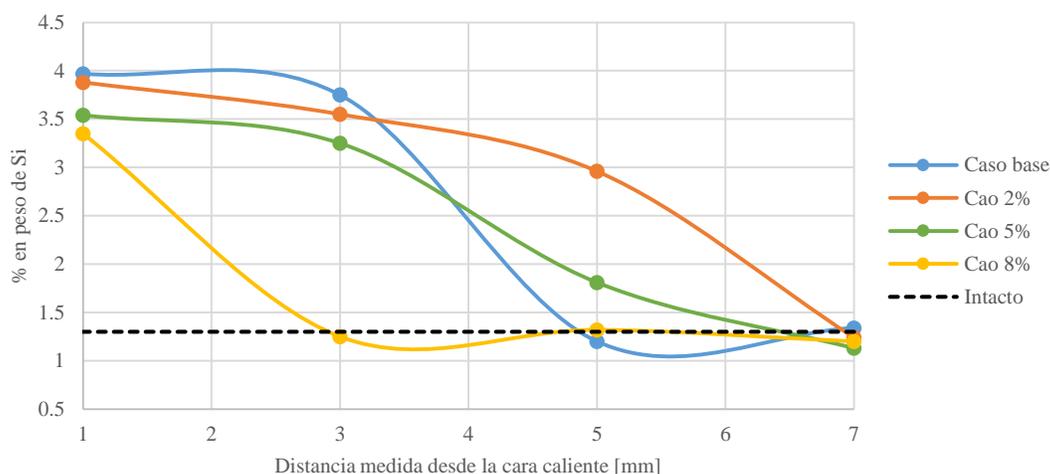


Figura 146. Presencia de sílice en la matriz del ladrillo desde el a cara caliente al interior a una temperatura de 1250°C.

De la misma forma, se realizó el análisis elemental a las fases formadas en la cara caliente del ladrillo a causa de la interacción con la escoria dopada con caolinita a 1300°C. Las Figuras 147 a 149 muestran las fases obtenidas en el ladrillo que, al igual a las pruebas realizadas a 1250°C, presentaron variación en su composición a causa de la adición caolinita. Nuevamente no se detectó la formación de nuevas fases a medida que aumenta la cantidad de caolinita en la escoria.

La **espinela compleja** presenta altos niveles de magnesio y hierro, con menor contenido de alúmina, cromo y sílice. Las espinelas complejas obtenidas al dopar con 2% de caolinita, presentan un menor contenido de magnesio a causa de una mayor disolución del ladrillo, lo cual concuerda con lo registrado en la Figura 126. De igual forma al caso base, se registran altos niveles de cromo y aluminio en el espinel, los cuales son sustituido por hierro y sílice a medida que se agrega caolinita a la escoria. Se registra menor contenido de hierro para dopajes de caolinita mayores, luego la disolución del ladrillo disminuye a medida que se incorpora más arcilla a la escoria.

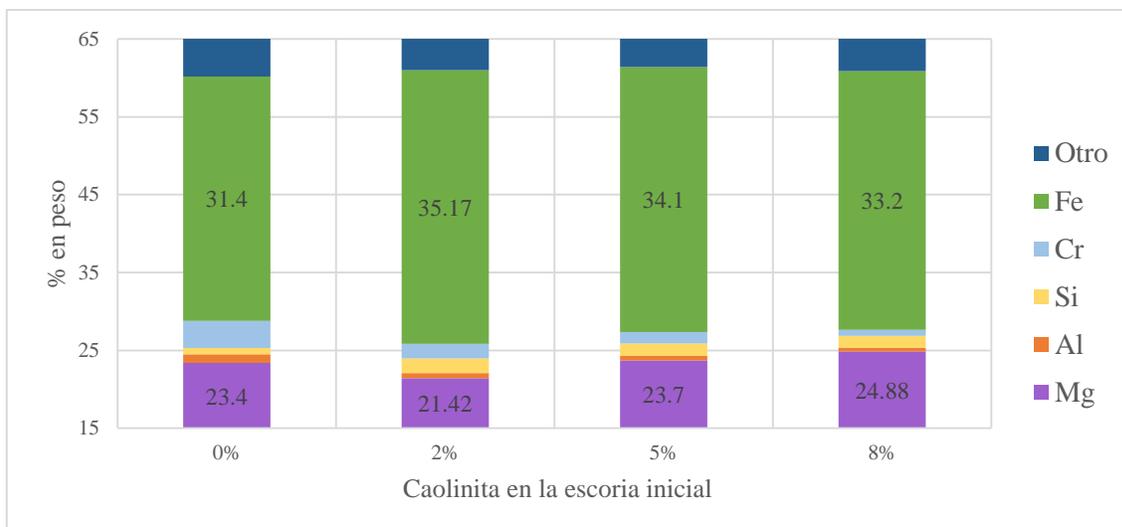


Figura 147. Composición elemental de la espinela compleja formada en el ladrillo por la interacción de la escoria dopada con diferentes cantidades de caolinita a 1300°C.

Trabajando a mayor temperatura, la **Cromita primaria** conserva su alta resistencia al contacto con escorias ácidas tipo fayalíticas, incluso con la adición de caolinita. De igual forma que a 1250°C, pequeñas cantidades de Fe difunde al interior del grano, alcanzando 12% con un dopaje de 2% de caolinita. La alúmina presenta un comportamiento opuesto, ya que difunde desde el grano de cromita hacia la escoria, bajando hasta 6.2% en el caso base y 6.4% al dopar con 2% de caolinita. Debido a la difusión de los componentes de la escoria hacia el grano de cromita, la cantidad de cromo disminuyó al 25% en peso. La cantidad de Mg aumenta a medida que se agrega caolinita, alcanzando 15% en peso al dopar con 8% de arcilla. El contenido de Mg es 1-3% mayor en las cromitas presentes a 1300°C, luego un aumento de disolución de magnesio desde el ladrillo se distribuye no solo a la escoria, sino que también lo hace a los granos de cromita y espinelos del ladrillo. En general, con mayor presencia de minerales arcillosos en la escoria, la resistencia de la cromita a la escoria aumenta, disminuyendo la concentración hierro pero aumentando el magnesio en su estructura.

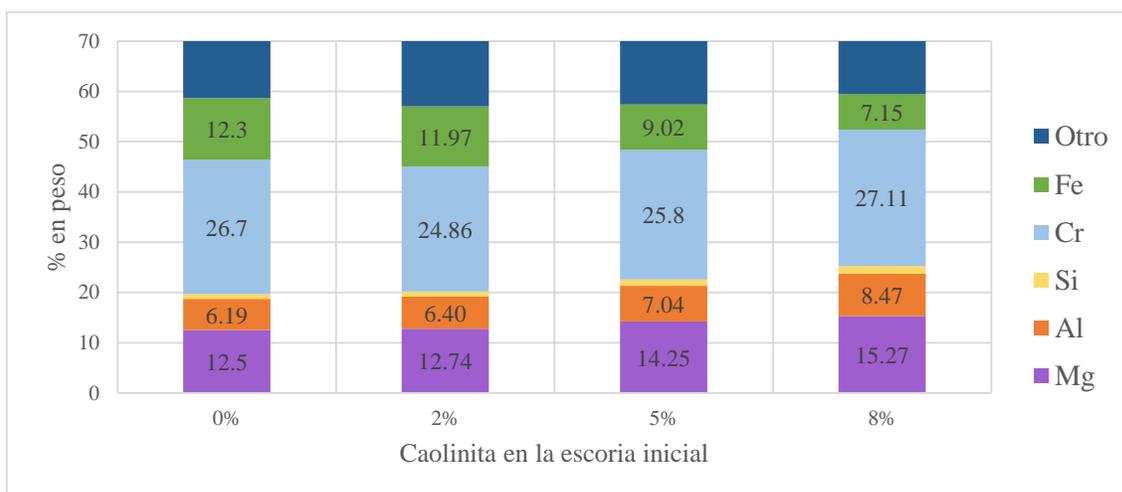


Figura 148. Composición elemental de la cromita primaria presente en el ladrillo por la interacción de la escoria dopada con diferentes cantidades de caolinita a 1250°C.

La **escoria infiltrada** posee altos contenidos de Mg, Si, Fe y Ca, este último aumenta con la adición de arcillas. Mayor contenido de Mg se registra en aquellas escorias que fueron dopadas con más caolinita, comportamiento opuesto al contenido total de magnesio en la escoria final (ver Figura 125) donde existió una menor disolución del ladrillo a medida que se agregó caolinita a la escoria. En este caso en particular, el contenido de Si también disminuye con la adición de arcilla.

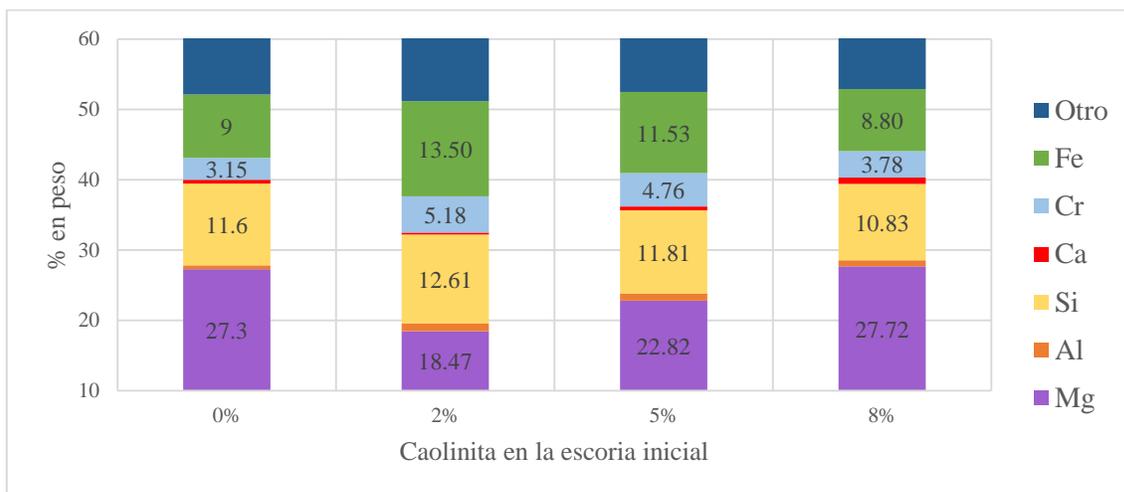


Figura 149. Composición elemental de la escoria saturada presente al interior del ladrillo en el ladrillo inicialmente dopado con diferentes cantidades de caolinita a 1300°C.

CAPÍTULO 5

ANÁLISIS RESULTADOS EXPERIMENTALES

5.1 Mecanismos de desgaste del ladrillo refractario

Según lo observado en las pruebas realizadas, es correcto establecer que el desgaste del crisol refractario fue a través dos procesos:

1. Disolución del refractario en la escoria. Este mecanismo está presente en la superficie (cara caliente) y al interior del ladrillo por penetración de la escoria fundida a través de la matriz. Ocurre de forma indiscriminada en los granos de **Clinker de magnesia, Cromita primaria y Matriz.**
2. Subsecuente desprendimiento de partículas discretas del refractario a la escoria debido a la infiltración de esta. Los granos desprendidos posteriormente interactúan con la escoria fundida y dan origen a la fase definida previamente como **Espinel.**

Dado los resultados obtenidos, donde no ocurre una disminución importante del diámetro interno de las cavidades que contenían la escoria, es correcto afirmar que el segundo mecanismo establecido no representa mayor incidencia en el desgaste total reportado. Es importante resaltar que no ocurre lo mismo en la operación, donde el desprendimiento de material desde el refractario hacia la escoria se traduce en importantes pérdidas de la mampostería, reduciendo su vida útil, provocando recurrentes detenciones por mantención de refractario.

Otro punto importante de considerar es el tiempo total de la prueba. La interacción entre la escoria y el ladrillo durante 8 horas no genera las mismas condiciones establecida en la operación. En la sección 2.4.7 fueron descritos ciclos de desgaste operacionales, en donde la infiltración de la escoria permite la formación de una capa remante sólida en la cara expuesta del ladrillo, que posteriormente se desprende y comienza otro ciclo de desgaste. En las pruebas realizadas en este estudio no hay turbulencia como en la industria, y por ello, es posible afirmar que no hubo desprendimiento importante de ladrillo, luego la infiltración de la escoria se produjo en etapas tempranas de la prueba de forma puntual y no reiterativa.

A continuación, se establece los mecanismos de corrosión del ladrillo refractario en función de la de temperatura y la composición de la escoria. Dicho mecanismo fue sub dividido en la interacción presente al interior del ladrillo por infiltración y en la superficie o cara caliente del ladrillo.

5.1.1 Corrosión del ladrillo refractario por infiltración de escoria

5.1.1.1 Infiltración de la escoria fayalítica con presencia de arcillas.

La escoria puede infiltrar en el ladrillo refractario a través de la porosidad abierta interconectada o entre los granos que conforman la matriz. La facilidad con que penetra en un poro está determinada por el balance de fuerzas dinámicas que experimenta la escoria en movimiento, mientras que la capacidad de abrirse paso entre dos granos unidos depende del ángulo diedro que se genera entre los límites del grano y la escoria (ver Sección 2.3.6). La infiltración a través del poro siempre ocurre mientras que la irrupción entre los granos estará fuertemente condicionada a la composición de las partículas que compongan la matriz.

Es posible derivar una expresión que permita relacionar todas las fuerzas involucradas en el fenómeno de la infiltración. Considerando un volumen de control cilíndrico, las fuerzas capilares y metalostática compiten con las fuerzas internas y viscosas ejercidas por el poro. Dicha expresión (Ecuación 34), establece que la velocidad con que penetra la escoria fundida en un poro depende de la distancia de penetración, radio del poro y viscosidad de la escoria, principalmente.

$$V_p(r, x) = \left[\frac{\Delta P + \frac{2\sigma \cos\theta}{R}}{8\mu x} \right] (R^2 - r^2) \quad (34)$$

A partir de esta ecuación se pueden establecer algunos puntos importantes:

1. A medida que el fundido avanza por el poro su velocidad disminuye debido a la competencia de fuerzas, donde el gas interno aumenta considerablemente su presión de oposición al ver reducido su espacio disponible.
2. La velocidad con que penetra la escoria en los poros situados en la parte baja del crisol es mayor que aquella presente en los poros ubicados en la parte superior, debido al aumento de la presión metalostática de la escoria.
3. Una disminución en la viscosidad de la escoria que infiltra en el poro provoca un aumento en la velocidad de infiltración, pues ambos parámetros son inversamente proporcionales

Ahora bien, es necesario establecer el nivel de infiltración de la escoria, el cual corresponde a la distancia máxima capaz que penetra fundido a través de la cara de contacto del refractario. La escoria una vez infiltrada, puede detener su movimiento por las siguientes razones:

1. Término de la longitud del poro.
2. El líquido alcanzó la isoterma crítica de solidificación, T_s

3. El fundido en virtud de su viscosidad presenta una fuerza inercial igual a las fuerzas dinámicas y capilares en su movimiento. Esto significa que el fundido queda detenido.
4. La velocidad de infiltración es tan pequeña que puede ser considerada nula.

La distancia máxima de infiltración de la escoria en el ladrillo a través del poro puede determinarse directamente de las soluciones al modelo expuesto en la Ecuación 34. Para velocidad igual a cero (detección de la escoria) es posible obtener una expresión en función de x , con x igual a la distancia del poro en donde la escoria se detiene.

Cabe destacar, que en el modelo antes mencionado no se considera los efectos de la variación de propiedades del fundido debido a la reacción química al interior del poro, sin embargo, si se consideran las variaciones de las propiedades del fundido y ladrillo con la temperatura. Esta última, es la principal variable de proceso, por cuanto la densidad y la viscosidad del fundido dependen de ella. También influye sobre la tensión superficial y el ángulo de mojabilidad del fundido.

En las pruebas desarrolladas, el perfil de la temperatura al interior del crisol es más bien constante, determinado por la temperatura de la cámara interna del horno y es por lo tanto improbable que la escoria infiltrándose a través del crisol se detenga luego de alcanzar la isoterma crítica de solidificación.

En el caso de la longitud del poro y la presión interna del ladrillo, son variables transversales al tipo de prueba y no representan, por lo tanto, un argumento comparativo en las infiltraciones resultantes. Dado las condiciones experimentales bajo las cuales se desarrolló el presente estudio, el fenómeno de infiltración queda determinado exclusivamente por la viscosidad del fundido que infiltra. No olvidar que la viscosidad es inversamente proporcional al aumento de la temperatura y generalmente es posible representarla a través de la ecuación de Arrhenius.

La Figura 150 muestra la penetración promedio de la escoria en función del contenido de montmorillonita y caolinita. Frente a un aumento de temperatura, los niveles de infiltración aumentan en el ladrillo debido a la disminución en la viscosidad de la escoria que penetra. La descomposición térmica de los minerales arcillosos a la temperatura de trabajo conlleva un aporte de sílice, magnesita y alúmina a la estructura de la escoria, esta última actúa como óxido base que rompe las cadenas silicatadas, disminuyendo la viscosidad del fundido. De esta forma, la presencia de arcillas promueve la penetración a través de los poros, tal como fue descrito en apartado anterior. Lo anterior justifica la diferencia en la distancia finales de infiltración reportadas en escorias dopadas con minerales arcillosos, luego la caolinita presenta infiltraciones notablemente mayores, a una misma temperatura de trabajo, sobre el 20%, por la alta presencia de alúmina en su estructura.

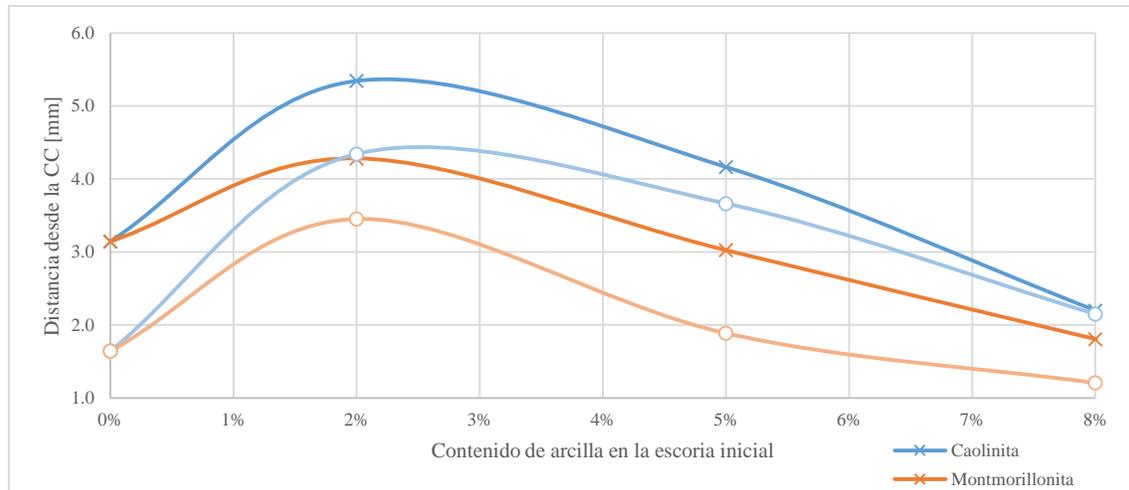


Figura 150. Infiltración promedio en el ladrillo de las escorias dopadas con diferentes tipos de arcilla. Marcadores cuadrados denotan temperatura de trabajo de 1300°C mientras que los circulares 1250°C.

5.1.1.2 Corrosión al interior del ladrillo por escorias fayalíticas con presencia de arcillas.

En el último apartado se clarificó el efecto de los óxidos básicos, presentes en las escorias dopadas con minerales arcillosos sobre la penetración del ladrillo refractario. Los óxidos, forman escorias menos viscosas y con menor tensión superficial que aumentan la velocidad con que el fundido avanza a través del poro, promoviendo la infiltración. Ahora bien, con un aumento del contenido de minerales arcillosos no se advierte una infiltración mayor, al contrario, la penetración de la escoria disminuye a medida que el contenido de arcilla en la escoria inicial aumenta. Lo anterior se atribuye al cambio composicional que sufre la escoria a medida que penetra en el refractario. Se ha establecido que una vez ocurrida la infiltración en las etapas tempranas, comienza el proceso de disolución del ladrillo en el fundido infiltrado dentro del poro (**Christian Alejandro Goñi Alarcón, 2004**).

La disolución de los granos sólidos constituyentes del ladrillo refractario en las fases líquidas infiltradas puede ser representada a través de un proceso fisicoquímico, controlado cinéticamente por dos etapas:

1. Reacción química en la interface líquido infiltrado-borde de grano sólido
2. Transporte de productos en capa límite por difusión molecular

C La etapa de reacción química, se caracteriza mediante la velocidad de la reacción, mientras que la etapa por transporte de productos en capa límite lo hace mediante el coeficiente de difusión de materia y espesor de capa límite (**Christian Alejandro Goñi Alarcón, 2004**). En un proceso de estas características, la reacción química toma lugar a una velocidad notablemente mayor que el transporte de los productos, luego la velocidad de corrosión será gobernada por difusión molecular.

El flujo de materia que difunde a través de una capa límite del fundido puede ser descrito mediante la ecuación de transporte-difusión de Noyes – Nerst

$$\frac{dC_x}{dt} = -D \frac{\partial C}{\partial x} = -D \frac{\Delta C}{\Delta x} = -D \frac{C_o - C_i}{\delta} \quad (35)$$

Esta expresión representa la densidad de flujo molar de la especie, y si lo transforma a velocidad lineal, finalmente se obtiene

$$V_{dis} = -D \frac{PM}{\rho} \left(\frac{C_o - C_\infty}{\delta'} \right) \quad (36)$$

Donde PM es el peso molecular de la especie y ρ repente la densidad del fundido. Esta expresión entrega la velocidad de disolución de la especie disuelta en un fundido adyacente, en un proceso controlado por difusión de especie, desde la capa límite hasta el seno del fundido.

Una manera acertada de calcular la capa límite es mediante ensayos de laboratorio y subsiguiente correlación de datos de entrada con los resultados experimentales obtenidos. Esta metodología es la más extendida en casi todos los campos de investigación de los fenómenos de transporte de masa y da origen a las correlaciones habituales utilizada en la investigación actual. Dentro de las investigaciones de corrosión en cerámicos y refractarios, la siguiente expresión es las más aceptada para geometrías cilíndricas en presencia de convección natural (**A. H. DE AZA, 1996**).

$$\delta' = \left(\frac{7}{5} \right)^2 \sqrt[4]{ \frac{D \mu \rho_\infty x}{g(\rho_i - \rho_\infty)} } e^{\frac{2(\rho_i - \rho_\infty)/\rho_\infty}{2R + \frac{1}{2}\rho}} \quad (37)$$

Donde x es la distancia desde el borde de ataque. El termino exponencial es la corrección para superficies cilíndricas introducida por Elenbaas. Según la Ecuación 37, la velocidad de corrosión está determinada por tres factores.

1. **La Temperatura**, un aumento en la temperatura incrementará la velocidad de corrosión del fundido bajo dos razones, por un incremento de la velocidad de difusión y por un incremento de la fuerza conductora de la disolución.
2. **Coefficiente de difusión D**. Si se determina la energía de activación para la difusión, se puede determinar el efecto de la temperatura sobre la velocidad de difusión. La Ecuación 38 es una estimación para el coeficiente de difusión en escorias fayalíticas (**Christian Alejandro Goñi Alarcón, 2004**).

$$D = D_o \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_o}{RT}\right) \quad (38)$$

$$D(T) = 3.54 * 10^{-7} \cdot \exp\left(-\frac{165500}{8.314 * T}\right) \left[\frac{m^2}{s}\right] \quad (39)$$

Si calculamos el coeficiente de difusión para escorias fayalíticas a 1250°C y 1300°C se obtiene valores de 2.1×10^{-6} y $3.2 \times 10^{-6} \left[\frac{m^2}{s}\right]$ respectivamente. Dicho aumento en el coeficiente de difusión se traduce en una mayor velocidad de disolución del refractario solo por conceptos de difusión.

3. **El espesor de la capa de difusión límite.** Incrementa con el tiempo a medida que el componente disuelto difunde en el fundido. El cambio en el perfil de concentración entre C_∞ y C_i al hacerse δ' más grande, dará lugar a una reducción de dC/dt y por lo tanto, la reacción disminuirá con el tiempo.

Fundidos viscosos dan lugar a láminas límites más anchas y en consecuencia a una transferencia más lenta de masa. Mientras que los fundidos menos viscosos conllevan velocidades más altas del fundido, forman capas límites más delgadas, y por lo tanto permiten una mayor transferencia de masa.

La Figura 153 muestra la composición elemental de la escoria infiltrada en el ladrillo refractario en función del contenido de montmorillonita en la mezcla inicial. Mayor contenido de Mg se registra en aquellas escorias infiltradas que fueron inicialmente dopadas con mayor cantidad de montmorillonita, la tendencia se acentúa trabajando a mayor temperatura.

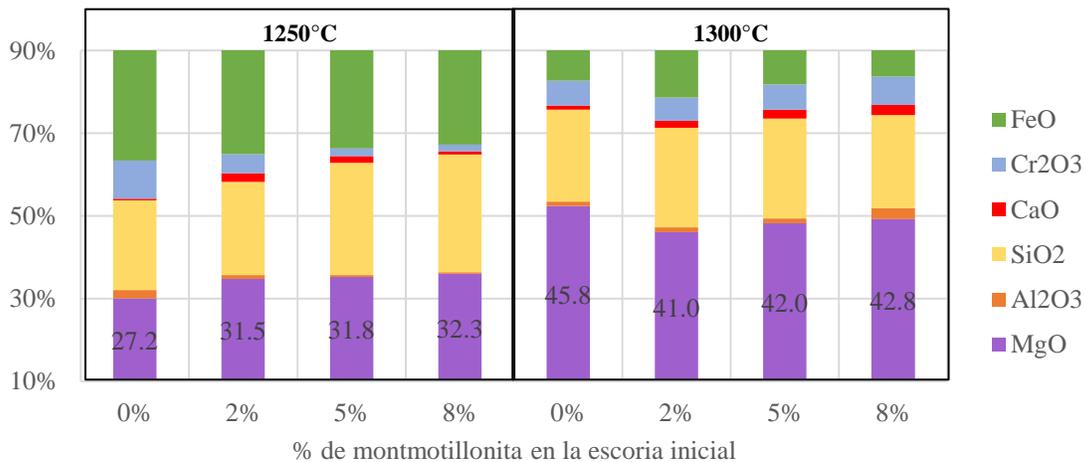


Figura 151. Composición mineralógica de la escoria saturada presente en el interior del refractario dopada inicialmente con montmorillonita a diferentes temperaturas.

A medida que una escoria es más fluida (mayor contenido de montmorillonita) se ve favorecida su infiltración a través del poro, comienza el proceso de disolución del ladrillo, sumando iones de magnesio, aluminio y cromo a la fase fundida. La baja viscosidad inicial acelera el proceso de disolución del ladrillo (ver Ecuaciones 36 y 38), la escoria se satura de iones en solución en un menor tiempo y por ello promueve la cristalización. A partir de cierta concentración crítica, la presencia de sólidos en la fase fundida heterogénea aumenta la viscosidad de forma exponencial, (ver Figura 12, Sección 2.1.3.2).

Finalmente se minimiza la disolución y velocidad de penetración. La fenomenología descrita justifica el comportamiento observado en la distancia de penetración, donde un aumento del contenido de montmorillonita no implica mayor infiltración de la escoria en ladrillo, al contrario, la penetración disminuye a medida que el contenido de arcilla en la escoria inicial aumenta.

En el caso de la adición de caolinita a la escoria se observa el mismo comportamiento descrito en el último apartado. La Figura 152 muestra la composición elemental de la escoria infiltrada en el ladrillo refractario en función del contenido de caolinita en la mezcla inicial. Mayor contenido de Mg se registra en aquellas escorias infiltradas que fueron inicialmente dopadas con mayor cantidad de caolinita, la tendencia se acentúa trabajando a mayor temperatura.

Mismo comportamiento se reportó en las escorias dopadas con montmorillonita, en este caso la diferencia del contenido de Mg en la escoria es mayor entre cada dopaje del mineral arcilloso. De igual forma, una escoria más fluida que se infiltra a través del poro incorpora iones de magnesio, aluminio y cromo de forma acelerada. Posteriormente la escoria se satura de iones en un menor tiempo, los cuales aumentan la viscosidad deteniendo la infiltración.

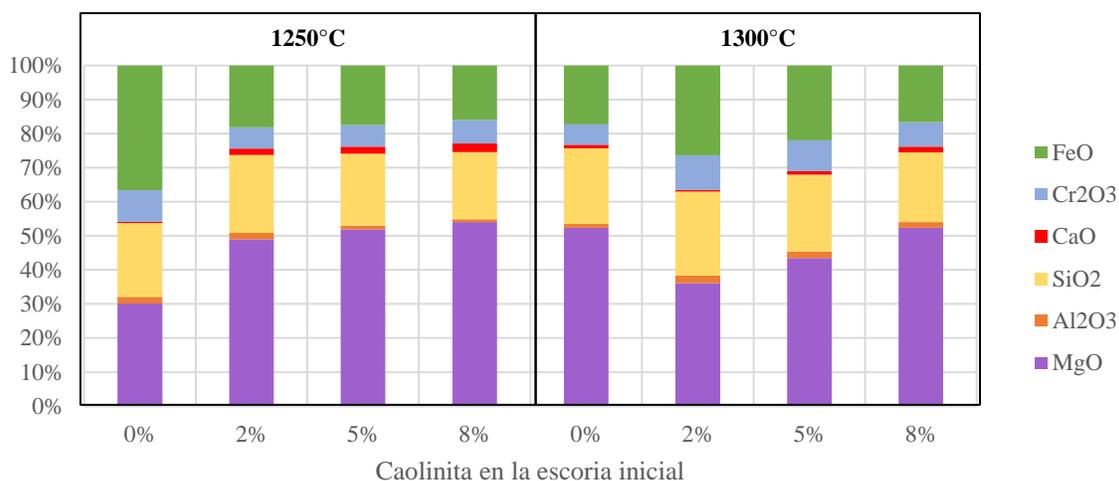


Figura 152. Composición mineralógica de la escoria saturada presente en el interior del refractario dopada inicialmente con caolinita a diferentes temperaturas.

Como ya se ha establecido, la escoria dopada con caolinita es inicialmente menos viscosa en comparación a la escoria dopada con montmorillonita, luego su infiltración en el ladrillo es mayor, independiente de la temperatura y del contenido de caolinita. A esto se suma, la complejidad que presenta la estructura del mineral de montmorillonita, la cual posee una capa de tetraedros extra en comparación a la caolinita, aparentemente la descomposición de esta arcilla se facilita a las temperaturas de trabajo.

En comparación al caso base, la adición de montmorillonita solo aumenta la penetración cuando el dopaje es menor al 5% de la escoria, independiente de la temperatura. Para dopajes mayores al 5%, la montmorillonita retarda la penetración de la escoria debido a un aumento de viscosidad en la escoria infiltrada. En el caso de la caolinita, a una temperatura de 1250°C la adición de esta mineral arcilla, la penetración registrada siempre es mayor al caso base, mientras que trabajando a 1300°C solo es mayor con dopajes inferiores al 8%.

5.1.2 Corrosión del ladrillo refractario en contacto con la escoria-bulk

El proceso de disolución desde la superficie del ladrillo depende de la temperatura del sistema, composición del fundido, composición de las fases refractarias, de la presión y atmósfera del horno. En las pruebas experimentales realizadas, las fases propias del ladrillo refractario de magnesia cromita no representan una variable, pues se utilizó un mismo ladrillo para obtener los crisoles. Durante los experimentos, se trabajó bajo atmósfera controlada, fijando la presión parcial de oxígeno por medio de una inyección de mezcla controlada de gases de CO y CO₂, directamente, se controló la razón CO/CO₂, por lo que su incidencia en las pruebas experimentales es de forma transversal y no representa una variable a considerar en el análisis de los resultados.

A diferencia de la fenomenología de disolución del refractario al interior de un poro, descrito en la sección 5.1.1.2, el proceso de disolución en la superficie del refractario tiene lugar en tres etapas consecutivas: (1) los reactantes son transportados a la interfase; (2) la reacción tiene lugar en la interfase, (3) los productos son transportados fuera de la interfase. De esta forma, se agrega una etapa al proceso corrosivo, donde el transporte de los reactantes a la superficie establece un nuevo parámetro cinético.

El transporte de los productos fuera de la interfase representa la etapa limitante para la velocidad de corrosión cuando el proceso se inicia en la cara caliente del refractario. En otras palabras, la etapa que controla la velocidad de corrosión será la difusión molecular de los componentes del refractario disueltos en la escoria estacionaria.

La difusión molecular está representada nuevamente por la ecuación de Noyes-Nernst. En este caso específico, el radio de la geometría cilíndrica descrito en la Fórmula 34 es mucho mayor que el utilizado en un poro, luego la capa límite de difusión es mucho mayor en la superficie del ladrillo que en un poro, resultando en velocidades de disolución más lentas, prolongando la disolución del ladrillo desde la superficie a lo largo de toda la prueba.

Al interior del crisol se origina un flujo en movimiento clasificado como convección libre, ocasionado por el proceso de disolución, debido al gradiente de densidad que se genera en el fundido adyacente. Considerando que los cambios de densidad son relativamente pequeños, la convección libre siempre producirá un flujo laminar no turbulento. Este tipo de flujo establece una capa de flujo viscoso, dentro de la cual se origina un gradiente de velocidades que van desde un máximo, correspondiente a la velocidad de seno de fluido, hasta un mínimo correspondiente a una velocidad nula sobre la superficie escoria-ladrillo.

En caso de convección natural, el espesor «efectivo» de la capa de difusión límite viene determinado por las condiciones hidrodinámicas del fluido. La convección libre presente en una escoria casi estacionaria resulta en velocidades sumamente lentas. Se origina entonces, una capa de velocidad límites infinitamente gruesa donde la velocidad de disolución puede ser controlada por difusión molecular. En escoria fayalíticas estáticas, la capa límite de velocidad es generalmente diez veces mayor que la capa límite de difusión (**Christian Alejandro Goñi Alarcón, 2004**).

La Figura 153 muestra el contenido de magnesia en el bulk de la escoria final, en función del dopaje del mineral arcillo presente en la escoria inicial a 1250°C y 1300°C. Dada la composición inicial de la mezcla, el magnesio en la escoria final es indicador directo de la disolución del ladrillo refractario en la escoria. Es evidente que, un aumento de temperatura resulta en una mayor corrosión determinada por un aumento en la velocidad de dilución discutidos anteriormente y por un incremento de la fuerza conductora de la disolución.

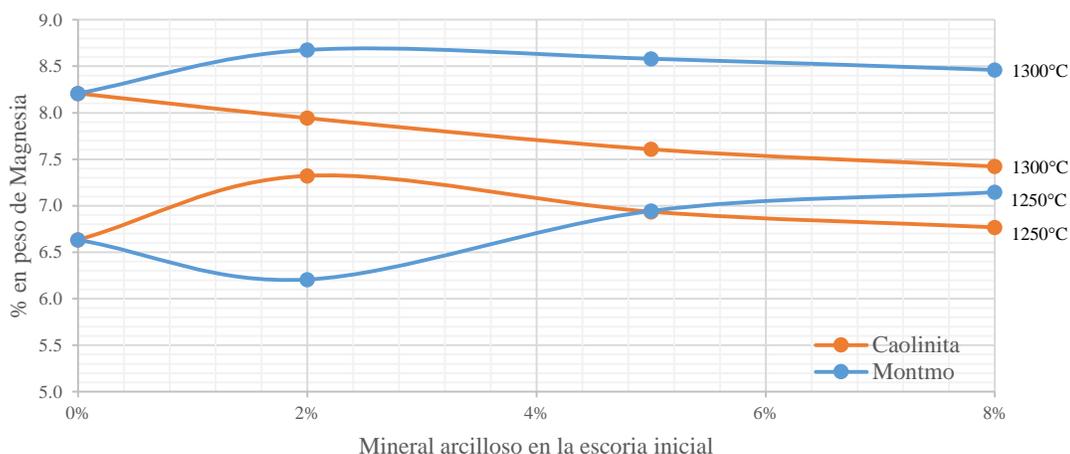


Figura 153. Contenido de MgO en la escoria final dopada con diferentes minerales arcillosos a temperaturas de trabajo de 1250°C y 1300°C.

El incremento de la fuerza conductora puede ser interpretado mediante el uso de diagramas de equilibrio de fases. La Figura 154 corresponde al diagrama ternario FeO-SiO₂-MgO a diferentes temperaturas de equilibrio. Las reacciones que describen la disolución de los granos de magnesia en escoria pueden ser visualizados en este diagrama (Malfliet *et al.*, 2014). El componente refractario MgO se disolverá en la escoria líquida de fayalita hasta la concentración en la que el olivino sólido se aparece por saturación, dicha concentración límite es dependiente de la temperatura, luego un incremento en la temperatura de 50°C (1250 a 1300°C) producirá un aumento en la solubilidad de la magnesia de un 5%.

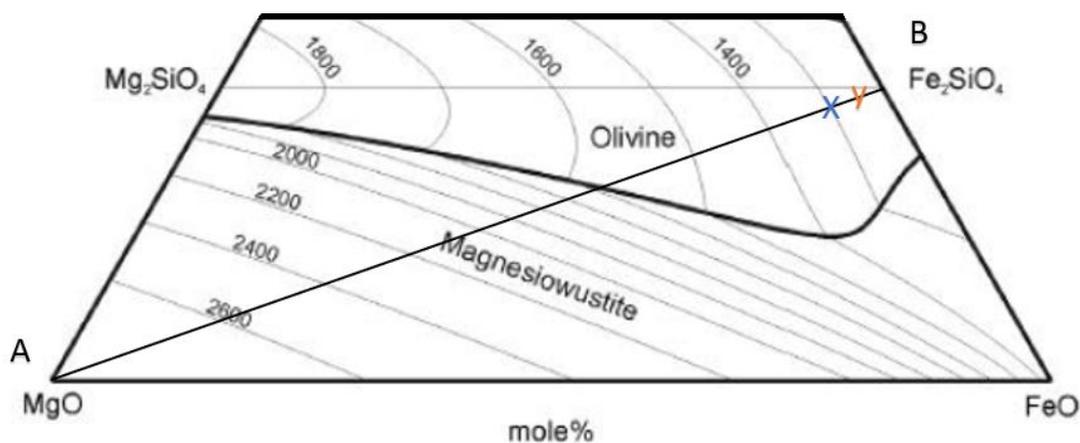


Figura 154. Diagrama ternario FeO-SiO₂-MgO. Las líneas isotermales representan líneas de solubilidad a las temperaturas indicadas. La X de color azul representa el límite de solubilidad a 1300°C mientras que la Y de color naranja denota el límite de solubilidad a 1250°C.

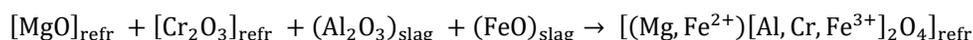
En la Figura 153 es posible observar el efecto del contenido de minerales arcillosos en la escoria inicial sobre la disolución del ladrillo refractario. Trabajando a 1250°C, tanto la montmorillonita como la caolinita aceleran el proceso de disolución. Una excepción existe cuando la escoria es dopada con 2% en peso de montmorillonita a 1250°C, cuyo valor es menor que el caso base. Trabajando a 1300°C, la presencia de caolinita retrasa la disolución del ladrillo mientras que la montmorillonita tiene el efecto contrario.

5.1.2.1 Efecto de la presencia de caolinita en la disolución del ladrillo refractario

La presencia de caolinita en la escoria tiene efectos opuestos dependiente de la temperatura de trabajo. A 1250°C, la caolinita acelera el proceso de disolución, registrando niveles de magnesio en la escoria mayores que los obtenidos en el caso base, mientras que a 1300°C la caolinita retrasa el proceso, pues los contenidos de magnesio son mayores en el caso base. Esto se explica a través de los modelos de penetración y difusión molecular expuestos en las secciones anteriores.

Como ya se ha establecido, con un aumento del contenido de caolinita no se advierte una infiltración mayor, al contrario, la penetración de la escoria disminuye. La razón principal de este fenómeno es la disolución acelerada que ocurre al interior del poro que aumenta la viscosidad de forma exponencial y posteriormente disminuye la velocidad de infiltración. Dicha escoria infiltrada, presenta altos contenido de magnesio, calcio, alúmina y cromo, tal como se muestra en la Figura 152. La disolución interna del ladrillo está limitada por la distancia de penetración, luego la disolución total del ladrillo es gobernada por la disolución presente en la cara caliente del ladrillo.

Al comienzo de la prueba, la escoria dopada con caolinita comienza el proceso de infiltración, donde ocurre la disolución a través de los poros. Simultáneamente ocurre la disolución de ladrillo en la superficie. La Figura 155 muestra la composición final de la espinela completa resultante de la interacción del ladrillo con la escoria, representada a través de la siguiente reacción:



A 1250°C, el porcentaje de magnesio en la espinela compleja aumenta con la adición de caolinita. Este comportamiento concuerda con el contenido total de magnesio en el bulk de la escoria, por lo que es confirma la dependencia de la disolución superficial en la corrosión total del refractario.

Como ya se ha discutido, una escoria fundida inicialmente menos viscosa (8% de caolinita) es capaz de acelerar el proceso de penetración y disolución en la superficie del ladrillo. Ahora bien, en el caso de una escoria casi estacionaria con flujo laminar por convección natural, dicha disolución genera un aumento de concentración solo en la escoria cercana a la cara caliente del ladrillo.

De acuerdo a lo anterior, se genera una capa de escoria “estancada” de alta concentración de magnesio, luego el gradiente de concentración entre la pared y la escoria adyacente es menor, disminuyendo la disolución total del refractario. El aumento de viscosidad en la capa cercana

a la cara caliente no se debe solo al aumento de los productos de disolución, la presencia de fases sólidas desprendidas desde el ladrillo también contribuye a un aumento de viscosidad aparente de la escoria.

Cuando la temperatura de trabajo es 1300°C, el caso base presenta una disolución de ladrillo mayor que las escorias dopadas con caolinita, incluso con un 2% en peso de mineral arcilloso. En este caso particular, la ausencia de caolinita en la escoria inicial pospone el fenómeno de escoria estancada y la disolución del ladrillo puede llevarse a cabo con mayor velocidad, aumentando el contenido final de magnesia en la escoria resultante.

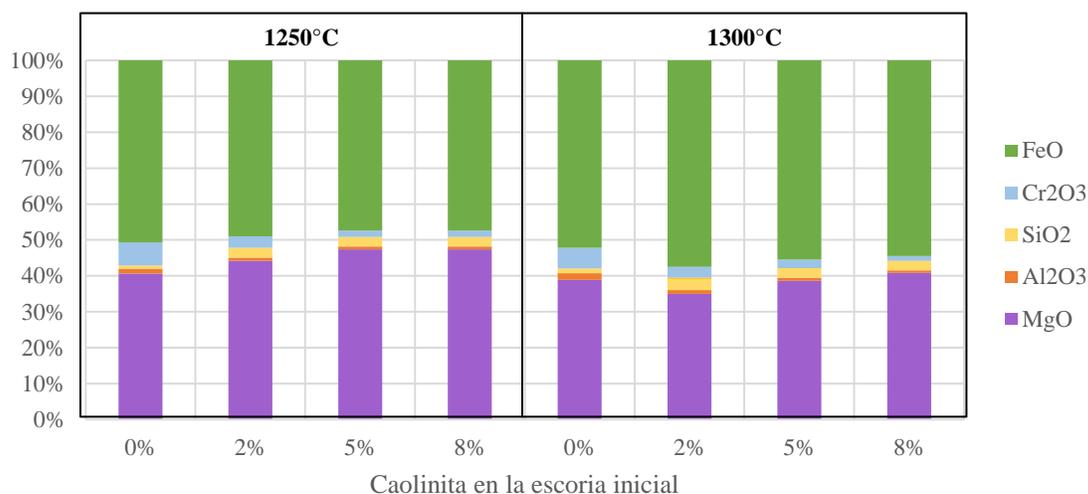


Figura 155. Composición mineralógica de la espinela compleja formada en la cara caliente del refractario en contacto con escoria dopada con caolinita a diferentes temperaturas.

Otra consecuencia importante de la disolución del refractario es la formación de magnetita secundaria en la fase de escoria fundida. La magnetita está presente en la escoria industrial producto de una atmosfera oxidante, influye de forma directa en el funcionamiento de la operación. Un aumento de magnetita secundaria luego de la saturación conlleva la presencia de cristales sólidos que aumentan considerablemente la viscosidad de la escoria heterogénea. Lo anterior, en presencia de metal blanco durante la etapa de fusión, conlleva a una mala separación de fases afectando perjudicialmente la sedimentación y coalescencia de cobre sulfurado y eventualmente metálico concluyendo en un aumento el atrapamiento mecánico de cobre en la escoria.

La adición de MgO (ladrillo disuelto) y Al₂O₃ (presente en los minerales arcillosos) al sistema base FeO-SiO₂ conlleva un aumento sustancial de la temperatura de liquidus de la escoria fundida. Estudios experimentales a escala de laboratorio en donde se reportan contenidos por separado de Al₂O₃ y MgO de 4,8 y 12% en peso, respectivamente, para escorias tipo olivina a 1300 °C concluyen una alta precipitación de magnetita para presiones parciales de oxígeno que exceden 10⁸ atm. El área homogénea líquida resultó ser mucho menor en relación a la escoria olivina base sin óxidos adicionales (Henao *et al.*, 2006).

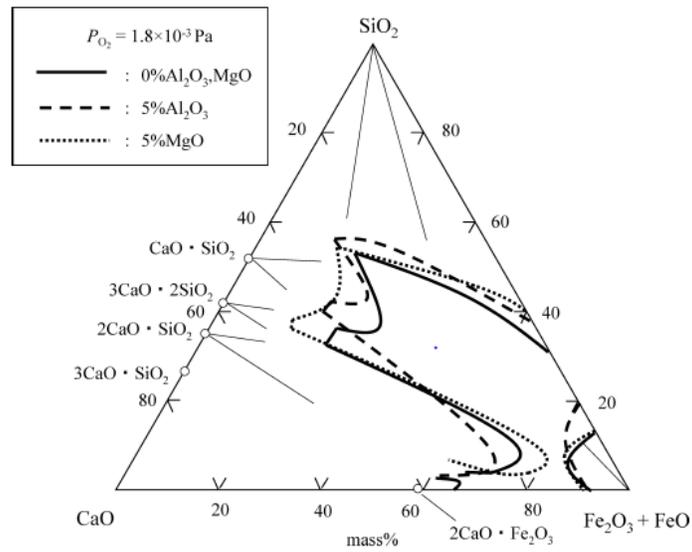


Figura 156. Efecto de alúmina y magnesia en la temperatura liquidus de del sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ a una presión parcial de oxígeno igual a 1.8×10^{-3} a 1573K .

La presencia de magnetita en el bulk de la escoria se identifica de forma cualitativa en las Figuras 159 y 160 en función del contenido de caolinita en la escoria inicial. La presencia de magnetita resulta ser directamente proporcional al contenido de magnesia en el bulk de la escoria para ambas temperaturas experimentales.

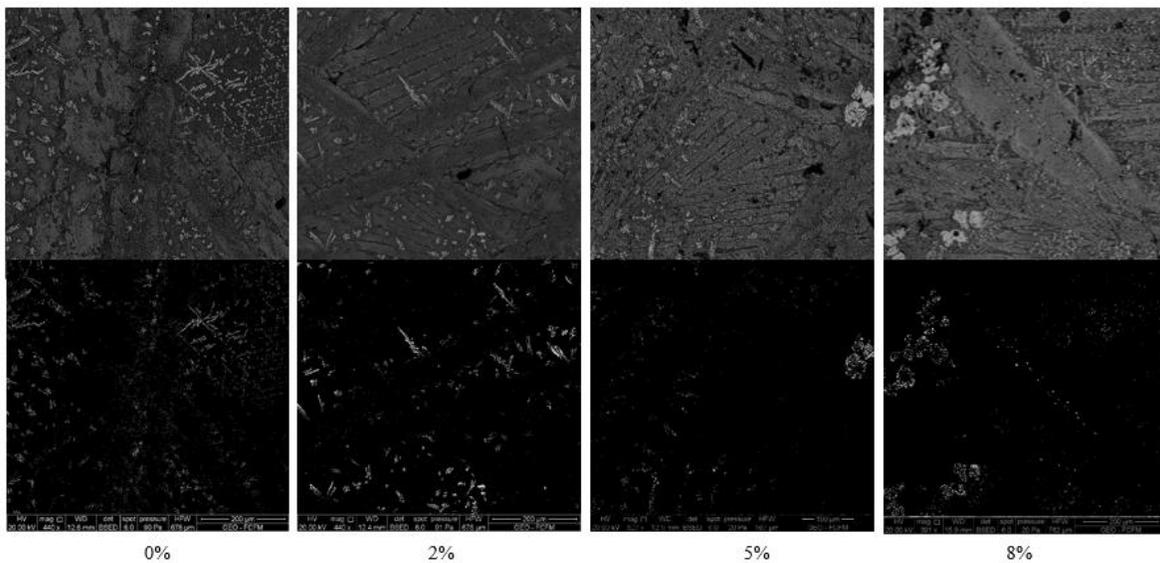


Figura 157. Presencia de magnetita en el bulk de la escoria en función del contenido de caolinita a 1250°C .

A 1300°C , la presencia de magnetita en el bulk de la escoria es aún más pronunciada, debido mayor contenido de magnesia y alúmina en la escoria final, producto del aumento en la disolución del refractario antes mencionado. Es importante señalar que la presencia de magnetita en la escoria está restringida solo a la sección central de esta, por lo que su partición en los fenómenos de difusión no es considerada.

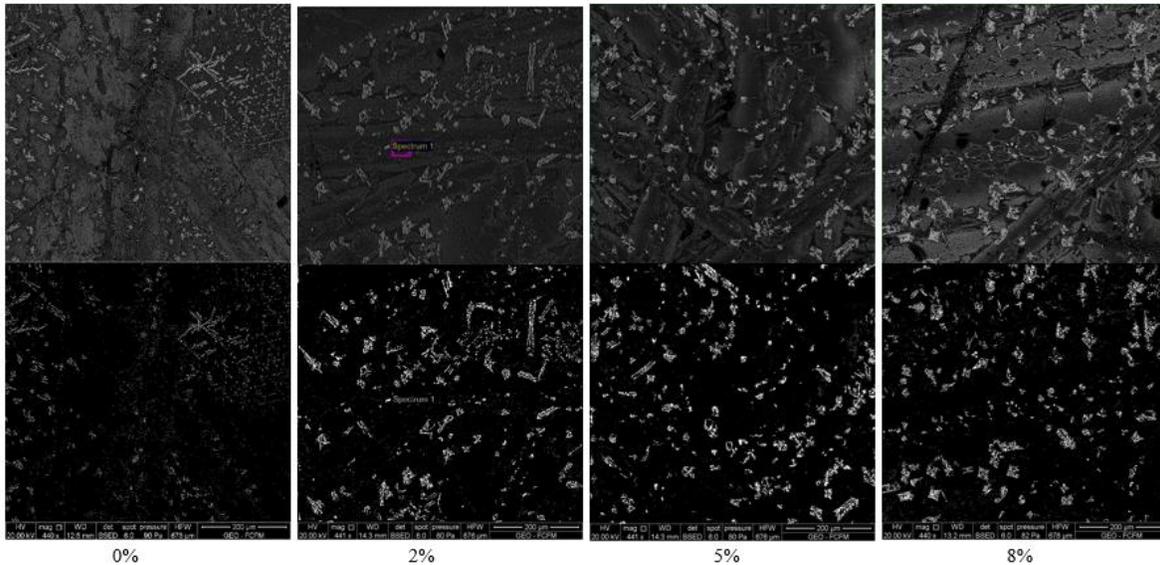


Figura 158. Presencia de magnetita en el bulk de la escoria en función del contenido de caolinita a 1300°C.

5.1.2.2 Efecto de la presencia de Montmorillonita en la disolución del ladrillo refractario

La presencia de montmorillonita en la escoria tiene efectos similares para ambas temperaturas. A 1250°C la montmorillonita acelera el proceso de disolución, registrando niveles de magnesio en la escoria mayores que los obtenidos en el caso base. El mismo comportamiento se registra a 1300°C, esta vez no existe una disminución en la disolución de refractario con 2% de montmorillonita en la escoria. Una excepción existe cuando la escoria es dopada con 2% de montmorillonita a 1250°C, cuyo valor es menor que el caso base.

El caso particular antes señalado es atribuido al “efecto catión” generado por la presencia inicial de magnesio en la escoria. Estudios relacionados a la viscosidad de escorias fayalita en función de la razón Fe/Si, muestran un ligero máximo de viscosidad en la región cercana a la composición estequiométrica de fayalita a 1523 K (**Kucharski, Stubina, & Toguri, 1989**). Este máximo se debe al puente de cationes Fe^{+2} y tetraedros SiO_4^{+4} .

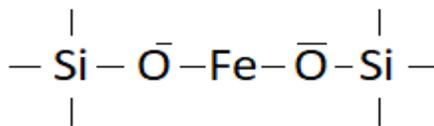


Figura 159. Puente cationes y tetraedros presente en escorias fayalíticas

Esta disposición de los tetraedros de Si y cationes de Fe polimeriza la estructura de la escoria produciendo un máximo de viscosidad en este sistema. Es necesario mencionar que dicha estructura se destruye fácilmente a temperaturas más altas a medida que los iones adquieren más energía. Lo anterior justifica el aumento de disolución obtenido a 1300°C en escorias sin dopaje (**Kucharski, Stubina, & Toguri, 1989**). Ahora bien, un leve aumento de cationes del tipo Mg^{+2} en la escoria, establece la presencia de una estructura aun más polimerizada del tipo:

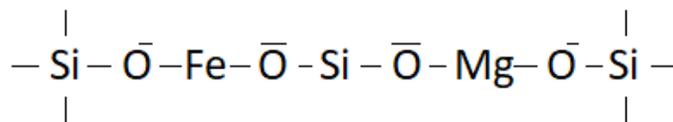


Figura 160. Puente cationes y tetraedros presente en escorias fayalíticas dopada con montmorillonita.

Debido a la nueva configuración presente en la estructura de la escoria, el pick de viscosidad se acentúa retrasando la disolución del ladrillo refractario. Al aumentar el contenido de montmorillonita a 5 y 8 % el efecto catión aparentemente desaparece, debido al aumento de las fuerzas interiónicas presentes en la escoria.

A partir de este punto, trabajando a 1250°C, un aumento del contenido de montmorillonita acelera la disolución del ladrillo refractario. Este comportamiento concuerda con el porcentaje de magnesia registrado en la espinela compleja (Figura 164).

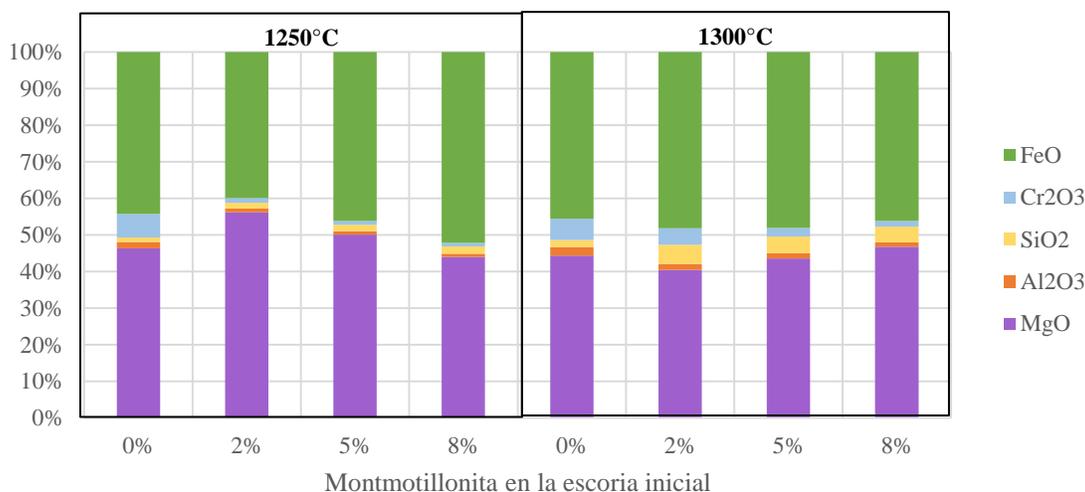


Figura 161. Composición mineralógica de la espinela compleja formada en la cara caliente del refractario en contacto con escoria dopada con montmorillonita a diferentes temperaturas.

Como ya se ha discutido, una escoria fundida inicialmente menos viscosa (5 y 8% de montmorillonita) es capaz de acelerar el proceso de disolución en la superficie del ladrillo. En el caso de una escoria dopada con caolinita, se estableció el efecto de “escoria estancada” que disminuye el gradiente de concentración entre la pared y la escoria adyacente, disminuyendo la disolución total del refractario. Este efecto es aparentemente desestimado al dopar con montmorillonita, principalmente por dos razones.

1. El aumento de viscosidad en la capa cercana en la cara caliente es proporcional al contenido de alúmina. Escorias dopadas con caolinita contiene el doble de alúmina que aquellas escorias dopadas inicialmente con montmorillonita (ver Figura 165).
2. Descomposición de la montmorillonita es sustancialmente más lenta que la caolinita debido a su estructura TOT más compleja (ver Sección 2.2.1.3), luego la incorporación de alúmina en la estructura de la escoria es de forma más progresiva.

Cuando la temperatura de trabajo es cercana a los 1300°C, el caso base presenta una disolución de ladrillo menor que las escorias dopadas con montmorillonita, incluso con un 8% de mineral arcilloso. En este nuevo escenario, la presencia de montmorillonita acelera el proceso de disolución del ladrillo refractario. A mayores concentraciones de mineral arcilloso, la escoria experimenta el fenómeno de escoria estancada y la disolución del ladrillo puede llevarse a cabo con mayor velocidad, disminuyendo el contenido final de magnesia en la escoria final progresivamente.

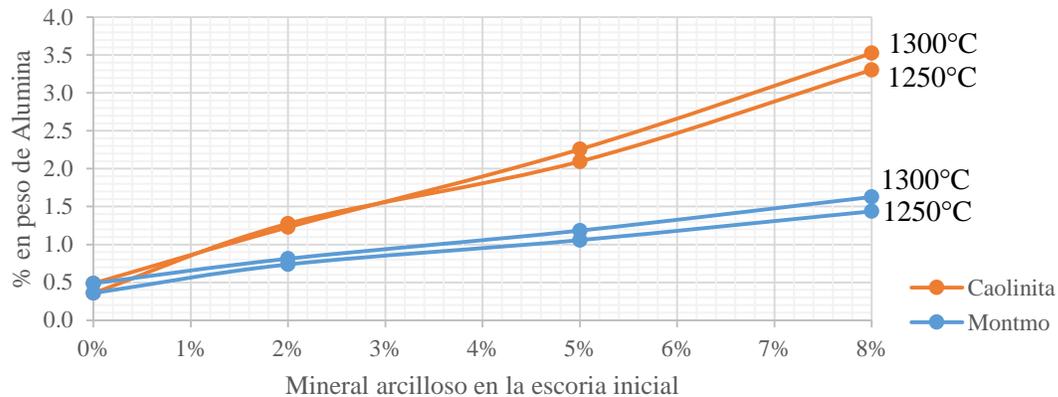


Figura 162. Contenido de alúmina en la escoria final en función del contenido de arcilla en la escoria inicial.

De igual forma que la escoria dopada con caolinita, la presencia de magnesia en la escoria final resulta ser un punto importante a considerar. La presencia de magnetita en el bulk de la escoria se muestra de forma cualitativa en las Figuras 163 y 164 en función del contenido de montmorillonita en la escoria inicial. La presencia de magnetita es directamente proporcional al contenido de magnesia en el bulk de la escoria para ambas temperaturas.

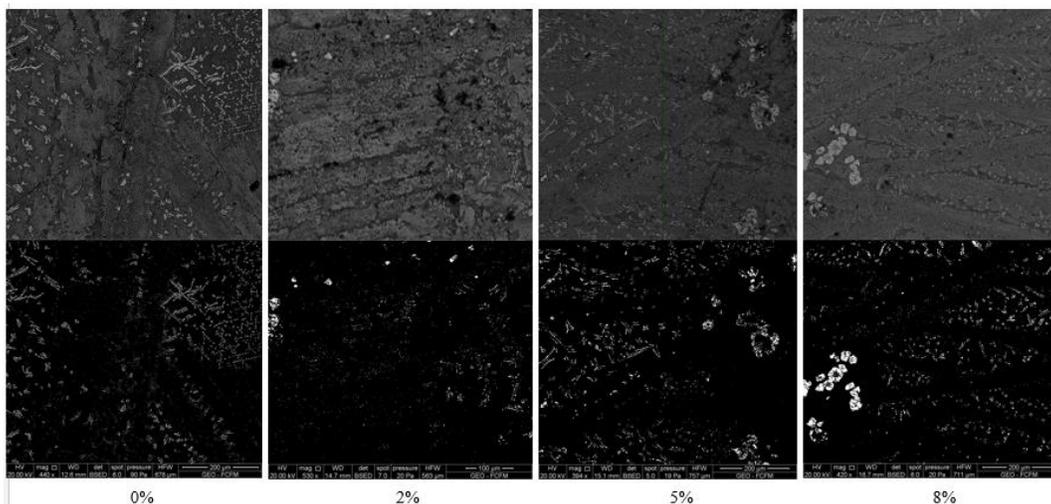


Figura 163. Presencia de magnetita en el bulk de la escoria en función del contenido de montmorillonita a 1250°C.

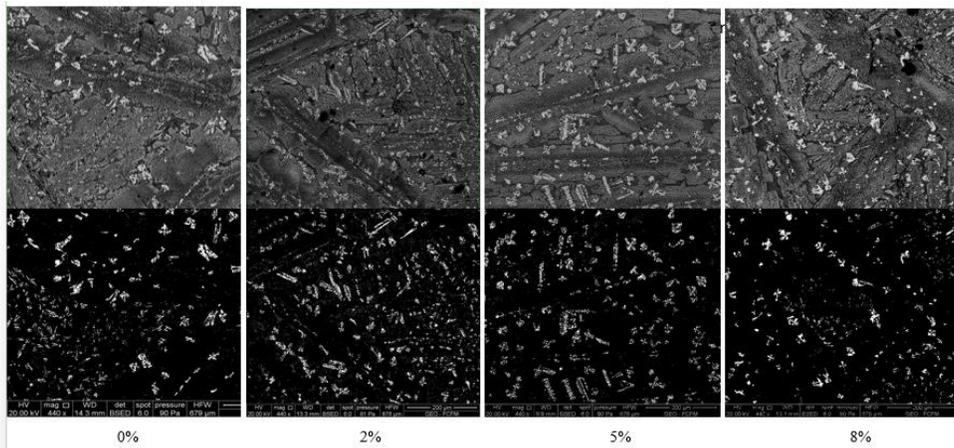


Figura 164. Presencia de magnetita en el bulk de la escoria en función del contenido de montmorillonita a 1300°C.

La presencia de magnetita en la escoria final a 1300°C fue cuantificada mediante XRD. Los resultados se muestran en la Tabla 53.

Tabla 53. Fases presentes en la escoria final obtenida a 1300°C.

Fase	Formula
Olivino, syn	$MgFe(SiO_4)$
Magnetita	$(Mg_{0.04}Fe_{2.96})O_4$
Magnetita, syn	Fe_3O_4

Menor contenido de magnetita (4-6% en peso menos) se obtuvo para la escoria dopada con 8% de caolinita en comparación a lo observado en las escorias dopada con 8% de montmorillonita y sin dopar (caso base).

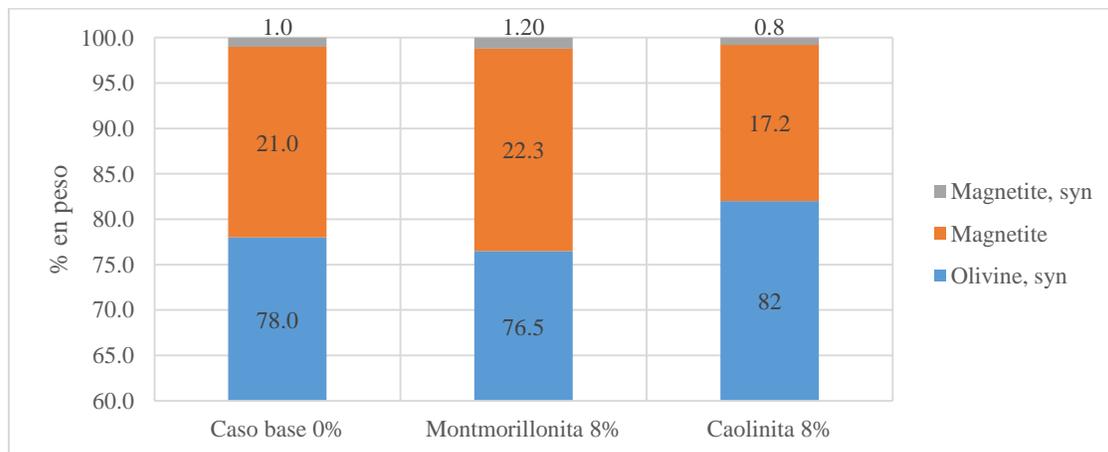


Figura 165. Contenido de magnetita en la escoria final medida por XRD para escorias dopadas con 8% de montmorillonita y caolinita

5.2 Presencia de minerales arcillosos en la operación

Los minerales arcillosos tales como la caolinita y la montmorillonita son categorizados como filosilicato, los cuales poseen propiedades marcadamente hidrofílicas. Dado lo anterior, el principal mecanismo por el cual estos minerales pueden llegar al concentrado es a través de arrastre por su estructura laminar. Por lo tanto, la colección de ganga arcillosa está relacionada directamente con la recuperación de agua en el proceso de concentración.

Mediante un factor de arrastre, dependiente del tamaño de la partícula y forma, es posible correlacionar la colección de arcillas durante la flotación. Dado que los minerales arcillosos tienen forma planar, granulometrías entre 2-5 micrones y características hidrofílicas, se puede asumir un factor de arrastre igual a la unidad, con lo cual, la colección de ganga es igual a la recuperación de agua que varía entre 20-30% en peso.

Tomando un valor crítico de recuperación de agua igual a 30% y considerando la concentración promedio típica de caolinita y montmorillonita en los yacimientos chilenos (ver Tabla 3), se evalúan dos casos de interés:

- a) Caolinita 12%- Montmorillonita 4%
- b) Caolinita 8%- Montmorillonita 12%

Para el caso a) se obtiene que en promedio el concentrado llega a la etapa de fusión con 1.2% de montmorillonita y 3,6% de caolinita, mientras que para el caso b) se esperan contenidos de caolinita y montmorillonita de 2.4 y 3.6% respectivamente. Los minerales arcillosos presentes en los concentrados sulfurados de cobre, alimentados a la etapa de fusión del proceso pirometalúrgico, se distribuyen completamente a la fase oxidada debido a su descomposición térmica en óxidos básicos a una alta temperatura, alcanzando un pseudo-equilibrio en el sistema.

Al interior del reactor, la formación de escoria y mata en razón másica convencional de 1/1 asociada a concentrados calcopiríticos, aumenta la concentración relativa de dichos minerales de ganga al doble. Se espera entonces que, la concentración final de montmorillonita y caolinita en la escoria para el caso a) sea del orden de 2.4 y 7.2%, mientras que para el caso b) 7.2 y 4.8 % respectivamente.

Para correlacionar el efecto de dichos minerales con los resultados obtenidos en el presente estudio, se establece analizar:

- Caso a) Montmorillonita 2% - Caolinita 8 %
- Caso b) Montmorillonita 8% - Caolinita 5%

Considerando un caso base de operación 1300°C, donde la fusión de concentrados sulfurados está libre de minerales arcillosos, la presencia de éstos, bajo un escenario operacional invariante sin medidas de acción inmediatas, implicara los siguientes efectos:

Caso a): Caolinita 8% - Montmorillonita 2%

1. La descomposición de la caolinita a la temperatura de trabajo aporta sílice y alúmina a la estructura de la escoria. Un 8% de caolinita aporta cerca de un 3% de alúmina a la escoria que actúa como óxido base rompiendo las cadenas silicatadas de la escoria, luego disminuye la viscosidad del fundido. En una primera instancia, se favorezca la penetración de escoria a través del poro de la mampostería refractaria.
2. En una etapa posterior, una escoria más fluida que se infiltra a través del poro, incorpora iones de magnesio, aluminio y cromo de forma acelerada. Posteriormente la escoria infiltrada se satura de iones en un menor tiempo, los cuales aumentan la viscosidad deteniendo la infiltración. Se espera entonces que al dopar con 8% de caolinita la **infiltración final del ladrillo disminuya** en comparación a la operación regular, de esta forma la capa remanente en la superficie de la mampostería refractaria será de menor dimensión.
3. Finalmente, según el ciclo de desgaste de ladrillo refractario enunciado en la sección 2.4.7, el desprendimiento de la capa remanente incorporará fases sólidas a la escoria, liberando la escoria infiltrada. Se registrará un aumento relativo de los componentes disueltos en la escoria infiltrada en la masa total de escoria.
4. La descomposición de la montmorillonita a la temperatura de trabajo adiciona sílice, magnesio y alúmina a la estructura de la escoria. Un 2% de montmorillonita aporta cerca de un 0.3% de alúmina y 0.04% de magnesio a la escoria, que actúan como óxidos bases rompiendo las cadenas silicatadas de la escoria, disminuyendo levemente la viscosidad del fundido, favoreciendo la penetración, pero de forma marginal.
5. En una etapa posterior, una escoria levemente menos viscosa que se infiltra a través del poro refractario incorpora iones de magnesio, aluminio y cromo de forma regular. Posteriormente la escoria se satura de iones, pero continúa la infiltración. Se espera entonces que con 2% de montmorillonita **la infiltración final del ladrillo aumente** en comparación a la operación regular, de esta forma la capa remanente en la superficie de la mampostería refractaria será de mayor dimensión. La disolución al interior del ladrillo refractario por escoria infiltrada es mayor en este caso.
6. Finalmente, según el ciclo de desgaste de ladrillo refractario enunciado en la sección 2.4.7, el desprendimiento de la capa remanente incorporará fases sólidas a la escoria, liberando la escoria infiltrada. Se registrará un aumento relativo de los componentes disueltos en la escoria infiltrada mayor que el caso descrito con caolinita.
7. Independiente del mineral arcilloso, caolinita o montmorillonita, presente en los concentrados, la incorporación de alúmina y magnesio a la escoria infiltrada desplaza la línea líquidus de la escoria, disminuyendo el área de trabajo operacional. Esto

provoca un aumento en la cantidad de magnetita presente en esta y con ello la viscosidad de la fase y el atrapamiento mecánico de cobre, es decir menores recuperaciones metalúrgicas.

Como se discutió en la en la sección 5.1.2, el aumento de magnetita será directamente proporcional a la cantidad de magnesia incorporada desde el refractario hacia la escoria. Finalmente, la escoria con presencia de montmorillonita genera un mayor contenido de magnetita en comparación a la caolinita.

El análisis realizado hasta aquí considera los efectos por separado de la presencia de minerales arcillosos en las condiciones operacionales. Si se busca establecer un escenario combinado, los efectos resultan ser más complejos y la determinación de parámetros de interacción de segundo e incluso tercer orden pudiesen ser requeridos.

Caso b): Caolinita 5% - Montmorillonita 8 %

1. La descomposición de la caolinita a la temperatura de trabajo aporta sílice y alúmina a la estructura de la escoria. Un 5% de caolinita aporta cerca de un 2% de alúmina a la escoria que actúa como óxido base rompiendo las cadenas silicatadas de la escoria, luego disminuye la viscosidad del fundido. En una primera instancia, se favorezca la penetración de escoria a través del poro de la mampostería refractaria.
2. En una etapa posterior, una escoria más fluida que se infiltra a través del poro incorpora iones de magnesio, aluminio y cromo. Posteriormente la escoria se satura de iones, los cuales aumentan la viscosidad deteniendo la infiltración. Se espera entonces que al dopar con 5% de caolinita la **infiltración final del ladrillo aumente** en comparación a la operación regular, formando una capa remanente en la superficie de la mampostería refractaria de mayor dimensión.
3. Finalmente, según el ciclo de desgaste de ladrillo refractario enunciado en la sección 2.4.7, el desprendimiento de la capa remanente incorporará fases sólidas a la escoria, liberando la escoria infiltrada. Se registrará un aumento relativo de los componentes disueltos en la escoria infiltrada en la masa total de escoria.
4. La descomposición de la montmorillonita a la temperatura de trabajo adiciona sílice, magnesia y alúmina a la estructura de la escoria. Un 8% de montmorillonita aporta cerca de un 1.16% de alúmina y 0.15% de magnesia a la escoria, que actúan como óxidos bases rompiendo las cadenas silicatadas de la escoria, disminuyendo la viscosidad del fundido, favoreciendo la penetración.
5. En una etapa posterior, una escoria levemente más fluida que se infiltra a través del poro incorpora iones de magnesio, aluminio y cromo de forma regular. Posteriormente la escoria se satura de iones deteniendo la infiltración. Se espera entonces que al dopar con 8% de montmorillonita la **infiltración final del ladrillo disminuya** en comparación a la operación regular, de esta forma la capa remanente

en la superficie de la mampostería refractaria será de menor dimensión. La disolución al interior del ladrillo refractario por escoria infiltrada es menor en este caso.

6. Finalmente, según el ciclo de desgaste de ladrillo refractario, el desprendimiento de la capa remanente incorporará fases solidas a la escoria, liberando la escoria infiltrada. Se registrará un aumento relativo de los componentes disueltos en la escoria infiltrada menor que el caso descrito con caolinita.
7. Adicionalmente, independiente de la arcilla en cuestión, la incorporación de alúmina desde las arcilla y magnesia desde la escoria infiltrada desplaza la línea liquidus de la escoria, disminuyendo el área de trabajo operacional en la fundición, aumentando la cantidad de magnetita presente en esta. Los problemas operacionales atribuido a esta condición operación se traduce en perdidas de cobre en la escoria y por lo tanto en bajas recuperaciones metalúrgicas.

Si se quisiera extrapolar los resultados de corrosión superficial del ladrillo refractario obtenidos en el presente estudio a la operación, solo sería posible en un escenario donde la fase de escoria se encontrará en movimiento por convección natural-flujo laminar. Sectores al interior del reactor, lejos de las toberas podrían cumplir con dichas condiciones. De ser así, el efecto de la presencia de arcilla en la disolución total del ladrillo refractario situado en estas zonas del reactor sería:

Caso a): Caolinita 8% - Montmorillonita 2%

Trabajando a 1300°C, la presencia de caolinita independiente del contenido inicial en la escoria (en los rangos estudiados) disminuirá la disolución de refractario en comparación al caso base. La adición de montmorillonita en cambio, acelérala la disolución del ladrillo independiente de su concentración inicial.

Caso b): Caolinita 5% - Montmorillonita 8 %

En este caso, como ya se mencionado la caolinita producirá una disminución de la disolución del ladrillo, pero esta vez menor que el caso a). Para el caso de la montmorillonita, lo niveles serán mayores pero cercanos al caso base de operación.

Generalmente el proceso de fusión tipo Convertidor Teniente se desarrolla bajo convección forzada con flujo laminar debido a la presencia de toberas que continuamente inyectan aire enriquecido al baño, luego el perfil de velocidad resultante entrega al sistema una fenomenología totalmente distinta a la presencia bajo convección natural. Los estudios de convección forzada son especialmente útiles, sobre todo en la determinación del mecanismo que controla la velocidad de disolución ya que, si está es controlada por transporte de masa, la velocidad de dilución dependerá directamente de la velocidad de la convección forzada.

Por otro lado, cuando tiene lugar un flujo turbulento, es totalmente imposible calcular analíticamente el perfil de velocidad en la proximidad de la interface con el refractario. Como en el caso de flujo laminar, la lámina de fluido que forma la interface con el refractario es prácticamente estacionaria, el perfil de velocidad puede representarse mediante una parábola.

En flujo turbulento, el perfil de velocidad únicamente puede ser obtenido empíricamente. Sin embargo, es acertado establecer que la lámina de velocidad límite será siempre mucho más delgada en régimen turbulento que en flujo laminar, por lo que la corrosión será mucho más severa bajo condiciones turbulentas.

El efecto por separado de cada mineral arcilloso en la distribución de los cationes constituyentes, así como en el equilibrio termodinámico, quedan caracterizados por el efecto de cada catión en el sistema. La presencia de los otros cationes presentes en la escoria como el Fe^{+2} , participantes en este nuevo sistema incidiendo sobre las fuerzas interatómicas en el mismo. Se ha determinado que el coeficiente de actividad de un soluto en este tipo de soluciones queda determinado por la siguiente, donde ϵ_x^y y ρ_x^y representan los parámetros de interacción de X sobre Y de primer y segundo orden, respectivamente.

$$\ln\gamma_x = \ln\gamma_x^o + N_x \cdot \epsilon_x^x + N_y \cdot \epsilon_x^y + N_x^2 \cdot \rho_x^x + N_y^2 \cdot \rho_x^y + N_x \cdot N_y \cdot \rho_x^{(x,y)}$$

El constituyente principal de la escoria fayalítica corresponde a SO_4^{-4} , mientras que el soluto se caracteriza por los cationes de Fe^{2+} y Fe^{3+} . Si bien la interacción entre el silicio y el hierro es conocido resultando en la formación de fayalita y magnetita en la presión parcial de oxígeno y temperatura estudiadas, el efecto de la Al^{3+} proveniente de los minerales arcillosos implica una distribución directa a la matriz, mientras que el efecto del Mg^{2+} presente en la montmorillonita produce un reemplazando en la estructura de la fayalita generando la presencia de un olivino del tipo $2Mg_xFe_{2-x} \cdot SiO_2$. Luego, el coeficiente de actividad de la Mg^{2+} y Al^{3+} dada la interacción de ambos cationes sobre el solvente fundido, puede ser calculado al reemplazar $X=Mg$, Al e $Y=Fe$. El efecto conjunto de los iones Al^{3+} y Mg^{2+} puede ser expresado en la ecuación, sumando términos de interacción del tipo ϵ_x^y y ρ_x^y .

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

El desarrollo de la presente tesis de magister permitió estudiar y clarificar los efectos de la presencia de minerales de ganga arcillosos, de caolinita y montmorillonita, contenidos en los concentrados sulfurados de cobre, sobre el desgaste de los ladrillos refractarios utilizados en la pirometalurgia del cobre. Cabe mencionar que, a la fecha, no existía en la literatura tema directamente relacionado, por tanto, la presente investigación marca un precedente en cuanto clarificar relaciones geometalúrgicas del desgaste de ladrillo refractario en contacto con escoria fayalítica en función del contenido de minerales arcillosos que suelen ser identificados incluso en la prospección minera y con certeza en el plan de producción.

Presencia de caolinita en concentrados y su efecto sobre el desgaste del ladrillo refractario

- Temperatura de fusión: Se observó que el aumento de esta variable operacional conlleva una disminución de la viscosidad de la escoria y de su tensión superficial, por consiguiente un aumento en los niveles de infiltración a través de la porosidad abierta del ladrillo. Dicha infiltración, promueve la disolución al interior y en la superficie del ladrillo, acelerando el proceso de desgaste total. Para todos los niveles estudiados de caolinita en la escoria inicial, a mayor temperatura de fusión mayor fue la infiltración en el ladrillo.
- La capacidad de penetración de la escoria en el refractario resultó ser inversamente proporcional a la concentración inicial de caolinita en dicha fase. Para mínimos dopajes de 2% en peso de caolinita en la escoria base se registraron distancias máximas de infiltración de (4.3 y 5.3 mm) en el refractario a 1250 y 1300°C, respectivamente, mientras que dopajes máximos de 8% en peso de caolinita mitigan la penetración final de la escoria, lo que se atribuye a una saturación y consecuente aumento de viscosidad a causa de la disolución de magnesia y presencia de alúmina en la escoria que infiltra.
- Con respecto a un caso invariante de operación (caso base, 0% caolinita) a 1250°C, la presencia de caolinita promueve la infiltración independiente del porcentaje en peso dopado, debido a la disminución en la viscosidad a causa la presencia de óxidos básicos tales como la alúmina. Por otro lado, a 1300°C la presencia de caolinita promueve la infiltración solo en dopajes inferiores a 8% en peso. Al parecer, al dopar con 8% de caolinita, la saturación de se alcanza rápidamente deteniendo la penetración en etapas tempranas. Para un mismo dopaje, comparado con la montmorillonita, la caolinita presenta infiltraciones notablemente mayores (sobre el 20%) esto se atribuye a la presencia elevada de alúmina en su estructura, que inicialmente disminuye la viscosidad y promueve la penetración.

- La disolución interna del ladrillo refractario debido a la infiltración de la escoria en los poros, inicialmente se acelera debido a la baja viscosidad de la escoria inicial que la presencia de caolinita proporciona, pero se limita a un área superficial determinada por el nivel de infiltración final. De esta forma, el nivel de disolución al interior del ladrillo será directamente proporcional al grado de infiltración que logre la escoria.
- La disolución superficie del ladrillo refractario a causa del flujo laminar presente en la escoria en contacto con la cara caliente a 1300°C, disminuye con la presencia de caolinita. Se registró cerca de un 9.5% menos de magnesia en la escoria final dopada con 8% en peso de caolinita, atribuido principalmente al efecto de “capa de escoria estancada” descrito en la sección anterior. A una temperatura de trabajo de 1250°C, se observó el efecto contrario, donde la caolinita acelera el proceso de disolución superficial, cerca de un 14% más de magnesia se registró en la escoria dopada con 2% de caolinita. Dicho efecto se disipa a medida que se alcanza el 8% de caolinita, registrando niveles de magnesia cercanos a 2% más que los obtenidos en el caso base.
- Dependiendo del grado de disolución del refractario por la presencia de caolinita, en especial el contenido de magnesia y alúmina en la escoria, la presencia de magnetita aumentará. El desplazamiento de la zona líquida a causa de la adición de estos óxidos, promueve la aparición de magnetita lo que se traduce en importantes problemas operacionales que se deben tener en consideración.
- Dado que el contenido de caolinita es generalmente mayor que el de montmorillonita en los yacimientos chilenos y si la operación se mantiene a una temperatura de 1300°C, se espera que tanto la infiltración como la disolución final del ladrillo disminuyan si los contenidos de caolinita son cercanos al 8% en peso de la escoria.

Presencia de montmorillonita en concentrados y su efecto sobre el desgaste del ladrillo refractario

- Temperatura de fusión: Se observó que el aumento de esta variable operacional conlleva una disminución de la viscosidad de la escoria y de su tensión superficial, por consiguiente, un aumento en los niveles de infiltración a través de la porosidad abierta del ladrillo. Dicha infiltración, promueve la disolución al interior y en la superficie del ladrillo, acelerando el proceso de desgaste total. Para todos los niveles estudiados de montmorillonita en la escoria inicial, a mayor temperatura de fusión mayor fue la infiltración en el ladrillo.
- La capacidad de penetración de la escoria en el refractario resultó ser inversamente proporcional a la concentración inicial de montmorillonita en dicha fase. Para mínimos dopajes de 2% en peso de montmorillonita en la escoria base se registraron distancias máximas de infiltración de (3.4 y 4.3 mm) en el refractario a 1250 y 1300°C, respectivamente, mientras que dopajes máximos de 8% en peso de montmorillonita mitigan la penetración final de la escoria, lo que se atribuye a una

saturación y consecuente aumento de viscosidad a causa de la disolución de magnesita y presencia de alúmina en la escoria que infiltra.

- La estructura del tipo TOT presente en la montmorillonita tiene un efecto importante en la interacción de la escoria con el ladrillo refractario. La descomposición de la montmorillonita aparentemente progresiva acelera la disolución del ladrillo independiente la temperatura. La presencia de magnesita en la montmorillonita no tiene efectos en la fuerza impulsora del proceso de disolución como habría de esperarse. La disminución en el gradiente de concentración inicial entre la escoria y el ladrillo debido a la presencia de magnesita en la arcilla no disminuye la disolución final del refractario.
- La liberación MgO desde la montmorillonita, a bajas temperaturas y concentraciones (2% en peso) parece tener un “efecto catión” en la escoria, aumentando la viscosidad de forma considerada y por consiguiente retrasando todo tipo de disolución del ladrillo. A mayores concentraciones y temperatura, dicho efecto parece no ser aplicable.
- La disolución a causa del flujo laminar presente en la superficie del ladrillo aumenta con la presencia de montmorillonita a 1300°C, cerca de un 6% cuando se dopa con 2% de montmorillonita, con respecto a un caso invariante de operación, atribuido principalmente a dos razones, estructura del mineral arcilloso y bajo contenido de alúmina en ella. Dicho grado de disolución disminuye con la adición de montmorillonita a 3% cuando se dopa con 8%. Trabajando a 1250°C, la adición de 8% de montmorillonita se traduce en un aumento de disolución de 8%.
- Dependiendo del grado de disolución del refractario por la presencia de montmorillonita, en especial el contenido de magnesita y alúmina en la escoria, la presencia de magnetita aumentará. El desplazamiento de la zona líquida a causa de la adición de estos óxidos, promueve la aparición de magnetita. En comparación a la presencia de caolinita, se espera mayor contenido de magnetita en escoria que presenten dopajes de montmorillonita mayores.

Comentarios finales sobre el desempeño de los ladrillos refractarios en las fundiciones de Chile.

- Una forma clara de mejorar la vida útil de la mampostería es mediante el uso de refractarios que resistan mejor la combinación de cargas mecánicas, térmicas y químicas impuestas al revestimiento. El conocimiento y comprensión sobre las condiciones del proceso y el comportamiento de la degradación refractaria pueden ser utilizados por la industria refractaria para desarrollar y probar nuevos tipos de refractarios (a escala de laboratorio o piloto).
- Además de optimizar la vida útil de la mampostería refractaria para los procesos establecidos, el desarrollo de nuevos tipos de ladrillos se debe también a los cambios en las condiciones de operación del proceso, al desarrollo de nuevos hornos y por

factores económicos y ecológicos. La presencia de minerales arcillosos en particular, no establece la necesidad de incursionar en nuevos materiales refractarios para mantener operativo el proceso, pero si entrega, bajo todo punto de vista, un nuevo escenario operacional que urge ser clarificado.

- Para la producción primaria de cobre, los concentrados de alta calidad con bajos niveles de elementos de impureza (As, Sb, Al, Bi, Mg ...) son cada vez más escasos. Los niveles incrementados de impurezas en los concentrados cambian el comportamiento de degradación refractaria, a través de un cambio en las condiciones de operación, tal como fue demostrado en el presente estudio.
- El tiempo de vida del revestimiento refractario también puede ser mejorado mediante ingeniería de la escoria. La composición de escoria puede modificarse para reducir uno o más mecanismos de degradación particulares, por ejemplo, utilizando campañas estratégicas del tipo de concentrados alimentados al convertidor de fusión. Acorde a los resultados obtenidos, un ejemplo claro sería priorizar concertados altos en caolinita que minimizan la infiltración y por lo tanto retarda el ciclo de desgaste del ladrillo refractario. Frente a concentrados con bajo poder calorífico, y en consecuencia temperaturas de trabajo menores, concentrados con alto contenido de magnesio disminuiría tanto la infiltración como la tasa de disolución.
- El modelo expuesto de control cinético por difusión molecular es difícil de replicar en la práctica, ya que los fundidos raramente son estacionarios. Si bien el modelo es relativamente simple para sistemas reales, pone de manifiesto la necesidad de saber más sobre cómo la difusión molecular tiene lugar en sistemas complejos. Modelos que incorporen el cambio composicional de la escoria a medida que infiltra en los poros sería un salto importante en el entendimiento del desgaste. En este caso particular, factores de corrección en función del contenido de minerales arcillosos para la viscosidad de la escoria que infiltra, caracterizaría de mejor forma la fenomenología observada en el presente estudio.

CAPÍTULO 7

RECOMENDACIONES PARA ESTUDIOS FUTUROS

En el escenario actual, donde se advierte una inminente disminución de las leyes presentes en los yacimientos cupríferos, se establece la necesidad de comprender el efecto de esta situación sobre las distintas etapas del procesamiento de mineral. En particular, sobre la metalurgia extractiva vía pirometalurgia, bajo este contexto se analizó el efecto de la caolinita y montmorillonita presente en la alimentación a la etapa de fusión sobre el desgaste del ladrillo refractario. Sin embargo, para lograr un mayor entendimiento de los fenómenos, más información relevante debe ser recabada. A grandes rasgos, las recomendaciones más importantes a desarrollar incluyen:

- Estudiar el efecto conjunto de las arcillas antes mencionada en el desgaste del ladrillo refractario a distintas temperaturas de trabajo. De esta forma se podrá dilucidar si los efectos descritos en el presente estudio se contrarrestan o potencian en presencia de caolinita y montmorillonita.
- La realización de pruebas de viscosidad que incluyan la adición de montmorillonita y/o caolinita en escorias tipos fayalíticas. Es necesario garantizar que el crisol que contenga dichas arcillas posea una mínima solubilidad de sus componentes en la escoria, de lo contrario los registros de viscosidad no reflejaran el efecto concreto de estos minerales en la escoria y por consiguiente en la disolución del ladrillo.
- La realización de pruebas dinámicas de desgaste de refractario con adición de arcillas en la escoria. El flujo laminar por convección forzada esta un paso más cerca de reflejar las condiciones operaciones que están presentes en un horno de fusión.
- La realización de pruebas que incluyan la variación de la presión parcial de oxígeno dentro del horno para poder simular las condiciones operacionales de distintas tecnologías de fusión.
- La realización de pruebas de atrapamiento mecánico de cobre en equilibrio mata-escoria a distintas cantidades de minerales arcillos, temperatura, presión parcial de oxígeno y tiempo de sedimentación y su relación con la viscosidad de la escoria.

CAPITULO 8

BIBLIOGRAFIA

A. H. DE AZA. (1996). Corrosión de materiales refractarios por escorias y vidrios fundidos. *BOLETÍN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA Cerámica y Vidrio*, 35, 87–101.

A.L. Renkey, E.L. Weaver, H. L. Vernon. (1980). Advance in Basic Technology for the Copper Industry. *Refractories for the Metallurgy of Nonferrous Metals*, 92–117.

Álvaro Rodríguez García-Cebadera. (2010, October). *Estudio del ángulo de contacto y de la mojabilidad a alta temperatura de fases líquidas en la sinterización de metales*. (Pre-grado). Universidad Carlos III de Madrid, Leganés.

Ana Maria Guzman Hernandez. (2001). *SINTERIZACION DE MATERIALES REFRACTARIOS BASE ALUMINA-ZIRCONIA-SILICE*. Autonoma de Nuevo Leon, San Nicolás de los Garza.

Aqib Ali Khan, & Yaseen Iqbal. (2011). PHASE AND MICROSTRUCTURE OF CHROMITE: A DIFFERENT APPROACH. Presented at the JPMS Conference Issue Materials, Peshawar-Pakistan.

Ayadi A. J., Soro J., Kamoun A., & Baklouti S. (2013). Study of clay's mineralogy effect on rheological behavior of ceramic suspensions using an experimental design. *International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences*, 14.

Bazan, V., Goni, C., Castella, L., Brandaleze, E., Verdeja, L. F., & Parra, R. (2006). Determination of viscosity of fayalite slags for kv model and measurements by means of inclined plane. *Revista de Metalurgia*, 42(2), 84–90.

Brigatti, M. F., Galan, E., & Theng, B. K. G. (2006). Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals. In B. K. G. T. and G. L. Faiza Bergaya (Ed.), *Developments in Clay Science* (Vol. 1, pp. 19–86). Elsevier. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572435205010020>

Brizuela, V. B., Brandaleze, E., Parra, R., & Goñi, C. (2012). PENETRACIÓN Y DISOLUCIÓN DEL REFRACTARIO DE CROMO-MAGNESIO POR ESCORIAS FAYALITICAS. *DYNA*, 79(173), 48–55.

Bruckard, W. J., Somerville, M., & Hao, F. (2004). The recovery of copper, by flotation, from calcium-ferrite-based slags made in continuous pilot plant smelting trials. *Minerals Engineering*, 17(4), 495–504. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.12.004>

Bulatovic S., Wyslouzil D. M., & Kant C. (1999). Effect of clay slimes on copper, molybdenum flotation from porphyry ores. *In Proceedings of Copper*.

Byron Berger, Robert A. Ayuso, , Jeffrey C. W, & Robert R. Sealynn. (2008). Preliminary Model of Porphyry Copper Deposits. *USGS*.

Cherif K., Pandolfelli V., & Rigaud M. (1997). Factors affecting the corrosion by fayaliteslags and the thermal shock performance of magnesia-chrome bricks. *J CanCeram Soc*, 66, 210–216.

Christian Alejandro Goñi Alarcón. (2004). “*DESARROLLO Y APLICACIÓN DE MODELOS DE CORROSIÓN REFRACTARIA PARA UN CONVERTIDOR PEIRCE – SMITH*” (Doctoral). Universidad de Concepción.

Coudurier, L., Hopkins, D. W., & Wilkomirsky, I. (2013). *Fundamentals of Metallurgical Processes: International Series on Materials Science and Technology*. Elsevier.

Crites, M. D., Karakus, M., Schlesinger, M. E., Somerville, M., & Sun, S. (2000). Interaction of Chrome-Free Refractories With Copper Smelting and Converting Slags. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 39(2), 129–134. <https://doi.org/10.1179/cmqr.2000.39.2.129>

Cruz, N., Peng, Y., Farrokhpay, S., & Bradshaw, D. (2013). Interactions of clay minerals in copper–gold flotation: Part 1 – Rheological properties of clay mineral suspensions in the presence of flotation reagents. *Minerals Engineering*, 50–51, 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.06.003>

Deer, W. A., R.A. Howie, & J. Zussman. (2013). *Introduction to the Rock-Forming Minerals* (Tercera). Geological Society of London.

Gotod, K., & Lee, W. E. (1995). The “Direct Bond” in Magnesia Chromite and Magnesia Spinel Refractories. *Journal of the American Ceramic Society*, 78(7), 1753–1760. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08885.x>

H. Park, S. Park, & Sohn, I. (2011). The Viscous Behavior of FeO_t-Al₂O₃-SiO₂ Copper Smelting Slags. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 42(4), 692–699. <https://doi.org/10.1007/s11663-011-9512-7>

Henao, H., Ohno, H., & Itagaki, K. (2006). Effect of Al₂O₃ or MgO Addition on Liquidus of FeOX Corner in FeOX-SiO₂-CaO Slag at 1250 and 1300 OC. Presented at the Sohn International Symposium on Advanced Processing of Metals and Materials: Principles, Technologies and Industrial Practice, TMS (The Minerals, Metals and Materials Society). Retrieved from <https://espace.library.uq.edu.au/view/UQ:177096>

I. Mihailova, & D. Mehandjiev. (2010). CHARACTERIZATION OF FAYALITE FROM COPPER SLAGS. *University of Chemical Technology and Metallurgy*, 45, 317–326.

Imris, I., Rebolledo, S., Sanchez, M., Castro, G., Achurra, G., & Hernandez, F. (2000). The Copper Losses in the Slags From the El Teniente Process. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 39(3), 281–290. <https://doi.org/10.1179/cmqr.2000.39.3.281>

Ip, S. W., & Toguri, J. M. (1992). Entrainment behavior of copper and copper matte in copper smelting operations. *Metallurgical Transactions B*, 23(3), 303–311. <https://doi.org/10.1007/BF02656285>

Jones, P. T., Vleugels, J., Volders, I., Blanpain, B., Van der Biest, O., & Wollants, P. (2002). A study of slag-infiltrated magnesia-chromite refractories using hybrid microwave heating. *Journal of the European Ceramic Society*, 22(6), 903–916. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00343-5](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00343-5)

Jorjani, E., Barkhordari, H. R., Tayebi Khorami, M., & Fazeli, A. (2011). Effects of aluminosilicate minerals on copper–molybdenum flotation from Sarcheshmeh porphyry ores. *Minerals Engineering*, 24(8), 754–759. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.01.005>

Kowalczyk, J., Mroz, W., Warczok, A., & Utigard, T. A. (1995). Viscosity of copper slags from chalcocite concentrate smelting. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 26(1), 1217–1223. <https://doi.org/10.1007/BF02654007>

Kucharski, M., Stubina, N. M., & Toguri, J. M. (1989). Viscosity Measurements of Molten Fe–O–SiO₂, Fe–O–CaO–SiO₂, and Fe–O–MgO–SiO₂ Slags. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 28(1), 7–11. <https://doi.org/10.1179/cmqr.1989.28.1.7>

L. J. Davies. (1978). BASIC BRICK AND THEIR REACTIONS IN NON-FERROUS FURNACES. *AIME PAPERS*.

M. Sáncheza, & M. Sudburyb. (2013). PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF COPPER SLAG AND ALTERNATIVES OF FRIENDLY ENVIRONMENTAL MANAGEMENT. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 161–168.

Mackey, P. J. (1982). THE PHYSICAL CHEMISTRY OF COPPER SMELTING SLAGS- A REVIEW. *Canadian Institute of Mining and Metallurgy*, 21(21–260).

Malfliet, A., Lotfian, S., Scheunis, L., Petkov, V., Pandelaers, L., Jones, P. T., & Blanpain, B. (2014). Degradation mechanisms and use of refractory linings in copper production processes: A critical review. *Journal of the European Ceramic Society*, 34(3), 849–876. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.10.005>

M.H. Bocanegra. (2001). SINTERIZACION DE POLVOS DE OXIDO DE MAGNESIO PRECIPITADO DE AGUA DE MAR: EFECTOS DEL ESTADO DE AGLOMERACION SOBRE LA MICROESTRUCTURA. *Jornadas SAM – CONAMET*, 867–874.

N. McEwan, T. Courtney, R.A. Parry and P. Knupfer. (2011). Chromite- A cost-effective refractory raw material for refractories in various metallurgical applications. *Southern African Pyrometallurgy*, 359–371.

Ndlovu, B., Becker, M., Forbes, E., Deglon, D., & Franzidis, J.-P. (2011). The influence of phyllosilicate mineralogy on the rheology of mineral slurries. *Minerals Engineering*, 24(12), 1314–1322. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.05.008>

Ndlovu, B., Farrokhpay, S., & Bradshaw, D. (2013). The effect of phyllosilicate minerals on mineral processing industry. *International Journal of Mineral Processing*, 125, 149–156. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.09.011>

Ng, K. W., Harris, R., Wraith, A. E., Kapusta, J. P. T., & Parra, R. (2005). Modeling peirce-smith converter operating costs. *JOM*, 57(7), 52–57. <https://doi.org/10.1007/s11837-005-0253-4>

Nikoo AS, Roshanfekar S, & Golestani-Fard F. (2001). The effect of slag basicity on corrosion of refractories in copper converter. In *Proceedings of unified inter-national technical conference on refractories*. Mexico.

Petkov, V., Jones, P. T., Boydens, E., Blanpain, B., & Wollants, P. (2007). Chemical corrosion mechanisms of magnesia–chromite and chrome-free refractory bricks by copper metal and anode slag. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(6), 2433–2444. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.08.020>

Ricardp Castillo B., & Cristian Vasquez V. (2006). Refractarios y reparaciones en hornos y convertidores de Fusión de cobre. *Rematalica*, 14, 50–54.

S. SEETHARAMAN, K. MUKAI, & DU SICHEN. (2004). Viscosities of slags—an overview. *VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy*, 31–41.

Schacht, C. (2004). *Refractories Handbook*. CRC Press.

Schlesinger, M. E., King, M. J., Sole, K. C., & Davenport, W. G. (Eds.). (2011). *Extractive Metallurgy of Copper* (5th ed.). Amsterdam ; Boston: Elsevier.

Sridhar, R., Toguri, J. M., & Simeonov, S. (1997). Copper losses and thermodynamic considerations in copper smelting. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 28(2), 191–200. <https://doi.org/10.1007/s11663-997-0084-5>

Środoń, J. (2006). Chapter 12.2 Identification and Quantitative Analysis of Clay Minerals. In B. K. G. T. and G. L. Faiza Bergaya (Ed.), *Developments in Clay Science* (Vol. 1, pp. 765–787). Elsevier. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572435205010287>

Środoń, J. (2009). Quantification of illite and smectite and their layer charges in sandstones and shales from shallow burial depth. *Clay Minerals*, 44(4), 421–434. <https://doi.org/10.1180/claymin.2009.044.4.421>

Sundström, A. W., Eksteen, J. J., & Georgalli, G. A. (2008). A review of the physical properties of base metal mattes. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 108(8), 431–448.

V. D Eisenhüttenleute, M. Allibert. (1995). *Slag atlas* (Segunda). Verlag Stahleisen.

Vartiainen, A. (1998). Viscosity of Iron-Silicate Slags at Copper Smelting Conditions. *Sulfide Smelting '98: Current And Future Practices*, 363-371.

Wang, M.-C., Hsu, C.-C., & Hon, M.-H. (2009). The reaction between the magnesia–chrome brick and the molten slag of MgO–Al₂O₃–SiO₂–CaO–FeO and the resulting microstructure. *Ceramics International*, 35(4), 1501–1508. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.08.008>

Waseda, Y., & Toguri, J. M. (1978). The Structure of the Molten FeO-SiO₂ System. *Metallurgical Transactions B*, 9(4), 595–601. <https://doi.org/10.1007/BF03257207>

Waseda, Y., & Toguri, J. M. (1998). THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF OXIDE MELTS. *World Scientific*.

Zivkovic, Z., Mitevska, N., Mihajlovic, I., & Nikolic, D. (2009). The influence of the silicate slag composition on copper losses during smelting of the sulfide concentrates. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 45(1), 23–34. <https://doi.org/10.2298/JMMB0901023Z>

CAPÍTULO 9

ANEXO A

9.1. Caracterización ladrillo refractario

9.1.1. Difracción de rayos X

9.1.1.1. Caso base

Qualitative analysis results

Phase name	Formula	Figure of merit	Phase reg. detail	DB card number
Fayalite, syn	Fe ₂ Si O ₄	1.694	ICDD (PDF-2	01-071-1667
Fayalite, syn	Fe ₂ Si O ₄	0.675	ICDD (PDF-2	01-070-1861
Magnetite, syn	Fe ₃ O ₄	1.623	ICDD (PDF-2	01-076-2950
Fayalite	Fe ₂ (Si O ₄)	2.942	ICDD (PDF-2	01-073-9573

Weight ratio

Phase name	Content(%)
Fayalite, syn	4.5(16)
Fayalite, syn	21.2(9)
Magnetite, syn	1.2(5)
Fayalite	73.1(3)

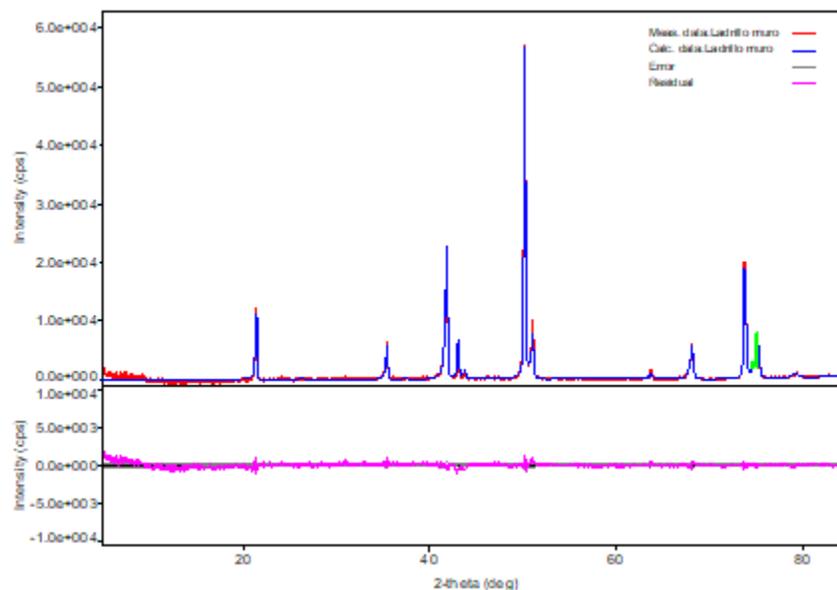


Figura 166. Difractograma escoria caso base

9.1.1.2. Caolinita 2%

Qualitative analysis results

Phase name	Formula	Figure of merit	Phase reg. detail	DB card number
Fayalite, syn	Fe ₂ Si O ₄	0.372	ICDD (PDF-2 Release	01-071-
Magnetite, syn	Fe ₃ O ₄	2.570	ICDD (PDF-2 Release	01-076-

Weight ratio

	Phase name	Content(%)
-	Fayalite, syn	99.3(16)
-	Magnetite, syn	1.6(3)

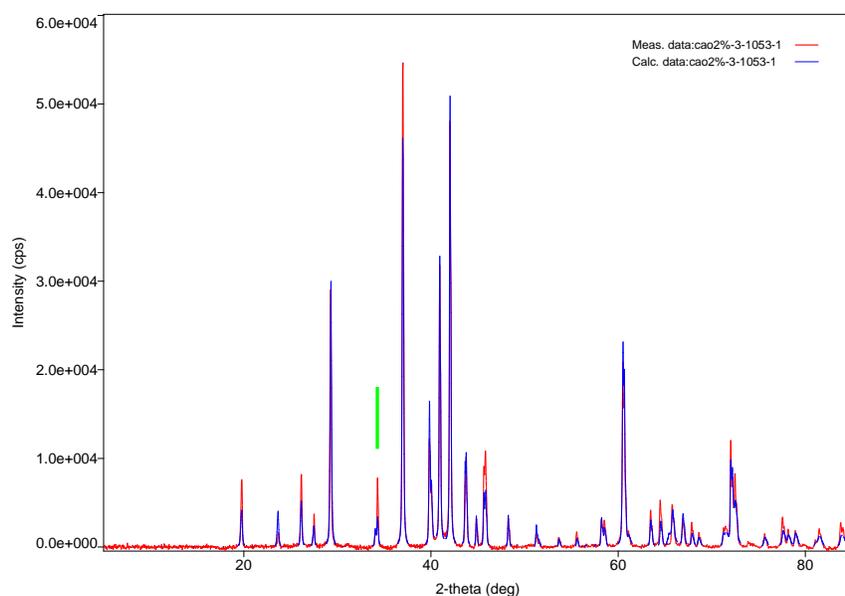


Figura 167. Difractograma escoria inicial dopada con 2% de caolinita

9.1.1.3. Caolinita 5%

Qualitative analysis results

Phase name	Formula	Figure of merit	Phase reg. detail	DB card number
Fayalite, syn	Fe ₂ Si O ₄	1.454	ICDD (PDF-2 Release	01-070-
Fayalite, syn	Fe ₂ Si O ₄	1.692	ICDD (PDF-2 Release	01-071-
Magnetite, syn	Fe ₃ O ₄	2.775	ICDD (PDF-2 Release	01-076-
Fayalite	Fe ₂ (Si O ₄)	3.172	ICDD (PDF-2 Release	01-073-

Weight ratio

Phase name	Content(%)
Fayalite, syn	29.7(12)
Fayalite, syn	40(3)
Magnetite, syn	2.2(13)
Fayalite	28(17)

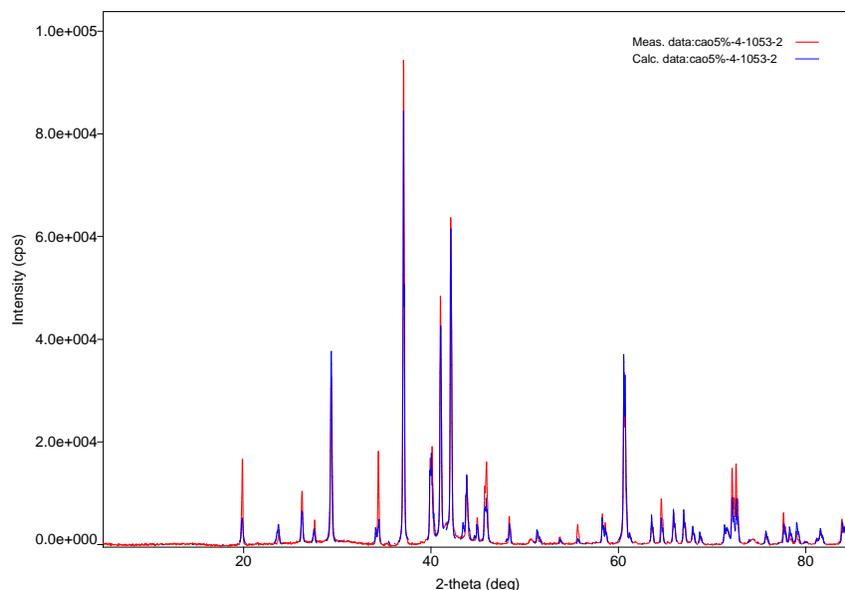


Figura 168. Difractograma escoria inicial dopada con 5% de caolinita

9.1.1.4. Caolinita 8%

Qualitative analysis results

Phase name	Formula	Figure of merit	Phase reg. detail	DB card number
Fayalite, syn	Fe ₂ Si O ₄	0.576	ICDD (PDF-2 Release	01-071-
Fayalite	Fe ₂ (Si O ₄)	1.213	ICDD (PDF-2 Release	01-073-
Magnetite, syn	Fe ₃ O ₄	2.630	ICDD (PDF-2 Release	01-076-
Fayalite, syn	Fe ₂ Si O ₄	1.907	ICDD (PDF-2 Release	01-070-

Weight ratio

Phase name	Content(%)
Fayalite, syn	54.3(15)
Fayalite	4.4(7)
Magnetite, syn	3(4)
Fayalite, syn	38(2)

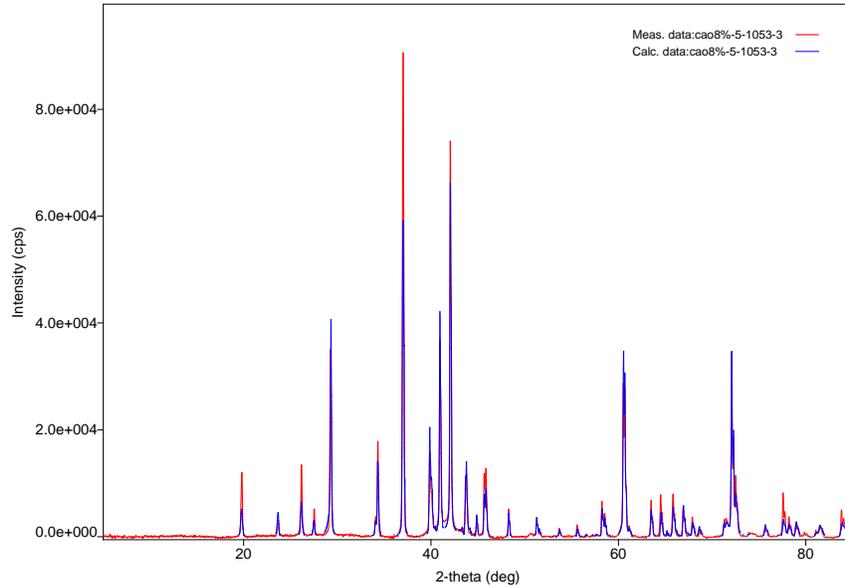


Figura 169. Difractograma escoria inicial dopada con 8% de caolinita

9.1.1.5. Montmorillonita 2%

Qualitative analysis results

Phase name	Formula	Figure of merit	Phase reg. detail	DB card number
Fayalite, syn	Fe ₂ Si O ₄	0.546	ICDD (PDF-2 Release	01-071-
Fayalite, syn	Fe ₂ Si O ₄	1.677	ICDD (PDF-2 Release	01-070-
Magnetite, syn	Fe ₃ O ₄	2.881	ICDD (PDF-2 Release	01-076-
Fayalite	Fe ₂ (Si O ₄)	2.849	ICDD (PDF-2 Release	01-073-

Weight ratio

Phase name	Content(%)
Fayalite, syn	50(2)
Fayalite, syn	15(10)
Magnetite, syn	2.1(16)
Fayalite	33(3)

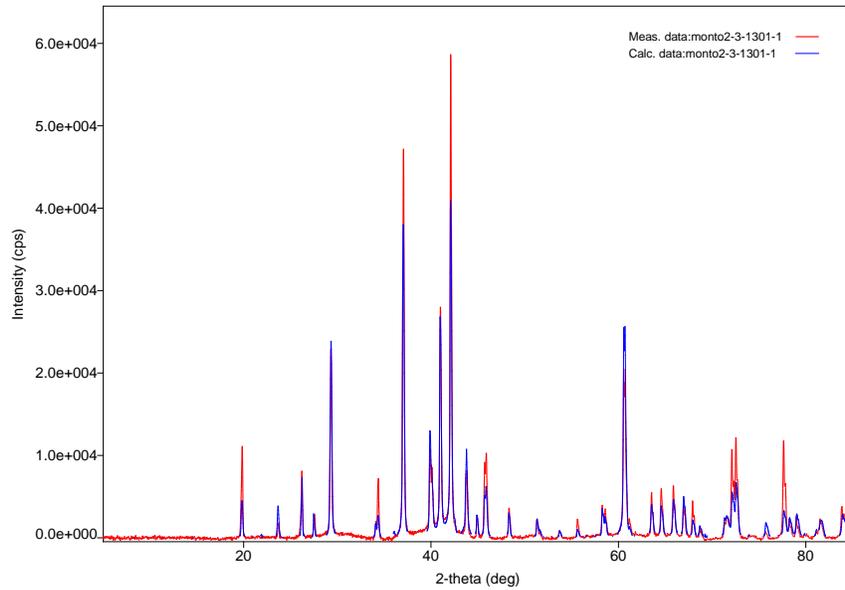


Figura 170. Difractograma escoria inicial dopada con 2% de montmorillonita

9.1.1.6. Montmorillonita 5%

Qualitative analysis results

Phase name	Formula	Figure of merit	Phase reg. detail	DB card number
Fayalite	Fe ₂ (Si O ₄)	0.390	ICDD (PDF-2 Release	01-073-
Fayalite, syn	Fe ₂ Si O ₄	1.459	ICDD (PDF-2 Release	01-070-
Magnetite, syn	Fe ₃ O ₄	2.786	ICDD (PDF-2 Release	01-076-
Fayalite, syn	Fe ₂ Si O ₄	1.638	ICDD (PDF-2 Release	01-071-

Weight ratio

Phase name	Content(%)
Fayalite	52.8(15)
Fayalite, syn	37(3)
Magnetite, syn	2.8(24)
Fayalite, syn	6.4(13)

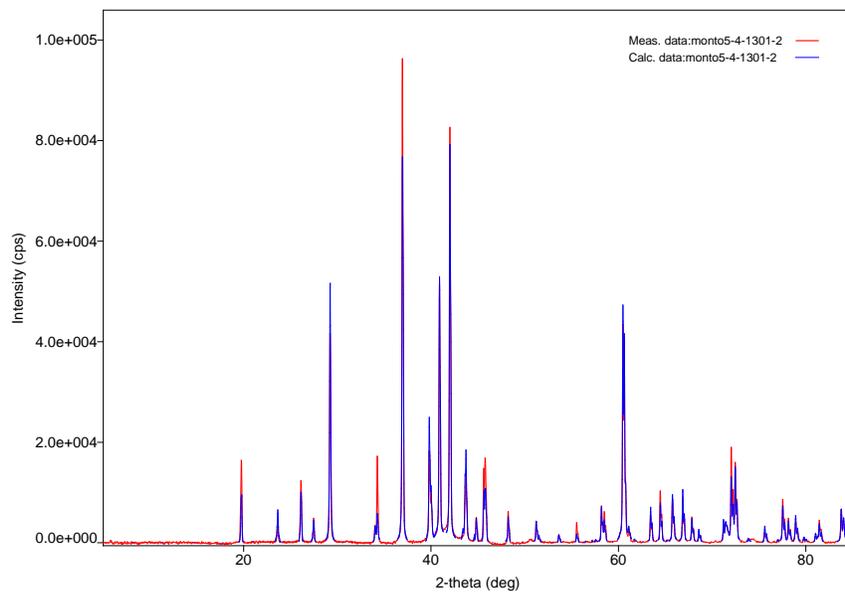


Figura 171. Difractograma escoria inicial dopada con 5% de montmorillonita

9.1.1.7. Montmorillonita 8%

Qualitative analysis results

Phase name	Formula	Figure of merit	Phase reg. detail	DB card number
Fayalite	Fe ₂ (Si O ₄)	0.906	ICDD (PDF-2 Release	01-073-
Fayalite, syn	Fe ₂ Si O ₄	2.954	ICDD (PDF-2 Release	01-070-
Magnetite, syn	Fe ₃ O ₄	2.901	ICDD (PDF-2 Release	01-076-
Fayalite, syn	Fe ₂ Si O ₄	1.816	ICDD (PDF-2 Release	01-071-

Weight ratio

Phase name	Content(%)
Fayalite	30.9(6)
Fayalite, syn	52(2)
Magnetite, syn	3.5(5)
Fayalite, syn	15(2)

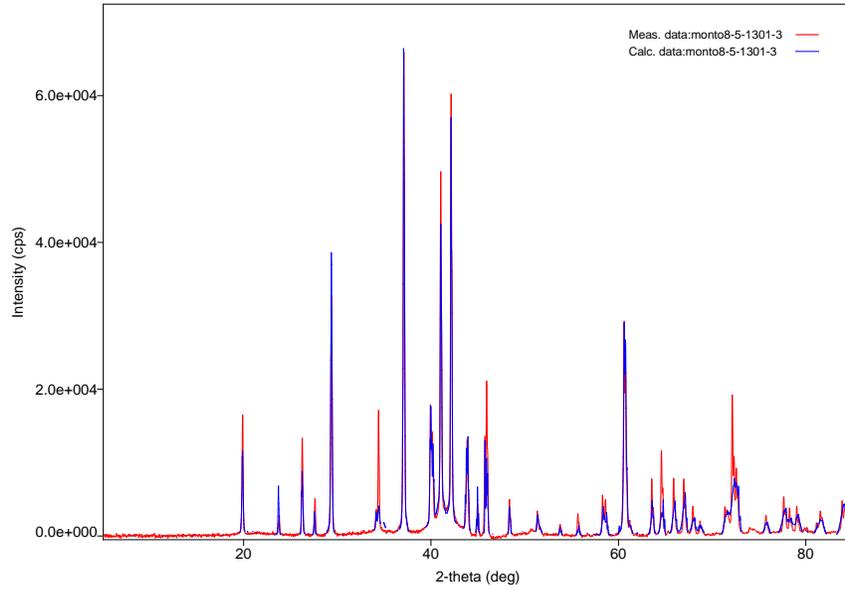


Figura 172. Difractograma escoria inicial dopada con 8% de montmorillonita

9.1.2. Microscopía electrónica de barrido SEM

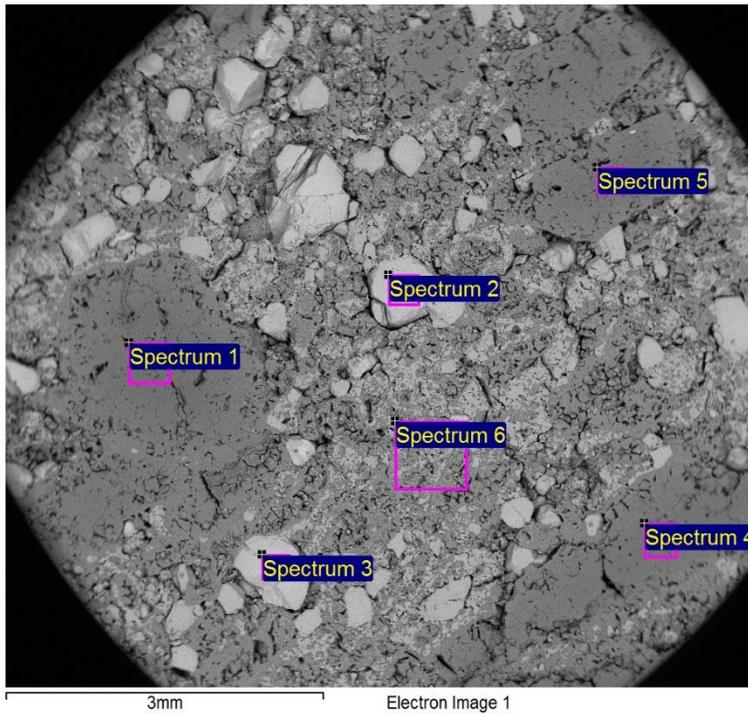


Figura 173. Análisis EDS-SEM ladrillo refractario magnesita-cromo previo a estudio de corrosión

Tabla 54. Análisis elemental espectros medidos imagen anterior

Spectrum	O	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Fe	Total
Spectrum 1	47.58	45.02	1.49	1.18	0.33			0.47	3.92	100.00
Spectrum 2	42.05	6.87	7.60	0.00	0.00	0.40	0.22	29.65	13.21	100.00
Spectrum 3	39.94	6.69	7.39	0.21	0.00	0.37		30.42	14.97	100.00
Spectrum 4	48.98	45.04	0.99	1.46	0.26			0.48	2.80	100.00
Spectrum 5	48.21	45.18	1.17	1.15	0.28			0.50	3.52	100.00
Spectrum 6	43.72	33.25	2.85	1.08	0.46			10.34	8.29	100.00
Max.	48.98	45.18	7.60	1.46	0.46	0.40	0.22	30.42	14.97	
Min.	39.94	6.69	0.99	0.00	0.00	0.37	0.22	0.47	2.80	

9.2. Resultados: Pruebas de desgaste estático tipo crisol

9.2.1. Escoria sintética dopada con Caolinita

9.2.1.1. Caracterización escoria post prueba

Tabla 55. Análisis elemental EDS escoria sintética dopada con caolinita.

		Mg	Al	Si	Ca	Fe
1250°C	Caso Base	3.95	0.19	15.1	0.04	40.1
	2% caolinita	4.36	0.68	14.8	0.07	32.2
	5% caolinita	4.13	1.11	15.4	0.07	32.6
	8% caolinita	4.03	1.75	15.3	0.15	34.4
1300°C	Caso base	4.89	0.26	15.6	0.06	36.3
	2% caolinita	4.73	0.65	15.4	0.04	36.3
	5% caolinita	4.53	1.20	15.0	0.00	36.9
	8% caolinita	4.42	1.87	15.2	0.16	37.2

Tabla 56. Análisis elemental XRF escoria sintética dopada con caolinita.

		Mg	Al	Si	Cr	Fe
1250°C	Caso Base	4.06	0.72	14.2	0.08	52.9
	2% Cao	4.59	1.09	14.8	0.11	48.5
	5% Cao	4.44	1.44	15.3	0.03	48.6
	8% Cao	4.23	2.09	15.0	0.08	48.9
1300°C	Caso Base	5.13	0.79	14.5	0.09	50.4

2% Cao	4.92	1.10	13.4	0.11	50.7
5% Cao	4.84	1.55	13.00	0.11	50.7
8% Cao	4.79	2.14	12.3	0.12	50.7

Tabla 57. Composición elemental de las fases formadas en la escoria dopada con caolinita a 1250°C

	[%]	O	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
Olivino	0%	42.8	5.5	0.1	15.1	-	0	36.4
	2%	44.47	6.24	0.50	16.09	-	0.11	32.59
	5%	44.60	5.27	0.51	15.79	-	0.08	32.69
	8%	44.66	4.82	0.55	14.66	-	-	32.34
Fayalita	0%	42.90	2.80	0.30	15.40	-	0.10	38.50
	2%	44.57	4.15	0.45	16.90	-	0.13	33.80
	5%	44.66	3.40	0.53	15.37	-	0.00	34.62
	8%	45.27	2.85	0.80	17.95	-	-	32.73
Magnetita	0%	37.3	1.79	0.11	9.57	-	0.22	50.6
	2%	38.22	1.97	0.55	12.75	-	0.10	52.43
	5%	38.97	1.48	0.86	5.75	-	0.18	53.07
	8%	39.64	1.29	1.56	8.78	-	0.13	56.03
Espinel	0%	37.10	1.90	0.40	2.50	-	6.30	51.90
	2%	38.13	2.57	0.51	5.79	-	2.88	50.12
	5%	33.58	2.34	0.94	1.74	-	11.40	49.02
	8%	34.18	2.24	1.34	1.73	0.21	4.30	48.61
Matriz	0%	45.20	1.17	0.66	17.50	-	0.00	35.70
	2%	46.50	1.60	1.57	19.01	0.22	0.13	29.70
	5%	51.36	1.09	3.32	19.38	0.30	0.00	28.56
	8%	45.44	0.99	3.98	18.88	0.09	-	28.77

Tabla 58. Composición elemental de las fases formadas en la escoria dopada con caolinita a 1300°C

		O	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
Olivino	0%	43.2	7.17	0.09	15.4	0.07	-	34.1
	2%	43.10	6.96	0.78	14.93	0.07	0.48	33.87
	5%	42.95	6.14	0.98	14.71	0.05	0.45	34.46
	8%	43.20	5.43	1.03	14.68	0.29	0.36	34.70
Fayalita	0%	41.7	3.93	0.3	15.5	-	-	37.9
	2%	43.15	3.67	0.72	15.76	-	0.40	36.30
	5%	42.25	3.51	0.86	15.19	-	0.37	37.78
	8%	42.48	3.38	1.08	14.44	0.00	0.40	36.93
Magnetita	0%	37	2.77	0.385	7.365	0.145	0.845	51.65
	2%	38.27	2.20	0.75	8.24	0.13	0.62	49.83
	5%	38.10	2.17	1.31	8.27	-	0.32	49.03

	8%	38.77	2.05	1.91	7.59	0.00	0.35	49.22
Espinel	0%	38.6	3.31	0.48	6.3	-	5.46	45.9
	2%	37.94	3.30	0.81	5.85	-	9.57	42.53
	5%	37.44	3.20	1.20	5.03	-	7.04	42.40
	8%	37.96	3.29	2.02	5.14	0.16	8.06	42.79
Matriz	0%	43.65	2.045	0.495	17.35	0.095	0.58	36
	2%	44.72	1.91	1.47	17.69	0.00	0.47	33.46
	5% ^c	44.37	1.79	2.71	17.83	0.06	0.48	32.28
	8%	45.06	1.65	4.14	18.06	0.21	0.43	30.36

9.2.1.2. Caracterización ladrillo post prueba

Tabla 59. Composición elemental de las fases presentes en el ladrillo refractario en equilibrio con escoria dopada con caolinita a 1250°C. Análisis SEM-EDS.

	[%]	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
Clinker magnesia Int	0%	47.4	0.4	0.3	0.3	1.5	5.4
	2%	45.97	0.38	0.23	0.17	1.18	4.22
	5%	45.31	0.51	1.71	0.52	0.97	5.38
	8%	43.07	0.6	0.66	0.27	1.89	4.58
Clinker magnesia Ext	0%	40.1	0.8	0.9	0	3.4	11.1
	2%	28.34	0.24	2.14	0.25	0.37	26.35
	5%	34.71	0	0.29	0	0.35	19.72
	8%	41.96	0.33	1.7	0.84	0.7	8.84
Espinel compleja	0%	24.4	0.8	0.5	-	3.9	30.4
	2%	25.7	0.52	1.6	-	1.84	28.53
	5%	27.54	0.47	1.52	-	1.035	27.54
	8%	30.66	0.33	1.44	-	0.4	26.16
Cromita primaria Int	0%	7.1	6.9	0.2	0.1	29	8.9
	2%	13.68	6.19	0.14	0.16	24.03	16.93
	5%	12.42	6.45	0.19	0	27.28	12.34
	8%	11.76	6.74	0.37	0	29.93	10.04
Escoria Infiltrada	0%	16.2	1.07	11.7	0.18	5	19.7
	2%	26.71	0.985	12.49	1.005	3.42	9.86
	5%	28.59	0.65	11.62	1.12	3.54	9.62
	8%	29.715	0.455	10.825	1.415	3.78	8.8

Tabla 60. Composición elemental de las fases presentes en el ladrillo refractario en equilibrio con escoria dopada con caolinita a 1300°C. Análisis SEM-EDS.

	[%]	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
Clinker magnesia Int	0%	49.9	-	0.95	0.29	0.26	3.13
	2%	45.97	0.38	0.23	0.17	1.18	4.22
	5%	43.54	0.64	1.16	0.64	1.74	8.22
	8%	48.98	0.49	1.19	0.3	0	3.35
Clinker magnesia Ext	0%	38.4	1.6	0.46	0.1	4.52	8.26
	2%	34.79	1.24	2.68	0.26	5.43	13.50
	5%	34.24	1.3	3.17	0.3	5.17	13.62
	8%	35.8	1.33	3.87	0.34	4.35	10.49
Espinela compleja	0%	23.4	1.1	0.8	-	3.5	31.4
	2%	21.42	0.65	1.88	0.19	1.88	35.17
	5%	23.725	0.55	1.615	0	1.465	34.065
	8%	24.88	0.44	1.54	0.095	0.8	33.2
Cromita primaria Int	0%	12.5	6.19	0.99	0.2	26.7	12.3
	2%	12.74	6.40	1.07	0.00	24.86	11.97
	5%	14.25	7.04	1.28	0.33	25.8	9.02
	8%	15.27	8.47	1.53	0	27.11	7.15
Escoria infiltrada	0%	27.3	0.56	11.6	0.53	3.15	9
	2%	18.47	1.14	12.61	0.26	5.18	13.50
	5%	22.82	1.03	11.81	0.55	4.76	11.53
	8%	27.72	0.87	10.83	0.92	3.78	8.80

9.2.2. Escoria sintética dopada con Montmorillonita

9.2.2.1. Caracterización escoria post prueba

Tabla 61. Análisis elemental EDS escoria sintética dopada con montmorillonita.

		Mg	Al	Si	Ca	Fe
1250°C	Caso Base	3.94	0.19	15.08	0.04	40.08
	2% Montmo	3.70	0.39	15.52	0.25	37.31
	5% Montmo	4.14	0.56	14.29	0.00	36.96
	8% Montmo	4.26	0.76	15.29	0.13	35.02
1300°C	Caso base	4.89	0.26	15.62	0.06	36.27

2% Montmo	5.17	0.43	15.13	0.12	36.70
5% Montmo	5.11	0.63	14.69	0.12	36.92
8% Montmo	5.04	0.86	15.75	0.12	38.22

Tabla 62. Análisis elemental XRF escoria sintética dopada con montmorillonita.

		Mg	Al	Si	Cl	Ca	Cr	Mn	Fe
1250°C	Caso Base	4.06	0.72	14.21	0.75	0.07	0.08	0.12	52.86
	2% Montmo	3.80	0.87	13.57	1.29	0.08	0.24	0.13	51.27
	5% Montmo	4.17	1.06	14.64	0.78	0.03	0.05	0.14	50.70
	8% Montmo	4.29	1.19	14.42	1.22	0.06	0.16	0.13	49.44
1300°C	Caso base	5.13	0.79	14.50	1.31	0.08	0.09	0.14	50.37
	2% Montmo	5.31	0.90	13.92	0.40	0.10	0.09	0.14	51.10
	5% Montmo	5.23	1.09	12.77	1.49	0.07	0.13	0.15	51.38
	8% Montmo	5.12	1.30	15.07	1.04	0.08	0.08	0.14	52.12

Tabla 63. Composición elemental de las fases formadas en la escoria dopada con montmorillonita a 1250°C

		O	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
Olivino	0%	42.8	5.5	0.1	15.1	-	0	36.4
	2%	45.40	4.88	0.21	14.59	0.12	-	36.90
	5%	46.51	5.23	0.29	9.22	0.00	2.00	35.25
	8%	43.53	6.30	0.46	15.64	0.00	0.00	34.19
Fayalita	0%	42.90	2.80	0.30	15.40	-	0.10	38.50
	2%	41.12	3.71	0.37	17.76	0.30	-	38.71
	5%	42.58	4.17	0.48	15.15	0.19	0.00	37.43
	8%	43.79	4.18	0.50	17.08	0.00	0.00	34.55
Magnetita	0%	37.3	1.79	0.11	9.57	-	0.22	50.6
	2%	36.16	1.42	0.32	6.67	-	0.19	55.24
	5%	0.00	1.45	0.58	0.00	0.00	0.00	52.65
	8%	39.03	1.36	0.85	8.11	-	-	50.66
Espinel	0%	37.10	1.90	0.40	2.50	-	6.30	51.90
	2%	33.75	2.14	0.69	2.40	0.13	10.88	49.80
	5%	44.02	2.09	0.85	3.70	0.35	5.40	49.44
	8%	35.78	2.01	1.07	1.97	0.12	7.15	46.92
Matriz	0%	45.20	1.17	0.66	17.50	-	0.00	35.70
	2%	43.57	1.13	1.18	17.55	0.11	0.18	36.21
	5%	42.41	0.85	1.36	15.73	0.05	0.00	35.73
	8%	47.91	0.83	1.52	20.64	0.84	-	32.80

Tabla 64. Composición elemental de las fases formadas en la escoria dopada con montmorillonita a 1300°C

		O	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
Olivino	0%	43.2	7.17	0.09	15.4	0.07	-	34.1
	2%	43.84	8.83	0.25	14.82	0.13	0.00	32.40
	5%	41.79	7.58	0.37	14.50	0.05	0.24	34.31
	8%	44.72	7.26	0.55	15.37	0.14	0.33	34.64
Fayalita	0%	41.7	3.93	0.3	15.5	-	-	37.9
	2%	43.33	4.20	0.31	15.48	0.00	0.47	36.86
	5%	40.94	4.89	0.45	15.17	0.03	0.22	37.69
	8%	43.31	5.20	0.61	15.43	0.08	0.44	34.93
Magnetita	0%	37	2.77	0.385	7.365	0.145	0.845	51.65
	2%	37.65	2.69	0.47	6.98	0.00	0.45	51.66
	5%	36.33	2.18	0.67	7.53	0.09	2.96	50.26
	8%	38.67	2.72	0.86	7.25	0.03	2.64	47.83
Espinel	0%	38.6	3.31	0.48	6.3	-	5.46	45.9
	2%	37.42	3.45	0.51	5.12	-	3.21	44.29
	5%	35.68	3.08	0.75	4.68	0.00	11.14	44.12
	8%	38.37	3.40	1.12	5.82	0.15	9.45	41.7
Matriz	0%	43.65	2.045	0.49	17.3	0.95	0.58	36.0
	2%	45.22	1.60	1.29	18.01	0.49	0.35	32.4
	5%	41.72	1.68	1.50	17.20	0.14	0.31	32.8
	8%	45.06	1.94	1.71	18.12	0.11	0.53	32.1

9.2.2.2. Caracterización ladrillo post prueba

Tabla 65. Composición elemental de las fases presentes en el ladrillo refractario en equilibrio con escoria dopada con montmorillonita a 1250°C. Análisis SEM-EDS.

		[%]	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
Clinker magnesia Int	0%	47.4	0.40	0.30	0.30	1.50	5.40	
	2%	42.0	1.24	1.13	0.72	1.14	4.56	
	5%	47.1	0.42	1.24	0.22	0.85	3.23	
	8%	47.9	0.68	0.19	0.00	2.09	3.74	
Clinker magnesia Ext	0%	40.1	0.80	0.90	-	3.40	11.1	
	2%	37.6	0.34	0.39	0.10	0.80	19.6	
	5%	43.8	0.54	2.02	0.47	1.19	5.13	
	8%	44.5	-	0.82	-	-	11.6	
Espinela compleja	0%	24.4	0.80	0.50	-	3.90	30.4	
	2%	31.0	0.51	0.65	0.16	0.88	28.7	
	5%	26.8	0.44	0.72	0.00	0.64	32.3	
	8%	23.6	0.41	0.82	-	0.59	36.5	

Cromita primaria Int	0%	7.10	6.90	0.20	0.10	29.0	8.90
	2%	8.32	7.69	0.34	0.23	29.7	10.4
	5%	9.04	7.32	0.44	-	29.2	11.8
	8%	9.63	6.64	0.59	0.17	28.9	11.9
Escoria saturada	0%	16.2	1.07	11.7	0.18	5.00	19.7
	2%	19.2	0.52	12.1	1.15	2.49	17.5
	5%	18.9	0.23	14.6	0.84	1.01	18.1
	8%	18.8	0.18	15.2	0.40	0.87	18.9

Tabla 66. Composición elemental de las fases presentes en el ladrillo refractario en equilibrio con escoria dopada con montmorillonita a 1300°C. Análisis SEM-EDS.

	[%]	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
Clinker magnesia Int	0%	49.9	-	0.95	0.29	0.26	3.13
	2%	46.0	0.37	1.23	0.46	1.33	6.45
	5%	42.5	0.68	1.35	0.00	2.33	11.7
	8%	47.7	0.63	0.88	0.25	1.65	5.07
Clinker magnesia Ext	0%	38.4	1.6	0.46	0.1	4.52	8.26
	2%	35.1	0.89	4.70	0.45	3.73	10.3
	5%	27.2	0.56	1.14	0.00	0.85	28.7
	8%	44.5	-	0.82	-	-	11.6
Espinela compleja	0%	23.4	1.10	0.80	-	3.50	31.4
	2%	22.2	0.81	2.26	0.23	2.84	34.5
	5%	23.6	0.70	1.93	0.19	1.43	33.9
	8%	25.5	0.62	1.80	0.18	0.97	32.9
Cromita primaria Int	0%	12.5	6.19	0.99	-	26.7	12.3
	2%	13.6	6.66	1.05	-	26.7	12.6
	5%	13.1	7.37	1.21	-	27.7	10.6
	8%	12.5	8.25	1.35	-	28.6	9.20
Escoria saturada	0%	27.3	0.56	11.6	0.53	3.15	9.00
	2%	24.4	0.61	12.7	0.9	2.99	11.3
	5%	25.0	0.61	12.5	1.1	3.16	9.44
	8%	25.5	1.35	11.7	1.3	3.57	8.41

9.3. Análisis de Resultados: Pruebas de desgaste estático tipo crisol

9.3.1.1. Caracterización ladrillo post prueba

Tabla 67. Composición mineralógica fases presentes en el ladrillo refractario en contacto con escoria inicialmente dopada con montmorillonita.

T°C	MgO	Al2O3	SiO2	CaO	Cr2O3	FeO
-----	-----	-------	------	-----	-------	-----

Espinela Compleja	0%	1250	41.0	1.51	1.07	<0.1	5.70	39.1
	0%	1300	39.3	2.08	1.71	<0.1	5.12	40.4
	2%	1250	52.1	0.96	1.39	<0.1	1.29	37.0
	2%	1300	37.2	1.53	4.82	<0.1	4.14	44.4
	5%	1250	45.1	0.83	1.54	<0.1	0.94	41.5
	5%	1300	39.6	1.32	4.13	<0.1	2.09	43.7
	8%	1250	39.5	0.77	1.75	<0.1	0.86	46.9
	8%	1300	42.9	1.16	3.85	<0.1	1.42	42.3
Cromita Primaria	0%	1250	11.9	11.6	0.3	<0.1	48.7	14.9
	0%	1300	21.0	10.4	1.7	<0.1	44.8	20.7
	2%	1250	14.0	12.9	0.6	<0.1	49.9	17.4
	2%	1300	22.8	11.2	1.8	<0.1	44.9	21.2
	5%	1250	15.2	12.3	0.7	<0.1	49.0	19.8
	5%	1300	21.9	12.4	2.0	<0.1	46.5	17.8
	8%	1250	16.2	11.2	1.0	<0.1	48.6	20.1
	8%	1300	21.1	13.9	2.3	<0.1	48.1	15.4
Escoria Saturada	0%	1250	27.2	1.8	19.6	0.3	8.4	33.1
	0%	1300	45.8	0.9	19.5	0.9	5.3	15.1
	2%	1250	32.3	0.9	20.4	1.9	4.2	29.3
	2%	1300	41.0	1.0	21.4	1.5	5.0	19.0
	5%	1250	31.8	0.4	24.6	1.4	1.7	30.4
	5%	1300	42.0	1.0	21.0	1.9	5.3	15.9
	8%	1250	31.5	0.3	25.5	0.7	1.5	31.7
	8%	1300	42.8	2.3	19.6	2.1	6.0	14.1

Tabla 68. Composición mineralógica fases presentes en el ladrillo refractario en contacto con escoria inicialmente dopada con caolinita.

		T°C	MgO	Al₂O₃	SiO₂	CaO	Cr₂O₃	FeO
Espinela Compleja	0%	1250	41.0	1.3	0.8		6.5	51.1
	0%	1300	39.3	1.8	1.3		5.9	52.7
	2%	1250	43.2	0.9	2.7	0.0	3.1	47.9
	2%	1300	36.0	1.1	3.2	0.3	3.2	59.1
	5%	1250	46.2	0.8	2.6	0.0	1.7	46.2
	5%	1300	39.8	0.9	2.7	0.0	2.5	57.2
	8%	1250	46.2	0.8	2.6	0.0	1.7	46.2
	8%	1300	41.8	0.7	2.6	0.2	1.3	55.8
Cromita Primaria	0%	1250	11.9	11.6	0.3	0.2	48.7	14.9
	0%	1300	21.0	10.4	1.7	0.3	44.8	20.7

	2%	1250	23.0	10.4	0.2	0.3	40.4	28.4
	2%	1300	21.4	10.7	1.8	0.0	41.7	20.1
	5%	1250	20.9	10.8	0.3	0.0	45.8	20.7
	5%	1300	23.9	11.8	2.1	0.6	43.3	15.1
	8%	1250	19.7	11.3	0.6	0.0	50.3	16.9
	8%	1300	25.6	14.2	2.6	0.0	45.5	12.0
Escoria saturada	0%	1250	27.2	1.8	19.6	0.3	8.4	33.1
	0%	1300	45.8	0.9	19.5	0.9	5.3	15.1
	2%	1250	44.9	1.7	21.0	1.7	5.7	16.6
	2%	1300	31.0	1.9	21.2	0.4	8.7	22.7
	5%	1250	48.0	1.1	19.5	1.9	5.9	16.2
	5%	1300	38.3	1.7	19.8	0.9	8.0	19.4
	8%	1250	49.9	0.8	18.2	2.4	6.3	14.8
	8%	1300	46.5	1.5	18.2	1.5	6.3	14.8

Tabla 69. Presencia de alumina en las diferentes fases formadas en la escoria final dopadas con arcilla.

		Olivino		Fayalita		Magnetita		Espinel		Matriz	
[%]		Caoli nita	Mont mo	Caoli nita	Mont mo	Caoli nita	Mont mo	Caoli nita	Mont mo	Caoli nita	Mont mo
12 50	Caso Base	0.19	0.19	0.57	0.57	0.21	0.21	0.76	0.76	1.25	1.25
	2%	0.95	0.40	0.85	0.70	1.04	0.60	0.96	1.11	2.96	2.23
	5%	0.96	0.55	1.00	0.91	1.61	1.10	1.77	1.60	6.27	2.57
	8%	1.04	0.87	1.51	0.94	2.94	1.61	2.53	2.01	7.51	2.87
13 00	Caso Base	0.17	0.17	0.57	0.57	0.73	0.73	0.91	0.91	0.93	0.93
	2%	1.48	0.47	1.35	0.59	1.42	0.88	1.54	0.96	2.77	2.44
	5%	1.85	0.69	1.61	0.84	2.48	1.27	2.26	1.42	5.12	2.83
	8%	1.94	1.04	2.04	1.14	3.61	1.63	3.81	2.11	7.82	3.22

Tabla 70. Presencia de magnesita en las diferentes fases formadas en la escoria final dopadas con arcilla.

		Olivino		Fayalita		Magnetita		Espinel		Matriz	
[%]		Caoli nita	Mont mo	Caoli nita	Mont mo	Caoli nita	Mont mo	Caoli nita	Mont mo	Caoli nita	Mont mo
12 50	Caso Base	9.24	9.24	4.70	4.70	3.01	3.01	3.19	3.19	1.96	1.96
	2%	10.48	8.20	6.97	6.23	3.31	2.38	4.32	3.59	2.68	1.90
	5%	8.85	8.78	5.71	7.00	2.48	2.44	3.93	3.51	1.82	1.42
	8%	8.09	10.57	4.79	7.02	2.17	2.28	3.75	3.38	1.65	1.39
13 00	Caso Base	12.04	12.04	6.60	6.60	4.65	4.65	5.56	5.56	3.43	3.43
	2%	11.69	14.82	6.16	7.04	12.78	4.51	5.54	5.79	3.21	2.69
	5%	10.31	12.73	5.89	8.22	15.23	3.66	5.37	5.17	3.01	2.82
	8%	9.12	12.19	5.68	8.74	7.78	4.56	5.53	5.71	2.77	3.25

ANEXO B

Effect of clays minerals contained into copper sulphide concentrates on refractory brick wear during the smelting stage.

J. Ossandon, L. Voisin and C. Pizarro

AMTC-DIMin, University of Chile
Advanced Mining Technology Center - Department of Mining Engineering
Av. Tupper 2007-2069,
Santiago, Chile
julio.ossandon@ing.uchile.cl

ABSTRACT

Clay minerals such as kaolinite and montmorillonite are hydrous aluminum/magnesium phyllosilicates that are usually present in the gangue associated with sulphide copper ores, follows the froth flotation concentrate, and during smelting stage generate oxides which move to the equilibrated slag changing their transport phenomena properties. Then, impurity elements from clay minerals strongly affect the slag and may change the refractory consumption, either directly or through an unexpected change in operation conditions.

In this study, the relation between refractory brick wear and slag composition was investigated by experimental laboratory tests. Synthetic fayalite based slags, doped with different amounts of clay minerals were melted into magnesia-chrome refractory crucible at 1250°C under controlled partial pressure of oxygen. Samples were analyzed by using XRD, SEM and ICP technics. The results were used to elaborate mass balances and corrosion models as a function of kaolinite and montmorillonite contents into the feed to the smelting stage.