



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

EFFECTO DEL ENFRIAMIENTO CONTROLADO DE ESCORIAS INDUSTRIALES DE
COBRE EN LA DISTRIBUCIÓN DE MOLIBDENO Y PLATA

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

CAMILA ANTONIETA PIZARRO ARIAS

PROFESOR GUÍA:
LEANDRO VOISIN ARAVENA

PROFESOR CO-GUÍA:
JACQUES WIERTZ

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
WILLY KRACHT GAJARDO
JULIO DÍAZ MARINOVIC

SANTIAGO DE CHILE
2021

RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE: Magister en Ciencias de La Ingeniería Mención Metalurgia Extractiva
POR: Camila Antonieta Pizarro Arias
FECHA: 30/06/2021
PROFESOR GUÍA: Leandro Voisin Aravena

EFFECTO DEL ENFRIAMIENTO CONTROLADO DE ESCORIAS INDUSTRIALES DE COBRE EN LA DISTRIBUCIÓN DE MOLIBDENO Y PLATA

Las fundiciones de cobre generaron cerca de 40 millones de toneladas de escoria el 2020 y entre ellas, las principales de fusión son del tipo fayalita, las cuales se tratan convencionalmente a alta temperatura en condiciones reductoras, para producir una mata precipitada que es enviada a conversión, y una escoria reducida que se descarta, pero que aún presenta contenido de cobre y de otros elementos menores y valiosos, como el molibdeno (Mo) y la plata (Ag).

Los hornos de limpieza de escorias, eléctricos y de hidrocarburos, presentan un alto costo en energía eléctrica, y significativa emisión de gases de combustión, respectivamente. Por lo tanto, se ha ido implementando un tratamiento alternativo que permite, además, mejorar la recuperación de cobre a través del enfriamiento, molienda y flotación, generando un concentrado que se envía a fusión, y un relave que se dispone en tranque. En este tratamiento, la velocidad de enfriamiento afecta, la sedimentación y coalescencia de las especies de cobre atrapadas, así también como la nucleación y cristalización de la escoria remanente.

En el presente trabajo, escorias industriales de fusión de cobre se doparon con Mo (0.3, 1.4 y 2.4% en peso) y Ag (10, 100 y 200 ppm), y se fundieron a 1300 °C durante 8 horas, bajo presión parcial de oxígeno (pO_2) de 10^{-9} y 10^{-8} atm, acorde a condiciones Flash Outokumpu (FO) y Convertidor Teniente (CT), respectivamente. Luego, se enfriaron a diferentes velocidades hasta temperatura ambiente y se analizaron por, SEM-EDS y XRD para investigar la textura y cristalinidad, y por XRF e ICP-MS para determinar la composición elemental, clarificando la recuperación de Cu, y la distribución de Mo y Ag entre la mata y la escoria remanente ($L_{Mo}^{e/m}$, $L_{Ag}^{e/m}$).

Para escoria dopadas con Ag en el rango de 10 a 200 ppm, $L_{Ag}^{e/m}$ resultó entre 0.39 y 0.03 para la CT, y entre 1.8 y 0.03 para la FO. La plata se distribuyó rápidamente a las especies de cobre atrapadas debido a la fuerte afinidad química entre ellas, y precipitaron a una mata de cobre. $L_{Ag}^{e/m}$ fue menor para enfriamientos lentos donde prevalecen la coalescencia y la sedimentación.

En el caso de Mo, considerando dopaje de 0.3 a 2.4% en peso, $L_{Mo}^{e/m}$ resultó entre 118 y 1340 para CT, y entre 297 y 6187 para FO. El Mo se oxidó rápidamente a Mo^{+2} reduciendo la magnetita, reemplazando su Fe^{+2} y formando espineles de Fe/Mo. En condiciones CT, se presentó como Mo^{+2} y Mo^{+4} , formando menos espineles, pero aumentando los iones en la matriz fundida. $L_{Mo}^{e/m}$ fue mayor para el enfriamiento rápido usando escoria CT y casi invariante para los otros casos.

Un enfriamiento súper lento aumentaría la recuperación de valiosos desde escorias de fusión, donde la mayor parte del Cu y la Ag, se distribuyen a la mata, dejando una escoria remanente con textura porfídica y altamente cristalizada que permitiría una molienda de menor costo. El Mo se podría liberar fácilmente para recuperarlo por arrastre de partículas finas, junto al Cu residual, en el concentrado durante la flotación.

ABSTRACT

CONTROLLED COOLING EFFECT OF COPPER INDUSTRIAL SLAGS ON MOLYBDENUM AND SILVER DISTRIBUTION

Copper smelters generated about 40 million tonnes of copper slags by 2020 and between them the Fayalite types, which contains iron oxides and silica as main components, are the most used during the smelting stage. These slags are conventionally treated at high temperature under reducing condition in order to produce two immiscible phases, a precipitated matte that is sent to converting and a reduced slag that is usually discarded with low content of magnetite but still containing copper and other valuables such as molybdenum (Mo) and silver (Ag) as minor elements.

Due to the high cost related to the consumption of electrical energy, and the environmental issues by combustion gas emission, at the electric and at the hydrocarbon-fired reducing slag cleaning furnace, respectively, an increasing alternative treatment that also allows to enhanced the copper recovery, involving its cooling, grinding and froth flotation to produce a copper concentrate that is sent to smelting stage and a tailing that is discarded, have been adopted. For this treatment, the cooling rate is an important variable of control because it has effects on sedimentation and coalescence of trapped copper, as well as on nucleation and crystallization of remnant slag.

In the present work, industrial copper smelting slags were doped with different amounts of Mo (0.3, 1.4 and 2.4 wt%) and Ag (10, 100 and 200 ppm), melted at 1300 °C for 8 hours, under controlled oxygen partial pressure (pO_2) of 10^{-9} and 10^{-8} atm., according to Flash Outokumpu (FO) and Teniente Converter technology (CT), respective. After the equilibrium time, the slags were cooled at different controlled rates until the ambient temperature. Samples were taken and analysed by SEM-EDS and XRD to investigate texture and crystallinity, while XRF and ICP-MS were used to determine elemental composition in order to clarify the recovery of copper, and the distribution of contained Mo and Ag between precipitated copper matte phase and remnant slag ($L_{Mo}^{e/m}$, $L_{Ag}^{e/m}$).

After the controlled cooling of smelting copper slag doped with Ag in the range of 10 to 200 ppm, $L_{Ag}^{e/m}$ resulted between 0.39 and 0.03 for CT, and between 1.08 and 0.03 for FO. Silver was quickly distributed to trapped copper species because of the strong affinity between them, and precipitated together forming copper matte. $L_{Ag}^{e/m}$ was smaller for slower cooling because that rate favors coalescence and sedimentation, especially when the doping into the treated slag was less than 100 ppm, over that value, it was almost invariant.

In the case of Mo, considering a doping of 0.3 to 2.4 wt%, $L_{Mo}^{e/m}$ resulted between 118 and 1340 for CT, and between 297 and 6187 for FO. Molybdenum was quickly oxidized to Mo^{+2} forming part of the molten matrix into the slag, reducing magnetite, and also replacing its Fe^{+2} forming iron-molybdenum spinels. For CT slag under more oxidizing conditions, Mo was presented both, Mo^{+2} and Mo^{+4} forming less spinels but increasing the ions into the molten matrix. $L_{Mo}^{e/m}$ was larger for fastest cooling using CT slag but almost invariant for the other cases.

To increase the recovery of valuables, a super slow cooling could be the solution to treat the copper smelting slag, where most of copper and silver distribute to the matte through coalescence and sedimentation, and a remnant slag with porphyry texture and highly crystallized allows a cheaper grinding where molybdenum can be easily released to finally recover it by dragging their fine particles together with the remaining sulphide copper during flotation into the concentrate.

“No te rindas, que la vida es eso: continuar el viaje, perseguir tus sueños.”

Mario Benedetti

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer a mis padres, Pedro y Rosy, por entregarme valores, y enseñarme a no rendirme nunca, sin lo cual no me encontraría en el lugar que estoy.

A Estefania, mi hermana, mi mejor amiga, mi partner, gracias por tu apoyo incondicional, por tu infinita paciencia, y por animarme a no tirar la toalla en todo este proceso.

Gracias a mi Tata Sixto, quien lamentablemente no alcanzó a ver este día, pero que siempre me acompañarán sus historias, su alegría, su disfrutar la vida y, sobre todo, la importancia de la lealtad, de la familia, y del trabajo diario para lograr nuestras metas.

Agradecerle a Marco Cáceres, en quien encontré un gran amigo. Gracias por su apoyo en el desarrollo de este trabajo, en las extenuantes jornadas de pruebas de laboratorio, por darme el ánimo cuando ya quería tirar todo por la borda. Mencionar a Julio Ossandón, quien apareció en el proceso, gracias por la buena onda, porque formamos un grupo en que podíamos reírnos a diario, y hacer el trabajo mucho más grato.

Gracias a Leandro, por guiarme en este camino llamado tesis, por darme la oportunidad de desarrollarme profesionalmente, y transformarse en un gran mentor en distintas áreas de lo que implica ser ingeniera.

No puedo dejar de mencionar, a mis amigos de la vida: Dani, Seba y Diego, gracias por siempre estar.

Agradezco a la vida por permitirme encontrar y rodearme de personas valiosas.

Tabla de contenido

I. CAPITULO 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 Trabajo	4
1.4. Alcances del Trabajo	7
II. CAPÍTULO 2: Molibdeno y Plata	8
2.1. Propiedades, Usos y Resumen de Mercado	8
2.1.1. Molibdeno.....	8
2.1.2. Plata	11
2.2. Abundancia y Depósitos Minerales de Mo y Ag	13
2.2.1. Molibdeno.....	13
2.2.2. Plata	14
2.2.3. Presencia de Mo y Ag en pórfidos cupríferos	15
2.3. Procesamiento y Metalurgia Extractiva del Mo y la Ag	16
2.3.1. Recuperación de Molibdeno desde fuentes primarias	16
2.3.2. Recuperación de Molibdeno como subproducto de la industria del cobre.....	17
2.3.3. Recuperación de Plata desde Fuentes Primarias	21
2.3.4. Recuperación de Plata como subproducto de la industria del Cobre	22
III. CAPÍTULO 3: Antecedentes del Proceso Pirometalúrgico	24
3.1. Fusión de Concentrados	24
3.1.1. Descripción del Proceso	24

3.1.2. Tecnologías de Fusión	32
3.1.3. Comportamiento del Molibdeno en el proceso de Fusión de concentrados de cobre.	36
3.1.4. Comportamiento de la Plata en el proceso Fusión de concentrados de cobre	40
3.1.5. Escorias de Fusión de Cobre	41
3.1.6. Efecto de la Razón Fe/SiO ₂	49
3.1.7. Contenido de cobre en escoria de fusión	50
3.2. Tratamiento de escorias de Fusión	53
3.2.1. Tratamiento vía Pirometalúrgica	53
3.2.2. Tratamiento de escorias vía Molienda y Flotación.....	55
3.2.3. Enfriamiento de Escorias de Fusión	56
IV. CAPITULO 4: PLANIFICACIÓN EXPERIMENTAL	60
4.1. Variables del Sistema	60
4.1.1. Variables de control.....	60
4.2. Equipos y Materiales	60
4.2.1. Equipos	60
4.2.2. Materiales	60
4.3. Equipos de Caracterización.....	61
4.3.1. XRF Delta Premium – Olympus	61
4.3.2. Rigaku Miniflex 600 - Difracción de Rayos X.....	62
4.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM- Quanta FEG 250	63
4.4. Caracterización de Escorias Industriales.....	64
4.4.1. Escorias de Convertidor Teniente (CT).....	64
4.4.2. Escorias de Horno Flash Outokumpu.....	65
4.5. Arreglo Experimental.....	67

4.6. Pruebas Experimentales	69
4.7. Procedimiento Experimental	70
V. CAPITULO 5: Resultados Experimentales	71
5.1. Resultados de análisis elemental ICP-MS y XRF	71
5.1.1. Escorias CT	71
5.1.2. Escoria Flash	72
5.2. Resultados XRD, estructuras cristalinas	73
5.2.1. Escorias CT	73
5.2.2. Escorias Flash	74
5.3. Masa y ley de cobre de los <i>botones</i> de mata	75
5.4. Resultados SEM-EDS.....	76
5.4.1. Escorias CT	76
5.4.2. Escorias Flash.....	79
VI. CAPITULO 6: Análisis de Resultados y Discusiones.....	82
6.1. Efecto del enfriamiento controlado en escorias	82
6.1.1 Textura y composición mineralógica	82
6.1.2 Distribución de Cobre, Molibdeno y Plata	85
6.1.3 Proyección del consumo de energía en molienda de escorias	91
6.1.4 Proyección de la recuperación de cobre en flotación de escorias.....	92
VII. CAPÍTULO 7: Conclusiones	94
VIII. CAPÍTULO 8: Recomendaciones, Trabajos Futuros.....	97
Bibliografía.....	98
ANEXO A: 9th International Copper Conference - Copper 2016.....	103
ANEXO B: 5th Slag Valorisation Symposium - SVS 2017	104

**ANEXO C: 11th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts - Molten
2021105**

Índice de tablas

Tabla 1. Análisis elemental por ICP-MS de la escoria industrial de Convertidor Teniente.....	64
Tabla 2. Análisis elemental ICP-MS de la escoria industrial de Horno Flash Outokumpu.	65
Tabla 3. Información por prueba experimental.	69
Tabla 4. Resultados de análisis elemental por ICP-MS y XRF para escorias y matas,.....	71
Tabla 5. Resultados de análisis elemental por ICP-MS y XRF para escorias y matas, obtenidas de pruebas experimentales asociadas a la tecnología de fusión Flash Outokumpu.	72
Tabla 6. Resultados de análisis composicional XRD para escorias,	73
Tabla 7. Resultados de análisis composicional XRD para escorias,	74
Tabla 8. Pesos de botones de mata sedimentados en las pruebas experimentales.....	75

Índice de Figuras

Figura 1. Evolución Mensual y Anual del Precio del Molibdeno (últimos 10 años) [23].....	9
Figura 2. Producción y Participación Chilena en la Producción de Concentrados de Mo [23]	10
Figura 3. Balance del mercado del Mo (2015-2020), junto con proyección a 2021-2022. (Fuente: Elaboración propia en base a datos de IMO A [22] y COCHILCO [23]).....	10
Figura 4. Izquierda: Evolución del precio de la plata durante los últimos 30 años y, Derecha: Variación durante últimos meses [23]	12
Figura 5. Balance del mercado de Plata (2012-2021) (Fuente: Creación propia con datos del Instituto de la Plata [25])	13
Figura 6. Proceso de recuperación de Mo desde fuentes minerales primarias [20]	17
Figura 7. Recuperación de molibdenita como subproducto en el tratamiento de minerales de cobre [20]	18
Figura 8. Flowsheet del procesamiento de la molibdenita	19
Figura 9. Flowsheet de producción de molibdeno metálico a partir del trióxido de molibdeno	20
Figura 10. Flowsheet de la extracción convencional vía Pirometalúrgica de Plata y Oro desde barros anódicos de Cobre [31].....	22
Figura 11. Diagrama ternario de equilibrio FeO - FeS - SiO ₂ a 1200 °C [1].	26
Figura 12. Diagrama de potenciales pS ₂ -pO ₂ para el sistema Fe-S-Cu-O-SiO ₂ a 1300 °C [32]	27
Figura 13. Relación entre el pO ₂ y ley de cobre en matas, pSO ₂ de 10.1, 50.7 y 101.3 kPa, 1300°C [35]	29
Figura 14. Relación entre el contenido de magnetita en la escoria y el pO ₂ [36].....	30
Figura 15. Diagrama binario Cu ₂ S-FeS _{1.08} [38].....	31
Figura 16. Horno Flash Outokumpu.....	34
Figura 17. Convertidor Teniente	35
Figura 18. Log L _{Mo} ^{s/m} en función de log N _{Fe} y del grado de mata (mass %Cu) para Log pO ₂ = - 10.3 a 1300°C. [42].....	36
Figura 19. Distribución fraccional del Molibdeno entra las fases de mata, escoria y gas en función del grado de mata a 1300°C y en atmósfera neutra N ₂ (laboratorio) [43]......	37

Figura 20. Diagrama de estabilidad de los sistemas Cu-O-S, Fe-O-S, y Mo-O-S a 1300°C [45] ..	38
Figura 21. Relación entre el contenido de magnetita en la escoria y la solubilidad (extracción) del molibdeno a través de lixiviación [45]	39
Figura 22. Coeficiente de distribución de Ag entre escoria y mata versus el grado de la mata, considerando una escoria Q=0 a 1300°C [47]	40
Figura 23. Diagrama ternario CaO- FeO _x -SiO ₂ a 1300 °C [49]	41
Figura 24. Diagrama ternario FeO-Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ a distintas temperaturas y pO ₂ [50]	42
Figura 25. Densidad de escoria vs temperatura y razón Fe ₂ O ₃ /FeO [52]	43
Figura 26. Densidad de escoria vs razón Fe ₂ O ₃ /FeO y Fe/SiO ₂ [52]	43
Figura 27. Tensión superficial del binario FeS-Cu ₂ S	46
Figura 28. Ángulos de contacto en las interfases gas-sólido-líquido y en las correspondientes al gas líquido 1(escoria)-líquido 2(mata)	47
Figura 29. Efecto del grado de mata en la tensión interfacial mata-escoria a 1200°C	48
Figura 30. Impacto de la razón Fe/SiO ₂ en la escoria ferro-cálcica de fusión en proceso Mitsubishi [57]	50
Figura 31. Solubilidad de cobre en escoria fayalítica a 1300°C [35]	51
Figura 32. Pérdidas de cobre en la escoria según ley de mata [13]	52
Figura 33. Circuito de flotación y de recuperación de agua - DIA Potrerillos [62]	56
Figura 34. Efecto de la tasa de fragmentación en la recuperación de cobre en flotación [64]	57
Figura 35. A. Representación esquemática de enfriamiento de escoria en olla por convección natural de aire y B. Representación de olla con escoria que ya está semi-enfriada forzando el proceso de enfriamiento con agua [64]	59
Figura 36. Distribución de temperatura en una olla con escoria. Enfriada 24 hrs con flujo natural de aire y posterior enfriamiento con flujo de agua por 48 hrs [64]	59
Figura 37. Equipo de fluorescencia de rayos X portable (pXRF) marca Olympus	61
Figura 38. Equipo de difracción de rayos X (XRD) maraca Rigaku	62
Figura 39. Equipo SEM-EDS	63

Figura 40. Análisis SEM-EDS Escoria CT Inicial	64
Figura 41. Análisis SEM-EDS Escoria Flash Inicial.....	65
Figura 42. Esquema del Arreglo Experimental (Tren de Gases-Horno)	67
Figura 43. Tapa de tubo de reacción en el horno eléctrico.....	68
Figura 44. Micrografías SEM de escorias remanente obtenidas de las pruebas experimentales P4, P8 y P12 asociadas a la tecnología de fusión CT	76
Figura 45. Comparación de Imagen SEM, de escorias CT, entre los mayores y menores niveles de dopaje para los mismos tipos de enfriamiento.....	78
Figura 46. Escorias producto de pruebas bajo condiciones de horno Flash. Correspondiente a P16, P20 y P24, pruebas con el mayor nivel de dopaje de Mo y Ag. a) Enfriamiento rápido (Quenching); b) Enfriamiento Regular; c) Enfriamiento Lento.	79
Figura 47. Comparación de Imagen SEM, de escorias Flash Outokumpu, entre los mayores y menores niveles de dopaje para los mismos tipos de enfriamiento.....	81
Figura 48. Imagen SEM y análisis EDS de escoria remanente CT obtenida por enfriamiento lento	85
Figura 49. Imagen SEM y análisis EDS de escoria remanente Flash Outokumpu obtenida por enfriamiento lento.....	86
Figura 50. Coeficiente de distribución entre escoria y mata para el molibdeno (Escoria CT).....	87
Figura 51. Coeficiente de distribución entre escoria y mata para la plata (Escoria CT)	88
Figura 52. Coeficiente de distribución entre escoria y mata para el molibdeno (Escoria Flash) ...	89
Figura 53. Coeficiente de distribución entre escoria y mata para la plata (Escoria Flash)	90
Figura 54. Contenido de Cobre (%) en los relaves de flotación de escorias remanentes.....	93

I. CAPITULO 1: Introducción

1.1. Presentación del Tema

El negocio de fundición de cobre conlleva la metalurgia extractiva a alta temperatura, entre 1200 y 1350 °C, asociada a la obtención del metal a partir de concentrados y/o calcinas sulfuradas que lo contienen. El proceso, conlleva tres operaciones unitarias consecutivas denominadas fusión, conversión y refinado a fuego, en ellas, aire o aire enriquecido con oxígeno es inyectado a reactores generando la oxidación de las impurezas contenidas en la alimentación para su correspondiente eliminación ya sea en fases gaseosas, o bien en fases fundidas ricas en óxidos denominadas escorias. Lo anterior permite en su conjunto ir concentrando el cobre y otros valiosos menores a fases sulfuradas y metálicas, inmiscibles de aquellas que contienen las impurezas.

En la fusión, las impurezas principales de azufre y hierro son oxidadas a dióxido de azufre ($\text{SO}_{2(g)}$), y óxidos de hierro de wustita (FeO) y magnetita (Fe_3O_4), respectivamente. El primero es enviado en conjunto con otras especies gaseosas a la planta de tratamiento para la producción de ácido sulfúrico (H_2SO_4), mientras que los segundos, reaccionan con fundentes de sílice (SiO_2) y/o caliza (CaCO_3) que se agregan a los reactores, formando escorias fundidas y heterogéneas con base ($\text{Fe}_x\text{O}_y\text{-SiO}_2\text{-CaO}$). La fase fundida, más densa y menos viscosa con una concentración entre 60 y 75 % en peso de cobre se denomina mata ($\text{Cu}_2\text{S-FeS}$) y es posteriormente enviada a conversión.

En la conversión, se continúa oxidando la mata para concentrar el azufre como $\text{SO}_{2(g)}$ y enviarlo a la planta de tratamiento de gases, y el hierro con otras impurezas menores como óxidos, concentrarlos en la fase de escoria, si bien estas mantienen los compuestos bases de aquellas de fusión, los contenidos de magnetita son superiores debido a mayores presiones parciales de oxígeno, 10^{-6} v/s 10^{-8} a 10^{-9} atm. La fase fundida, metálica e inmiscible con una concentración entre 98 y 99 % en peso de cobre se denomina Blíster y es posteriormente enviada a refinado a fuego.

Finalmente, en el refinado a fuego, el azufre disuelto y del orden de 1% en peso en el cobre, es oxidado a $\text{SO}_{2(g)}$ mediante la inyección de aire. Lo anterior, permite disminuir el contenido de azufre a niveles de 20 a 30 ppm, sin embargo, conlleva un inevitable aumento de la concentración de oxígeno disuelto en la fase fundida, luego se procede a cambiar el gas de reacción por hidrocarburos que reaccionan con dicho oxígeno y lo eliminan como $\text{CO}_{(g)}$, $\text{CO}_{2(g)}$ y $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ hasta alcanzar niveles de 1200 a 1600 ppm en la fase metálica con una concentración de cobre superior a 99,5 % en peso de cobre, este metal es enviado a moldeo de ánodos como producto final de fundición. Durante el refinado a fuego pueden generarse pequeños volúmenes de escorias dependiendo de las impurezas contenidas en el Blíster que suelen acumularse en patios para luego ser recirculadas a los reactores de conversión.

Las escorias de fusión varían en su composición dependiendo de las impurezas y valiosos contenidos en los concentrados [1] y en las otras fuentes constituyentes de la alimentación a la etapa, como pueden ser; calcinas, polvos metalúrgicos, escorias de conversión, concentrados de flotación de escorias y fundentes. A su vez, la composición de aquellas escorias de conversión dependerá principalmente de la mata de cobre y de los fundentes que se alimentan a dicha etapa. En ambos casos, las características y propiedades de las escorias están fuertemente determinadas por las tecnologías en que se generan y por las condiciones operacionales aplicadas a los reactores.

En términos de masa y dependiendo de lo antes señalado, las escorias de fusión y conversión pueden llegar a cantidades de hasta 3500 y 1000 ton/día, respectivamente. Aquellas de conversión suelen recircularse a la etapa de fusión para potenciar la recuperación metalúrgica total de cobre, sin embargo, algunas tecnologías de fusión no permiten la adición de escoria fundida y en esos casos, dichas escorias deben ser tratadas en conjunto con aquellas de fusión, ya sea en procesos reductores a alta temperatura (1300 – 1350 °C) o bien mediante enfriamiento, molienda y flotación, para recuperar cobre químico disuelto, cobre mecánicamente atrapado y otros valiosos contenidos que presentan afinidad con el cobre.

Con el tiempo las fundiciones de cobre han incrementado sus capacidades de tratamiento principalmente a través del potenciamiento de sus reactores de fusión, por ejemplo, con innovaciones tecnológicas que les han permitido trabajar a un mayor enriquecimiento de oxígeno, generando matas de cobre de mayor grado, pero, consecuentemente también incrementando el volumen de escorias con mayores contenidos de cobre [1]. Dado lo anterior, y sumado a los objetivos de maximizar la cadena de valor y fomentar la economía circular para velar por la sostenibilidad del negocio de fundición, resulta crucial comprender el comportamiento de las escorias y la recuperación de valiosos menores contenidos en concentrados durante su fusión [2]. Distintos estudios han dejado en evidencia que parte del cobre y otros metales preciosos se pierden mecánica y fisicoquímicamente en las escorias de descarte durante los procesos pirometalúrgicos [3].

Las escorias de fusión pueden llegar a contener entre 2 y 10% en peso de cobre [1], el valioso está disuelto químicamente como ion en fase fundida (asociado a óxido y sulfuro), y atrapado mecánicamente en forma de mata, metal blanco y/o cobre metálico. A lo anterior, se suman otros elementos menores contenidos en los concentrados, como por ejemplo Zn, Pb, Sn, Ni, As, Sb, Mo, Ag y Au. Debido a la presencia de valiosos, existe un interés económico de recuperarlos y fortalecer la sostenibilidad del negocio. Por otro lado, dadas las restricciones medioambientales y la presencia de impurezas, se debe asegurar la estabilidad de estas. En resumen, se busca maximizar la recuperación de valiosos y el generar escorias inocuas que puedan tener otro uso industrial [4] [5].

Estudiar el comportamiento del molibdeno y de la plata en las escorias de fusión de cobre resulta interesante en términos económicos, la literatura reporta concentraciones que pueden llegar a 0.5% y 5 ppm, respectivamente [6] [7] [8]. Dada la contingencia de los yacimientos en Chile resulta atingente abordar el comportamiento de dichos valiosos. De acuerdo a estudios de prospección geológica y a planes de producción, es posible señalar que los minerales oxidados proyectan un inminente agotamiento y que las fuentes a explotar en el mediano y largo plazo serán sulfuros primarios, en el caso de aquellos de cobre están asociados con molibdenita y presentan además altos contenidos de plata. Tal es el caso de los yacimientos como El Salvador, Chuquicamata y El Teniente [9].

Un ejemplo es la reciente explotación de Chuquicamata subterránea (2019), proyecto significativo, dado que es una de las más grandes expansiones productivas de CODELCO. Se estima que el régimen de tratamiento productivo será de 140 ktpd de mineral con una vida útil de 40 años, lo que significará una producción de 340 mil toneladas de cobre y más de 18 mil toneladas de molibdeno fino al año. Para este yacimiento subterráneo se han cuantificado cerca de 1.700 millones de

toneladas en reservas de mineral de cobre (ley 0.7%), molibdeno (502 ppm) y plata (120 ppm), lo que representa más de 60 % del molibdeno explotado en los últimos 90 años [10].

Las escorias de cobre, producidas durante el proceso de fusión de concentrados y conversión de mata, pasan por un proceso adicional llamado “limpieza de escoria”, que consiste en recuperar el cobre que es arrastrado en la escoria como gotas de mata o cobre disuelto. Usualmente la tecnología utilizada para este proceso consiste en hornos eléctricos, donde el cobre disuelto es recuperado mediante la reducción con hidrocarburos, para una posterior sedimentación a la fase mata. Por otro lado, un segundo método para el tratamiento de escorias es la molienda y flotación. Este proceso consiste en un enfriamiento lento de la escoria con finalidad de generar una precipitación y solidificación del cobre y mata atrapado formando una nueva fase “*botón*” de mata que se recircula a la etapa de conversión y la escoria remanente se envía a molienda y posterior flotación para recuperar el material de interés que pudiera quedar atrapado. Ambas tecnologías tienen como objetivo generar condiciones operacionales adecuadas para producir una fase rica en cobre, que se recircula al proceso pirometalúrgico, y una escoria de descarte.

Durante el año 2019 casi un 87% de la producción mundial de cobre fue por la vía de la pirometalurgia [11] y se estima que por cada tonelada de cobre metálico que se produce, se generan 2.2 toneladas de escoria [12], lo que representa una producción anual de más de 30 millones de toneladas de este residuo a nivel mundial, de las cuales más 2.2 millones se producen en Chile. Por tanto, resulta de gran importancia lograr un eficiente y sostenible tratamiento de estas escorias. En Chile existen 7 fundiciones de concentrados de cobre, de las cuales 4 (Chuquicamata, Caletones, Potrerillos y Alto Norte) implementaron en el último tiempo tratamiento de escorias vía flotación, y las 3 (Ventanas, Hernán Videla Lira y Chagres) restantes continúan utilizando Horno eléctrico de limpieza de escorias.

Actualmente, existe escasa información experimental respecto al enfriamiento controlado de escorias de fusión de cobre y de su efecto sobre el comportamiento de Mo y Ag contenidos como elementos de valor. El presente estudio no solo clarifica lo anterior, aborda además alcances de textura de escorias industriales en función de la tasa de enfriamiento durante su tratamiento, para posterior molienda y flotación.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo General

Investigar el comportamiento del molibdeno y la plata, determinando sus distribuciones entre las fases fundidas, durante el enfriamiento controlado de escorias de fusión industriales de cobre.

1.2.2. Objetivos Específicos

- Identificar fundamentos termodinámicos afines al enfriamiento controlado de escorias de fusión de cobre, que gobiernan la separación de fases de mata precipitada y escoria remanente.
- Estudiar el comportamiento de valiosos durante el proceso de enfriamiento controlado de escorias de cobre.
- Investigar los fenómenos de sedimentación y coalescencia de especies de cobre atrapadas mecánicamente, durante el proceso de enfriamiento controlado de escorias de cobre.
- Investigar los fenómenos de cristalización y nucleación durante el proceso de enfriamiento controlado de escorias de cobre.
- Investigar el comportamiento de Mo y Ag durante el proceso de enfriamiento controlado de escorias de cobre mediante pruebas experimentales a escala laboratorio.
- Determinar la distribución de Mo y Ag entre las fases de mata de cobre precipitada y la escoria remanente en función del enfriamiento controlado de escorias de cobre.
- Proponer una práctica operacional que maximice la recuperación de Cu, Mo y Ag, en función del enfriamiento controlado de escorias para posterior molienda-flotación.

1.3. Justificación del Trabajo

Las escorias de fusión contienen entre 1-10% de cobre [13], el cual puede estar presente atrapado mecánicamente o disuelto químicamente (cobre oxidado), dependiendo de cuál sea la tecnología y las condiciones operacionales utilizadas. Por lo tanto, es fundamental que las escorias de fusión sean tratadas con el objetivo de disminuir este contenido de cobre en el material de descarte y así aumentar la recuperación metalúrgica del proceso pirometalúrgico global.

En la actualidad, la principal vía de tratamiento de escorias de fusión ha sido la pirometalúrgica, y utilizando, mayoritariamente, el horno eléctrico de limpieza de escorias. Este tipo de tecnología se basa en la generación de las condiciones apropiadas para que las partículas de mata que se encuentran presentes en la escoria de fusión sedimenten, formando así una fase sulfurada que es recirculada y una escoria que es descartada del proceso. Para ello, se utilizan diversos agentes reductores, para así obtener cobre metálico desde el cobre oxidado y también reducir la magnetita (Fe_3O_4) disminuyendo así la viscosidad de la fase oxidada y permitiendo la sedimentación de la mata de cobre atrapada.

El horno eléctrico de limpieza de escoria (HELE) utiliza energía eléctrica como medio para controlar la temperatura operacional. El consumo promedio de energía de esta tecnología se

encuentra en el rango de 15 – 70 kWh [13] por tonelada de escoria tratada, dependiendo de las condiciones de trabajo. Este alto consumo de energía eléctrica representa un importante gasto operacional que en el contexto nacional se ve acentuado dado los altos costos de la energía eléctrica en Chile, que rondan los 60-80 \$Ch/kWh [14]. Además, durante el proceso se generan dióxido de azufre y arsénico, junto a monóxido y dióxido de carbono, por el uso de los agentes reductores. A todos estos gases se les debe prestar particular atención dada su toxicidad y además por la implementación de la nueva norma de emisión para fundiciones de cobre y fuentes emisoras de arsénico (DS28) [15].

Por otro lado, el tratamiento de escorias vía molienda y flotación se ha masificado como una alternativa a la vía pirometalúrgica, debido a las diversas problemáticas que esta presenta. Este tipo de procesamiento de escorias se inicia con el enfriamiento lento de la fase oxidada fundida hasta que ésta alcanza temperatura ambiente, durante este enfriamiento el cobre oxidado (Cu_2O) reacciona con la wustita (FeO) formando cobre metálico que sedimenta junto con las gotas de mata formando una fase sulfurada que es recirculada a conversión. Las partículas de cobre y de mata que no alcanzan a sedimentar y que quedan en suspensión en la fase oxidada tienen una buena respuesta a la flotación. Por tanto, luego de la molienda de la escoria remanente, se envía a flotación, generando un concentrado de cobre, que retorna al proceso de fusión, y un relave con un bajo contenido de cobre, que es descartado del proceso global.

Para que este tipo de procesamiento sea exitoso, es fundamental garantizar que los granos de mata y de cobre sean lo suficientemente grandes como para ser liberados por el chancado y la molienda, lo cual se logra teniendo un buen control en el enfriamiento de la escoria. Asimismo, la sedimentación de gotas de cobre genera un cambio composicional y estructural en la escoria sólida que se envía a las etapas de molienda y de flotación, pudiendo afectar esto el proceso de fusión y de procesamiento de escorias desde una perspectiva técnica-económica-ambiental.

A nivel industrial, el enfriamiento de escorias de cobre, previo molienda y flotación como línea de tratamiento, se lleva a cabo en piso, en pozo o en olla refractaria, por convección natural con aire. En este último caso, posterior a un tiempo entre 1 y 3 horas se aplica adicionalmente riego de agua en superficie por aspersores o goteo. La tasa de enfriamiento incide directamente en la separación de fases de mata precipitada, así como en la textura y composición de la escoria remanente. Lo anterior, debido al efecto sobre los fenómenos de sedimentación y coalescencia entre 1300 y 1000°C, y sobre aquellos de cristalización y nucleación entre los 1000°C y la temperatura ambiente.

El enfriamiento en olla resulta ser el más lento puesto que la escoria, para un mismo volumen, se encuentra expuesta a una menor superficie libre en comparación a un pozo o piso. Bajo este escenario, las partículas de especies de cobre, mecánicamente atrapadas, tienen suficiente tiempo para coalescer al interior de la fase de escoria fluida favoreciendo la sedimentación y la formación de una mata precipitada. Una vez que la escoria se vuelve menos viscosa ($<1000\text{ }^\circ\text{C}$) comienza un lento proceso de solidificación favoreciendo la nucleación y la cristalización generando una escoria remanente de textura porfídica con abundancia de diferentes cristales de ganga de gran tamaño. Lo anterior, si bien conlleva una fácil fractura con bajos consumos de energía en molienda, resulta en una baja recuperación durante la flotación debido al bajo contenido de cobre [8] [16] [17].

En el otro extremo, un enfriamiento en piso, resulta ser el más rápido y por consiguiente produce una escoria amorfa de textura casi vítrea que presenta una distribución de especies de cobre más homogénea [8] [16] [17], muchas de ellas quedan encapsuladas lo que impide la posterior recuperación en la etapa de concentración a través de flotación a no ser que se asegure una buena liberación durante la conminución [13]. En este caso, si bien la recuperación comparativa al enfriamiento lento es mayor debido a la mayor concentración de cobre en la escoria, el consumo de energía en la etapa de molienda resulta ser más elevado.

Investigaciones similares previas con base experimental [18] [19], han demostrado que el enfriamiento controlado de las escorias de cobre de fusión tiene una influencia directa en el procesamiento posterior por molienda y flotación de la escoria remanente, afectando directamente el consumo de energía eléctrica y la concentración de especies valiosas en el concentrado generado, respectivamente.

Guarda *et al.* (2015) [18] a través de pruebas experimentales a escala de laboratorio, concluyen que, en comparación a los tratamientos pirometalúrgicos convencionales, aquel de enfriamiento-molienda y flotación, resulta en mayores recuperaciones metalúrgicas totales de cobre alcanzando valores de hasta un 98% en peso. Lo anterior, considerando la suma del cobre total contenido en la mata precipitada durante el enfriamiento y que sería enviada a conversión, y aquel cobre contenido en el concentrado generado a partir de la flotación de la escoria remanente sólo en la etapa rougher, pudiendo incluso ser mayor si se proyecta la prueba de circuito cerrado que incluye etapas scavenger y cleaner.

Del mismo estudio, se concluye un ahorro de hasta un 48% de energía, cuando se efectuó el ensayo de Bond para un P_{80} de 45 μm , a una escoria remanente enfriada de manera lenta por convención natural al interior de un horno eléctrico, en comparación al mismo, realizado a una escoria enfriada de manera rápida mediante quenching en agua.

El estado del arte de investigaciones a escala laboratorio y de reportes de operaciones industriales, da cuenta del beneficio integral, técnico-económico y medioambiental, del tratamiento de escorias de fusión mediante enfriamiento-molienda y flotación, en comparación a los métodos pirometalúrgicos tradicionales, ya sea en horno eléctrico o bien en hornos de limpieza con quemadores de combustión, sin embargo, a la fecha no existe claridad respecto al efecto de la tasa de enfriamiento sobre la textura de la escoria remanente y sobre el comportamiento de valiosos que presentan afinidad con el cobre contenido, como son el caso del molibdeno y la plata.

Dado lo anterior, el presente trabajo, constituye sin duda, un importante y novedoso aporte que permite clarificar las mejores condiciones de enfriamiento de escorias de fusión de cobre que potencian el beneficio integrado fundición-planta de procesamiento de escorias con un alcance no solo de economía circular sino también de cadena de valor al considerar el molibdeno y la plata como elementos potenciales de recuperar adicionales al cobre.

1.4. Alcances del Trabajo

La presente investigación se centra el estudio del enfriamiento de escorias industriales de fusión de cobre mediante pruebas experimentales a escala laboratorio. Identifica los efectos de la tasa de enfriamiento sobre los fenómenos de sedimentación, coalescencia, nucleación y cristalización buscando determinar el comportamiento del cobre, molibdeno y plata como elementos de valor.

Por una parte, en el estudio se clarifica el comportamiento de dichos elementos contenidos en las escorias de fusión de cobre y se analizan sus distribuciones entre las fases de mata precipitada y de escoria remanente para luego, comparar resultados con aquellos correspondientes de métodos pirometalúrgicos tradicionales de tratamiento de escorias.

Por otra parte, se aborda una discusión técnica-económica y ambiental, que permite dilucidar, de manera objetiva, la tasa de enfriamiento controlado de escorias de fusión de cobre que maximiza los beneficios en el tratamiento integrado de enfriamiento-molienda y flotación de escorias.

Finalmente, el trabajo busca fomentar nuevos temas de interés afines con la línea de investigación de “Recuperación de elementos de valor desde residuos y subproductos minero-metalúrgicos”, que desarrolla el grupo de “Procesamiento de Minerales y Metalurgia Extractiva” del centro de investigación Advanced Mining Technology Center (AMTC) de la Universidad de Chile.

II. CAPÍTULO 2: Molibdeno y Plata

2.1. Propiedades, Usos y Resumen de Mercado

2.1.1. Molibdeno

2.1.1.1. Propiedades y usos del Molibdeno

El molibdeno (Mo) es un metal de transición con número atómico 42 y peso atómico de 95.96 g/mol. Perteneció al sexto grupo de la tabla periódica de los elementos y se ubica entre el cromo y el wolframio (tungsteno). Entre sus propiedades más importantes destacan, dureza media de 5,5 en la escala de Mohs, alto punto de fusión (2623°C), y en ambientes acuosos, el molibdeno se corroe a un ritmo relativamente bajo, considerablemente más lento que el hierro [20] [21]. Dado lo anterior, es utilizado en la mayoría de las aleaciones metálicas proporcionando a los materiales durabilidad y buena resistencia química, térmica y mecánica.

El molibdeno es a veces descrito como un “metal pesado”, sin embargo, sus propiedades son muy distintas a las de aquellos elementos pesados típicos como el mercurio, talio y plomo. Su baja toxicidad hace al molibdeno un atractivo sustituto de metales tóxicos en numerosas aplicaciones, por ejemplo, en reemplazo del cromo en los inhibidores de corrosión, y del antimonio en los supresores de humo [22]. Principalmente, es comercializado como ferro molibdeno, óxido de molibdeno (MoO₃) y molibdeno metálico.

La utilización de este metal, o de sus compuestos en aleaciones de acero, de hierro fundido y en super-aleaciones se justifica porque permiten aumentar la templabilidad, fuerza, tenacidad y la resistencia a la corrosión de la aleación. En los aceros, incrementa sus resistencias térmicas y químicas a la corrosión, permitiendo que dichas aleaciones resistan roce excesivo, lo que hace ideal este material dopado para la fabricación de herramientas de perforación, de corte o pulimiento a alta velocidad.

Por otro lado, el molibdeno tiene un atractivo diverso, a) se utiliza en oleoductos, para mejorar la resistencia al transporte de petróleo y gas a alta presión, b) en recipientes de procesamiento en la industria química, para resistir la corrosión en una variedad de soluciones y c) incluso en esculturas dispuestas en zonas húmedas para mantener su acabado brillante durante mucho tiempo.

2.1.1.2. Resumen de Mercado del Molibdeno

El mercado del molibdeno está fuertemente ligado a industrias con alto potencial de crecimiento (construcción, automotriz, aeronáutica, etc.), por lo que su demanda disminuyó durante el año 2020 debido al escenario de pandemia Covid-19.

Según el informe de mercados publicado por COCHILCO (2020) [23] el precio promedio del óxido de molibdeno disminuyó 23.3% respecto del 2019 (desde US\$ 11.4 hasta US\$ 8.7 por libra) (Figura 1). Sin embargo, a fines del 2020, y en coincidencia con los avances de los programas de vacunación y el control parcial de la pandemia, la cotización del metal se recuperó debido, principalmente, al alza de las importaciones de concentrados por parte de China.

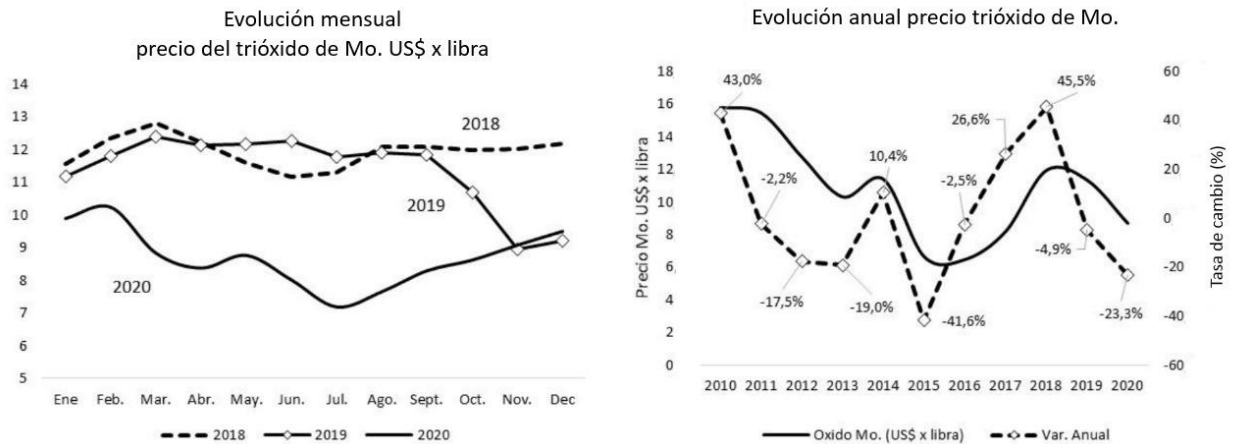


Figura 1. Evolución Mensual y Anual del Precio del Molibdeno (últimos 10 años) [23]

Durante el 2020 la producción de molibdeno secundario, principalmente obtenido como subproducto de la minería del cobre, alcanzó dos tercios de la producción mundial de este elemento (siendo en 2015 de 57%). Este aumento de oferta de Mo secundario, al contrario del primario, se debe al alza que ha tenido el precio del cobre y las elevadas leyes de Mo asociadas a los yacimientos cupríferos. Lo anterior cobra relevancia a nivel local ya que en Chile el molibdeno es producido como elemento secundario de la minería de cobre.

Según informes generados por COCHILCO, durante el año 2020 la producción de concentrados de molibdeno en Chile logró un total de cercano a las 59,381.4 ton, lo cual significó un alza de un significando un alza de 8.4% con respecto al año 2019, en donde la producción a nivel nacional fue de 54,758 ton.

A nivel de empresas productoras en Chile, CODELCO para el año 2020 representa el 47% de la producción de molibdeno del país, y junto a esto tuvo un alza del anotó un alza de casi un 25%, con respecto al año 2019, alcanzando casi 28,000 toneladas de Mo fino producido desde concentrados. La segunda empresa mayor productora de Mo es Pelambre, que en el año 2020 alcanzó una producción de 10,900 ton, si bien sufrió una disminución con respecto al año anterior, esta se justifica por el contexto de pandemia a nivel mundial, y a pesar de esto su disminución en la producción no fue de más de un 3%. En la Figura 2 se pueden apreciar las principales empresas productoras de Mo en Chile, donde el Mo es obtenido desde concentrados y como subproducto del proceso productivo del cobre.

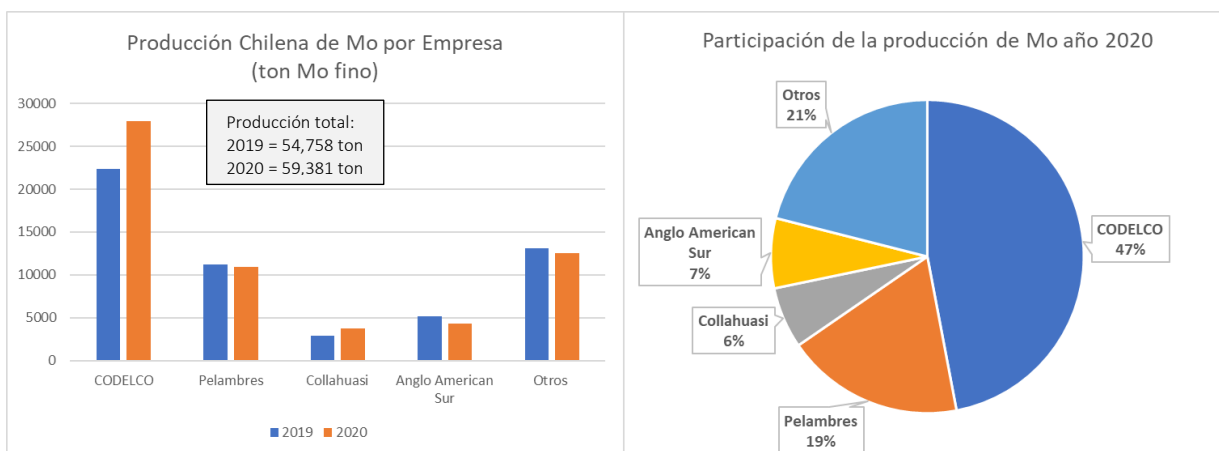


Figura 2. Producción y Participación Chilena en la Producción de Concentrados de Mo [23]

Proyección mercado del molibdeno

Debido a los avances en el control de la pandemia Covid-19, se prevé una fuerte recuperación de la demanda del metal para el 2021, impulsada por el crecimiento de las economías a nivel mundial. Tal es el caso de China, donde se pronostica un aumento en su PIB de un 8% y la Eurozona ligeramente superior al 5%.

El balance mundial de molibdeno transitaría desde la condición de superávit en 2020 (14.8 mil toneladas) a déficit en 2021 (2 mil toneladas). Situación que debiera fortalecer la tendencia alcista del precio, aunque en forma acotada, tendencia que es representada con recuadro rojo en la Figura 3, que representa la proyección estimada para el balance de mercado del molibdeno.

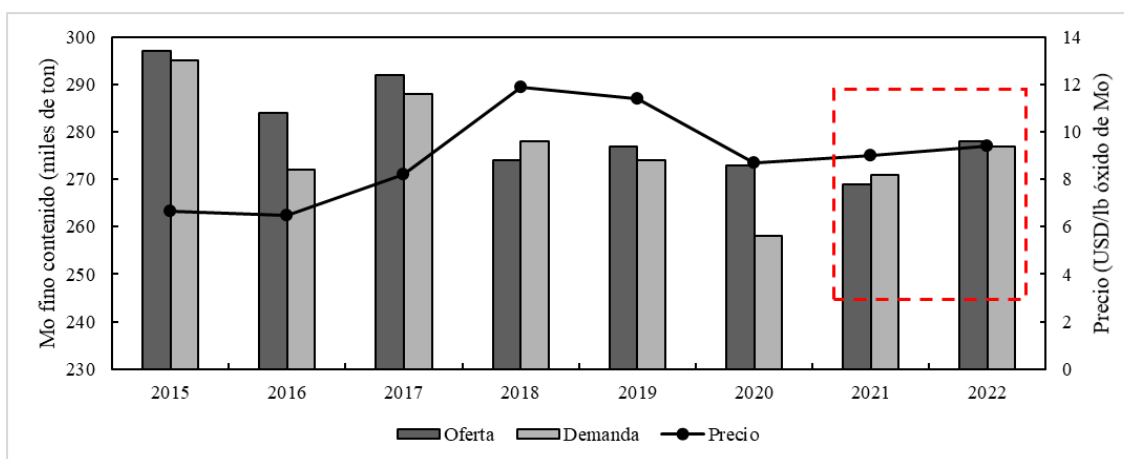


Figura 3. Balance del mercado del Mo (2015-2020), junto con proyección a 2021-2022. (Fuente: Elaboración propia en base a datos de IMOA [22] y COCHILCO [23]).

Aunque se aprecia un aumento progresivo pero conservador, no deja de ser relevante el estudio de maximización de recuperación de molibdeno en el mercado nacional, ya que es y seguirá siendo un metal de gran interés económico y un valor agregado en la gran minería del cobre.

2.1.2. Plata

2.1.2.1. Propiedades y usos de la Plata

La plata (Ag) es un metal lustroso de color blanco-grisáceo, con número atómico 47 y peso atómico de 107.87 g/mol. Es un metal noble de transición, que por su atractivo comercial se ha categorizado como metal precioso. La plata pura es un metal moderadamente suave (2,5-3 en la escala de dureza de Mohs), con un punto de fusión de 962°C y un poco más duro que el oro. Posee la más alta conductividad eléctrica ($63 \cdot 10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ¹) y conductividad térmica ($429 \text{ W/K}\cdot\text{m}^{-2}$) de todos los metales, pero su mayor precio comparado con otros metales, como el cobre, ha impedido que se utilice de forma masiva en aplicaciones eléctricas.

La plata aún se encuentra en la corteza terrestre en su forma nativa, sin embargo, comúnmente se extrae como un metal secundario asociado con oro, cobre y plomo, de los cuales debe separarse. Su mayor transacción y uso es como plata metálica. El valioso, ha sido apreciado durante siglos como forma de inversión y depósito de riqueza, incluso como medio de intercambio de la misma forma que el oro, pero al tener un menor valor comercial que este, ha estado disponible para un mayor número de personas.

Por otro lado, al ser el mejor conductor térmico y eléctrico de todos los metales, se utiliza en componentes electrónicos como cables, interruptores y placas de circuito impreso. La combinación de ductilidad y conductividad eléctrica hace que la plata sea perfecta para dispositivos microelectrónicos como teléfonos inteligentes. Este metal es ampliamente utilizado en el área de la salud e higiene de utensilios, dado que exhibe la propiedad única de penetrar en las paredes celulares de las bacterias, sin dañar las células de los mamíferos, y destruir la capacidad del microbio para reproducirse. Los iones de plata se emplean como biocidas, y han tomado un importante rol en reemplazo del excesivo uso de antibióticos químicos, sobre todo considerando que estos hacen que algunas bacterias se vuelvan más resistentes [24].

Otros usos que tiene este metal son en celdas fotovoltaicas para paneles solares, por lo que en esta área se prevé que aumente la demanda de plata, además de su utilización en espejos tanto para uso doméstico como para aquellos de telescopios de última generación.

2.1.2.2. Resumen de mercado de la Plata

La plata es un metal que tiene una utilización importante en materia fabril (electrónica, aleaciones, entre otras aplicaciones), a diferencia del oro, representando el 55.8% del total de la demanda física. Por ello que está fuertemente ligado a la demanda y al desarrollo de grandes economías, como la China. En este sentido, las expectativas de aceleración de la producción industrial mundial durante el primer semestre de 2021 respaldarían una sólida demanda de la plata con fines industriales.

¹ S: “siemens” corresponde a la unidad de medida de conductividad eléctrica y equivale a $1/\Omega$ (1/ohm)

² W: watts; K: grados Kelvin; m: metro

En 2020 el precio de la plata se situó en 21 US\$/onza, un alza de 26.2% respecto de 2019. Sin embargo, el retroceso en el precio del oro en los dos últimos meses del presente año tiene evidentes implicaciones para las perspectivas de cotización de la plata, sugiriendo la atenuación en la tendencia alcista en 2021 y 2022.

Se podría especular al observar los comportamientos de las curvas de la Figura 4, que el precio de la plata se encuentra en un ciclo que va al alza, por lo que resulta de gran interés su exitosa recuperación, y más aún si se presenta como un valor agregado en la industria del cobre como un subproducto de este.

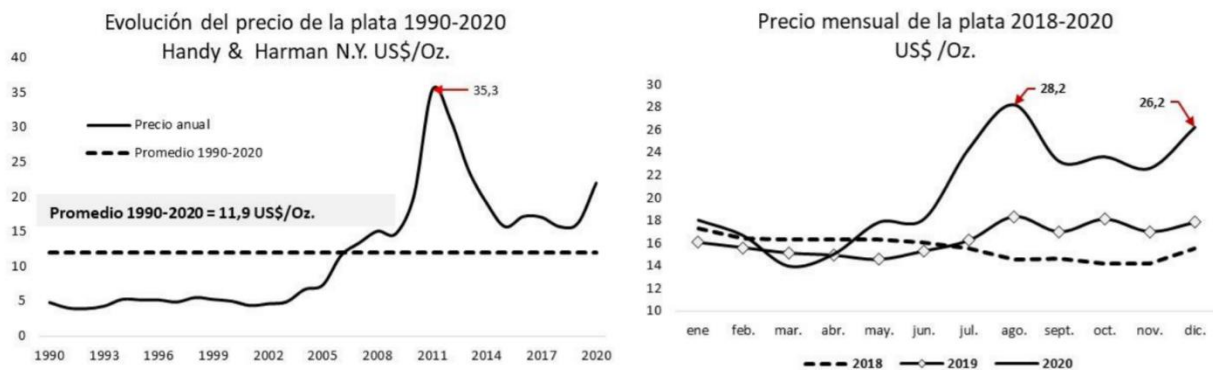


Figura 4. Izquierda: Evolución del precio de la plata durante los últimos 30 años y, Derecha: Variación durante últimos meses [23]

La demanda de este metal precioso tiene un comportamiento algo complejo, al poder compararlo como activo y un refugio para conservar el valor en los tiempos de incertidumbre. Dado lo anterior, durante tiempos de crisis, como la reciente pandemia Covid-19, la demanda por monedas de plata aumentó en un 39.8% en el 2020 [23], pero para el 2021 se prevé una contracción de esta demanda debido a la mayor seguridad y estabilidad de la económica mundial.

Por otro lado, la demanda para aplicaciones industriales, que incluye la fabricación de componentes eléctricos y electrónicos, soldaduras, fotografía y celdas fotovoltaicas, representan el 42% de la demanda total. En 2020 registró una baja de 2.9% y las expectativas para 2021 apuntan a un incremento del 6% inducido por la recuperación de la producción industrial. Las variaciones que ha sufrido el mercado de la plata se pueden apreciar en la Figura 5.

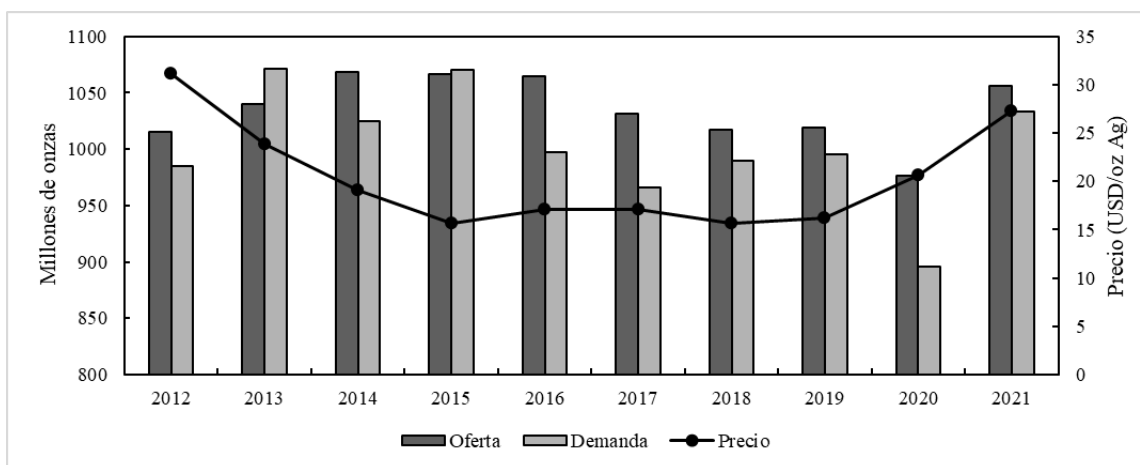


Figura 5. Balance del mercado de Plata (2012-2021) (Fuente: Creación propia con datos del Instituto de la Plata [25])

Las proyecciones del mercado de la plata se pueden analizar en base a la Figura 5. Su demanda debería disfrutar de un sólido crecimiento a partir de 2021. La captación industrial, por ejemplo, se beneficiará inicialmente de la reapertura de las economías posterior al Covid-19, pero quizás sea de mayor interés su potencial estructural. El uso final de la plata en el sector de la automoción debería crecer rápidamente, por ejemplo, a medida que la producción de los vehículos se recupere y se observe un aumento repentino de aquellos eléctricos, que tienen una carga de plata mucho mayor que la de los vehículos convencionales.

La proliferación de dispositivos y redes 5G también actuará como un impulsor del metal, al igual que los cargadores de inducción y los polvos de sinterización en frío. Sin embargo, la demanda en aplicaciones fotovoltaicas se suavizará ligeramente a medida que los beneficios del crecimiento en las instalaciones de capacidad se contrarresten con un ahorro notable en el uso de plata por celda. En general, el ahorro y la sustitución solo representan amenazas modestas, ya que muchas áreas establecidas ofrecen poco espacio para una disminución en el uso de este metal.

2.2. Abundancia y Depósitos Minerales de Mo y Ag

2.2.1. Molibdeno

La historia geológica de la formación de molibdeno mineralizado es un tema extenso y complejo, que va más allá del objetivo del presente trabajo. De las varias formas naturales de molibdeno que incluyen Molibdenita (MoS_2), Wolfenita (PbMoO_4), Wowellita ($\text{Ca}(\text{MoW})\text{O}_4$) y Ferrimolibdenita ($\text{Fe}_2\text{MoO}_3\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Se limitará la discusión a los minerales presentes en pórfidos tipo Cu-Mo, que son los minerales comercialmente viables. Estos pórfidos son ricos tanto en cobre como en molibdeno, y la única diferencia real, está en su patrón de distribución o sus concentraciones relativas, tipificadas por los depósitos de América del Norte y América del Sur, respectivamente [20].

El molibdeno se encuentra en la corteza terrestre en abundancia de aproximadamente 10^{-4} % en peso, principalmente como Molibdenita (MoS_2) (MoS_2) [20]. También se asocian pequeñas cantidades con otros metales que tienen propiedades químicas similares, tal es el caso de minerales como la Wulfenita (PbMoO_4) que se encuentra en partes oxidadas de depósitos de plomo sulfídico en muchas regiones del mundo, o la Powellita que es un molibdato de calcio que se forma normalmente a partir de la modificación de molibdenita en depósitos que contienen tungsteno como Scheelita (CaWO_4) y sustitutos de tungsteno del molibdeno hasta aproximadamente un 10%. La Ferrimolibdita es el producto de la oxidación de la molibdenita en presencia de compuestos de hierro (III) [20] [26]. Otros minerales de molibdeno incluyen acrematita, chillagita, ilsemannita, jordisita, lindgrenita. Sin embargo, estos no tienen importancia comercial.

Existen cinco tipos genéticos de depósitos de molibdeno, a) Depósitos de pórfidos en los que se diseminan sulfuros metálicos a lo largo de grandes volúmenes de roca alterada y fracturada b) Zonas y cuerpos de contacto metamórfico en los que la caliza silicatada es adyacente a granitos intrusivos c) Vetas de cuarzo d) Pegmatitas y e) Depósitos asentados en rocas sedimentarias [26].

Los tres primeros tipos son de origen hidrotermal y proporcionan casi todo el mineral de molibdeno que se extrae actualmente mientras que los dos últimos no tienen importancia económica en la actualidad. Las concentraciones promedio de molibdenita en los depósitos de pórfido primario varían de 0.05 a 0.25% en peso, en depósitos secundarios de pórfido de molibdeno de cobre, las concentraciones de molibdenita son mucho más bajas (0.01 - 0.05% en peso) por lo que el mineral solo puede recuperarse como un subproducto [20] [26].

En los depósitos hidrotermales, las grietas y los intersticios de la roca intrusiva que forma la matriz fueron penetrados originalmente por soluciones acuosas que contienen metales. Estas soluciones a menudo se forman cerca del magma y, por lo tanto, se encuentran a alta temperatura y presión conteniendo especies de sulfuros. A medida que las soluciones se enfrían, los minerales se depositan dentro de la matriz intrusiva y también comúnmente en la roca rural circundante.

En muchos depósitos de pórfido, pequeñas cantidades de molibdenita se diseminan con minerales de sulfuro de cobre a través de grandes volúmenes de roca granítica. Los principales minerales con valor económico son la calcopirita (CuFeS_2) y la calcosina (Cu_2S) asociadas con la pirita (FeS_2) y pequeñas cantidades de otros sulfuros.

2.2.2. Plata

Debido a su carácter calcófilo (Elementos que tienen tendencia a combinarse con el azufre (o con los demás calcógenos)), la plata se concentró en minerales sulfurosos durante la formación del manto terrestre, que tiene una concentración del metal aproximada de 10 ppm. En la región accesible para la minería (a una profundidad de 5 km), la corteza terrestre tiene un contenido promedio de plata de 0.05 - 0.1 ppm, casi exactamente la misma que la del mercurio. Por tanto, la plata es de 100 a 1000 veces más abundante que el oro o el platino. El contenido medio de plata de los océanos es de 0.001 ppm aproximadamente, pero a menudo alcanza valores mucho más altos en las desembocaduras de los ríos. Sin embargo, esta enorme reserva de plata, en la actualidad, no puede extraerse económicamente [26].

La plata se concentra en sitios particulares de la corteza terrestre debido a la recristalización de magmas de silicato causada por la acción volcánica en las zonas de impregnación. La mayoría de las formaciones sulfídicas, arsenílicas y antimonídicas se originaron de esta manera. Los procesos hidrotermales provocaron la conversión a depósitos metálicos. Además, la acción de la atmósfera y la hidrosfera estuvo involucrada (por ejemplo, en la formación de casquetes sobre depósitos magmáticos). A diferencia de los metales del oro y el platino, la plata no forma depósitos sedimentarios en ningún grado, ya que se disuelve mucho más fácilmente que el oro o el platino por la acción de la hidrosfera [26] [27].

Este metal tiene una ocurrencia, principalmente, asociados a minerales sulfurados como la Acanthita (monoclínica) y su polimorfo la Argentita (cúbica) (Ag_2S). Los depósitos de este último también pueden presentar plata nativa, cuando su formación estuvo bajo ambientes reductores, por otro lado, si se da el fenómeno en que existe contacto con agua salada este puede terminar en la formación de Clorargirita (AgCl), la cual es muy común en depósitos ubicados en Chile y en Nueva Gales del Sur [28].

Por otro lado, la plata nativa a veces se encuentra en las zonas oxidadas por encima de los minerales de otros metales. Persiste allí porque no reacciona fácilmente con el oxígeno o el agua. Reacciona con el sulfuro de hidrógeno para producir argentita. Muchas muestras de plata nativa que han estado expuestas a la atmósfera o a la actividad hidrotermal tienen una capa de este compuesto y la mayoría se presenta en abundancia como obturaciones de venas y cavidades. Algunos de estos depósitos son lo suficientemente grandes y ricos en plata nativa para apoyar la minería [27] [28].

En la mayoría de los casos, la viabilidad económica del depósito depende de la presencia de otros minerales valiosos. Las minas suelen ser operaciones subterráneas que siguen las vetas y cavidades donde se produce la plata nativa. La plata nativa generalmente no tiene un hábito cristalino característico. Cuando se forma en los espacios abiertos de bolsas y fracturas, a veces se desarrollan algunos hábitos cristalinos interesantes, por lo general, el hábito de la plata suele ser escamas delgadas, placas y grupos de cristales dendríticos formados en los estrechos espacios de juntas y fracturas, aunque también se observan, en ocasiones, hábitos filiformes y en forma de alambre.

2.2.3. Presencia de Mo y Ag en pórfidos cupríferos

Entre los depósitos de tipo pórfido, la mayoría de los polimetálicos Cu-Mo-Au están asociados a composiciones intermedias de tipo sub-volcánicas (por ejemplo, intrusiones de granodiorita y cuarzomonzonita), mientras que los depósitos tipo pórfido de Mo se asocian a altos contenidos de sílice como intrusiones magmáticas riolíticas. En los depósitos de pórfido que contienen Cu y Mo, las relaciones paragenéticas de molibdenita y sulfuros de cobre involucran un amplio rango de tamaños desde vetas a yacimientos completos. Estas relaciones indican que la deposición de la molibdenita es posterior a la etapa principal de la precipitación de Cu-Fe-Au.

Datos provenientes de las razones Cu/Au, Cu/Mo y su relación con la ocurrencia de molibdenita son indicadores de la importancia estadística y económica en los depósitos, pero las causas geológicas de su formación e interacción no se han establecido claramente. Las relaciones Cu/Au en depósitos tipo pórfido, sugieren que son influenciados por una combinación de procesos, los que incluyen:

- (1) Composición del magma, tal como la afinidad alcalina, estado redox, y la incorporación de fundidos de sulfuros.
- (2) Profundidad de emplazamiento que afecta el grado de separación de fases de fluidos magmático-hidrotermales y la separación de metales, lo que explicaría por qué la mayoría de los pórfidos ricos en Au se emplazan relativamente a poca profundidad.
- (3) Control mineralógico en la extracción selectiva de Au a partir de fluidos en solución sólida de sulfuros de Cu-Fe, en particular, bornita.

Los factores que controlan la relación Cu/Mo y la ocurrencia de molibdenita en los pórfidos de Cu-Mo-Au siguen siendo aún más difíciles de determinar. La distribución de Mo en algunos depósitos muestra una correlación con la profundidad de formación, es decir, los depósitos profundos tienden a ser pobres en Au, pero normalmente tienen altos valores de Mo.

Las molibdenitas que se presentan en los pórfidos cupríferos del norte de Chile aparecen en múltiples etapas de mineralización y eventualmente cada etapa tiene politipos cristalinos diferentes. Por otra parte, en los yacimientos chilenos generalmente no hay correlación entre los valores de Cu y Mo. Sin embargo, se observa que la mayor parte de los yacimientos muestran una relación de altos valores de molibdeno cuando aquellos de cobre están sobre 0.5% en peso.

La descripción de la ocurrencia de mineralización de Mo se basa principalmente en la nomenclatura desarrollada en El Salvador, definida por Gustafson y Hunt (1975) [29] y se adapta a las particularidades de cada depósito. En general, el aporte de la molibdenita diseminada en los depósitos es considerablemente menor si se compara con la fuente principal que son las vetillas tipo B, las que se disponen directamente entre los minerales de la roca alterada o bien sobre calcopirita diseminada. La mineralización diseminada en brechas aparece como laminillas discretas separadas en la matriz de estas, junto a los demás minerales que conforman el cemento. Sus tamaños varían entre 0.01 y 0.04 mm y en su asociación con otros minerales, en el 80% de los casos, la molibdenita está intercrecida con minerales no metálicos. Por otro lado, solo un 20% del volumen está asociado o adosado a la calcopirita.

2.3. Procesamiento y Metalurgia Extractiva del Mo y la Ag

2.3.1. Recuperación de Molibdeno desde fuentes primarias

La molibdenita (MoS_2) que es extraída de los depósitos minerales posee una superficie afín hidrofóbica, por lo que el método de concentración utilizado es la flotación. Previo a ella, el mineral extraído debe pasar por etapas de conminución, en primer lugar, existe una etapa de chancado en que se alcanza un diámetro de partícula cercano 1 cm, para luego continuar con la etapa de molienda húmeda, en donde, además, se agregan reguladores de pH, supresores de plomo y ciertos aceites recolectores para mejorar las superficies hidrofóbicas previo a la flotación, y se logra una granulometría del 48% bajo 200 mallas Tyler (74 μm) [20] [26].

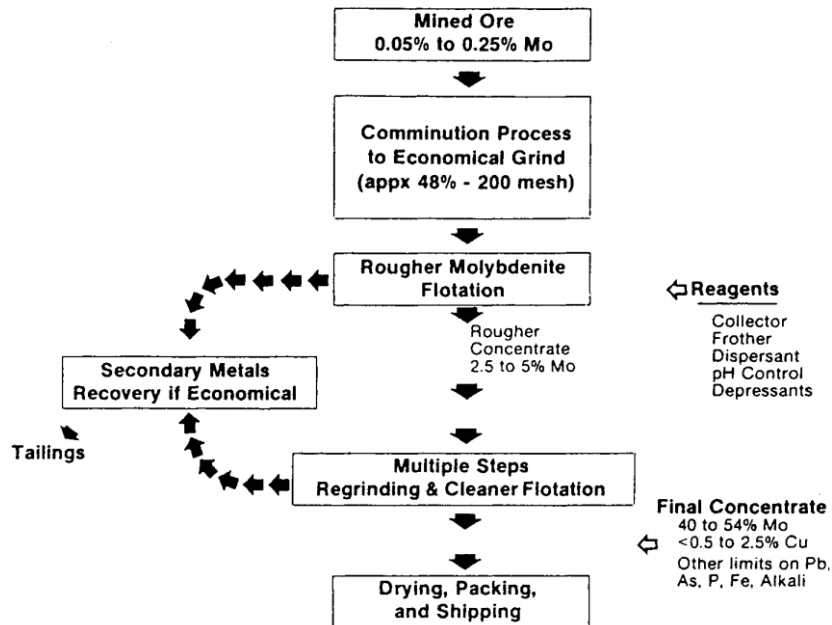


Figura 6. Proceso de recuperación de Mo desde fuentes minerales primarias [20]

La Figura 6 representa el diagrama de proceso tradicional de obtención de concentrado de molibdeno a partir de una fuente primaria sulfurada de mineral. Se observa la obtención de un concentrado primario de la etapa de flotación (Rougher) con 2.5 - 5% en peso de Mo. Luego se envía a una remolienda y posterior flotación de limpieza (Cleaner) en pasos múltiples hasta conseguir el concentrado final sulfurado que concentra sobre el 90% de la MoS_2 lo que representa una ley entre 40 y 54% de Mo [20] [26].

2.3.2. Recuperación de Molibdeno como subproducto de la industria del cobre

La Molibdenita (MoS_2) es el principal sub-producto asociado a los minerales sulfurados de cobre en Chile, al presentar propiedades similares de hidrofobicidad su concentración se realiza de manera conjunta en la flotación hasta obtener un concentrado denominado colectivo [20]. Sin embargo, una diferencia significativa es que el cobre tiende a oxidarse con mayor facilidad que el molibdeno, por tanto, el procedimiento de diferenciación y separación más utilizado es una flotación selectiva, la cual consiste en hacer flotar la molibdenita y deprimir los sulfuros de cobre y hierro [20].

Cuando la calcopirita (CuFeS_2) resulta ser la principal especie sulfurada en el concentrado colectivo, esta se deprime con una solución al 40% de sulfuro (Na_2S) o sulfhidrato de sodio (NaSH) que desorbe el principal colector desde la superficie de la calcopirita, dejándola en una condición hidrofílica y por ende no flota y se deprime [26]. El diagrama de procesos se detalla en la Figura 7.

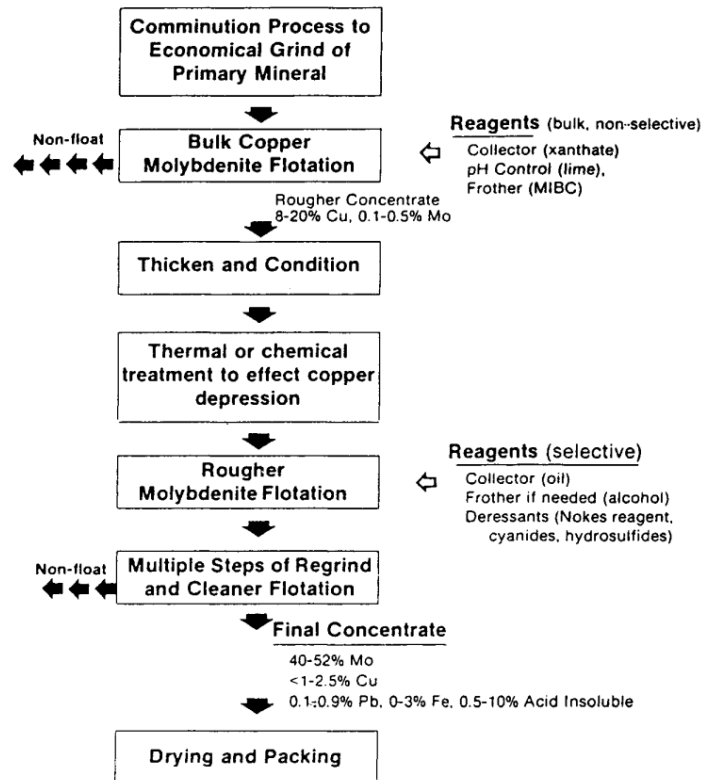


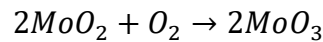
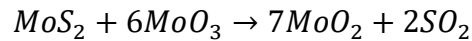
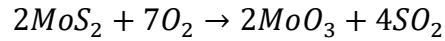
Figura 7. Recuperación de molibdenita como subproducto en el tratamiento de minerales de cobre [20]

Similar al proceso descrito en la Figura 6, posterior a la flotación primaria y colectiva de Cu-Mo, continúa al proceso de flotación selectiva, donde siguen suficientes pasos de remolienda y flotación de limpieza para obtener el grado deseado de separación del mineral de cobre y la molibdenita. Como se muestra en la Figura 7, en ocasiones en la industria se complementa el proceso con operaciones de lixiviación del cobre contenido en el concentrado de molibdenita; esto con el fin de obtener un producto comercial de mayor valor agregado, con una ley de cobre adecuada, y logrando en la etapa de flotación mejorar la recuperación de los sulfuros de molibdeno. El mineral de cobre no flotante se filtra y se seca antes de convertirse en metal de cobre mediante fundición [26].

Es importante mencionar que la separación de la molibdenita desde los concentrados de cobre no es del 100%, esto quiere decir que un porcentaje de molibdenita es arrastrada durante la flotación selectiva con el concentrado de cobre sulfurado, el cual continúa por la ruta pirometalúrgica del cobre, por lo general el contenido de molibdenita en los concentrados de cobre va desde un 0.2 a 0.9% [30]. Por todo lo anterior, es de gran interés conocer el comportamiento de la molibdenita y del molibdeno durante la fusión de concentrados de cobre.

Procesamiento del concentrado de Molibdenita

Posterior a la etapa de concentración se realiza una etapa de tostación, común tanto para concentrados provenientes de fuentes primarias como para aquellos de fuentes secundarias. Este proceso se realiza con soplado de aire a temperaturas entre 500 – 650 °C, convirtiendo el MoS₂ a un concentrado tostado rico en MoO₃, con contenidos típicos de 57% en peso de molibdeno, y con menos de 0.1% de azufre [20] [26] a través de las siguientes reacciones:



La Figura 8 resume las rutas tradicionales extractivas para la obtención de productos comerciales generados a partir del trióxido de molibdeno posterior a la tostación de la molibdenita.

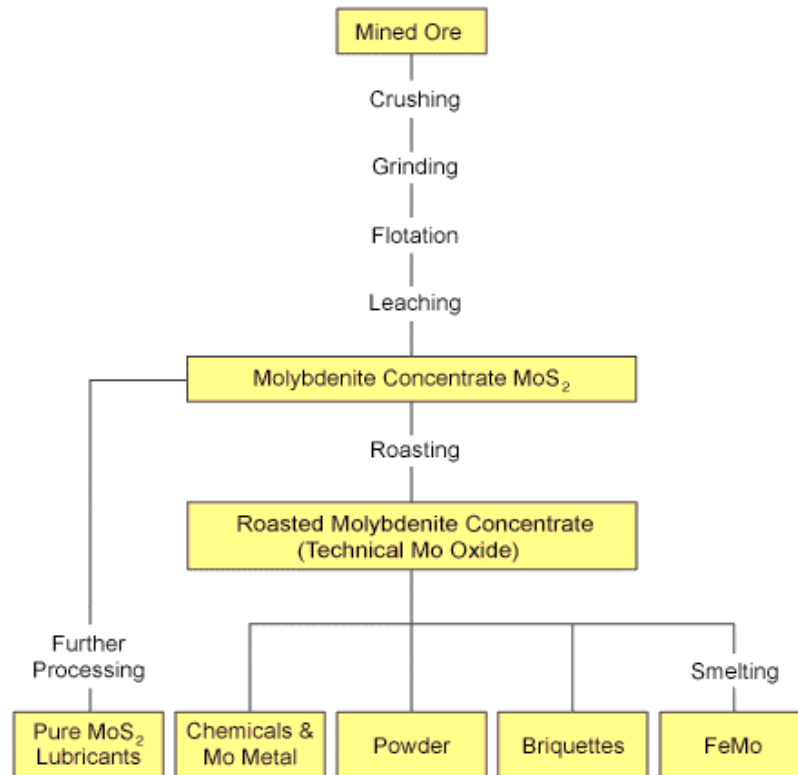


Figura 8. Flowsheet del procesamiento de la molibdenita

Entre los principales productos que se obtienen del trióxido de molibdeno, posterior a la tostación de la molibdenita, se destacan el Ferromolibdeno y el Molibdeno metálico:

Entre 30 y 40% de la producción del trióxido de molibdeno se destina a Ferromolibdeno (FeMo). El óxido se mezcla con óxido de hierro y se reduce con aluminio en una reacción de termita, produciendo un lingote de Ferromolibdeno que pesa varios cientos de kilogramos. El producto contiene entre 60 y 75% en peso de molibdeno en equilibrio principalmente con el hierro. Después del enfriamiento por aire, el lingote es triturado y tamizado para cumplir con rangos específicos de tamaño de partícula de Ferromolibdeno.

Por otro lado, la producción de molibdeno metálico es a través de la reducción con hidrógeno del óxido de molibdeno o del molibdato de amonio. Generalmente el metal se produce como polvo. La Figura 9 resume los pasos extractivos.

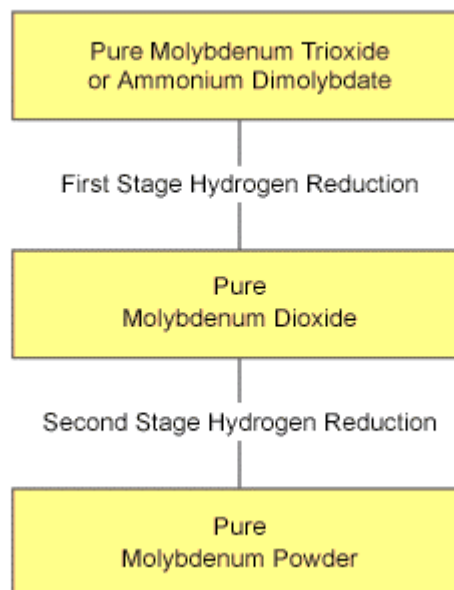


Figura 9. Flowsheet de producción de molibdeno metálico a partir del trióxido de molibdeno

La reducción química del trióxido de molibdeno puro (MoO_3) o molibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ a metal requiere dos etapas porque la conversión directamente al metal libera calor que inhibe el proceso. La primera etapa de reducción a MoO_2 se realiza en el rango de 450-650 °C. El dióxido de molibdeno se reduce a metal de molibdeno en la segunda etapa de reducción, en un rango de temperatura de 1000-1100 °C.

2.3.3. Recuperación de Plata desde Fuentes Primarias

Entre los procesos que se pueden mencionar para la recuperación de Plata desde una fuente primaria se encuentran

- Fusión y Copelación

La plata se asocia a menudo con cuarzo, oro, cobre, sulfuros de otros metales, arseniuros de otros metales y otros minerales que lo contienen como la galena (PbS) o la cerusita (PbCO₃) [27]. Debido a estas asociaciones es que en la producción primaria se requiere un proceso de fusión y luego la copelación de compuestos de plomo argentíferos. El plomo se funde a 327 °C, el óxido de plomo a 888 °C y la plata a 960 °C. Para separar la plata, la aleación se funde nuevamente a temperaturas entre 960 y 1000 °C en ambiente oxidante. El plomo se oxida a monóxido de plomo (litargirio), que captura además los óxidos de otras impurezas presentes [26].

- Amalgamación

Es un proceso que se está dejando de utilizar debido a las restricciones ambientales y de salud y seguridad operacional por la toxicidad del mercurio [26]. Se puede aplicar directamente solo si la plata es nativa o está presente como cloruro. De esta forma se fusionará al entrar en contacto con el mercurio formando la amalgama sin la necesidad de otro tratamiento [26].

- Cianuración

El proceso requiere chancar las rocas que contienen los minerales de plata, para luego pasar por molienda húmeda y generar una buena liberación. Posteriormente, se mezcla el mineral con una solución de cianuro de sodio (NaCN) (5-10 gpl) y se deja actuar por varios días en un tanque Pachuca (tanque especialmente diseñado para llevar a cabo procesos de lixiviación, a los cuales se les inyecta aire para aumentar el potencial químico y generar una agitación del contenido, que favorecen en su conjunto la cinética del proceso). Finalmente, la plata se deposita por cementación mediante la adición de polvos de zinc.

- Procesos pirometalúrgicos de otros metales como Plomo o Cobre

Los minerales de plata a menudo se incorporan directamente a las operaciones de fundición de cobre o plomo. Esto es especialmente cierto cuando la plata o sus minerales están presentes en traza, en minerales de ganga que se utilizan como fundentes en el proceso de fundición, tal es el caso de la sílice (cuarzo). Al ingresar a los reactores de fusión y luego de una descomposición térmica, la plata se distribuye a las fases que concentran el cobre o con el plomo debido a su alta afinidad por dichos metales, y finalmente se recupera en procesos de electrorefinación concentrándola en los barras anódicos.

2.3.4. Recuperación de Plata como subproducto de la industria del Cobre

El tratamiento convencional de los sulfuros de cobre, como es el caso de la Calcopirita (CuFeS_2) o la Bornita (Cu_5FeS_4), consiste en concentrarlos por medio de flotación para luego ser tratados por la vía Pirometalúrgica. Esta vía cuenta con operaciones unitarias y consecutivas de fusión, conversión y refinado, pudiendo requerir previo a ello, una etapa alternativa de Tostación cuando los niveles de arsénico y/o antimonio, como impurezas son elevados en los concentrados (caso Divisiones Ministro Hales y Chuquicamata en Chile).

La fusión de concentrados se lleva a cabo entre $1200 - 1300\text{ }^\circ\text{C}$ y se produce una mata ($\text{Cu}_2\text{S} - \text{FeS}$) con leyes de cobre entre 50-75%. Esta fase continúa a Conversión donde se eliminan partes de las impurezas, como hierro y azufre. Este proceso se lleva a cabo en dos etapas intermedias; el soplado a escorias y soplado a cobre, y como resultado se obtiene un cobre blíster ($\pm 98\% \text{Cu}$). Posteriormente, el cobre blíster que aún contiene fracciones de oxígeno y azufre es enviado a la etapa de Refinación, donde se obtiene un Cobre anódico ($\pm 99.5\% \text{Cu}$). Finalmente, este cobre anódico se envía a la etapa de Electrorefinación, donde gracias a un potencial eléctrico el cobre metálico se deposita en un cátodo y se consigue una pureza mayor a 99.99%, mientras que las impurezas se quedan en el electrolito.

Lo anterior es relevante puesto que la plata, durante todo el proceso de concentración, permanece asociada a las fases ricas en cobre [8]. Sin embargo, durante la etapa de electrorefino existe una fracción importante de esta que queda en los barros anódicos que sedimentan en la celda electrolítica. Estos barros generalmente contienen Cu (que no fue depositado en el cátodo), Ni, Se, Te, Ag, Au, Metales del grupo Platino (PGM), Pb, Ba, Fe, entre otros [8].

Generalmente la ruta para recuperar plata y oro desde barros anódicos de cobre es la pirometalúrgica. La Figura 10 resume la ruta convencional que cuenta de 4 grandes etapas [31].

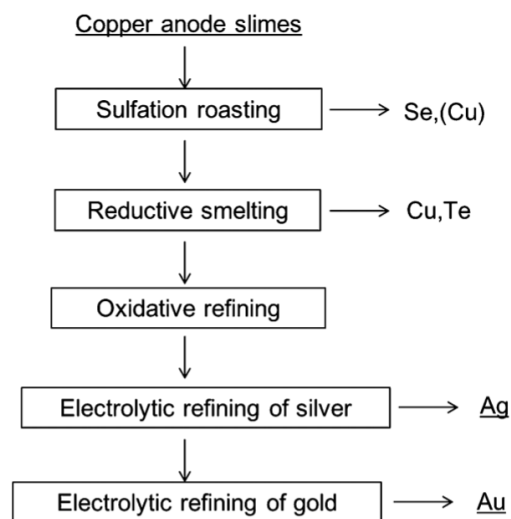


Figura 10. Flowsheet de la extracción convencional vía Pirometalúrgica de Plata y Oro desde barros anódicos de Cobre [31]

1. **Tostación por sulfatación:** Los barras anódicos de cobre son tostados a temperaturas entre 600-800 °C y dependiendo de su composición, se agrega ácido sulfúrico u oxígeno [31]. Con esto el cobre se obtiene como cobre sulfatado el cual es soluble y se remueve mediante lixiviación con ácido diluido o con agua. Por otro lado, el Selenio es separado como gas (SeO_2).
2. **Fusión Reductora:** En esta etapa el principal objetivo es generar una separación inmisible de fases a alta temperatura (1200-1300 °C), por un lado, concentrar las impurezas de Cu, Se, Sb, Te y Ni en una fase escoria para descarte, y los valiosos de Au y Ag en conjunto con Pb en una fase denominada Doré, que típicamente puede tener entre 30-50% en peso de Ag+Au.
3. **Refinación Oxidativa:** La fase de Doré es refinada con aire u oxígeno a temperaturas entre 900-1200 °C. Principalmente con la finalidad de eliminar el plomo presente en la aleación. La nueva aleación Au-Ag contiene más de 80% en peso colectiva de los valiosos.
4. **Refinación electrolítica de la plata/oro:** Finalmente, la aleación de Au-Ag es tratada en celdas electrolíticas. La plata es recuperada primero en el cátodo, mientras que el oro precipita y se concentra en nuevos barras, que posteriormente pasan a una nueva electrorefinación desilverizada.

III. CAPÍTULO 3: Antecedentes del Proceso Pirometalúrgico

3.1. Fusión de Concentrados

La mayor parte de la producción de cobre metálico mundial procede de depósitos minerales, 20.67 millones de toneladas al año 2019 [23], y el resto 4.1 millones de toneladas aproximadamente para el mismo año, proviene de materiales secundarios como chatarra electrónica. En términos de participación la pirometalurgia es responsable de cerca del 87 y el 92% de la producción de cobre metálico a partir de fuentes primarias y secundarias, respectivamente. La pirometalurgia, continúa siendo la alternativa extractiva más afín técnico y económicamente para la obtención del metal desde fuentes minerales sulfuradas y con creciente proyección debido al inminente agotamiento de óxidos.

El negocio de fundición para la producción de cobre metálico a partir de concentrados y/o calcinas que lo contienen se desarrolla a temperaturas entre (1200 y 1350 °C) e involucra cuatro operaciones unitarias consecutivas; Tostación (que es opcional dependiendo principalmente del contenido de arsénico y antimonio en concentrados), Fusión, Conversión (en dos subetapas), y Refinación (en dos subetapas). Los principales objetivos de estas operaciones son; extraer, concentrar y refinar el cobre contenido en las fuentes a tratar, asegurando no solo el contenido de cobre 99.95% en peso en los ánodos, como producto final del negocio de fundición, sino también concentraciones específicas de impurezas menores para sobrellevar un correcto proceso posterior de electrorefinación con la obtención de cátodos comercializables.

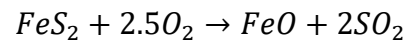
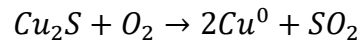
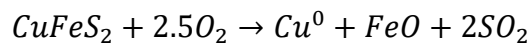
3.1.1. Descripción del Proceso

El negocio de fundición de cobre conlleva la metalurgia extractiva a alta temperatura, entre 1200 y 1350 °C, asociada a la obtención del metal a partir de concentrados y/o calcinas sulfuradas que lo contienen. El proceso, conlleva tres operaciones unitarias consecutivas denominadas fusión, conversión y refinado a fuego, en ellas, aire o aire enriquecido con oxígeno es inyectado a reactores generando la oxidación de las impurezas contenidas en la alimentación para su correspondiente eliminación ya sea en fases gaseosas, o bien en fases fundidas ricas en óxidos denominadas escorias. Lo anterior permite en su conjunto ir concentrando el cobre y otros valiosos menores a fases sulfuradas y metálicas, inmiscibles de aquellas que contienen las impurezas.

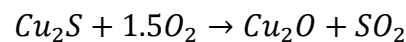
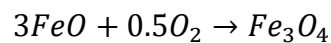
Dependiendo principalmente del contenido de arsénico y antimonio en concentrados (mayor a 1.5% en peso en el caso de Ministro Hales/Chuquicamata), se incorpora una operación unitaria previa denominada Tostación, en donde se elimina gran parte de dichas impurezas en fase gaseosa generando una Calcina sólida y granulada con menor contenido de azufre y mayor de cobre (20 – 23% de S y 35 – 38% de Cu) en comparación a un concentrado, y que es alimentada a fusión. El principal objetivo de estas operaciones en la Pirometalurgia del cobre es; extraer, concentrar y refinar el cobre contenido en las fuentes a tratar, asegurando no solo el contenido de cobre 99.95% en peso en los ánodos, como producto final del negocio de fundición, sino también concentraciones específicas de impurezas menores para sobrellevar un correcto proceso posterior de electrorefinación para la producción de cátodos comercializables.

La fusión se desarrolla a temperaturas entre (1250 y 1350 °C) y se sustenta termodinámicamente por el calor generado a partir de la oxidación de las especies sulfuradas contenidas en concentrados y/o calcinas. Las impurezas principales de azufre y hierro son oxidadas a dióxido de azufre (SO_{2(g)}), y óxidos de hierro de wustita (FeO) y magnetita (Fe₃O₄), respectivamente. El primero es enviado en conjunto con otras especies gaseosas a la planta de tratamiento para la producción de ácido sulfúrico (H₂SO₄), mientras que los segundos, reaccionan con fundentes de sílice (SiO₂) y/o caliza (CaCO₃) que se agregan a los reactores, formando escorias fundidas y heterogéneas con base (Fe_xO_y-SiO₂-CaO). La fase fundida, más densa y menos viscosa con una concentración entre 60 y 75% en peso de cobre se denomina mata (Cu₂S-FeS) y es posteriormente enviada a conversión.

Considerando, calcopirita, calcosina y pirita como especies mineralógicas sulfuradas principales contenidas en concentrados, se puede representar su oxidación con oxígeno gaseoso para la producción directa de cobre metálico, como se describe a continuación:



Estas reacciones son exotérmicas y permiten disponer del calor necesario para fundir el concentrado y compensar las pérdidas de calor en los reactores por conducción, convección y radiación. Se debe tener cuidado que durante el proceso y en ambiente oxidante, el hierro puede formar óxidos de alto punto de fusión, como la magnetita Fe₃O₄ (1535 °C) y el cobre tiende a formar cuprita Cu₂O, lo que puede significar exceso de sólidos en escorias viscosas, con las consecuentes pérdidas de cobre, ya sea por atrapamiento mecánico en dichos sólidos, o bien como soluble en la matriz fundida. Lo anterior se puede representar por las siguientes ecuaciones:



La gran cantidad de fierro presente en los concentrados de cobre implica una gran cantidad de escoria generada. A mayor cantidad de escoria producida mayores serán las pérdidas de cobre en dicha fase [13], por lo tanto y sumado al hecho de evitar una sobre oxidación con excesos de magnetita y cuprita, no es recomendable eliminar todo el fierro en una etapa del proceso, sino realizarlo de manera multietapa y progresiva.

La adición de fundentes (generalmente óxidos como la sílice SiO₂, la cal CaO y la calcita CaCO₃) se realiza en la operación unitaria de fusión con tres objetivos claves: (1) reducir el punto de fusión de concentrados y/o calcinas, (2) formar escorias que concentren los óxidos de hierro principales, así como otros de impurezas menores y, (3) favorecer la inmiscibilidad de las fases fundidas de mata y escoria.

Por otro lado, generalmente en la fusión de concentrados, y en general en todo el proceso pirometalúrgico, se añaden óxidos que actúan como fundentes y que posteriormente se asocian a la fase escoria. Como ejemplo se tiene el caso de la sílice (SiO_2) que es añadida a la etapa de fusión con la finalidad de promover la inmiscibilidad entre la fase sulfurada y la oxidada, sin este fundente existiría una fase líquida homogénea única, el efecto que tiene la adición de este fundente se puede apreciar en el diagrama mostrado en la Figura 11.

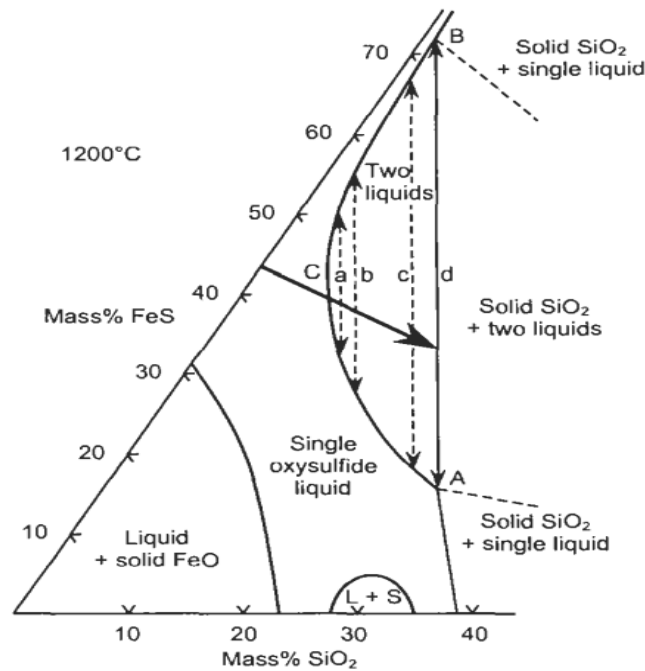


Figura 11. Diagrama ternario de equilibrio $\text{FeO} - \text{FeS} - \text{SiO}_2$ a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ [1].

De acuerdo a la Figura 11, los componentes FeS y FeO son completamente miscibles en estado fundido, pero cuando se adiciona suficiente SiO_2 se produce una separación de fases oxidada (fayalita) y sulfurada (laguna de inmiscibilidad), cuya extensión aumenta con el incremento de sílice en el sistema hasta alcanzar la saturación del fundente. Acorde al ternario, lo anterior ocurre en un rango de 15 a 40% en peso de sílice, sobre el límite superior, aparece sílice sólida (Tridimita) que se suma a la fase fundida de fayalita en equilibrio con FeS .

La Figura 12 corresponde al diagrama de potencial O_2 / potencial S_2 para el sistema Fe-S-Cu-O-SiO_2 a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ desarrollado por Yazawa [32] que es ampliamente utilizado en la pirometalurgia del cobre. En el diagrama es posible identificar de forma simple las fases estables en el pseudoequilibrio a las presiones características de los procesos pirometalúrgicos del cobre.

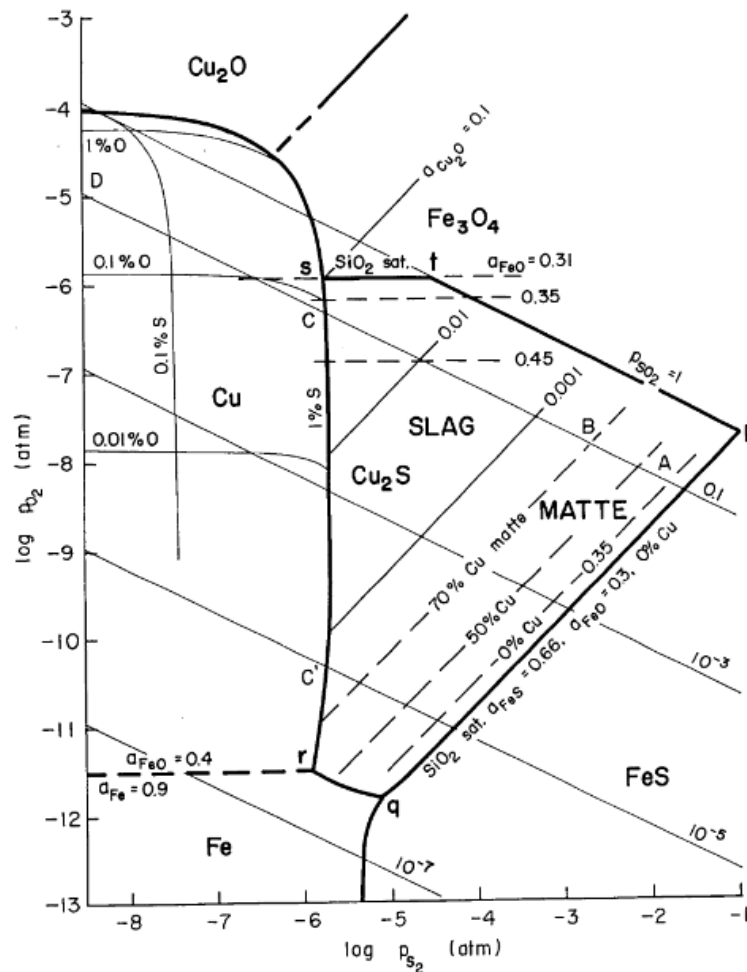


Figura 12. Diagrama de potenciales pS_2 - pO_2 para el sistema Fe-S-Cu-O-SiO₂ a 1300 °C [32]

En el diagrama (Figura 12), la región “pqrst” representa las condiciones de pO_2 y pS_2 en que se coexisten la fase escoria, la mata y una fase gaseosa a una temperatura de 1300°C. En las prácticas industriales de fusión el área de operación se encuentra entre las líneas donde la presión parcial de SO₂ (pSO_2) es igual a 1 atm (en caso de operar solo con oxígeno puro) y 0.1 atm (para el caso en que se trabaja con aire), dependiendo del nivel de enriquecimiento de oxígeno.

La línea “pq” indica el inicio de la fusión con la oxidación de FeS a FeO, en esta línea la mata libre de cobre coexiste con la escoria de silicato de hierro saturado de sílice. Sin embargo, los concentrados de flotación generalmente vienen con un 35% en peso de cobre, con lo cual la línea “pq” inicial estaría desplazada hacia la izquierda paralelamente a la original. La formación de la mata en la etapa de fusión termina cuando la línea “pq” llega al punto B’, con un porcentaje de cobre entre 65 y 70% en peso.

La actividad de FeS es una función de la composición de la mata, mientras que la actividad de FeO depende del contenido de sílice en la escoria. Cuanto mayor sea el contenido de sílice, menor será

la actividad del FeO. En la industria de fundiciones de cobre, el contenido de sílice de la escoria se mantiene cerca de la saturación, ya que de esta manera se asegura una inmiscibilidad entre las fases de mata y escoria.

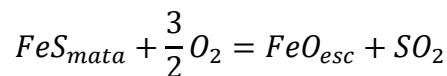
Por otro lado, en el diagrama también es posible identificar la etapa de limpieza de escorias vía pirometalurgia, en esta etapa el pO_2 del sistema es disminuido mediante la adición de reductores (ej. Coque), trabajando en la zona inferior de la región “pqrst” de la Figura 12. En esta región la escoria se encuentra lejos de la saturación de magnetita y la actividad del óxido de cobre (Cu_2O) es baja. Dado lo anterior y con una baja presión parcial de S_2 , se trabajará en una zona cercana a la línea “rq”, en donde predominando el estado de Cu metálico.

3.1.1.1. Fijación del potencial de oxidación pO_2 en sistemas de fusión

El potencial de oxígeno representado con la presión parcial pO_2 es una medida del grado de oxidación de un sistema pirometalúrgico y es particular para cada operación unitaria (fusión, conversión, refinado a fuego, tratamiento de escorias). Los valores de referencia se obtienen a partir del equilibrio termodinámico basado en las reacciones dominadas por las especies gaseosas, por ejemplo, en el diagrama de potenciales (Figura 12). En lo concreto, puede ser medido a través de actividad del oxígeno en las fases fundidas utilizando celdas galvánicas de electrolito sólido.

A pesar de que la pO_2 comúnmente es utilizada como indicador para establecer condiciones de equilibrio termodinámico en sistemas pirometalúrgicos, este parámetro no es fácil de medir a nivel industrial, por ello no es utilizado directamente en el control de fundiciones de cobre. En pocos casos se han reportado medidas de la actividad del oxígeno en las fases fundidas que dan cuenta de la pO_2 particular del sistema en función del potencial químico, temperatura y volumen del sistema. Pese a lo anterior es posible asegurar pO_2 características acordes a tecnologías, por ejemplo, a $1300^\circ C$, 10^{-9} y 10^{-8} atm. para hornos de fusión Flash Outokumpu y Convertidor Teniente, respectivamente, 10^{-6} atm. para el soplado a escoria en Convertidor Peirce Smith y 10^{-5} atm. para la sub-etapa de oxidación en hornos de refinado a fuego.

Si se considera de forma teórica que se puede aplicar el concepto de equilibrio termodinámico a los procesos de fusión de concentrados, la pO_2 puede ser fijada por las actividades de los componentes FeO, FeS y la presión parcial de pSO_2 [33] [34] a partir de la siguiente reacción



Por lo tanto, la presión parcial de O_2 se puede expresar como sigue:

$$p(O_2) = \left(\frac{1}{K_3} \frac{a(FeO)_{esc} * p(SO_2)}{a(FeS)_{mata}} \right)^{2/3}$$

La Figura 13 ilustra el efecto del contenido de cobre en matas de alta ley (>60% en peso) en la pO_2 , cuando la presión parcial de SO_2 se fija a escala de laboratorio de acuerdo a los valores típicos reportados en operaciones unitarias de fusión [35].

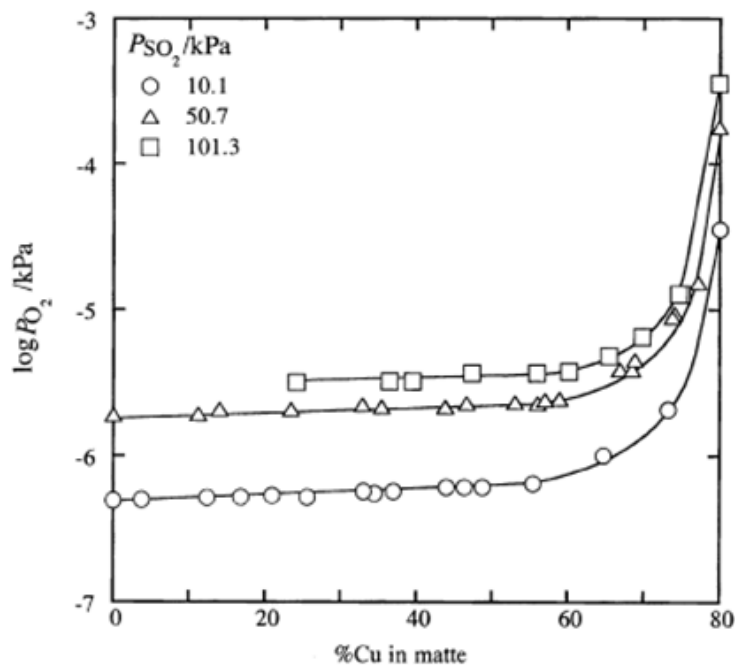
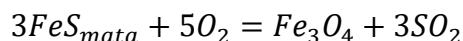


Figura 13. Relación entre el pO_2 y ley de cobre en matas, pSO_2 de 10.1, 50.7 y 101.3 kPa, 1300°C [35]

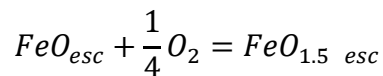
En condiciones muy oxidantes se ve favorecida la formación de magnetita, dicho de otra forma, la pO_2 depende de la actividad de la magnetita, ley de mata y presión parcial pSO_2 .



Considerando que se trabaja con magnetita pura ($a(Fe_3O_4) = 1$) la pO_2 se fija con la composición de la mata (FeS) y con el gas producido (SO_2) como se muestra en la siguiente expresión:

$$p(O_2) = \left(\frac{1}{K_5} \frac{p(SO_2)^3}{a(FeS)_{mata}^3} \right)^{2/3}$$

La medida del contenido de Fe^{3+} y Fe^{2+} disueltos en la escoria se puede utilizar como referente para determinar la pO_2 del sistema. La siguiente expresión relaciona pO_2 con las actividades de los óxidos $FeO_{0.5}$ (representa al Fe^{3+}) y FeO (representa al Fe^{2+}).



$$p(O_2) = \left(\frac{1}{K_3} \frac{a(FeO)_{1.5\text{ esc}}}{a(FeO)_{\text{esc}}} \right)^4$$

Simplificando la razón entre las actividades de los óxidos de Fe por su equivalente en concentraciones de iones Fe^{3+} y Fe^{2+} y aplicando los logaritmos se obtiene una expresión para la pO_2 a temperatura constante.

$$\log(pO_2) = cte + 4 \log \left(\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right)$$

En las fundiciones de cobre se acostumbra a medir el contenido de magnetita presente en las escorias, debido a que existe una relación directa entre este y la presión parcial de oxígeno (pO_2) del sistema como se muestra en la Figura 14.

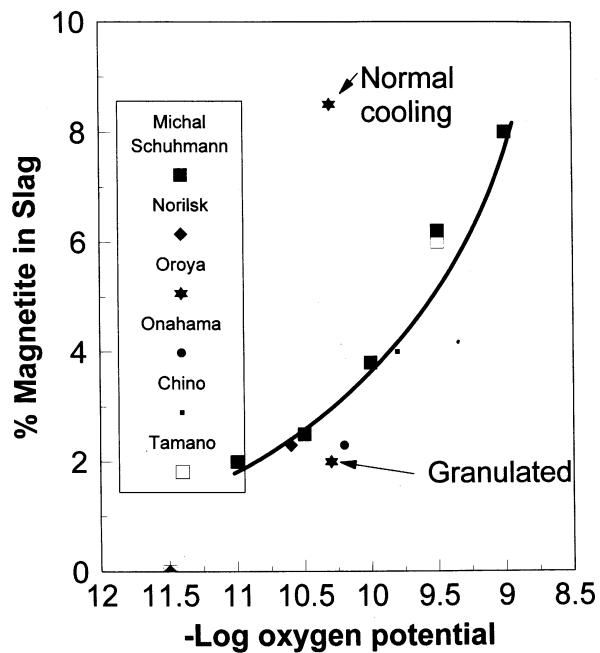


Figura 14. Relación entre el contenido de magnetita en la escoria y el pO_2 [36]

Por lo tanto, el contenido de magnetita en las escorias puede ser considerado como una medida indirecta de la pO_2 del sistema asociado a un determinado proceso de fusión, lo cual resulta muy útil para el control operacional. Se debe tener en cuenta que la medición de los contenidos de magnetita en diferentes escorias solo es comparable cuando se respeta el mismo método de muestreo y enfriamiento.

3.1.1.2. Densidad de cobre sulfurado y metálico

En el proceso pirometalúrgico la temperatura tiene una importante influencia en las propiedades de las fases fundidas, tal es el caso de la densidad. Primero se abordará el comportamiento de la densidad de las fases de mata de cobre. El punto de fusión de la mata debe ser determinado acorde a su grado y a las condiciones operacionales (Figura 15). Se ha investigado que las dependencias de las densidades de los principales componentes de la mata con la temperatura son lineales y pueden ser expresadas por las siguientes ecuaciones [37].

$$\rho_{Cu_2S} \left[\frac{g}{cm^3} \right] = 6.075 - 5.4 * 10^{-4} * T$$

$$\rho_{FeS} \left[\frac{g}{cm^3} \right] = 5.435 - 1.1 * 10^{-4} * T$$

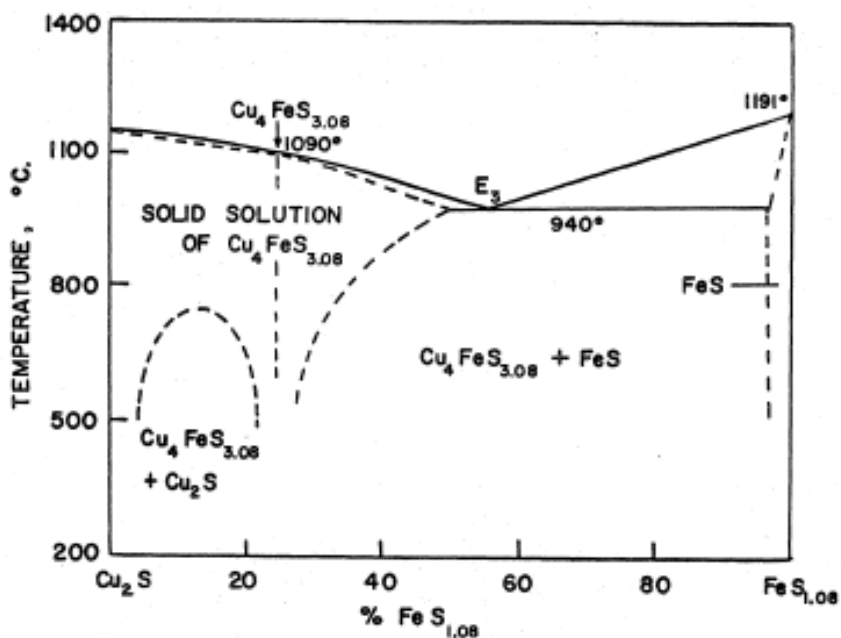


Figura 15. Diagrama binario Cu₂S-FeS_{1.08} [38]

Por su parte, la densidad del cobre metálico varía linealmente con la temperatura hasta su punto de fusión a los 1083 °C, como lo indica la siguiente ecuación [39].

$$\rho_{Cu} \left[\frac{g}{cm^3} \right] = 9.077 - 8.006 * 10^{-4} * T$$

3.1.2. Tecnologías de Fusión

A pesar de que existen distintas tecnologías de fusión, éstas siguen un patrón común. Las partículas del concentrado y el gas de reacción entran en contacto al interior de una cámara de reacción (fusión por suspensión), o bien al interior de fase fundida (fusión en baño), y conllevan reacciones exotérmicas de oxidación. En ocasiones se utiliza aire enriquecido con oxígeno, u oxígeno puro, esto último ayuda a que el proceso sea más autógeno térmicamente, porque se requiere menos calor destinado a calentar el $N_{2(g)}$ contenido en el aire enriquecido, es decir, el calor generado por las reacciones va principalmente a las fases fundidas de mata y escoria, asegurando una temperatura óptima de operación [40].

Es posible clasificar las tecnologías de fusión en función de la forma en que el gas de reacción y el concentrado son alimentados al horno:

- **Suspensión:** En este tipo de tecnologías el gas de reacción y el concentrado son inyectado mediante quemadores a una cámara de reacción. Idealmente se debe alimentar un concentrado con una granulometría fina, para favorecer la inyección neumática y la interacción, por mayor superficie de contacto, con el gas de reacción. Una desventaja de trabajar con partículas finas de concentrado es la mayor generación de polvos que se arrastran en los gases de salida, sin embargo, ellos suelen ser recirculados al mismo reactor en calidad de carga fría potenciando además la recuperación metalúrgica. Entre las tecnologías que utilizan esta forma de fundir se encuentran: Flash Outokumpu y Flash Inco.
- **Fusión en baño:** En este caso el gas de reacción y el concentrado son incorporados en fase fundida de mata, ya sea mediante lanzas verticales o toberas horizontales, por lo que el proceso de oxidación toma lugar indirectamente. Los principales factores cinéticos limitantes son la disolución del oxígeno en la fase fundida y la tasa a la cual el fundente reacciona con los óxidos de las impurezas que se van generando durante el proceso, específicamente con aquellos de hierro para generar fayalita.

Una de las ventajas de este tipo de tecnología es que se reduce el polvo por arrastre dado que el concentrado se inyecta directo al baño y no en superficie. Entre las tecnologías que utilizan esta forma de fundir se encuentran: Convertidor Teniente, Convertidor Noranda, Proceso Vanyukov, Proceso Isasmelt y Proceso Mitsubishi.

En las fundiciones Batch, como son las que operan en Chile, mientras se producen los óxidos de las impurezas contenidas en el concentrado producto de la interacción con el gas de reacción y a su vez entran en contacto con el fundente, se va formando la escoria y liberando las gotas de mata que sedimentan al tener mayor densidad, y se depositan formando una gran fase de mata. Ambas fases condensadas deben ser retiradas de los reactores de manera periódica cuando alcanzan niveles específicos para liberar capacidad de tratamiento. La alimentación de concentrado y el retiro de los gases de salida son continuos [40].

En el caso de Chile, de las 7 fundiciones existentes, 6 funden concentrados en baño, 5 utilizan Convertidor Teniente (CT) y una convertidor Noranda, existiendo un total de 7 reactores operativos. Estas fundiciones corresponden a Chuquicamata, Potrerillos, Alto Norte (Reactor Noranda) Paipotes, Ventanas y Caletones (2 reactores CT). Por otro lado, existen dos hornos Flash Outokumpu que se encuentran en las fundiciones de Chuquicamata y Chagres. Las fundiciones de mayor capacidad productiva son Chuquicamata y Caletones con 1600 y 1400 ktpa de concentrado, respectivamente, para el año 2010 [41].

3.1.2.1. Horno Flash Outokumpu

La tecnología Flash Outokumpu se basa en la combustión de las partículas de concentrado en suspensión en altas torres de reacción, por sobre la zona del baño fundido. Este tipo de horno posee dos torres, una de reacción, y otra correspondiente a la de retiro de los gases de salida. El esquema de este reactor es mostrado en la Figura 16.

En la torre de reacción ocurre la oxidación del concentrado, el cual se encuentra suspendido en el gas que provee el oxígeno necesario para que se produzcan las reacciones. Este gas corresponde a aire enriquecido (45 -88% O₂), u oxígeno puro, dependiendo del tipo de concentrado alimentado.

Por otro lado, existe un lugar donde las gotas de metal presentes en la fase de escoria sedimentan hacia la fase de mata, esta zona se le conoce como “Sedimentador”. La operación debe asegurar una producción de una mata (62 – 65% en peso de Cu), una escoria (1-2% en peso de Cu) y una fase gaseosa (30 – 70% vol de SO₂) [40], y es en la zona de sedimentación donde gracias a la adición de sílice donde un existe un correcto sangramiento y una baja solubilidad de Cu en la escoria utilizando una razón Fe/SiO₂ entre 1 – 1.5.

El cobre contenido en la escoria es recuperado en operaciones auxiliares mediante su tratamiento posterior, mientras que los gases ricos en SO_{2(g)} son enviados a la planta de tratamiento para la producción de ácido sulfúrico (H₂SO₄).

La capacidad de fusión del equipo varía entre 2000-4500 tpd, dado que desde su concepción ha sufrido modificaciones, en tamaño y en diseño, para aumentar su capacidad y eficiencia productiva. Sin embargo, a pesar de lo anterior este tipo de tecnología mantiene 5 componentes principales [40]:

1. Quemador de concentrado el cual combina las partículas secas de la alimentación (concentrado, calcinas, polvos, fundentes) con el gas de reacción (Aire enriquecido con O₂ u oxígeno puro) y dirige la mezcla en suspensión hacia el interior de la torre de reacción.
2. Torre de reacción donde ocurren la mayoría de las reacciones del O₂ con las componentes sólidas y granuladas.
3. Sedimentador, zona amplia con forma de paralelepípedo en donde las gotas de mata fundida y escoria se colectan y se separan inmisciblemente.

4. Pasajes o canaletas de sangrado para evacuar (sangrar) la mata y la escoria.
5. Up-take o torre de captación de gases para concentrar y conducir la fase gaseosa rica en SO_2 y polvos de arrastre hacia las calderas.

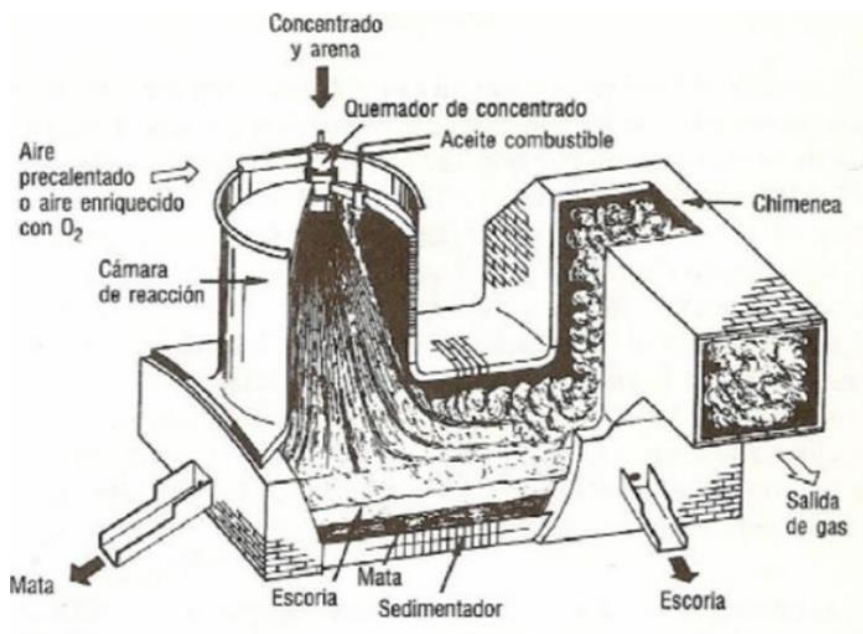


Figura 16. Horno Flash Outokumpu

3.1.2.2. Convertidor Teniente

El Convertidor Teniente (CT) es una tecnología desarrollada en la década de 1970 en la fundición de Caletones de Codelco-Chile. Está clasificado como un proceso de fusión en baño, con uso extensivo de oxígeno. Las potencialidades de esta tecnología están basadas en su alto nivel de fusión autógena de concentrados de cobre, y una alta concentración de SO_2 en los gases de salida con un bajo arrastre de material particulado (< 3% en peso del concentrado alimentado).

Se producen, una mata de alta ley (74 a 75% en peso de Cu) y una escoria con alto contenido de cobre (6 – 8% en peso). El Convertidor Teniente es básicamente un reactor cilíndrico, sus tamaños varían entre 3.5 y 5 m de diámetro y 12-22 m de largo, está revestido completamente con ladrillos refractarios y cuenta con una boca para la salida de gases ubicada cerca de una de sus culatas. En la zona superior de la culata opuesta se ubica el inyector de carga sólida o *garr-gun* donde es posible adicionar fundente e hidrocarburo sólido. El sistema de toberas horizontales se monta en puertas removibles al extremo del cilindro, van entre 45-50 toberas para el soplado de aire enriquecido con oxígeno (entre 35 - 40 % de O_2) y otras 4 - 6 para la inyección sumergida de concentrado seco (Figura 17). La capacidad de fusión del equipo varía entre 2100-3000 tpd. Una campana con paneles refrigerados permite la captación de polvos y gases generados en el proceso de fusión.

La alta capacidad específica de fusión alcanzada en el Convertidor Teniente, en relación a su tamaño, se debe principalmente a dos razones:

1. Se logra una alta superficie de reacción al inyectar neumáticamente el concentrado seco a través de toberas a la fase fundida.
2. La inyección del gas de reacción y del concentrado, por toberas a alta presión permite generar un jet (chorro) en la fase fundida que conlleva un mezclamiento intensivo.

Es importante clarificar que durante el soplado se genera un flujo constante de gases con composición de SO_2 (21.3 a 23.4% SO_2) que facilita su tratamiento en la planta de ácido, sin embargo, dependiendo de la operación y la alineación con campanas o intercambiadores radiativos, pueden generarse diluciones con el aire colindante que además se encuentra a temperatura ambiente.

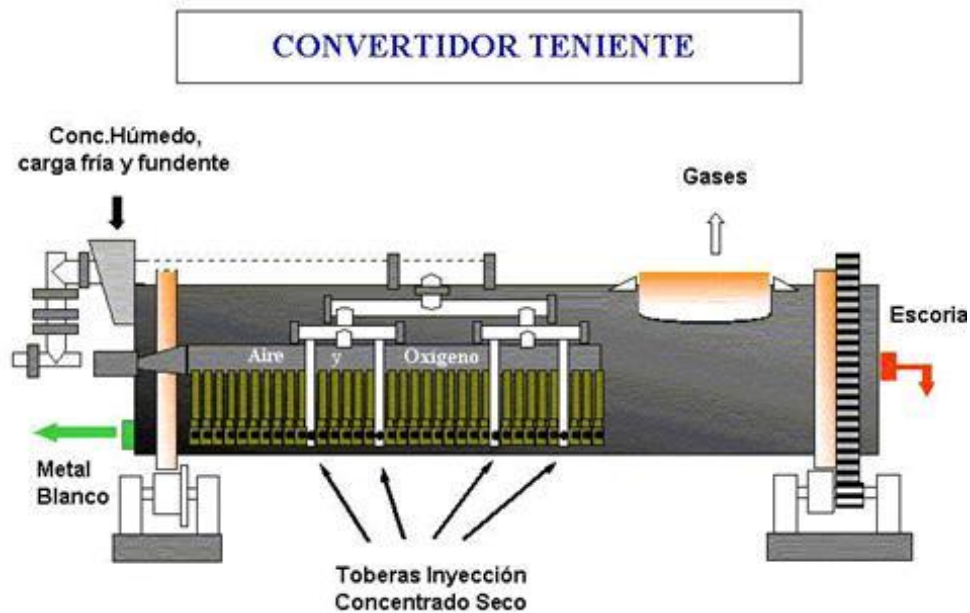


Figura 17. Convertidor Teniente

3.1.3. Comportamiento del Molibdeno en el proceso de Fusión de concentrados de cobre.

El grado de mata es uno de los indicadores directos de proceso, asociado a la presión parcial de oxígeno, más importantes en la operación unitaria de fusión. Por lo tanto, es crucial conocer el efecto que tiene sobre la distribución de impurezas y valiosos, en el caso particular del presente estudio, sobre el molibdeno y la plata.

Investigaciones previas muestran que en un sistema escoria/mata/cobre en condiciones semejantes a las del proceso de fusión con una presión parcial controlada de SO_2 (pSO_2 de 0.1 y 0.01 atm), el coeficiente de distribución del molibdeno entre la escoria (slag) y la mata (matte), definido por $L_{Mo}^{s/m}$, aumenta con el incremento del grado de mata [42].

Se debe tener en cuenta que los coeficientes de distribución de los elementos menores están condicionados por las propiedades termodinámicas de los mismos en calidad de solutos, y de las correspondientes de las fases en equilibrio en calidad de solventes. Se miden de acuerdo a las concentraciones de los elementos en cada una de las fases estudiadas. Siendo Me, el elemento menor en estudio, la siguiente ecuación describe su coeficiente de distribución, donde los paréntesis [] y () se refieren a las fases de escoria y mata en el equilibrio, respectivamente.

$$L_{[Me]}^{s/m} = [ppm Me]/(ppm Me)$$

La Figura 18, representa el coeficiente de distribución del molibdeno, el cual fue obtenido en pruebas de laboratorio, y corresponde a un elemento menor que se distribuye entre la escoria y la mata de cobre en función del grado de mata a 1300 °C. Es posible apreciar que el molibdeno presenta mayor afinidad por la fase de escoria y que dicho comportamiento se potencia con el aumento del grado de mata.

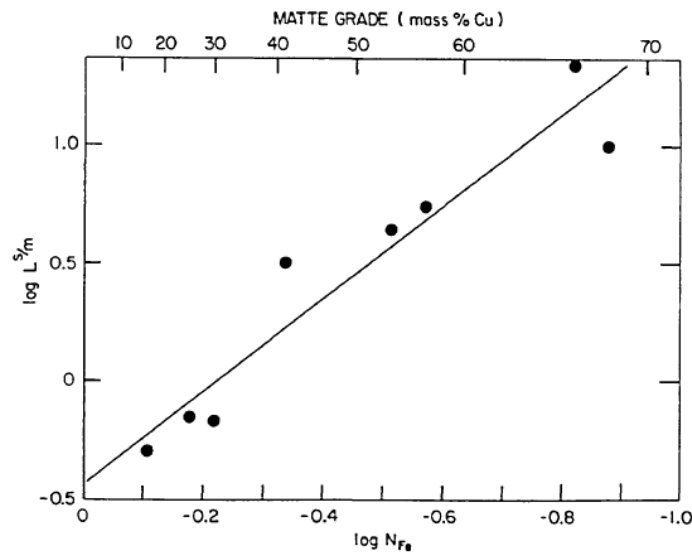


Figura 18. Log $L_{Mo}^{s/m}$ en función de log N_{Fe} y del grado de mata (mass %Cu) para Log $pO_2 = -10.3$ a 1300°C. [42]

La Figura 19 corresponde a la distribución fraccional del molibdeno en las fases en equilibrio de mata, escoria y gas, involucradas en el proceso de fusión de concentrados sulfurados de cobre, en función del grado de mata. Se puede concluir que, con el aumento del grado de mata, aumenta la distribución de Mo hacia la fase escoria y disminuye a las fases de escoria y gas, lo cual es coincidente con la Figura 19.

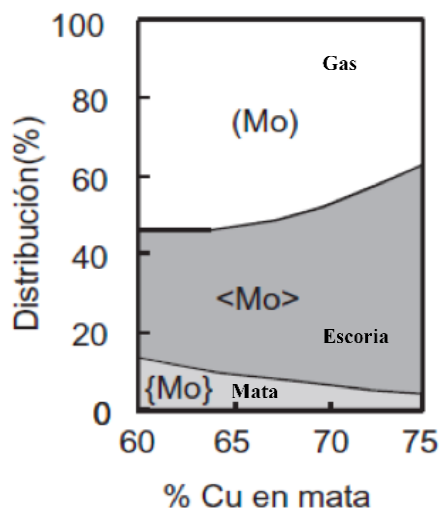


Figura 19. Distribución fraccional del Molibdeno entre las fases de mata, escoria y gas en función del grado de mata a 1300°C y en atmósfera neutra N_2 (laboratorio) [43].

Por otro lado, Wendland y Webster (1990) [42] demostraron que la distribución del molibdeno entre las fases mata y cobre metálico asociada a la sub-etapa de soplado a blíster en la operación unitaria de conversión de mata a blister ($L_{Mo}^{m/c}$) es independiente del grado de mata. Lo que podría implicar que el molibdeno se comporta de la misma forma tanto en fase metálica de cobre como en la fase sulfurada de mata y la implicancia en su distribución se ve fuertemente afectada por la presencia de fases oxidadas.

Estudios microscópicos de escorias de fusión de cobre típicas, muestran que el molibdeno se dispersa prioritariamente en las vecindades y estructuras cristalinas de óxidos de hierro en comparación a la matriz fundida, y según lo expresado por Lotens *et al.* [44] el molibdeno se encuentra altamente oxidado y asociado a la estructura de la magnetita. El molibdeno presente en la escoria se asocia a ineficiencias en la etapa de flotación selectiva para separar la molibdenita de minerales sulfurados de cobre previo a la etapa de fusión, como se describió en el Capítulo II. Además, se informó que el molibdeno está unido en un espinel que pertenece a la serie $2FeO \cdot MoO_2 - Fe_3O_4$, y que presenta un bajo grado de lixiviación dificultando su recuperación [44].

3.1.3.1. Recuperación de molibdeno desde Escorias

Debido a los antecedentes presentados, es posible afirmar que las escorias de fusión se pueden mirar como una importante fuente de Molibdeno. Una alternativa de tratamiento y recuperación del metal desde las escorias es presentada por Parada *et. al* [7], en donde se propone realizar una tostación a la escoria, y así obtener MoO_3 , para luego llevarlo al proceso de lixiviación ácida, sin

embargo, el costo asociado al proceso solo se justificaría para altas concentraciones, fuera de lo tradicional, de molibdeno en escorias.

Como antecedente se identifica entonces que, durante el proceso de fusión de concentrados sulfurados de cobre, el molibdeno que ingresa como molibdenita, se distribuye preferentemente a la fase de escoria, se encuentra altamente oxidado y asociado a la estructura de la magnetita como se muestra en la Figura 20, que corresponde al diagrama de estabilidad de los sistemas Cu-O-S, Fe-O-S y Mo-O-S a 1300°C. Es posible apreciar que para p_{O_2} características de un reactor CT o de un Flash Outokumpu, la especie estable de molibdeno es el MoO_2 .

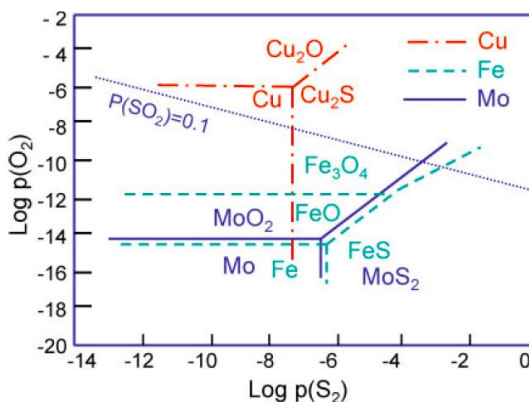
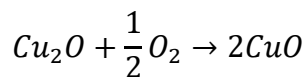
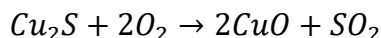
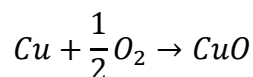


Figura 20. Diagrama de estabilidad de los sistemas Cu-O-S, Fe-O-S, y Mo-O-S a 1300°C [45]

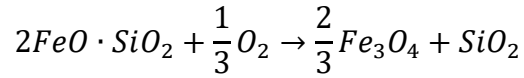
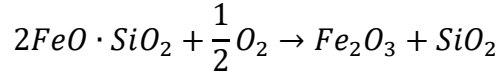
Como resumen del capítulo, el molibdeno presente en las menas sulfuradas de cobre generalmente es concentrado de manera conjunta en la flotación colectiva, separado de los sulfuros de cobre a través de flotación selectiva, pero de forma imperfecta, por lo que cierta cantidad de molibdenita se va en el concentrado de cobre que alimenta la fundición.

El sulfuro de molibdeno se oxida rápidamente durante la fusión y por ello se distribuye preferentemente como óxido a la fase de escoria. En ella, aparece ligado a un espinel insoluble que pertenece a la serie $2FeO \cdot MoO_2 - Fe_3O_4$.

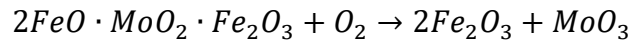
Al realizar un proceso de tostación a la escoria de fusión para intentar recuperar el molibdeno, otras especies también se verán afectadas, tal es el caso del cobre metálico, del sulfuro de cobre, como Cu_2S libre o bien como parte de la mata y de la cuprita, que se encuentren atrapados mecánicamente en la escoria, y que serán oxidados a temperaturas en el rango de 600-800°C de acuerdo con las siguientes reacciones:



Además, bajo las condiciones de tostación oxidante, prolongada y a mayores temperaturas entre 800 y 1100 °C, las escorias fayalíticas se disociarán de acuerdo a las siguientes reacciones:



En el mismo proceso, el molibdeno unido al espinel de óxido de hierro es liberado desde este complejo compuesto de acuerdo a la siguiente reacción:



Se concluye que tostación oxidante de escorias de fusión de cobre conlleva la oxidación del cobre disuelto y presente como cuprita (Cu₂O) y tenorita (CuO), así como la descomposición de la fayalita generando magnetita y sílice, ambos insolubles en soluciones ácidas. Así, la recuperación de molibdeno y cobre solo resulta factible al considerar una tostación diferenciada a mayor temperatura que permita de descomposición del espinel de hierro-molibdeno para generar hematita y trióxido de molibdeno que son lixiviables. Lo anterior, obviamente aumenta los costos del proceso global.

Como resultado de la tostación de la escoria, se entiende que el molibdeno y el hierro se oxidan hasta sus estados más altos, de modo que el molibdeno se lixivia selectivamente desde escoria. La presencia de magnetita en la escoria sugiere que el molibdeno se fija en la fase sólida del espinel, la que muestra una solubilidad muy baja en soluciones ácidas. Sin embargo, los resultados de los ensayos de solubilidad de las escorias muestran que la extracción de molibdeno aumenta a medida que disminuye el contenido de magnetita en la escoria [45](Figura 21).

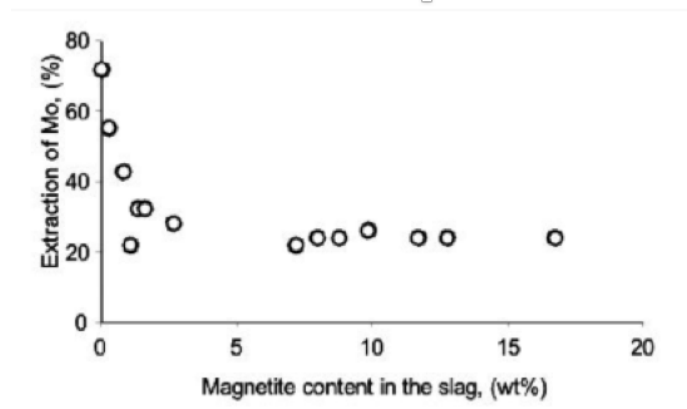


Figura 21. Relación entre el contenido de magnetita en la escoria y la solubilidad (extracción) del molibdeno a través de lixiviación [45]

3.1.4. Comportamiento de la Plata en el proceso Fusión de concentrados de cobre

Estudios realizados sobre el comportamiento de la plata durante la fusión de concentrados sulfurados de cobre han mostrado que ésta tiende a distribuirse de forma preferencial en la fase sulfurada y rica en cobre [2] [46] [47]. Además, se puede afirmar que para sistemas de Cu – Cu₂S a alta temperatura (1200 °C) con o sin presencia de fierro el coeficiente de distribución de la plata entre la fase mata y el cobre metálico es menor a 1, lo cual significa que tiene una mayor afinidad al cobre [48].

En la Figura 22 se muestra la variación del coeficiente de distribución de la plata entre la fase escoria y mata ($L_{Ag}^{s/m}$), para una escoria fayalítica ($Q = \%CaO / (\%CaO + \%SiO_2) = 0$) a 1300 °C. Es posible observar que, para distintos grados de enriquecimiento con oxígeno en la operación, es decir para amplio rango de pSO_2 , la plata tiende a distribuirse preferencialmente a la fase de mata, como se mencionó anteriormente, pero cuando el grado de mata es superior a 65% en peso de Cu, la distribución resulta fuertemente afectada y comienza a tener grandes concentraciones de plata en las escorias. Esto último es relevante, ya que en los procesos de fusión siempre la tendencia es generar matas de mayor ley, por tanto, se debe prestar especial atención a la plata si los contenidos de valioso (Cu) son altos en los concentrados.

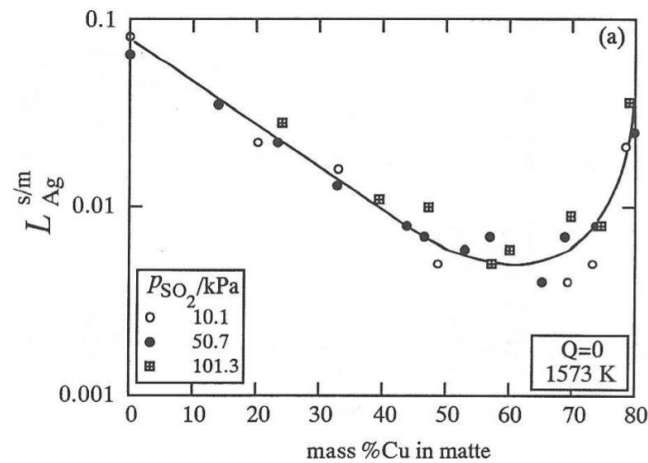


Figura 22. Coeficiente de distribución de Ag entre escoria y mata versus el grado de la mata, considerando una escoria $Q=0$ a 1300°C [47]

3.1.5. Escorias de Fusión de Cobre

3.1.5.1. Características

Las escorias de fusión de cobre son categorizadas de acuerdo a la predominancia de los óxidos bases presentes en ellas, teniendo como factor común la existencia de óxidos de hierro y diferenciándose por las componentes asociadas a los fundentes. Las más utilizadas en la pirometalurgia del cobre son: las Ferro-calcicas (FeO-CaO), las Fayalíticas (2FeO-SiO_2) y las Olivinas (FeO-CaO-SiO_2). Por supuesto dependiendo de la presión parcial de oxígeno y dada la naturaleza heterogénea, aparecerán óxidos como la magnetita, la cuprita y otros óxidos de impurezas menores. La Figura 23 muestra las zonas líquidas en el equilibrio termodinámico del ternario base $\text{CaO-FeO}_x\text{-SiO}_2$ a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ y $p\text{O}_2$ de 10^{-8} , 10^{-6} y 0.21 atm .

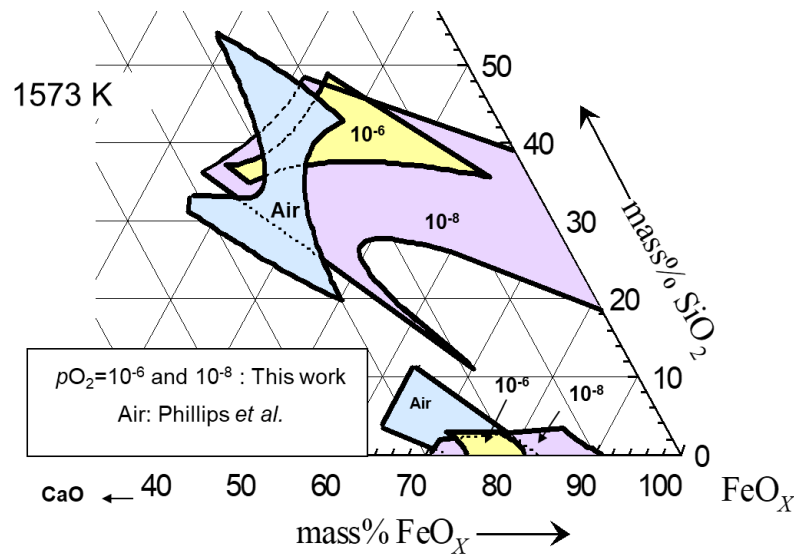


Figura 23. Diagrama ternario $\text{CaO-FeO}_x\text{-SiO}_2$ a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ [49]

La escoria Ferro-cálcica está compuesta esencialmente por wustita y de cal, siendo de naturaleza básica presenta gran afinidad por óxidos menores de impurezas ácidas como el As y el Sb, y se caracteriza por una baja viscosidad. Este tipo de escoria posee como restricción una acotada zona líquida que dificulta su control durante la operación.

La escoria Fayalítica está constituida principalmente por wustita y sílice en una matriz fundida en equilibrio con cristales de wustita y magnetita dependiendo de la $p\text{O}_2$. Tratándose de una escoria ácida presenta alta afinidad por óxidos menores de impurezas básicas como el Pb, y se caracteriza por presentar una alta viscosidad lo que dificulta la sedimentación de gotas de mata a la fase sulfurada. Lo anterior se ve potenciado con el aumento de la presencia de magnetita sólida, es decir en condiciones más oxidantes, a mayor grado de mata (Figura 24).

La escoria Olivina basan su composición en sílice (SiO_2), wustita (FeO) y cal (CaO), presentando características intermedias aquellas de las escorias Fayalítica y Ferro-cálcica.

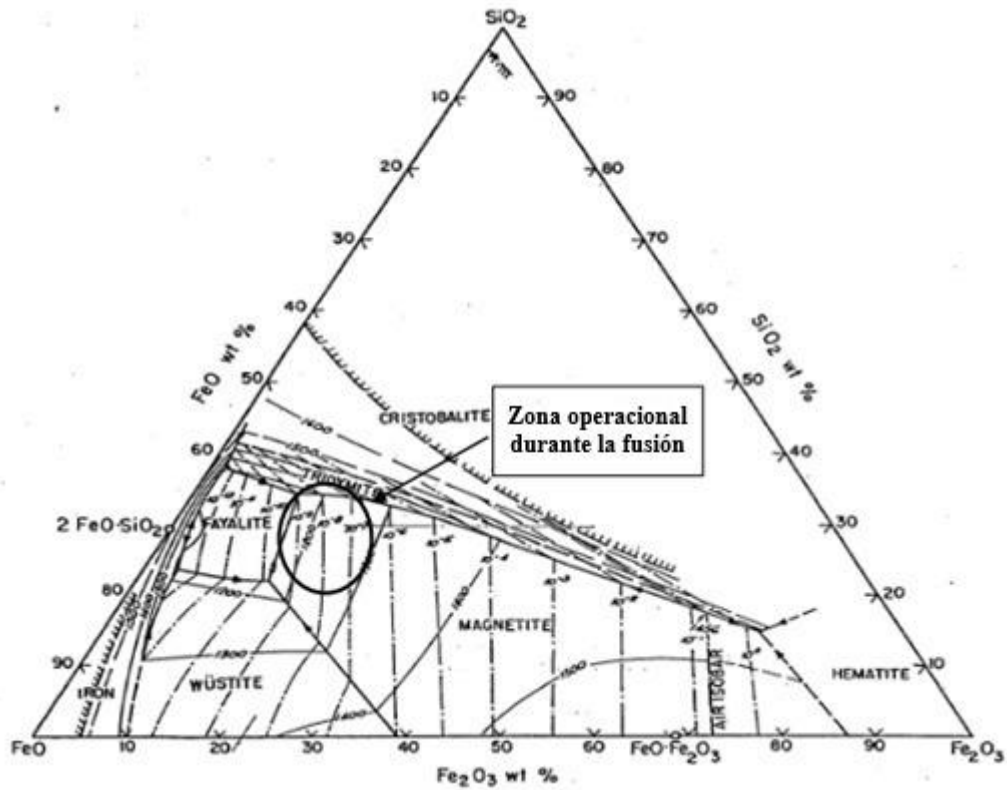


Figura 24. Diagrama ternario $FeO-Fe_2O_3-SiO_2$ a distintas temperaturas y pO_2 [50]

3.1.5.2. Densidad

La densidad de la escoria está determinada por su composición. A mayores contenidos de óxidos de hierro en relación a aquellos de silicio y calcio, mayor será su densidad. De igual forma, a mayor concentración de óxido férrico en la matriz fundida se tiene como consecuencia una menor densidad de la fase fundida [51]. Sin embargo, se debe tener presente que lo anterior descrito es válido solo cuando los óxidos de hierro se encuentran en estado líquido, debido a que, sobre la saturación con magnetita, la presencia de dichos sólidos genera un importante aumento en la densidad de la escoria [52].

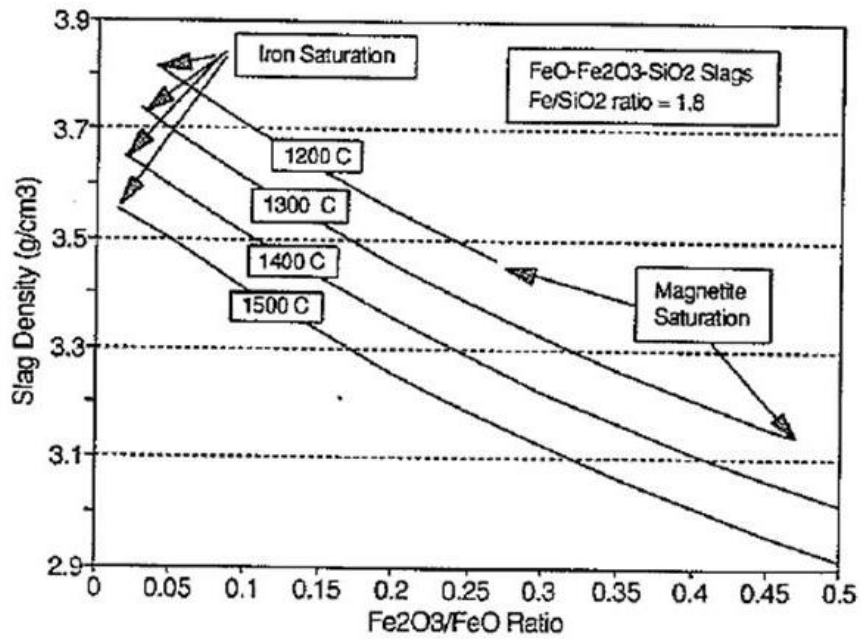


Figura 25. Densidad de escoria vs temperatura y razón Fe_2O_3/FeO [52]

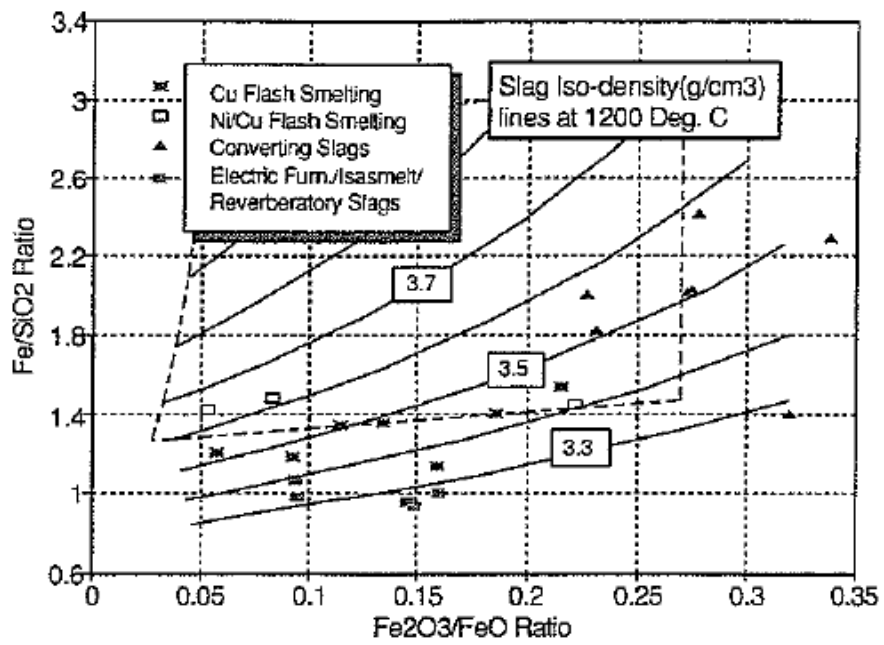


Figura 26. Densidad de escoria vs razón Fe_2O_3/FeO y Fe/SiO_2 [52]

En el caso de la escoria Fayalítica, se observa que la presencia de sílice en estado líquido reduce la densidad de la fase hasta su saturación [51] [52]. A una temperatura de 1300 °C se genera una disminución en la densidad al disminuir la razón Fe/SiO₂, esto se puede apreciar en las Figuras 25 y 26.

Dado el efecto de la presencia de diversos óxidos en la densidad de la escoria, Utigard y Warczok [52] plantearon dos modelos en función además de la temperatura, esta última, será una variable crucial durante el enfriamiento controlado. En relación al presente estudio se presenta como antecedente a considerar sólo aquel modelo que más se aproxima a la composición de una escoria Fayalítica.

$$\rho \left[\frac{g}{cm^3} \right] = 5 - 0.03 * (SiO_2 + Fe_2O_3) - 0.02 * (CaO + MgO + Al_2O_3 + Na_2O) + 0.035 * Cr_2O_3 - 0.001 * (T [^{\circ}C] - 1200)$$

Este modelo será el considerado para escorias base fundida FeO-Fe₂O₃-SiO₂ donde los óxidos se consideran en fracción másica.

3.1.5.3. Viscosidad de la escoria

Al igual que la densidad, la viscosidad de la escoria depende del tipo y cantidad de óxidos constituyentes de la fase heterogénea.

El modelo a considerar en el presente trabajo corresponde al que plantearon Utigard y Warczok [52]. Siendo (VR) la razón de viscosidad, definida como el cociente entre todos aquellos componentes ácidos (A), y todos aquellos componentes básicos (B), constituyentes de la escoria.

$$VR = A/B$$

Los factores A y B son determinados a partir de la composición de la escoria y ponderados de acuerdo a comportamientos específicos de sus componentes de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$A = (\% SiO_2) + 1.5 * (\% Cr_2O_3) + 1.2 * (\% ZrO_2) + 1.8 * (\% Al_2O_3)$$

$$B = 1.2(\% FeO) + 0.5 * (\% Fe_2O_3 + \% PbO) + 0.8 * (\% MgO) + 0.7(\% CaO) + 2.3 * (\% Na_2O + \% K_2O) + 0.7 * (\% Cu_2O)$$

Posteriormente, Utigard y Warczok [52] establecen un modelo experimental para determinar la viscosidad de la escoria en función de la relación VR y la temperatura:

$$\log(\mu[Pa * s]) = -0.49 - 5.1 * VR^{0.5} + \frac{-3660 + 12080 * VR^{0.5}}{T(K)}$$

3.1.5.4. Energía y Tensión superficial

La energía superficial, E^s , es una medida de la energía por unidad de área necesaria para crear una nueva superficie. Esa nueva superficie, puede crearse bien por la promoción de átomos o iones ya existentes desde el interior de la fase a posiciones de interfase, o bien mediante la incorporación a la interfase de nuevos átomos del compuesto en proceso de nucleación o crecimiento.

Por otra parte, el concepto de tensión superficial, γ , determina la energía necesaria para crear una nueva superficie mediante prolongación de la existente, es decir, cambio de área interfacial permaneciendo constante el número de átomos de la superficie. La relación entre γ y E^s es:

$$\gamma = \frac{d(E^s A)}{dA}$$

Donde A es la superficie. Ahora, se puede plantear que:

$$\gamma = E^s + \left(\frac{dE^s}{dA}\right) A$$

Las propiedades de la escoria, ya sea la densidad, viscosidad y tensión superficial, se ven afectadas por los cambios de temperatura y por las variaciones de la composición de la fase. Es por esta razón que a continuación se presentarán modelos de viscosidad, densidad y tensión superficial tanto para escorias como para especies de cobre.

Para líquidos, la tensión y la energía superficiales son idénticas ya que los átomos de líquido ajustan sus posiciones y su número con el objeto de minimizar el exceso de su energía superficial (el término $\left(\frac{dE^s}{dA}\right)$ es cero para líquidos) [53].

La tensión superficial de matas de cobre varía entre 0.32 a 0.36 Jm⁻². La tensión interfacial entre mata de cobre y escoria va desde 0.02 hasta 0.1 Jm⁻² para aquellas de bajo a alto grado de cobre, respectivamente. A continuación, se presenta un esquema de la variación de la tensión superficial con el grado mata (Figura 27).

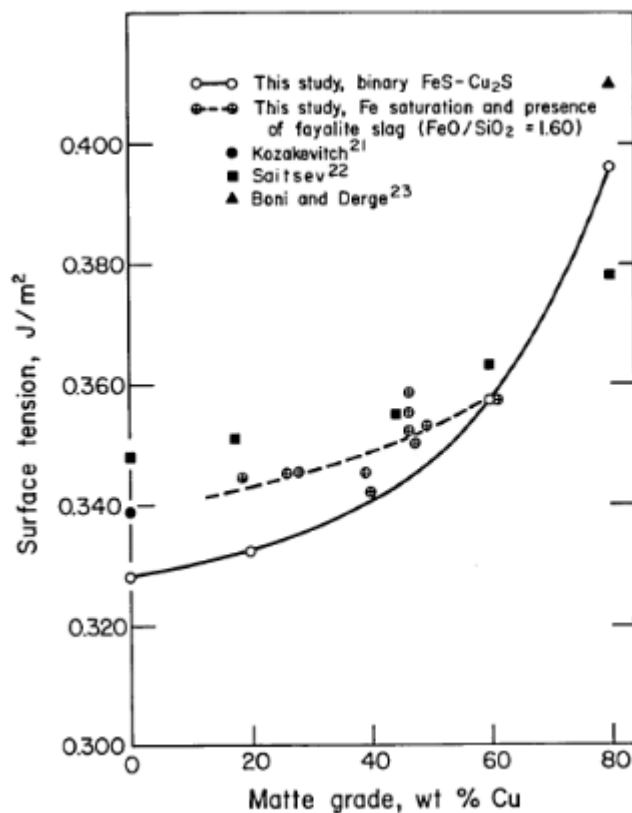


Figura 27. Tensión superficial del binario FeS-Cu₂S

La tensión superficial de las escorias disminuye con la temperatura. El valor promedio del coeficiente térmico para cualquier tipo de escoria puede estimarse de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\frac{d\gamma_e^{gl}}{dT} = -0,15 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Una escoria, durante el proceso de fusión de concentrados de cobre, no interacciona únicamente con la fase gaseosa, γ_e^{gl} , sino también con la fase fundida de mata. Por esta razón, interesa conocer los valores que alcanza la tensión interfacial mata-escoria, γ_{em} .

En la Figura 28 es posible observar el equilibrio de las fuerzas superficiales considerando las interfases: sólido-líquido-gas y gas-líquido 1(escoria) - líquido 2(mata), con lo que se puede considerar lo siguiente:

$$\text{Sólido-líquido } \gamma_{sg} = \gamma_{ts} + \gamma_{lg} \cos\theta$$

$$\text{Líquido - líquido } \gamma_{mg} \cos \delta = \gamma_{eg} \cos \alpha + \gamma_{em} \cos \beta$$

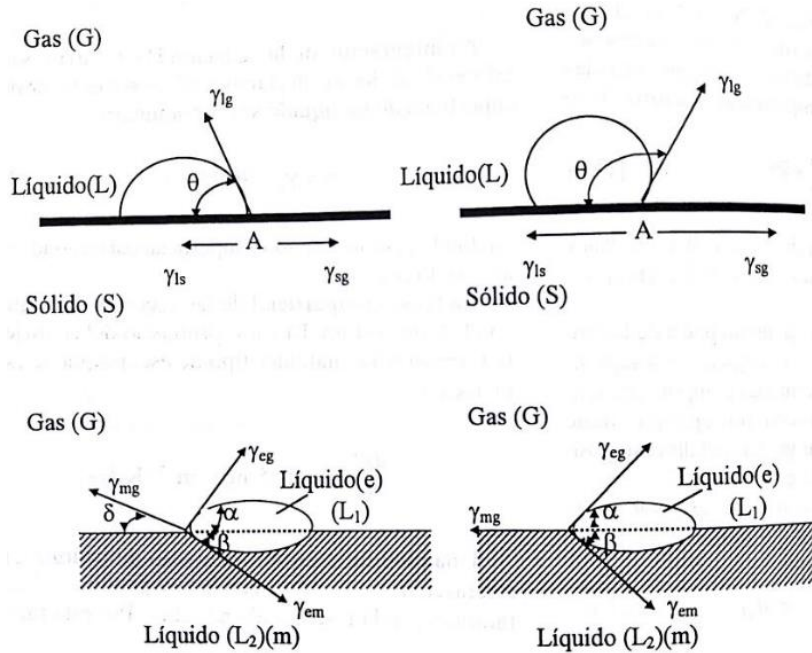


Figura 28. Ángulos de contacto en las interfases gas-sólido-líquido y en las correspondientes al gas líquido 1(escoria)-líquido 2(mata)

El trabajo de cohesión del metal o de la escoria es igual a:

$$W_{coh}^m = 2\gamma^{mg}$$

$$W_{coh}^e = 2\gamma^{eg}$$

Mientras que el trabajo de adhesión mata-escoria es igual a:

$$W_{adh}^m = \gamma^{mg} + \gamma^{eg} - \gamma^{me}$$

Cuando el trabajo de adhesión es superior al de cohesión de la fase escoria ($W_{adh}^{me} > W_{coh}^e$), se formarán emulsiones de escoria dentro de la mata, mientras que cuando $W_{adh}^{me} > W_{coh}^m$, se encontrará la fase sulfurada (mata) ocluida dentro de la escoria.

De acuerdo a la literatura [54], la tensión interfacial mata-escoria depende tanto de la composición de la mata como de la escoria, además de la temperatura del sistema. Siguiendo como ejemplo lo mostrado en la Figura 29, la tensión interfacial entre estas fases aumenta con el grado de mata, lo cual puede atribuirse a una disminución en el contenido de azufre total en la mata, el cual actúa como tensoactivo (agente que disminuye la tensión interfacial). Por otro lado, las matas con baja ley tienden a tener un mayor contenido de hierro. Este metal tiene afinidades similares para el azufre de la mata, como para el oxígeno de la escoria, por tanto, a menores leyes la interacción interfacial entre mata y escoria es mayor.

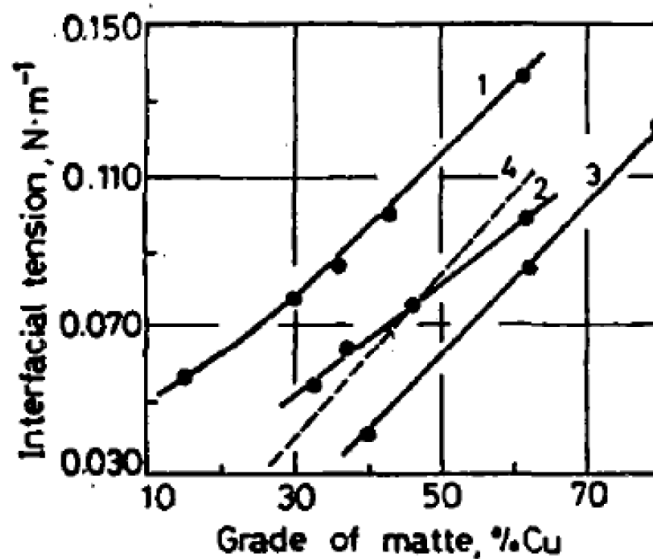


Figura 29. Efecto del grado de mata en la tensión interfacial mata-escoria a 1200°C.
 1. $W_{FeO}/W_{SiO_2} = 1.1$ (%CaO = 12.8%), 2. $W_{FeO}/W_{SiO_2} = 1.8$ (%CaO = 4.54%),
 3. Escoria Industrial de conversión (44.4% Fe, 29.3% SiO₂) [54]

3.1.5.5. Sedimentación de gotas de especies de cobre en escorias de fusión

La sedimentación de gotas asociadas a especies de cobre ocurre principalmente por las diferencias de densidades entre las fases. En este caso, la densidad de la mata de cobre es mayor que la de la escoria. Además, este fenómeno ocurre en un régimen laminar dado que las gotas de especies de cobre presentan un bajo tamaño (del orden 20 a 90 μm [55]) y que la escoria posee una alta viscosidad (0.1 a 1 Pa·s) [13].

En este caso en que las inclusiones de metal o mata están presentes en la escoria en forma de gotas líquidas, se puede definir la velocidad de sedimentación de estas por medio de la fórmula de Hadamard-Rybczynski:

$$v_s = \frac{2}{3} * \frac{(\rho_M - \rho_S) * g * r^2}{\mu_S} * \frac{\mu_S + \mu_M}{2 * \mu_S + 3 * \mu_M}$$

Donde:

- v_s : Velocidad de sedimentación [m/s].
- ρ_M : Densidad de partícula que contiene cobre [kg/m³].
- ρ_S : Densidad de escoria [kg/m³].
- g : Aceleración de gravedad [m/s²].
- r : Radio de partícula que contiene cobre [m].
- μ_M : Viscosidad de partícula que contiene cobre [kg/ms].
- μ_S : Viscosidad de escoria [kg/ms].

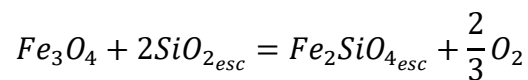
Además, si se considera que la viscosidad de la escoria es mucho mayor que la de las pequeñas gotas de metal Cu o mata, y se asume que la sedimentación de las gotas está bajo un régimen laminar [56] se puede representar la fórmula anterior como:

$$v_s = \frac{(\rho_M - \rho_S) * g * r^2}{3 \mu_S}$$

Esta fórmula permite identificar una relación inversa entre la velocidad de sedimentación de las gotas de metal (o mata) con respecto a la viscosidad de la escoria (μ_S). En el tratamiento de escorias es importante, además de la recuperación del cobre disuelto, el considerar la disminución de la viscosidad de la escoria para lograr una mejor sedimentación de la mata atrapada.

3.1.6. Efecto de la Razón Fe/SiO₂

El límite en el cual se alcanza la saturación con espinel de hierro (magnetita) en la escoria base FeO-Fe₂O₃-SiO₂ a temperatura y pO_2 dadas, puede ser regulado mediante la adición efectiva de fundente silíceo o del control de la razón Fe/SiO₂. La siguiente reacción muestra que la adición de sílice puede ser utilizada para controlar la formación de magnetita en una escoria Fayalítica.



Cuando se agrega exceso de fundente o se disminuye la razón Fe/SiO₂, el pseudo equilibrio puede sobrepasar la saturación de iones silicato y aparecen cristales como la Tridimita. Con el aumento de la razón Fe/SiO₂ el sistema se mueve en sentido opuesto y en consecuencia se genera una escoria más fluida. En el caso de escorias Ferro-cálcicas saturadas en espinel de hierro como son aquellas características del proceso Mitsubishi, las temperaturas líquidas aumentan 12.5°C por cada incremento de 0.1 en la razón Fe/SiO₂ como se indica en la Figura 30.

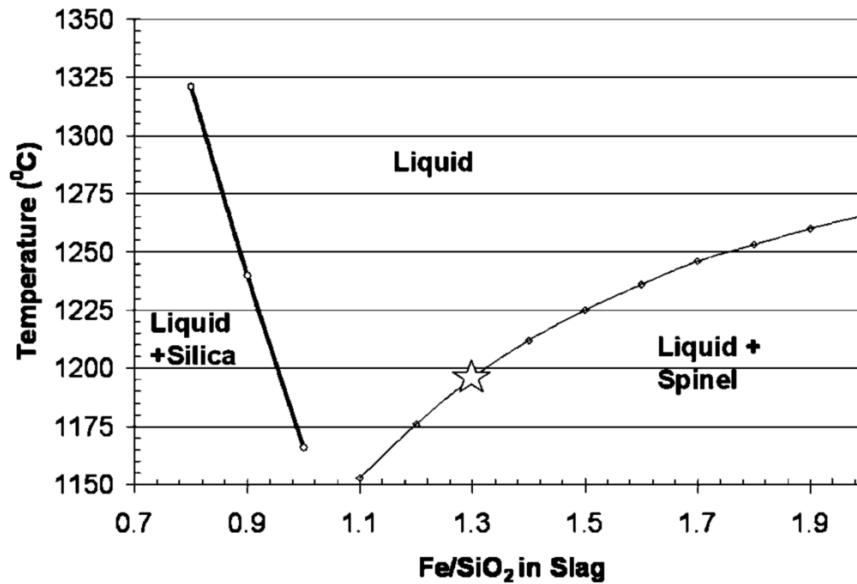
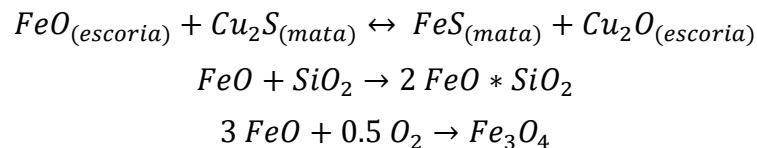


Figura 30. Impacto de la razón Fe/SiO₂ en la escoria ferro-cálcica de fusión en proceso Mitsubishi [57]

Un apropiado control en la razón Fe/SiO₂ es muy importante para obtener una escoria de buena calidad, en términos de viscosidad y fluidez, alta inmiscibilidad con la fase de mata y baja solubilidad por el cobre.

3.1.7. Contenido de cobre en escoria de fusión

Las escorias de fusión presentan un contenido de cobre que varía entre 1 y 10 % en peso, el que se encuentra tanto disuelto, como atrapado mecánicamente. En el caso del cobre disuelto, este aparece como ión asociado a formas, sulfurada (Cu₂S) y oxidada (Cu₂O), en este último caso se relaciona con la actividad del óxido ferroso (FeO), la cual disminuye con la adición de sílice para formar Fayalita y al oxidarse generando Magnetita de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



El contenido de cobre disuelto en la escoria presenta una directa relación con la ley de cobre en la mata. Por ello es evidente que la utilización de tecnologías de fusión que involucran la producción de matas con elevados contenidos de cobre, como es el caso del Convertidor Teniente (72-75 %Cu), traen como consecuencia la generación de escorias con altos contenidos de cobre disuelto. (Figura 31)

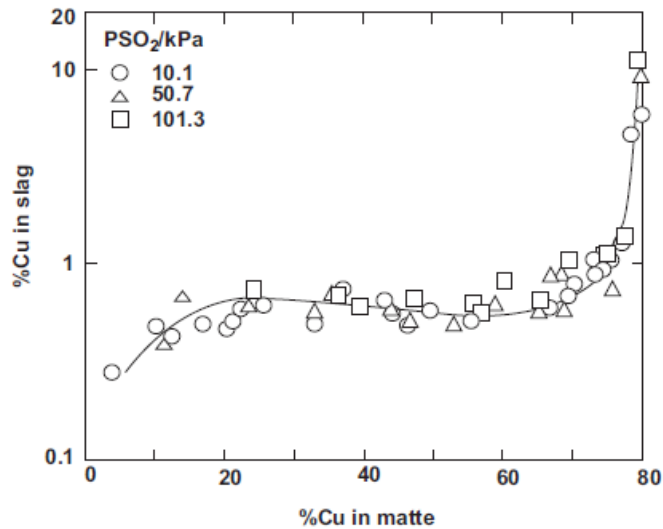


Figura 31. Solubilidad de cobre en escoria fayalítica a 1300°C [35]

Por su parte, el cobre atrapado mecánicamente se encuentra presente como gotas de Cu_2S , mata y/o cobre metálico, teniéndose en todos los casos que ellas no alcanzan a sedimentar hasta la fase sulfurada y quedan por tanto retenidas en la escoria. Lo antes expuesto, tiene como sustento bajos tiempos de residencia, la existencia de turbulencias al interior del reactor (agitación del baño) y bajas velocidades de sedimentación, siendo esta última afectada principalmente por la viscosidad de la escoria y la concentración de magnetita.

La viscosidad de la escoria está sujeta a la relación de óxidos ácidos y básicos presente en esta fase, teniendo que los primeros forman largas cadenas poliméricas que reducen la fluidez de la escoria, caso contrario ocurre con los óxidos básicos. A esto último, se suma la presencia de cristales de magnetita en el sistema, los cuales contribuyen de manera notoria al aumento de la viscosidad de la escoria y conllevan un incremento del contenido de cobre atrapado mecánicamente. Es importante destacar que la presencia de magnetita en la escoria tiene directa relación con el potencial de oxígeno [36], lo que implica que una operación de fusión que involucre un mayor grado de mata traerá como consecuencia una mayor presencia de magnetita en la escoria y, por tanto, mayores pérdidas de cobre por atrapamiento mecánico.

En base a lo antes señalado, el contenido de cobre atrapado mecánicamente corresponde a la diferencia entre el contenido de cobre total existente en la escoria (operacional) y aquel disuelto, siendo el primero dependiente de las condiciones y de la tecnología utilizada en el proceso de fusión.

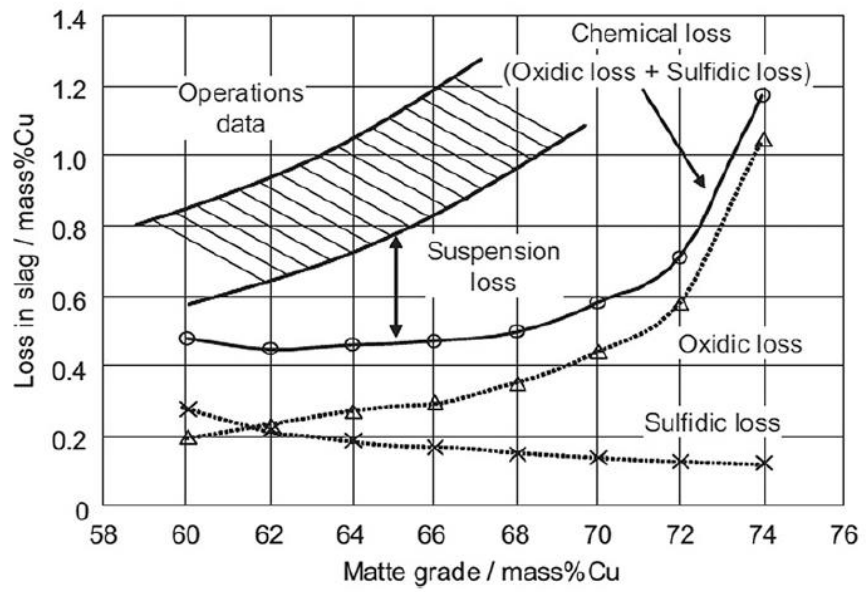


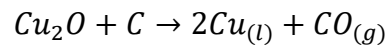
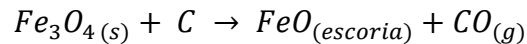
Figura 32. Pérdidas de cobre en la escoria según ley de mata [13]

3.2. Tratamiento de escorias de Fusión

3.2.1. Tratamiento vía Pirometalúrgica

Convencionalmente las escorias de fusión son tratadas a través de la vía pirometalúrgica utilizando hornos eléctricos de escoria (HELE) y hornos de limpiezas de escorias (HLE). Estos equipos permiten la separación de las fases presentes en la escoria, generando una mata, que es enviada a conversión dentro del proceso productivo del cobre, y una escoria que es descartada y enviada a los denominados escoriales.

Para lograr la adecuada limpieza de escoria se utilizan agentes reductores, como por ejemplo el carbón y el coque, produciendo las siguientes reacciones:



El uso de un agente reductor en la operación permite reducir la magnetita presente en el sistema y por tanto disminuir la viscosidad de la escoria. Esto último, favorece la sedimentación de gotas de mata y de cobre metálico y, por consiguiente, la disminución del contenido de cobre en la escoria de descarte.

La principal característica del horno eléctrico de limpieza de escoria (HELE) es que, como su nombre lo indica, requiere de energía eléctrica para controlar la temperatura operacional. Este tipo de reactor presenta en su parte superior electrodos de grafito que sirven como conductores eléctricos, lo que además permiten generar un ambiente de baja turbulencia que favorece la separación de fases. Según las condiciones operaciones del HELE [13] se puede destacar que la escoria de descarte producida en este tipo de horno presenta contenidos de cobre mayores al 0.6%, esta ley supera a las que están siendo explotadas por algunas empresas mineras, junto con lo cual este proceso de limpieza de escoria requiere un consumo energético superior a los 40 kWh por tonelada de escoria tratada [13].

Es importante destacar que una de las razones por las cuales se generan pérdidas de cobre en el horno eléctrico, corresponde a que las partículas de cobre se encuentran presentes en partículas muy finas, las cuales necesitan de un extenso tiempo para sedimentar, por lo que éstas quedan atrapadas en la escoria de descarte [58].

Por otro lado, el horno de limpieza de escorias (HLE) corresponde a un cilindro tipo Teniente, que basa su operación en una intensiva reducción de la magnetita por medio de la inyección directa de un agente reductor sólido, líquido o gaseoso por toberas especialmente diseñadas, seguido esto por una etapa de sedimentación [36].

Un caso particular es el del horno de limpieza de escorias (HLE) que opera en la fundición Caletones, el cual utiliza ENAP 6 como combustible, generando una mata con 72 % de cobre y una escoria de descarte con 1 % de cobre, como se dijo anteriormente, representa una ley alta de cobre para que se considere descartarla. Es importante mencionar que el ENAP 6, o también llamado

Bunker C fuel oil, corresponde a un petróleo remanente de alta viscosidad obtenido tras evaporar las fracciones más valiosas del crudo, por lo que éste presenta una alta cantidad de impurezas que son eliminadas en parte en la fase gaseosa y, por tanto, en la chimenea que se encuentra asociada al horno de limpieza de escorias, lo que significa en elevadas emisiones de gases tóxicos y material particulado.

Las escorias de descarte presentan diversos elementos de interés económico como son el cobre, el molibdeno y metales preciosos, en contenidos que en algunos casos superan a los que son explotados actualmente por las empresas mineras. A esto se suma que la creciente demanda mundial de metales, liderada principalmente por China, ha motivado la necesidad de encontrar nuevas fuentes de recursos para hacer frente a la creciente demanda y evitar así un aumento sustantivo en el precio de éstos.

Al respecto, Arslan *et al.* [59] postulan que el crecimiento en el consumo mundial de metales se ha visto acompañado por un incremento en la producción de éstos a partir de depósitos minerales, lo cual ha involucrado una disminución gradual en las reservas. Por ello, nuevos recursos metalíferos deben ser determinados mediante la exploración de nuevos yacimientos, el reciclaje de metales y la investigación de nuevas tecnologías que tengan como objetivo beneficiarse de relaves, de escorias y de polvos de fundición [59].

La investigación se ha enfocado en la búsqueda de una explotación más eficiente de los recursos naturales. Esto es posible abordar mediante la utilización de procesos que disminuyan los contenidos de metales valiosos en el material de descarte. A lo anterior, se suma la posibilidad de recuperar metales valiosos presentes en los pasivos mineros como son: i) botaderos ii) relaves iii) rípios de lixiviaciones y iv) escoriales. Bisweswar Das *et al.* [60] establecen que la demanda actual de cobre es tal, que incluso las escorias de descarte, que contienen aproximadamente 1 % de cobre, pueden ser consideradas como un recurso valioso.

Al respecto, Shen & Forssberg [8] realizaron una revisión de la recuperación de metales desde escorias ferrosas, no ferrosas y de incineración, donde establecieron que las estas contienen usualmente una cantidad de metales valiosos que permiten catalogarlas actualmente como una fuente secundaria de metales en vez materiales de descarte. Sánchez & Sudbury [61] plantean que las empresas mineras y las plantas metalúrgicas buscan que las escorias sean un nuevo recurso de metales, lo que se fundamenta en que una escoria de descarte puede contener aproximadamente 1% de cobre y en algunos casos entre 0.2 y 0.4 % de molibdeno, dependiendo del mineral tratado y la tecnología utilizada.

En base a lo antes expuesto, es posible concluir que las escorias de descarte generadas por el horno eléctrico y el horno de limpieza de escoria presentan importantes contenidos de metales valiosos, los cuales son descartados del proceso global y son dispuestos en escoriales. Al respecto, las fundiciones de cobre han comenzado a implementar nuevas alternativas de tratamiento de escorias, como por ejemplo el tratamiento vía molienda y flotación de escorias.

3.2.2. Tratamiento de escorias vía Molienda y Flotación

La flotación de escorias de fusión de cobre es un proceso utilizado en algunas fundiciones con el objetivo de generar un concentrado, que se retorna a la etapa de fusión, y un relave con un bajo contenido de cobre, que se descarta del proceso global.

El proceso se inicia con el enfriamiento de la escoria fundida proveniente de la etapa de fusión por medio de distintos métodos, como son el enfriamiento: en ollas, en piso o en pozos. A lo anterior se suma la opción de efectuar el enfriamiento ya sea de manera natural, es decir, por transferencia de calor con el ambiente. En todos los casos antes mencionados, el objetivo es asegurar la coalescencia y el tamaño de grano de las especies de cobre de modo de sobrepasar el tamaño crítico de flotación.

La sedimentación de gotas de mata y de cobre metálico, que acontece mientras la escoria se enfría, permite la formación de una fase que recibe el nombre de *botón* a nivel industrial. Esta fase presenta una composición semejante a la mata de la etapa de fusión, puesto que ésta está constituida principalmente por el cobre atrapado mecánicamente, siendo recirculada a la etapa de conversión. Esto último permite reducir el volumen de material que es tratado en molienda y flotación, dado que solo la escoria sólida, descontando el *botón*, es enviada a las siguientes etapas del proceso.

La escoria sólida es fragmentada por medio de tractores, martillos picadores y/o chancadores para ser posteriormente almacenada en acopios. La escoria fragmentada es sometida a dos etapas de molienda, SAG y de bolas, con el objetivo de liberar las partículas que contienen cobre, alcanzando un P_{80} cercano a 45 μm . La granulometría de flotación es sumamente fina en comparación con la utilizada en las plantas de procesamiento de minerales, conllevando esto un alto consumo energético en la etapa de molienda.

Las especies de cobre presentes en la pulpa de escorias son recuperadas por flotación, para lo cual se consideran distintas configuraciones industriales de etapas *rougher*, *cleaner* y/o *scavenger*; generando un concentrado y un relave de escorias. El concentrado de escorias de cobre es espesado y filtrado para maximizar la recuperación de agua y minimizar el gasto energético en el proceso pirometalúrgico, ya sea en la etapa de secado o de fusión. Asimismo, el relave es espesado y filtrado con el objetivo de minimizar las pérdidas de agua asociadas al proceso global de flotación.

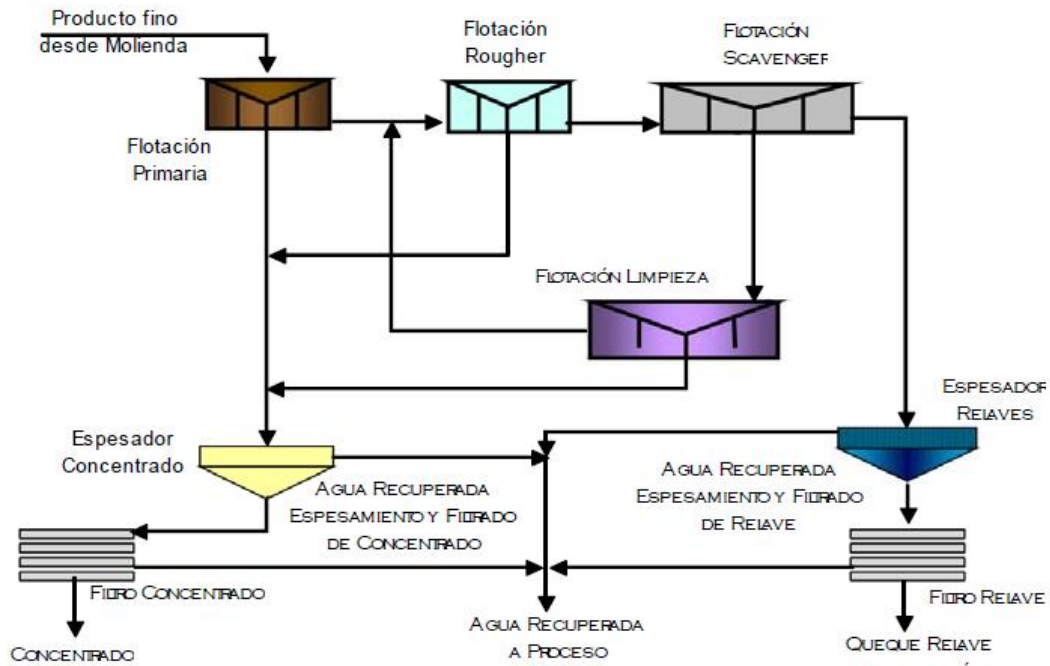


Figura 33. Circuito de flotación y de recuperación de agua - DIA Potrerillos [62]

3.2.3. Enfriamiento de Escorias de Fusión

El método de enfriamiento de la escoria tiene un impacto significativo en los consumos de energía y el desgaste de medios de molienda durante la conminución (chancado y/o molienda), y sobre la concentración de especies sulfuradas durante la flotación. Por lo tanto, resulta de suma importancia una apropiada selección del tipo de enfriamiento.

La forma y la velocidad con la disminuye la temperatura de la escoria es una variable que tiene efectos importantes sobre la composición y la estructura de la escoria solidificada, debido a que se ven afectados los procesos de sedimentación, coalescencia y la formación de una fase sulfurada mientras la escoria se encuentra en estado líquido.

Es posible realizar una analogía con los principios de la formación de rocas ígneas, un enfriamiento rápido del magma genera una masa sólida con cristales pequeños entrecrecidos, mientras que con un enfriamiento lento permite la migración de iones durante un mayor tiempo, promoviendo el crecimiento de menos cristales, pero de mayor tamaño [17]. De esta manera para el caso de las escorias el tipo de enfriamiento afecta el número de fases existentes, la distribución de elementos, el tamaño de grano y las propiedades físicas de la escoria. Por lo tanto, una escoria enfriada mediante un enfriamiento rápido, tipo quenched, posee características y propiedades distintas a una escoria que es enfriada de manera lenta.

Un enfriamiento rápido produce una escoria amorfa que es homogénea en la distribución de metales [8] y que encapsula las partículas valiosas en una fase vítrea, lo cual dificulta su posterior extracción en una etapa de concentración. Igualmente, Tshiongo *et al.* [63] establecen que este tipo de enfriamiento previene la cristalización generando una fase amorfa que encapsula los metales bases. Esto genera un problema en el proceso global debido a que para lograr una liberación de las partículas de cobre se requerirá generar partículas muy finas por el encapsulamiento en la fase vítrea, además de que unas de las características del cobre es una alta ductilidad.

Lo antes mencionado tendrá un efecto en el consumo energético requerido en la etapa de molienda. Además, en la etapa de flotación las partículas muy finas tienen una baja probabilidad de colisión con las burbujas y, por lo tanto, son recuperadas principalmente por el mecanismo de flotación por arrastre, sin dejar de mencionar que se pueden arrastrar impurezas, generando un concentrado de menor calidad. Tal efecto queda representado en la Figura 34, donde se ve el efecto que tiene el tamaño de partícula en la cantidad de cobre en los relaves de la flotación de escorias, donde se aprecia que para partículas muy finas aumenta el contenido de cobre en el relave.

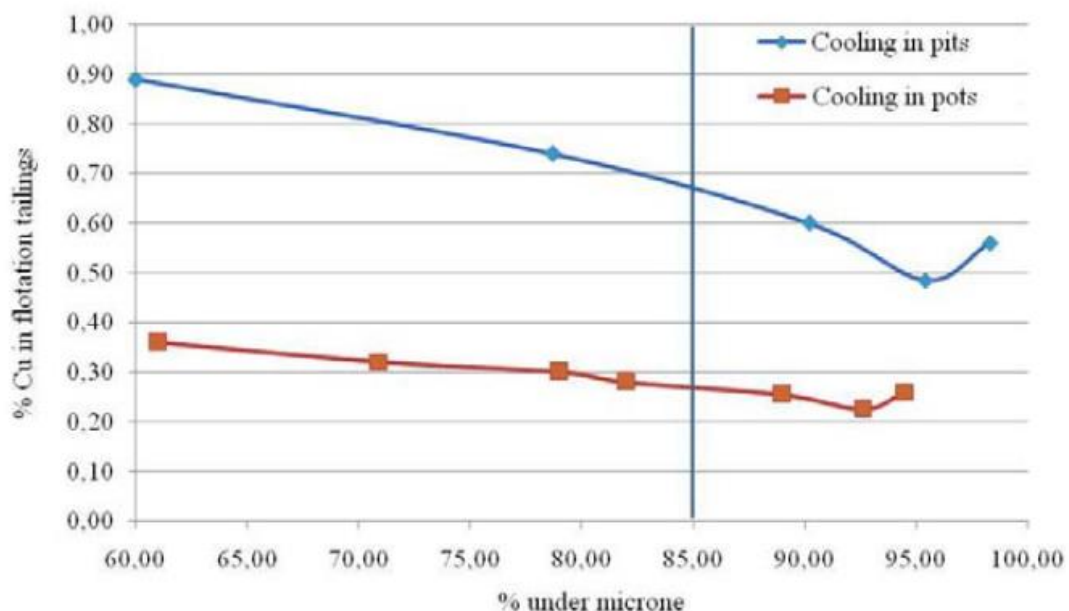


Figura 34. Efecto de la tasa de fragmentación en la recuperación de cobre en flotación [64]

Un enfriamiento lento de la escoria fundida incrementa el tamaño de grano, debido a la difusión y coalescencia de partículas pequeñas [16]. Por tanto, un enfriamiento lento de la escoria permite aumentar la recuperación de cobre al evitar la encapsulación de partículas de cobre. No obstante, un enfriamiento muy lento puede traer como resultado la formación de grandes cristales, los cuales deben ser fragmentados en el proceso de conminución de modo que éstos puedan ser recuperados en la etapa de flotación, involucrando esto un aumento en el consumo energético. Debido a lo anterior, un enfriamiento lento debe asegurar la formación de cristales, con el fin de aumentar la recuperación de cobre, y evitar un consumo excesivo de energía en la etapa de conminución.

La formación del *botón* involucra una serie de consecuencias desde un punto de vista técnico, como son:

- Generar una fase sólida con elevado contenido de cobre que puede ser recirculada directamente a la fundición. Lo anterior involucra la existencia de una recuperación de cobre durante el proceso de enfriamiento controlado, mediante un proceso de separación líquido-líquido a alta temperatura.
- Disminuir el volumen de escoria va a ser tratado en el proceso de conminución, flotación, espesamiento y filtrado, lo que permite reducir el tamaño de los equipos de la planta de procesamiento.
- Reducir el contenido de cobre en la escoria que va a ser tratada posteriormente, lo cual puede afectar por una parte la conminución, desde un punto de vista energético, como también la flotación, desde un punto de vista técnico.

La sedimentación y la coalescencia de gotas de especies de cobre en la fase oxidada, a lo que se suma la formación del *botón*, se encuentra condicionada principalmente por dos factores:

- Las composiciones de la escoria y de las especies de cobre presentes en forma de gotas, dado que éstas determinan variables relevantes que influyen en la sedimentación como son: las densidades y las viscosidades de las fases.
- El tipo de enfriamiento utilizado en el proceso, dado que éste determina el tiempo que transcurre desde que las fases se encuentran líquida, a una temperatura de 1200 – 1300 °C, hasta la del ambiente y por tanto estableciendo el tiempo de sedimentación.

El enfriamiento controlado corresponde a la primera etapa del procesamiento de escorias de fusión, recibiendo la característica de ser controlado dado que éste se puede realizar tanto en ollas, piso o pozos; como de manera natural, forzada por medio del riego con agua y/o una combinación de las antes mencionadas.

Según simulaciones realizadas en recientes estudios [64], dentro de una olla refractaria el perfil de temperatura varía según el tiempo de enfriamiento y del tipo de convección que se presenta. Tal es el caso de un enfriamiento realizado con aire o con agua, al existir un enfriamiento solo con aire, el perfil de temperatura muestra que el enfriamiento es caso homogéneo en las paredes de la olla, siendo el centro la última zona en disminuir su temperatura. Por otro lado, al enfriar las ollas con agua en la superficie, el perfil de temperatura cambia con respecto al enfriamiento con aire, dado que la convección ocurre principalmente en la parte superior, por lo que la parte inferior tardará más en disminuir su temperatura. Lo anterior queda clarificado con las imágenes de las simulaciones realizadas en el trabajo de Mihajlovie *et al* [64].

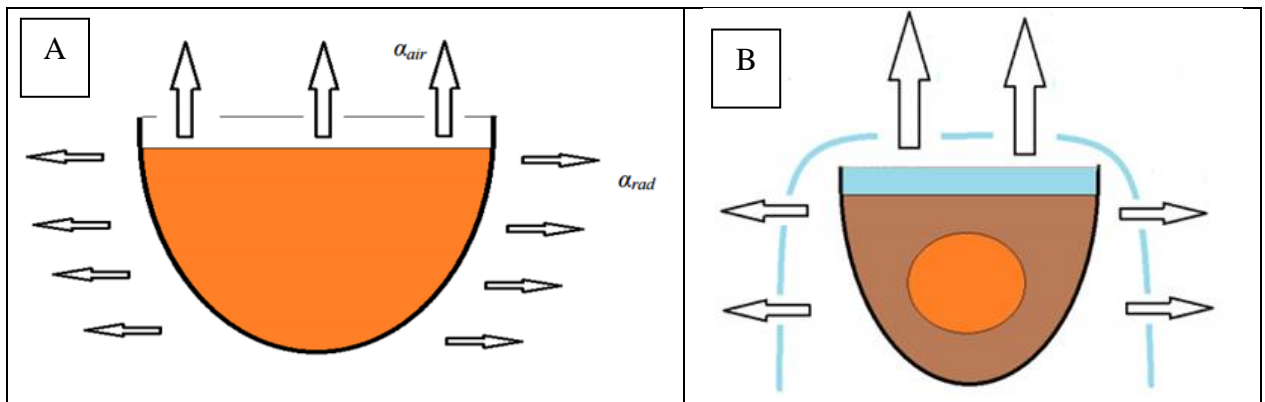


Figura 35. A. Representación esquemática de enfriamiento de escoria en olla por convección natural de aire y B. Representación de olla con escoria que ya está semi-enfriada forzando el proceso de enfriamiento con agua [64].

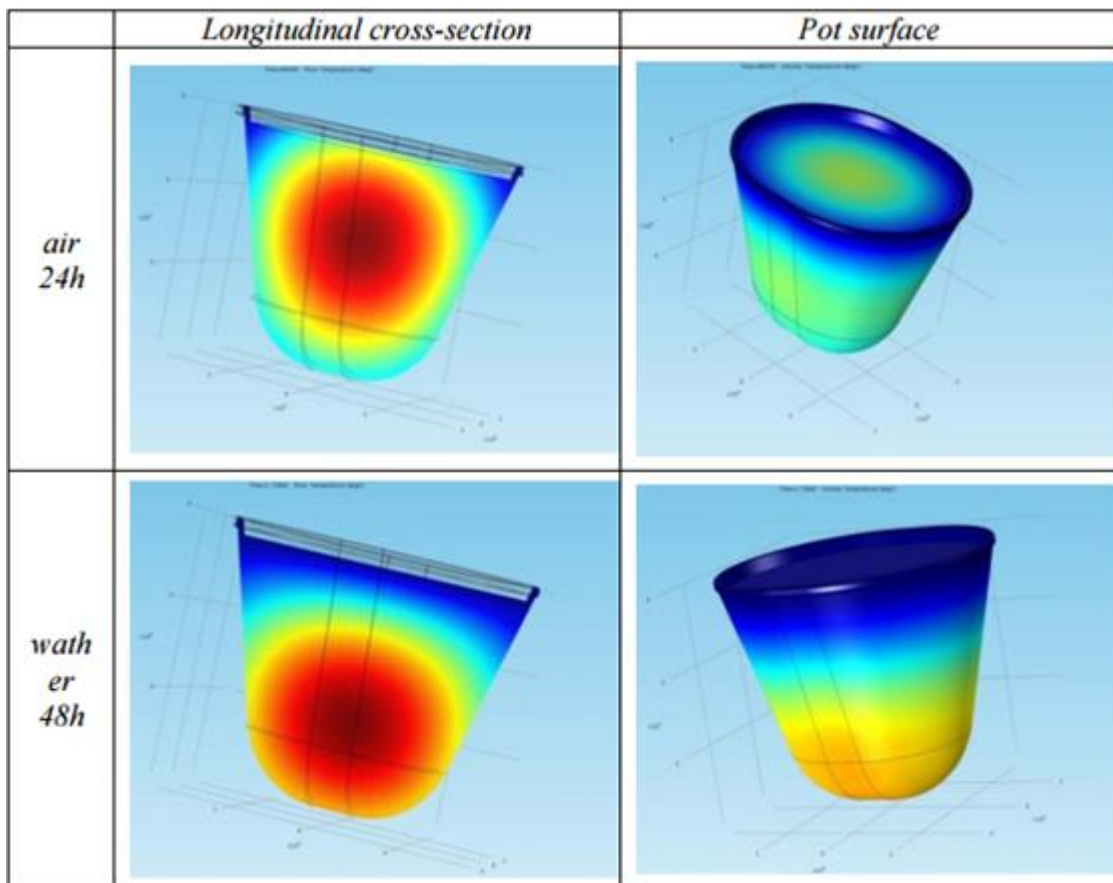


Figura 36. Distribución de temperatura en una olla con escoria. Enfriada 24 hrs con flujo natural de aire y posterior enfriamiento con flujo de agua por 48 hrs [64]

IV. CAPITULO 4: PLANIFICACIÓN EXPERIMENTAL

4.1. Variables del Sistema

4.1.1. Variables de control

- Temperatura del horno (Asociada a la temperatura de proceso).
- Razón de gases CO/CO₂ y flujo de mezcla gaseosa (Atmósfera de trabajo pO₂)
- Masa de escoria fayalítica en la carga y tipo asociada a tecnología de fusión.
- Masa de Mo y Ag en la carga, como elementos menores.
- Mecanismo de enfriamiento aplicado a la escoria fundida.

4.2. Equipos y Materiales

4.2.1. Equipos

- Horno eléctrico con calefactores de carburo silicio y control de temperatura.
- Termocupla tipo R: Pt-Pt (13%-Rh).
- Termocupla tipo S: Pt-Pt (10%-Rh).
- Flujómetros máscicos digitales OMEGA, 3, para CO₂, CO y N₂ respectivamente,
- Tren de gases: Tubos de vidrio, mangueras, llaves, y nueces.

4.2.2. Materiales

- 24 crisoles de alúmina, de 22.5 mm de diámetro externo, 18 mm de diámetro interno y 105.5 mm de altura.
- Tubo de reacción de Mullita, 74 mm de diámetro interno y 410 mm de alto.
- Nitrógeno puro, Indura 99.99%.
- Dióxido de carbono, Indura 99.99%.
- Monóxido de carbono Indura alta pureza.
- Escoria de fusión granulada de un Convertidor Teniente (Industrial).

- Escoria de fusión granulada de un Horno Flash Outokumpu (Industrial).
- Molibdeno en polvo marca Sigma -Aldrich de alta pureza.
- Plata 1000, de alta pureza.
- Lana de vidrio.
- Sílica gel (anhidrita granular).
- Burbujeador.

4.3. Equipos de Caracterización

En este trabajo la caracterización de las muestras, iniciales como post pruebas, se les realizó una caracterización elemental y mineralógica, para lo cual se utilizaron los siguientes equipos.

4.3.1. XRF Delta Premium – Olympus

El Olympus Delta Premium es un equipo portable de fluorescencia de rayos X (pXRF). Cuenta con mesa de soporte para análisis en laboratorio de muestras pulverizadas y/o líquidas. Tiene un tubo de 40 kV y un detector de deriva de silicio de gran superficie, que permiten tomar en forma rápida los datos químicos elementales. Además, por ser un equipo portable, permite analizar rocas, suelos, muestras metalúrgicas, entre otras, trabajando con múltiples modelos de calibración para garantizar rendimiento óptimo para elementos livianos como el aluminio, silicio y magnesio. Se cuenta con estándares de calibración para muestras de metal blanco y para escorias de cobre, validadas a través de digestión y de análisis de ICP de masas.



Figura 37. Equipo de fluorescencia de rayos X portable (pXRF) marca Olympus.

Características:

- Tubo de rayos X con 4 W de potencia, corriente (máxima) de 200 μ A y opciones de configuración de haces optimizadas.
- Corrección automática de la presión barométrica (patente pendiente) que permite ajustar la calibración según sea necesario y efectuar análisis más precisos de elementos ligeros.

4.3.2. Rigaku Miniflex 600 - Difracción de Rayos X

El Rigaku MiniFlex600 es un equipo utilizado para difracción de rayos X (XRD) en análisis cualitativo y/o cuantitativo de materiales policristalinos. Cuenta con ánodos de Cobre y Cobalto, este último especialmente útil para el análisis de arcillas.

El monocromador de grafito opcional, junto con el contador de centelleo estándar, maximiza la sensibilidad mediante la optimización con proporciones de pico a ratios de fondo. Si la resolución es de suma importancia, las aberturas de haz incidente y difractado pueden ser seleccionadas para proporcionar la resolución deseada. Para el flujo de altas muestras, el MiniFlex es el único sistema de sobremesa con difracción de rayos X que contiene un cambiador de muestras disponibles.

Medidas:

- Fase de identificación
- Fase de cuantificación
- Porcentaje (%) de cristalinidad
- Tensión y tamaño del cristalito
- Refinamiento de parámetros de matriz
- Perfeccionamiento Rietveld
- Estructura molecular

Opciones:

- Muestreador automático de 6 posiciones
- Monocromador de grafito
- Detector de banda de silicio de alta velocidad
- Porta muestras sensibles al aire



Figura 38. Equipo de difracción de rayos X (XRD) marca Rigaku.

4.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM- Quanta FEG 250)

Microscopio Electrónico de Barrido (SEM - Quanta FEG 250), es un equipo muy versátil, 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 como de bajo vacío, lo que permitirá obtener imágenes electrónicas y microanálisis tanto en muestras conductoras como no conductoras. Cuenta con detectores de EDS y de cátodo luminiscencia (CL), los cuales permiten identificar la química elemental y los patrones de zonación interna, respectivamente.

Los tipos de muestras que pueden estudiarse con el SEM-Quanta FEG-250 incluyen:

- Materiales en 3D, películas, recubrimientos, polvos compactados, etc. bien sean conductoras o no conductoras.
- Muestras compatibles con alto vacío, bajo vacío y modo ESEM.
- Muestras húmedas o en medio líquido.
- El tamaño de la muestra puede ir desde menos de 1 mm hasta 50 mm (área de observación 50 x 50 x 50 mm) para muestras en alto y bajo vacío. En el caso de estudios ESEM las muestras deben tener un tamaño hasta 5 mm.



Figura 39. Equipo SEM-EDS

4.4. Caracterización de Escorias Industriales

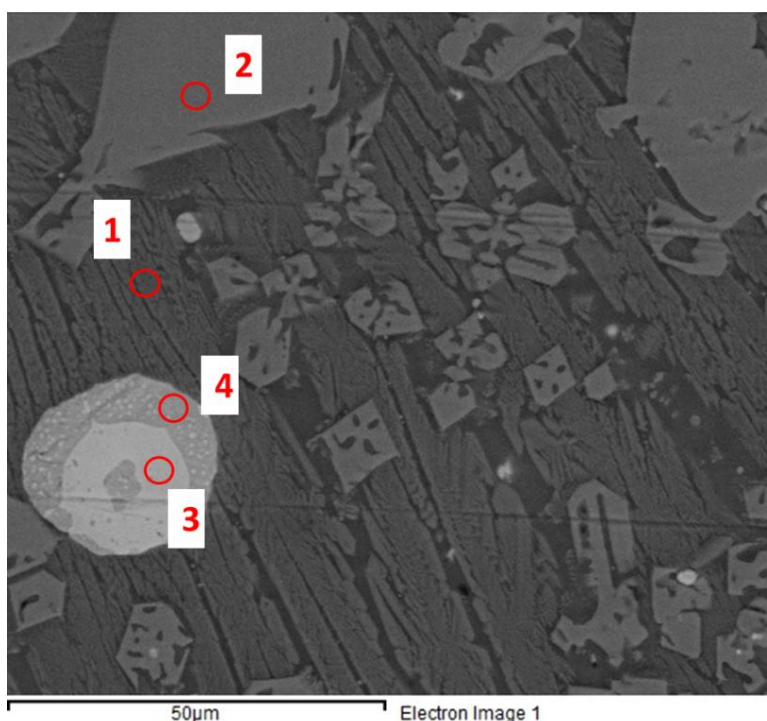
4.4.1. Escorias de Convertidor Teniente (CT)

La Tabla 1, resume los resultados de análisis elemental por ICP-MS de la escoria proveniente del Convertidor Teniente que se utilizó en las pruebas experimentales asociadas a esta tecnología. Por su parte, la Figura 40 corresponde a una micrografía electrónica SEM con el detalle de análisis elemental EDS de una muestra representativa de dicha escoria.

Tabla 1. Análisis elemental por ICP-MS de la escoria industrial de Convertidor Teniente

Composición por elementos (%), escoria industrial CT											
Fe	Si	Cu	Al	Ca	As	Mo	Sb	(*) Pb	(*) Sn	(*) Ag	Otros
37.3	11.4	6.76	1.6	0.96	0.67	0.23	0.23	690	59	36	40.79

(*) Medición de elementos menores en ppm



Elemento	% en peso			
	1	2	3	4
Al	1.78	1.69		
Si	17.1			
S				18.7
K	0.74			
Ca	1.05			
Fe	36.4	74.3	2.39	3.63
Cu			66.4	76.1
Zn	1.83	1.01		
As			22.3	1.61
Mo			1.13	
Sb			7.73	
O	41.1	23		

Figura 40. Análisis SEM-EDS Escoria CT Inicial

En la figura 40 es posible identificar las distintas fases características presentes en esta escoria. Se indican 4 zonas de interés, en la que cada una de ellas se asocia a un tipo de fase. Con el número 1 se identifica una fase fayalita, que según composición y estequiometría sería Fe_2SiO_4 , además, la morfología de una fayalita suele ser una forma de tabla alargada, lo que coincide con la imagen mostrada por el SEM.

Para el caso del punto 2, según los resultados obtenidos por SEM-EDS, corresponde a magnetita (Fe_3O_4), la cual se presenta como cristales dendríticos dispersos en la matriz de fayalita.

Los puntos 3 y 4 corresponden a fases con abundante contenido de cobre, tienen forma similar, pero se diferencian en su color. En el caso de la zona 3 se aprecia una forma redondeada y de color gris claro, y que según los resultados elementales correspondería a un “speiss” (Arseniuro de cobre Cu_2As). Por otro lado, la zona 4, de forma redondeada, que se puede asociar a la forma de una gota, corresponde a una fase de mata Cu_2S-FeS .

4.4.2. Escorias de Horno Flash Outokumpu

A continuación, se presenta el análisis por ICP-MS de la escoria proveniente del horno flash Outokumpu con la cual se desarrollaron las pruebas para esta tecnología.

De igual forma, la Tabla 2, resume los resultados de análisis elemental por ICP-MS de la escoria proveniente del reactor Flash Outokumpu que se utilizó en las pruebas experimentales asociadas a esta tecnología, mientras que la Figura 41 corresponde a una micrografía electrónica SEM con el detalle de análisis elemental EDS de una muestra representativa de dicha escoria.

Tabla 2. Análisis elemental ICP-MS de la escoria industrial de Horno Flash Outokumpu.

Composición por elementos (%), escoria industrial CT												
Fe	Si	Cu	Al	Ca	As	Mo	Sb	(*) Pb	(*) Sn	(*) Ag	Otros	
38.2	11.8	2.65	2.5	0.67	0.51	0.23	0.18	718	46	15	41.18	

(*) Medición de elementos menores en ppm

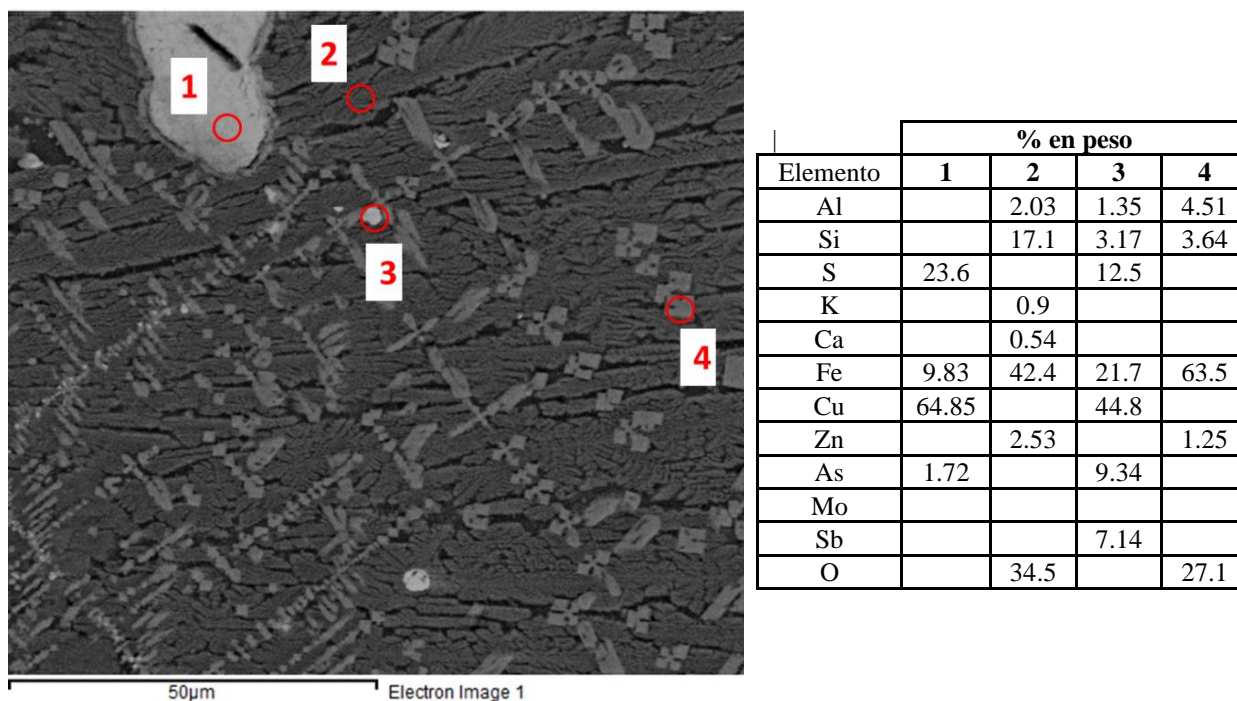


Figura 41. Análisis SEM-EDS Escoria Flash Inicial

En la Figura 41, similar al caso de escoria CT, se pueden identificar las fases características de una escoria fayalítica. En este caso el punto 1, dado los resultados de su composición y a su forma con bordes redondeados, corresponde a mata ($\text{Cu}_2\text{S-FeS}$) atrapada en la escoria. Aunque no fue posible el análisis de los bordes de la gota de mata, se aprecia que tiene una textura distinta al núcleo, lo que puede significar que se encuentra atrapada entre óxidos de la escoria.

Por otro lado, el punto 2 presenta la forma característica de tabla alargada de la fayalita, lo que se corrobora con su composición, donde la estequiometría indica que se trata del compuesto Fe_2SiO_4 . En el caso de punto 4, también representa una fase oxidada, la cual, dada su forma de cristales dendríticos y por los resultados mostrados se trataría de magnetita (Fe_3O_4).

En el punto 3 se aprecia mata, que tiene una clara forma de gota. Sin embargo, al estar rodeada de magnetita y fayalita, su análisis elemental muestra la presencia de impurezas que corresponderían a óxidos menores presentes en la escoria.

Es importante señalar que existe una diferencia en el contenido total de cobre contenido en las escorias asociado a las tecnologías de fusión y sus respectivas condiciones operacionales. Para una misma temperatura ($1250 - 1300^\circ\text{C}$) y razón Fe/SiO_2 en una escoria Fayalítica, la presión parcial de oxígeno ($p\text{O}_2$), asociada no solo al enriquecimiento del blast sino también al pseudoequilibrio termodinámico, tiene un fuerte efecto en el contenido de magnetita en una escoria. De igual forma, la intensidad de la agitación al interior del reactor tiene una dependencia directa de la suspensión de dicha magnetita y del mezclamiento con especies de cobre, principalmente mata y metal blanco.

Para un CT con una $p\text{O}_2$ de 10^{-8} atm. , régimen intensivo de agitación (debido a la inyección de blast), concentrado por toberas en baño fundido y producción de metal blanco con contenidos de cobre entre 72 y 75% en peso, se espera una escoria Fayalítica muy viscosa con contenidos de magnetita del orden de 16 a 20% y presencia de cobre total entre 7 a 10%, del cual 0.7 a 0.9% corresponden al tipo soluble en la matriz fundida, y el resto se encuentra asociado a especies sulfuradas que lo contienen y atrapados mecánicamente por la alta presencia de magnetita.

En el caso de un reactor Flash Outokumpu, la $p\text{O}_2$ es cercana a 10^{-9} atm. , el régimen es pasivo (debido a la amplia zona de separación de fases fundidas y sedimentación, separada de la torre de reacción en donde se inyecta neumáticamente blast) y concentrado por quemador. En esta tecnología, se produce una mata con contenidos de cobre entre 60 y 65% en peso, lo que resulta en una escoria Fayalítica menos viscosa que la de un CT, con contenidos de magnetita del orden de 12 a 14% y presencia de cobre total entre 2 a 3%, del cual aproximadamente 0.5% corresponde al tipo soluble en la matriz fundida, y el resto a aquel atrapado mecánicamente. El cobre soluble durante la fusión también es función del grado de mata y por ende de la $p\text{O}_2$, sin embargo, la diferencia significativa del cobre contenido en escorias se centra en las especies atrapadas mecánicamente.

4.5. Arreglo Experimental

El arreglo experimental a escala laboratorio utilizado en esta investigación consiste en un horno eléctrico con control de temperatura ajustado a potencia y cuya atmósfera es determinada por suministro de gases, mediante control de presión por válvulas y flujómetros másicos de alta precisión.

Al interior del horno se dispone de un tubo de reacción de mullita y dentro de este se ubica el crisol de alta alúmina que contiene la escoria de fusión (el tipo de escoria varía según la prueba) dopada con diferentes cantidades de molibdeno y plata. La temperatura cerca del baño fundido es medida por una termocupla tipo R de Pt – Pt (13%Rh).

El tubo de reacción es sellado herméticamente para lograr controlar la atmósfera de trabajo. Para comprobar dicha condición y que no exista fuga alguna, es que, una vez inyectada la mezcla de gases, se instala un burbujeador conectado al ducto de salida de los gases del horno; el burbujeo del agua indica que efectivamente la única salida de los gases es por dicha vía.

El tren de gases, que permite el ingreso de la mezcla, consiste en una serie de tubos de vidrio y mangueras. La disposición consiste en: tres flujómetros másicos calibrados uno para cada tipo de gas, un burbujeador con el cual se verifica el correcto flujo de los gases, y dos tubos Pyrex con lana de vidrio y sílica gel en su interior, que actúan como deshumidificador y filtro de impurezas menores que pudieran estar presentes, y que aseguran la pureza y calidad de la mezcla gaseosa asociada a la pO_2 experimental de cada prueba. Lo anterior se muestra en la Figura 42.

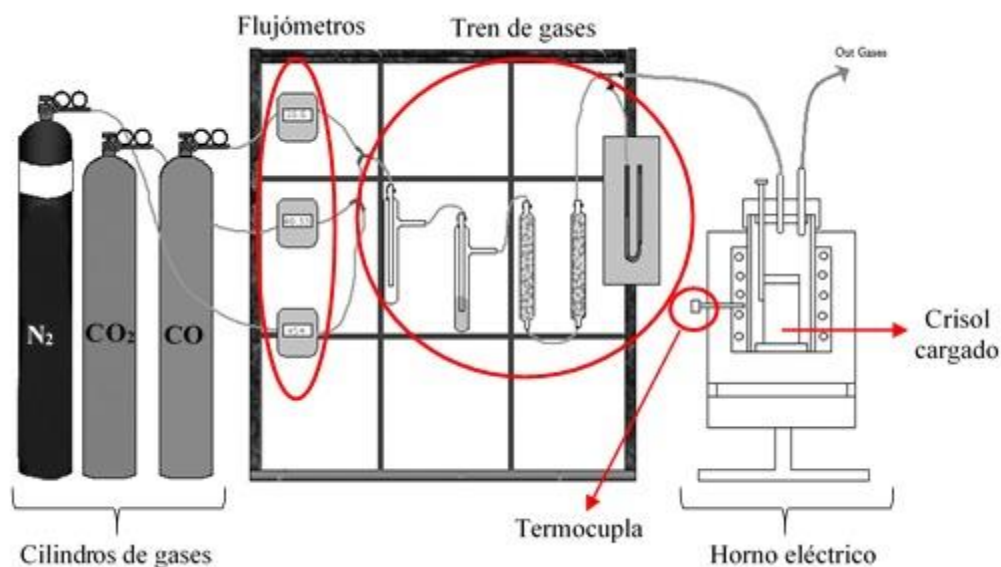


Figura 42. Esquema del Arreglo Experimental (Tren de Gases-Horno)

Los gases con los que se trabaja son N_2 , CO_2 y CO , los cuales se encuentran dispuestos en cilindros y conectados al tren de gases. El N_2 permite mantener una atmósfera neutra el tiempo en que se requiera para llegar a la temperatura de operación, mientras que la mezcla de CO_2 y CO permite fijar la pO_2 experimental representativa de cada tecnología de fusión en función de la razón volumétrica de dichos gases.

La tapa que permite el hermetismo del tubo de reacción consta con 3 orificios donde se insertan 3 vainas de alúmina; una cerrada y dos abiertas. La primera de ellas corresponde a una vaina que contiene en su interior la termocupla tipo R: Pt-Pt (13%Rh) encargada de registrar la temperatura al interior del horno. Las otras dos vainas se utilizan para conectar la entrada y la salida de los gases en el horno. Además, la tapa cuenta con un cuarto orificio que posee una cubierta removible que permite insertar una varilla de acero inoxidable al interior del crisol para corroborar los estados fundidos y el nivel de fases de escoria y mata. La Figura 43 corresponde a una foto la tapa del horno con todas sus componentes.



Figura 43. Tapa de tubo de reacción en el horno eléctrico

4.6. Pruebas Experimentales

Se dividieron en 2 sets asociadas a las 2 tecnologías investigadas, Convertidos Teniente y Reactor Flash Outokumpu. La Tabla 3, resume el número asociado a cada prueba, la pO_2 , y la masa de escoria y elementos menores de Mo y Ag utilizadas. Cada crisol fue cargado con un total de 70 g, los flujos de CO y CO₂ en cc/min, determinados para asegurar la pO_2 de cada tecnología de fusión fueron de: 61 y 439 en CT, y de 153 y 347 en Flash Outokumpu.

Tabla 3. Información por prueba experimental.

Tecnología	N°	Escoria	Dopaje de Mo	Dopaje de Ag	Tipo de Enfriamiento
		[g]	[%]	[ppm]	
CT $p_{O_2} = 10^{-8}$	1	70	0	0	Rápido (Quenching)
	2	69.8	0.3	10	
	3	69	1.4	100	
	4	68.3	2.4	200	
	5	70	0	0	Regular (Convección Natural)
	6	69.8	0.3	10	
	7	69	1.4	100	
	8	68.3	2.4	200	
	9	70	0	0	Lento
	10	69.8	0.3	10	
	11	69	1.4	100	
	12	68.3	2.4	200	
FLASH $p_{O_2} = 10^{-9}$	13	70	0	0	Rápido (Quenching)
	14	69.8	0.3	10	
	15	69	1.4	100	
	16	68.3	2.4	200	
	17	70	0	0	Regular (Convección Natural)
	18	69.8	0.3	10	
	19	69	1.4	100	
	20	68.3	2.4	200	
	21	70	0	0	Lento
	22	69.8	0.3	10	
	23	69	1.4	100	
	24	68.3	2.4	200	

4.7. Procedimiento Experimental

El procedimiento experimental consiste en:

1. Encender y verificar el funcionamiento de todos los equipos y componentes.
2. Preparar y pesar tanto la escoria industrial (CT o Flash) como los dopajes de Mo y Ag.
3. Mezclar y disponer la escoria dopada en cada crisol.
4. Ubicar el crisol al interior del tubo de reacción. Se trabajó con dos crisoles por prueba.
5. Cerrar el tubo de reacción con la tapa refrigerada y atornillarla.
6. Conectar las mangueras de ingreso y egreso de gases en las conexiones de la tapa.
7. Conectar la termocupla que registra la temperatura del crisol a la tapa.
8. Abrir la llave de agua que va conectada al serpentín de refrigeración en la tapa del horno.
9. Programar la temperatura de los calefactores del horno en 800°C con un ramp up de 100 minutos.
10. Abrir la llave de nitrógeno en un flujo de 500 cc/min para generar una atmósfera neutra dentro del reactor durante el calentamiento.
11. Alcanzada la temperatura de 800°C se procede a aumentar manual y gradualmente la temperatura de los calefactores del horno a 1300°C, temperatura de operación.
12. Abrir la llave de CO y CO₂, una vez alcanzada la temperatura experimental, reemplazando el flujo de nitrógeno, para fijar la p_{O_2} en 10^{-8} o 10^{-9} atm, según corresponda. Los flujos de los gases CO y CO₂ se determinaron a través de la reacción: $2CO_{(g)} + O_{2(g)} \leftrightarrow 2CO_{2(g)}$.
13. Una vez fundida la escoria se mantiene la condición por 8 horas para asegurar el equilibrio termodinámico, manteniendo constante la temperatura experimental y el flujo de gases.
14. Cumplidas las 8 horas se corta el suministro eléctrico del horno y se procede acorde a uno de estos escenarios:
 - a. Se retira el crisol del horno y se procede por el enfriamiento rápido (“quenched”), que consiste en sumergir el crisol rápidamente en agua fría.
 - b. Para el caso del enfriamiento regular se retira el crisol y se deja enfriar a temperatura ambiente mediante convección natural.
 - c. En el caso del enfriamiento lento, el crisol se mantiene al interior del horno, sin variar la p_{O_2} mientras se enfría hasta la temperatura ambiente.

El material solidificado es retirado del crisol y es masado. Se procede a moler las muestras hasta una granulometría 100% baja ASTM #6. Finalmente, las muestras son sometidas a diversas técnicas de caracterización, como XRF, XRD, SEM y Microscopía óptica.

V. CAPITULO 5: Resultados Experimentales

5.1. Resultados de análisis elemental ICP-MS y XRF

A continuación, se presentan los resultados de la caracterización elemental por ICP-MS y XRF de los productos, escoria y botón de mata de cobre, obtenidos en las pruebas experimentales. Siendo los análisis por ICP-MS previa digestión química, robustos y de alta precisión, se aplicaron a todas las muestras de escorias CT (Tabla 4) para posteriormente utilizar los resultados en la calibración del equipo XRF.

Teniendo dicha calibración específica para escorias de fusión, los análisis elementales de las muestras asociadas a las pruebas relativas a la tecnología Flash Outokumpu (Tabla 5), fueron realizados empleando solo XRF. Para el caso del análisis de la plata, el XRF no tuvo detección de este elemento en la fase escoria, sin embargo, a través de un balance de masas, considerando lo que fue cargado en la prueba (Ag en la escoria industrial sumado al nivel de dopaje de la prueba), y lo obtenido de este elemento en la fase botón de mata, fue posible estimar la concentración de plata en la escoria.

5.1.1. Escorias CT

Tabla 4. Resultados de análisis elemental por ICP-MS y XRF para escorias y matas, obtenidas de pruebas experimentales asociadas a la tecnología de fusión CT.

	N°	Dopaje		Producto		Elemento							
		Mo	Ag	escoria	mata	Cu	Fe	S	Si	Mo	As	Sb	Ag
		[%]	[ppm]	E	M	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[ppm]
Enfriamiento rápido (Quenching)	1	0	0	E		2.26	37.4	0.16	12.2	0.24	0.57	0.23	6
					M	65.3	1.14	17.5	0.42	0.02	0.58	0.07	233
	2	0.3	10	E		2.39	36.1	0.25	11.9	0.53	0.51	0.21	6
					M	66.7	1.22	17.8	0.19	0.02	0.77	0.09	310
	3	1.4	100	E		1.98	36.1	0.6	11.4	1.84	0.42	0.2	10
					M	66.7	1.47	11.6	0.97	0.03	2.54	0.37	1143
	4	2.4	200	E		1.68	36.1	0.85	10.5	2.59	0.19	0.14	11
					M	66.7	1.88	11	0.59	0.03	2.72	0.81	2581
Enfriamiento regular (Convección Natural)	5	0	0	E		2.2	37.7	0.27	11.9	0.22	0.46	0.21	7
					M	66	1.15	17.3	0.41	0.02	0.62	0.07	260
	6	0.3	10	E		1.92	36.4	0.15	11.7	0.64	0.43	0.19	8
					M	67.1	16.9	11	8.11	0.03	0.75	0.17	421
	7	1.4	100	E		1.85	36	0.54	11.5	1.65	0.33	0.17	5
					M	66.7	1.39	17.1	0.44	0.02	2.38	0.38	1933
	8	2.4	200	E		1.19	35.3	0.78	11	2.47	0.19	0.13	8
					M	67.5	2.09	15.6	0.31	0.03	3.52	0.69	2143
Enfriamiento lento	9	0	0	E		1.86	34.5	0.19	13	0.22	0.33	0.18	3
					M	66.4	0.66	15.2	0.31	0.02	0.83	0.09	223
	10	0.3	10	E		1.47	37	0.24	12.9	0.56	0.4	0.2	4
					M	66.6	1.27	18.4	1.05	0.02	0.91	0.1	369
	11	1.4	100	E		1.47	33.9	0.66	12.9	1.54	0.31	0.18	5
					M	67.3	0.6	14.4	0.14	0.03	2.29	0.29	1400
	12	2.4	200	E		1.35	36.1	0.79	12.2	2.42	0.25	0.15	7
					M	67.2	2.24	15.6	0.51	0.02	3.66	0.78	2816

5.1.2. Escoria Flash

Tabla 5. Resultados de análisis elemental por ICP-MS y XRF para escorias y matas, obtenidas de pruebas experimentales asociadas a la tecnología de fusión Flash Outokumpu.

	Nº	Dopaje		Producto		Elemento							
		Mo	Ag	escoria	mata	Cu	Fe	S	Si	Mo	As	Sb	Ag
		[%]	[ppm]	E	M	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[ppm]
Enfriamiento rápido (Quenching)	13	0	0	E		1.11	33.2	0.29	12.4	0.2	0.24	0.15	3
					M	63.4	4.24	15.1	0.54	0.02	0.39	0.08	369
	14	0.3	10	E		1.13	33.4	0.4	11.8	0.48	0.33	0.16	3
					M	63.2	4.68	17.1	0.5	0.02	0.53	0.16	419
	15	1.4	100	E		0.81	33.3	0.73	12.3	1.45	0.25	0.15	4
					M	65.7	3.82	14.6	0.24	0.02	4.66	0.7	2603
	16	2.4	200	E		1.25	32.9	1.05	11.9	2.31	0.12	0.1	5
					M	63.3	6.24	8.86	1.53	0.02	7.16	1.97	3216
Enfriamiento regular (Convección Natural)	17	0	0	E		1.78	33.8	0.27	10.7	0.2	0.25	0.16	3
					M	62.7	2.79	17.3	0.24	0.03	1.35	1.06	196
	18	0.3	10	E		1.61	33.7	0.38	10.8	0.49	0.33	0.16	3
					M	62.1	3.79	16.9	0.85	0.02	0.83	0.43	543
	19	1.4	100	E		0.81	33.7	0.72	10.4	1.46	0.25	0.15	5
					M	61.9	3.68	15.8	0.45	0.02	4.39	0.7	2361
	20	2.4	200	E		0.67	33.3	1.06	10.1	2.42	0.06	0.08	5
					M	62.6	6.72	15.4	0.55	0.03	4.24	1.14	3684
Enfriamiento lento	21	0	0	E		1.01	33.5	0.34	10.9	0.2	0.27	0.16	2
					M	61.5	7.16	13	0.89	0.03	0.23	0.04	506
	22	0.3	10	E		1.03	34	0.45	11.5	0.49	0.29	0.16	3
					M	62.6	4.34	14.3	0.48	0.03	1.4	0.66	739
	23	1.4	100	E		0.86	33.8	0.66	10.8	1.47	0.22	0.14	3
					M	62.4	4.78	12.7	0.21	0.02	4.51	0.71	2447
	24	2.4	200	E		0.67	33.7	1.03	10.8	2.41	0.04	0.08	4
					M	63	5.23	9.19	0.21	0.03	8.06	2.14	4270

5.2. Resultados XRD, estructuras cristalinas

A continuación, se presentan los resultados de los análisis XRD para las escorias remanentes obtenidas de las pruebas experimentales asociadas a las tecnologías CT (Tabla 6), y Flash Outokumpu (Tabla 7). Las estructuras cristalinas identificadas en todas las escorias, dada su abundancia relativa, fueron Magnetita y Fayalita.

5.2.1. Escorias CT

Tabla 6. Resultados de análisis composicional XRD para escorias, obtenidas de pruebas experimentales asociadas a la tecnología de fusión CT.

	N°	Dopaje		Abundancia de Fases	
		Mo	Ag	Magnetita (Fe_3O_4)	Fayalita (Fe_2SiO_4)
		[%]	[ppm]	[%]	[%]
Enfriamiento rápido (Quenching)	1	0	0	19.1	80.9
	2	0.3	10	17.7	82.3
	3	1.4	100	16.2	83.8
	4	2.4	200	16.2	83.8
Enfriamiento regular (Convección Natural)	5	0	0	19	81.0
	6	0.3	10	18.3	81.7
	7	1.4	100	17	83
	8	2.4	200	15.3	84.7
Enfriamiento lento	9	0	0	19.8	80.3
	10	0.3	10	19.9	80.2
	11	1.4	100	18.1	81.9
	12	2.4	200	16.1	83.9

De los resultados se puede observar una ligera dependencia del contenido de Magnetita en la escoria remanente con el tipo de enfriamiento y con el nivel de dopaje de Mo. El contenido de Fe_3O_4 en esta escoria remanente tiende a disminuir con un enfriamiento más lento, lo cual puede ser atribuido a que se favorecen los fenómenos de nucleación y cristalización de fayalitas y la sedimentación de magnetita dada su mayor densidad relativa en la fase de escoria. De igual forma, un mayor contenido de molibdeno conlleva la reducción de la magnetita con la formación de espineles de hierro-molibdeno y la liberación de ferroso que promueve la formación de fayalitas.

5.2.2. Escorias Flash

Tabla 7. Resultados de análisis composicional XRD para escorias, obtenidas de pruebas experimentales asociadas a la tecnología de fusión Flash Outokumpu

	Nº	Dopaje		Abundancia de Fases	
		Mo	Ag	Magnetita (Fe_3O_4)	Fayalita (Fe_2SiO_4)
		[%]	[ppm]	[%]	[%]
Enfriamiento rápido (Quenching)	13	0	0	16.1	83.9
	14	0.3	10	14.8	85.2
	15	1.4	100	14.1	85.9
	16	2.4	200	14.1	85.9
Enfriamiento regular (Convección Natural)	17	0	0	15.2	84.8
	18	0.3	10	13.8	86.2
	19	1.4	100	14.3	85.7
	20	2.4	200	13.9	86.1
Enfriamiento lento	21	0	0	15.6	84.5
	22	0.3	10	13.9	86.1
	23	1.4	100	13.7	86.3
	24	2.4	200	12.2	87.8

De la Tabla 7 se aprecia que, para las pruebas con escoria tipo Flash, el contenido de magnética disminuye con un enfriamiento más lento y con un mayor nivel de dopaje de Mo. La explicación es equivalente a aquella descrita para las escorias CT en 5.2.1, sin embargo, a diferencia de estas, el contenido de magnetita es inferior debido a la menor presión parcial de oxígeno asociada a la operación de la tecnología.

5.3. Masa y ley de cobre de los *botones* de mata

La Tabla 8 resume las masas de los “*botones*” de mata generados, a partir del enfriamiento de las escorias, tanto para el caso CT como para Flash. Además, se reportan los contenidos de cobre (Ley) en dichos *botones*.

Tabla 8. Pesos de botones de mata sedimentados en las pruebas experimentales

	Dopaje		Pruebas CT		Pruebas Flash	
	Mo	Ag	Masa botón	Cu	Masa botón	Cu
	[%]	[ppm]	[g]	[%]	[g]	[%]
E. rápido (Quenching)	0	0	4.3	65.3	0.6	63.4
	0.3	10	4.4	66.7	0.8	63.2
	1.4	100	4.4	66.7	1	65.7
	2.4	200	4.7	66.7	1.1	63.3
E. regular (Convección Natural)	0	0	5	66.0	1.3	62.7
	0.3	10	5.2	67.1	1.4	62.1
	1.4	100	5.2	66.7	1.6	61.9
	2.4	200	5.3	67.5	1.9	62.6
E. lento	0	0	5.2	66.4	1.6	61.5
	0.3	10	5.4	67	1.7	62.6
	1.4	100	5.3	67.3	1.8	62.4
	2.4	200	5.4	67.2	1.9	63

Se observa que, para ambos tipos de tecnología, a una menor tasa de enfriamiento se genera una mayor masa de mata precipitada “botón”. Lo anterior, se puede atribuir a que mientras más lento sea el enfriamiento mayor será el tiempo asociado al rango de temperatura entre 1300 y 1000 °C, en donde se favorece la coalescencia y la sedimentación de las especies de cobre (metálico y sulfurado) atrapadas mecánicamente en las escorias.

El mayor contenido de magnetita en una escoria CT respecto a una Flash, asociado a una mayor presión parcial de oxígeno, conlleva además un mayor contenido de cobre mecánico y soluble. Dado lo anterior, resulta lógico esperar una mayor masa de mata precipitada a una misma tasa de enfriamiento.

5.4. Resultados SEM-EDS

Las siguientes Figuras detallan los resultados del análisis SEM-EDS, para ambos tipos de escorias.

5.4.1. Escorias CT

La Figura 44 corresponde a los resultados de microscopía SEM para las escorias remanentes obtenidas de las pruebas experimentales de enfriamiento controlado, en donde se utilizaron escorias provenientes de la tecnología de fusión CT. Para comparar el efecto de la tasa de enfriamiento sobre la textura de las escorias remanentes, se tomaron imágenes a la misma escala para aquellas pruebas en donde se utilizaron los mayores dopajes de molibdeno y plata. En la serie de imágenes la velocidad de enfriamiento disminuye de izquierda a derecha.

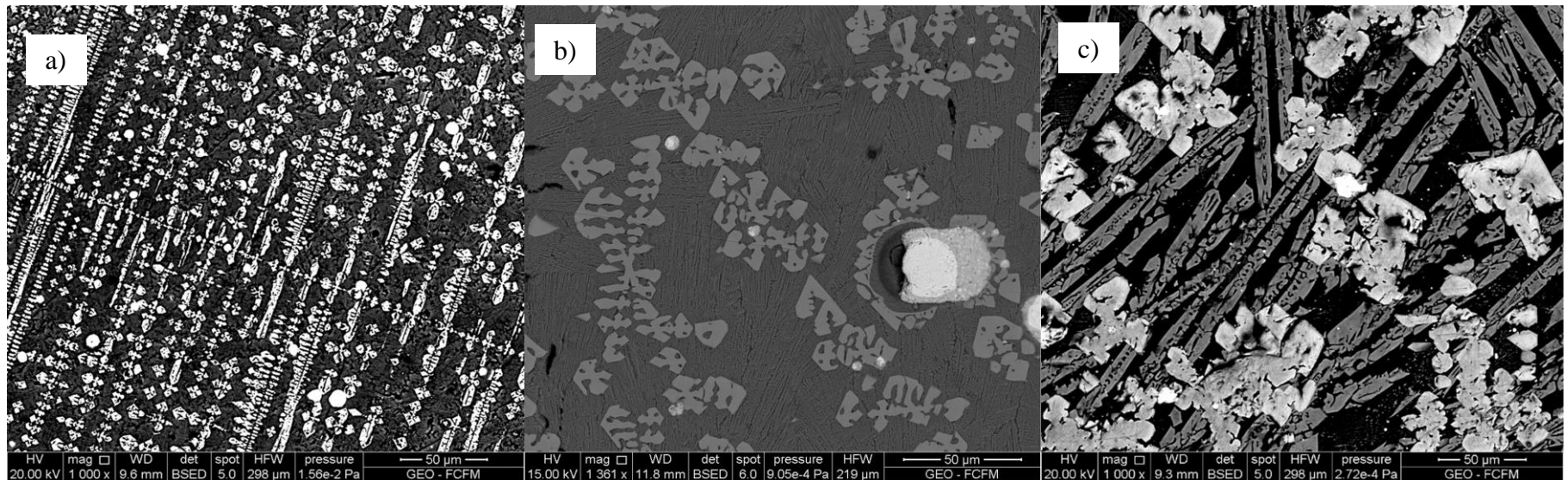


Figura 44. Micrografías SEM de escorias remanente obtenidas de las pruebas experimentales P4, P8 y P12 asociadas a la tecnología de fusión CT
a) Enfriamiento rápido (Quenching); *b)* Enfriamiento Regular; *c)* Enfriamiento Lento.

De las imágenes presentadas en la Figura 44, es posible observar que, al igual que en las micrografías de las escorias industriales iniciales, existe una matriz fundida con la presencia de tres especies predominantes: Magnetita, Fayalita y mata de cobre.

Respecto a los cristales de magnetita secundaria de forma dendrítica y a aquellos de fayalita con forma de tabloides, se observa como aumentan de tamaño con la disminución de la tasa de enfriamiento, de hecho, estos últimos son casi imperceptibles para el enfriamiento rápido (imagen a) mientras que son predominantes, de la forma muy definida y de gran tamaño para el enfriamiento lento (imagen c). Lo anterior, acorde al tiempo en que se desarrollan los fenómenos de nucleación y cristalización.

La abundancia relativa de fayalita en las escorias se condice con los resultados de análisis XRD, aumenta con la disminución de la tasa de enfriamiento producto de la reducción parcial de la magnetita por la presencia de molibdeno. Para enfriamientos lentos (imagen c), el molibdeno tiene el tiempo suficiente para reducir el férrico de la magnetita promoviendo el reemplazo iónico, la formación de espineles angulosos de hierro-molibdeno, y el aumento relativo de fayalita.

Por último, cobre metálico y mata de cobre aparecen presenten como inclusiones en las escorias, se caracterizan por su forma redondeada, muy definida y de color blanco dado por la saturación de la luz. En las imágenes es posible observar cómo disminuye la abundancia y aumenta el tamaño de dichas inclusiones, desde el enfriamiento rápido a), pasando por aquel regular b) y hasta el lento c) acorde al tiempo en que se desarrollan los fenómenos de sedimentación y coalescencia.

En resumen, durante el enfriamiento de escorias y acorde a la teoría, una tasa lenta durante el escenario de fase fundida promueve la sedimentación y coalescencia de inclusiones de cobre y de mata, mientras que, durante la posterior solidificación, se fomenta la nucleación y la cristalización de fayalita y magnetita en las escorias remanentes.

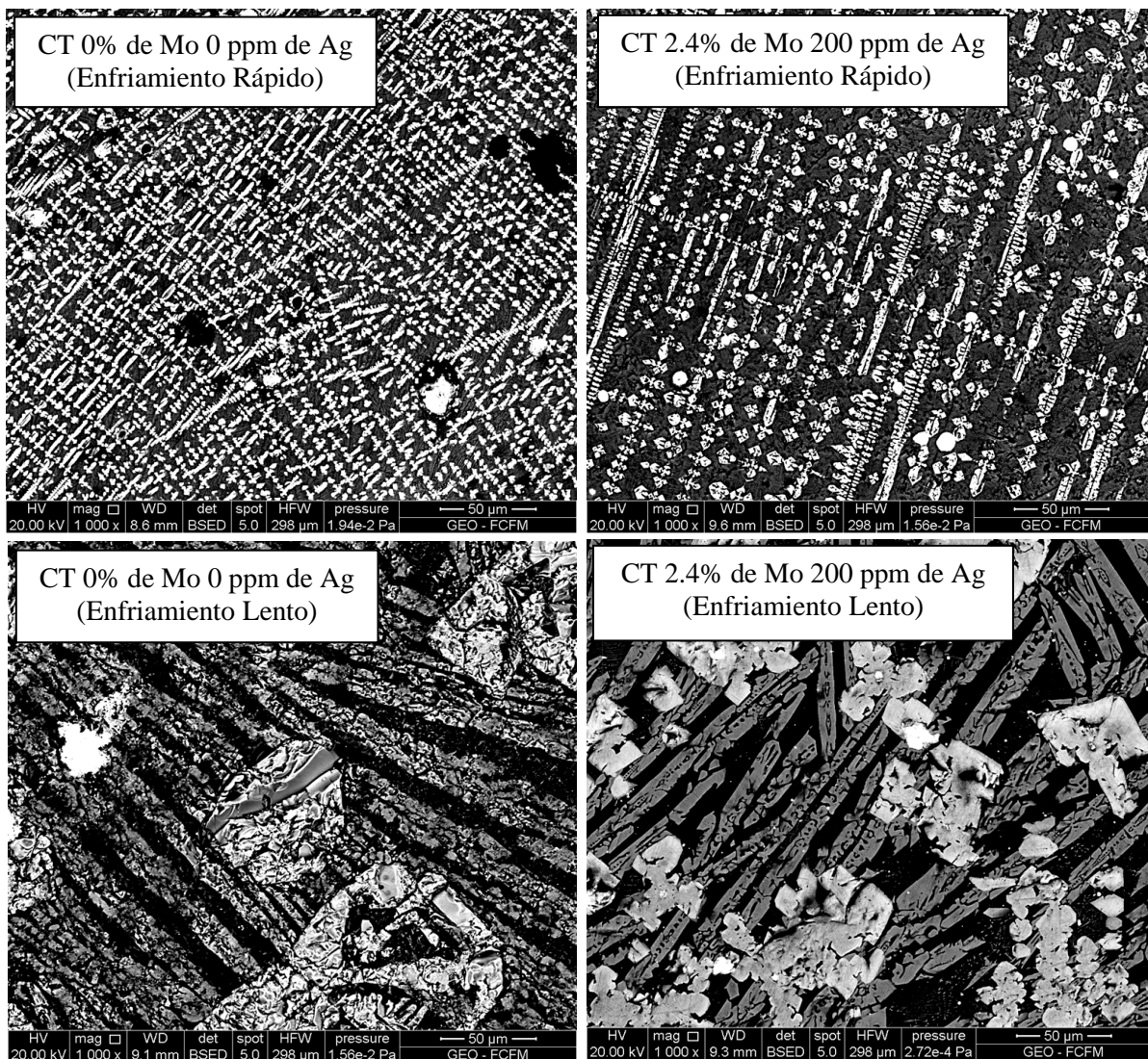


Figura 45. Comparación de Imagen SEM, de escorias CT, entre los mayores y menores niveles de dopaje para los mismos tipos de enfriamiento

La Figura 45, muestra imágenes SEM comparativas de escorias remanentes que fueron sometidas a los mismos tipos de enfriamiento, pero con diferentes dopajes de valiosos; la mayor y la menor concentración de molibdeno y plata. Dado los contenidos este último valioso (concentraciones en partes por millón), a priori, era de esperar que no fuese perceptible en las imágenes.

Para el enfriamiento rápido (imágenes superiores), se observan texturas faneríticas, de una matriz fundida con pequeños y abundantes cristales de magnetita secundaria dendrítica, por lo que no es posible ver un efecto concluyente de la presencia del molibdeno. Sin embargo, para el enfriamiento lento (imágenes inferiores), se observan texturas porfídicas con cristales más desarrollados de magnetita dendrítica, espineles angulosos de hierro-molibdeno y tabloides de fayalita.

5.4.2. Escorias Flash

En la Figura 46, se presentan los resultados de microscopia SEM para escorias remanentes obtenidas de las pruebas experimentales de enfriamiento controlado, donde se utilizaron escorias industriales provenientes de la tecnología Flash Outokumpu. Al igual que para el caso de las escorias CT, se compara el efecto de la tasa de enfriamiento sobre la textura de las escorias remanentes. Para lo cual se tomaron imágenes a la misma escala para las pruebas en donde se utilizó un mayor dopaje de Mo y Ag. En la serie de imágenes presentada la velocidad de enfriamiento disminuye de izquierda a derecha.

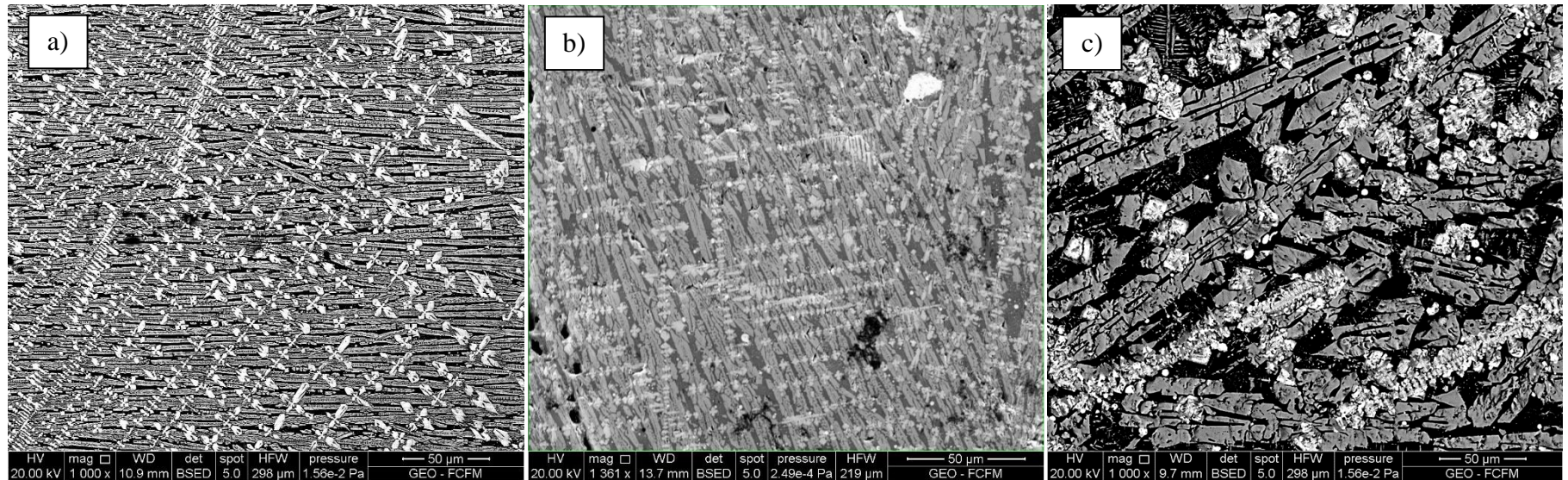


Figura 46. Escorias producto de pruebas bajo condiciones de horno Flash. Correspondiente a P16, P20 y P24, pruebas con el mayor nivel de dopaje de Mo y Ag. a) Enfriamiento rápido (Quenching); b) Enfriamiento Regular; c) Enfriamiento Lento.

De las imágenes presentadas en la Figura 46 para escorias Flash Outokumpu, es posible observar en primera instancia texturas similares a aquellas de escorias CT en la Figura 44, existencia de una matriz fundida con la presencia de las especies predominantes de Magnetita, Fayalita y mata de cobre.

Dado que la presión parcial de oxígeno asociado a la tecnología flash Outokumpu es menor que la correspondiente de un CT, la escoria en el equilibrio termodinámico se forma en un ambiente menos oxidante, lo que conlleva un menor contenido relativo de magnetita y un menor contenido de inclusiones de mata de cobre, de hecho, en las imágenes de la Figura 46 no se identificó cobre metálico. El mayor tamaño de inclusiones de mata en estas escorias se debe principalmente al régimen menos intensivo de agitación.

Lo anterior puede ser claramente observado en las micrografías b) asociadas a enfriamiento regular, si bien en las Figuras 44 y 46, se aprecia una abundante matriz fundida con una escasa y similar presencia de cristales de fayalita, sí se distingue una diferenciada apariencia de la magnetita, la escoria CT (Figura 44 b) muestra abundancia de cristales de gran tamaño mientras que en la escoria Flash Outokumpu (Figura 46 b) solo abundancia, pero de cristales pequeños.

De igual forma y alusivo a la diferencia en la presión parcial de oxígeno, al comparar las micrografías c) es posible apreciar que para la escoria Flash Outokumpu (Figura 46 c), los cristales de magnetita adquieren un gran tamaño, pero con una forma dendrítica difusa, mientras que los cristales de fayalita si bien tiene la forma de tabloides no presentan bordes bien definidos, como aquellos de las escorias CT (Figura 44 c).

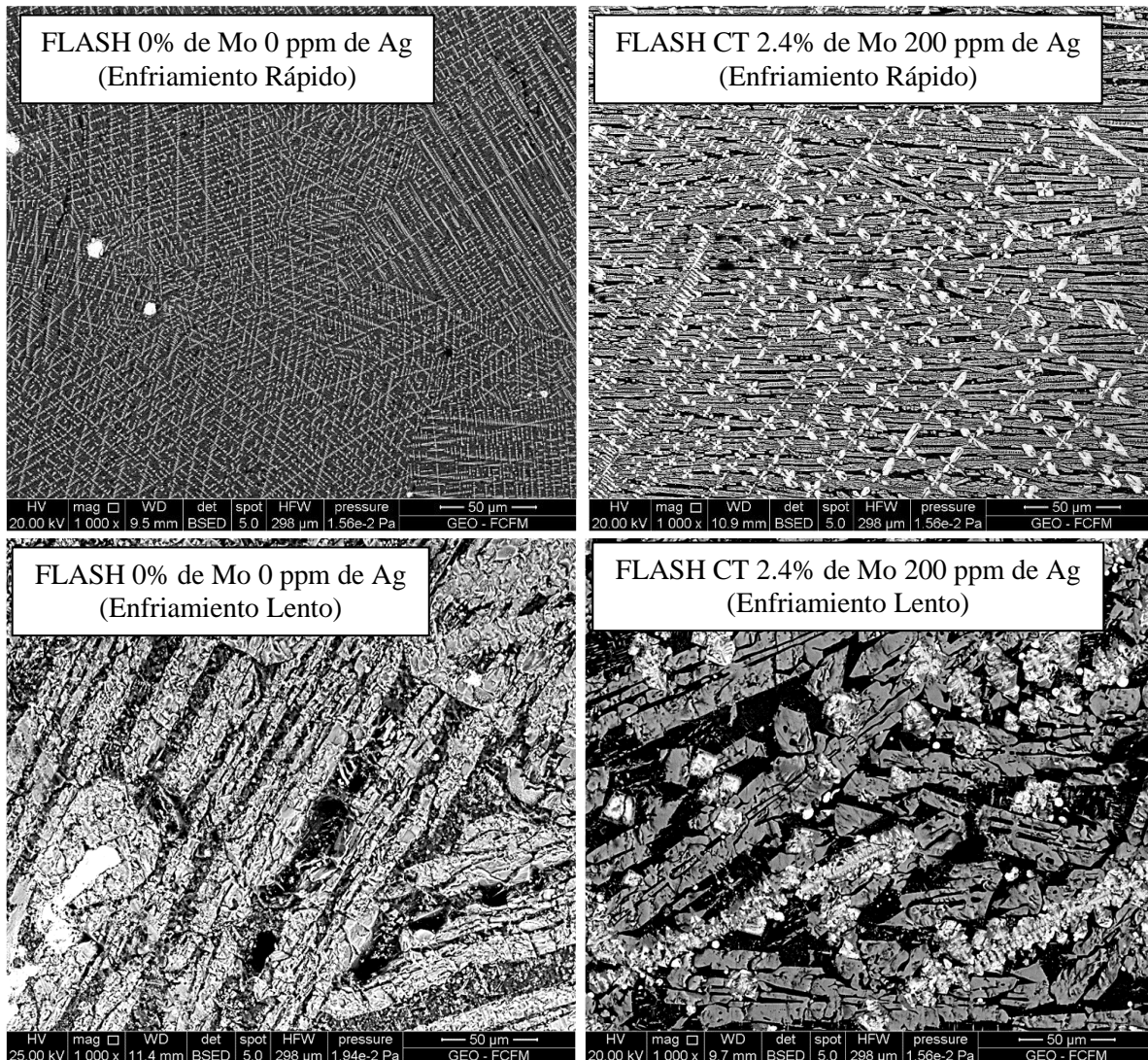


Figura 47. Comparación de Imagen SEM, de escorias Flash Outokumpu, entre los mayores y menores niveles de dopaje para los mismos tipos de enfriamiento

Siguiendo la temática, la Figura 47, compara las imágenes SEM de las escorias remanentes Flash Outokumpu entre los mayores y menores niveles de dopaje de plata y molibdeno para las tasas de enfriamiento rápido y lento.

Al igual que con las escorias CT, para el enfriamiento rápido de escorias Flash Outokumpu (imágenes superiores), se observan texturas faneríticas, mientras que para el enfriamiento lento (imágenes inferiores) texturas porfídicas. Para estas últimas y máximo dopaje de valiosos, se aprecia claramente que los cristales de magnetita se encuentran disgregados en comparación al caso sin dopaje. Lo anterior, se puede atribuir a la ruptura de la estructura del espinel de hierro para dar paso a la formación de uno nuevo de hierro-molibdeno. Este análisis se desarrollará en detalle en el Capítulo 6 de Análisis de Resultados y Discusiones.

VI. CAPITULO 6: Análisis de Resultados y Discusiones

6.1. Efecto del enfriamiento controlado en escorias

El trabajo experimental permitió estudiar el efecto que tiene la tasa de enfriamiento controlado de escorias industriales de fusión de cobre, sobre su textura y composición mineralógica. Lo anterior abrió dos líneas atingentes de análisis que clarifican consideraciones a tener en cuenta cuando se evalúa el tratamiento conjunto y alternativo de enfriamiento-molienda y flotación de escorias para la generación de relave destinado a tranque, y de concentrado que alimenta la operación unitaria de fusión en la fundición.

La línea principal de análisis tiene relación con determinar el comportamiento del cobre, el molibdeno y la plata, como elementos valiosos y menores, contenidos en las escorias de fusión durante su enfriamiento controlado, para posteriormente proyectar sus potenciales recuperaciones. Lo anterior, en un contexto de economía circular y cadena de valor, que permitirá abrir una discusión objetiva respecto a cuál sería la más conveniente forma de enfriar escorias en función de sus características para maximizar las utilidades del negocio.

De igual forma, una segunda línea de análisis tiene relación con proyectar el efecto de la textura de escorias remanentes, y resultante del enfriamiento controlado, sobre los consumos de energía durante la molienda y la recuperación de valiosos en la flotación. Lo anterior, vinculando resultados obtenidos en la presente investigación, con resultados industriales o bien de otros autores que abordaron estas dos últimas operaciones unitarias.

6.1.1 Textura y composición mineralógica

En el proceso de enfriamiento de escorias suceden diferentes fenómenos que afectan la textura y la composición mineralógica de estas. Un enfriamiento lento promueve la sedimentación y la coalescencia de partículas atrapadas mecánicamente y que al tener mayor densidad que aquella de la matriz fundida, se separan formando una fase inmisible de mata. Lo anterior, mientras se mantenga una moderada viscosidad, es decir, en el rango de temperatura aproximado de 1300 a 1000 °C para escorias fayalíticas. A temperaturas inferiores a 1000 °C y hasta el ambiente, se favorece la nucleación y la cristalización en la escoria remanente.

Lo anterior, queda en evidencia, al analizar las Figuras 44 y 46 del capítulo de resultados, para el enfriamiento de escorias CT y Flash Outokumpu, respectivamente. En ambos casos, en las micrografías c) asociadas a enfriamiento lento, es posible apreciar una escasa presencia de partículas sulfuradas de mata y una desarrollada cristalización de fayalitas con forma de tabla y magnetitas secundarias. La Figura 44 c) en comparación a la 46 c) muestra mayor abundancia cristalina, con magnetitas dendríticas bien definidas y de gran tamaño atribuidas a la mayor presión parcial de oxígeno en equilibrio (tecnología CT) en donde el espinel de hierro resulta ser el óxido prioritariamente estable respecto a la wustita.

El efecto diferenciador, se acentúa en las micrografías b) asociadas a un enfriamiento regular. En ambos casos los cristales de fayalita no alcanzaron a desarrollarse y por lo tanto se evidencia una amplia matriz fundida, sin embargo, al comparar respecto a la magnetita secundaria dendrítica, la escoria CT (Figura 44 b) muestra abundancia de cristales de gran tamaño mientras que en la escoria Flash Outokumpu se observa solo abundancia, pero de cristales de tamaño aún pequeño.

Finalmente, al comparar, las micrografías 44 a) y 46 a), de enfriamiento rápido (Quenching en agua), CT y Flash Outokumpu, respectivamente, se observa una textura similar, aunque en la primera es posible distinguir una sutil pero mayor concentración de magnetita secundaria, y la presencia de partículas sulfuradas de mata de pequeño tamaño, desagregadas y dispersas en toda la extensión de la muestra.

Lo anterior, se atribuye a la intensa agitación generada en un horno CT producto de la inyección del gas de reacción y del concentrado por toberas en la fase fundida, lo que fomenta la suspensión de magnetita y de las partículas sulfuradas de cobre durante la operación. En cambio, en el caso de la tecnología Flash, no se tiene este tipo de agitación en el baño, ya que las reacciones tienen lugar en la torre de reacción, donde el concentrado se encuentra suspendido junto al gas, para luego dar paso a una zona de sedimentación, que a diferencia con el CT no tiene mayores perturbaciones mientras precipitan las fases inmiscibles de mata y escoria, por tanto, existe una menor pérdida de cobre por arrastre de mata.

La presencia de impurezas menores de plata y molibdeno solo se hace perceptiva con este último elemento en las micrografías de las muestras en donde se consideró la mayor concentración por dopaje. La Figura 46 c) muestra una deformación y discontinuidad de los cristales dendríticos de magnetita, lo que se atribuye a la formación de espineles de hierro-molibdeno en donde se generó reemplazo iónico del Mo^{+2} asociado al MoO , por el ferroso contenido en el espinel original de hierro Fe_3O_4 ($\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$). Lo anterior, se debe a que para las condiciones operacionales de un horno Flash ($p\text{O}_2 = 10^{-9}$ atm.), el óxido de hierro estable corresponde a la wustita, por tanto, existen las condiciones para que exista este reemplazo iónico.

Por otro lado, en las Figura 44 c) y 45, que corresponden a la escoria remanente CT, los cristales de Magnetita tienen una muy leve deformación en los bordes, que pueden atribuirse al efecto de mayor concentración de Mo en el sistema. En este caso, bajo las condiciones operacionales de un horno CT ($p\text{O}_2 = 10^{-8}$ atm), existe un mayor potencial de oxidación, y como se aprecia en los diagramas de estabilidad el óxido de hierro estable corresponde a la Magnetita, por lo tanto, al tener una mayor estabilidad, esta no se ve alterada por el Mo, como ocurre en el Flash. En otras palabras, el Mo por su potencial químico no logra competir con el hierro en el reemplazo iónico.

Respecto a las matas generadas durante el enfriamiento y reportadas en la Tabla 8, se observa que las concentraciones de cobre para cada tecnología se asemejan a aquellas en las partículas de metal blanco existentes en la escoria correspondiente de alimentación (Ver sección 4.4 “Caracterización de Escorias Industriales”). El tipo de enfriamiento tiene un fuerte efecto sobre la masa de la fase de mata generada “botón” y también sobre las inclusiones de cobre que quedan diseminadas en la fase superior de escoria remanente una vez solidificada.

Durante el tiempo en que la escoria se encuentra en el rango de temperatura entre 1300 y 1000°C, la coalescencia y la sedimentación de las partículas, metálicas y sulfuradas de cobre, se ven favorecidas, esto mientras la escoria aún sea fluida. Fuera de este rango de temperatura, es decir, bajo los 1000°C, los fenómenos que pasan a ser predominantes son la nucleación y la cristalización en la escoria remanente. Debido a esto, es razonable pensar que, para enfriamientos más lentos, se tendrá un mayor rango de tiempo que favorece, no solo la generación de una mayor masa de mata precipitada, sino, además, la formación de una escoria remanente con abundancia de cristales de gran tamaño.

Es muy importante la selección de un método de enfriamiento idóneo, para que las inclusiones de cobre y mata presentes en la escoria tengan el tiempo suficiente para lograr un adecuado tamaño, producto de los fenómenos de coalescencia y sedimentación que permitan minimizar costos de conminución de la escoria remanente y disminuir las pérdidas de cobre en los relaves de flotación. Tanto la velocidad de sedimentación como el tamaño de las inclusiones definen qué tan eficiente será la posterior liberación y concentración del cobre.

Como se mencionó anteriormente (sección 3.1.5.2 “Densidad de escoria”), la existencia de magnetita afecta la densidad de la escoria. Si se observan los resultados obtenidos (Tablas 6 y 7), al dopar con un mayor porcentaje de Molibdeno, la abundancia de la magnetita en el sistema tiende a disminuir por reducción. Si se mantiene esa lógica, se puede afirmar que existe un efecto de la concentración de Mo sobre la densidad de la escoria. A mayor contenido de Mo, menor presencia relativa de magnetita y, por lo tanto, una menor dificultad para la sedimentación de especies de cobre/mata (sección 3.1.5.5, la velocidad de sedimentación de las partículas que contienen cobre depende principalmente de la diferencia entre la densidad de estas partículas con la densidad de la escoria, además de las viscosidades asociadas).

Durante las pruebas de enfriamiento controlado, el incremento de la viscosidad (sección 3.1.5.3) de la escoria en tratamiento, tiene un efecto relevante sobre la velocidad de sedimentación y coalescencia de las especies atrapadas metálica y sulfuradas de cobre para la formación de mata, y también sobre el crecimiento de los cristales de fayalita, wustita, magnetita y espineles de hierro-molibdeno, en la escoria remanente. Lo anterior, indirectamente tiene consecuencias sobre la masa de mata generada y la concentración de cobre en ella, así como sobre las propiedades de la escoria remanente que posteriormente será tratada por molienda y flotación.

6.1.2 Distribución de Cobre, Molibdeno y Plata

A continuación, se analiza el comportamiento de los elementos de valor durante el proceso de enfriamiento de escorias de fusión. Se revisan las micrografías obtenidas como resultado del análisis SEM y se estudian los coeficientes de distribución del molibdeno y de la plata, entre la escoria remanente y la mata generada, en función del tipo de enfriamiento, de la tecnología de fusión y del nivel de dopaje de valiosos en la alimentación.

6.1.2.1 Presencia de valiosos en escorias tratadas

Las Figuras 48 y 49, corresponden a las micrografías obtenidas del análisis SEM de las pruebas correspondientes, al mayor nivel de dopaje bajo enfriamiento lento, para escorias CT y Flash Outokumpu, respectivamente. Se seleccionaron estas pruebas, debido a que representan el caso extremo de abundancia de Mo y Ag en la condición donde se promueven los fenómenos de nucleación y cristalización en las escorias remanentes.

Tanto para las escorias remanentes CT como para las Flash, no se detectó una concentración importante de plata en los análisis EDS de SEM, lo cual se debe a que este metal tiene una gran afinidad con el cobre (sección 3.1.4) y en el caso particular de las pruebas, se distribuyó prioritariamente a la fase de mata. Para el caso del molibdeno, este tiende a oxidarse fácilmente, y muestra una marcada interacción con los cristales de magnetita.

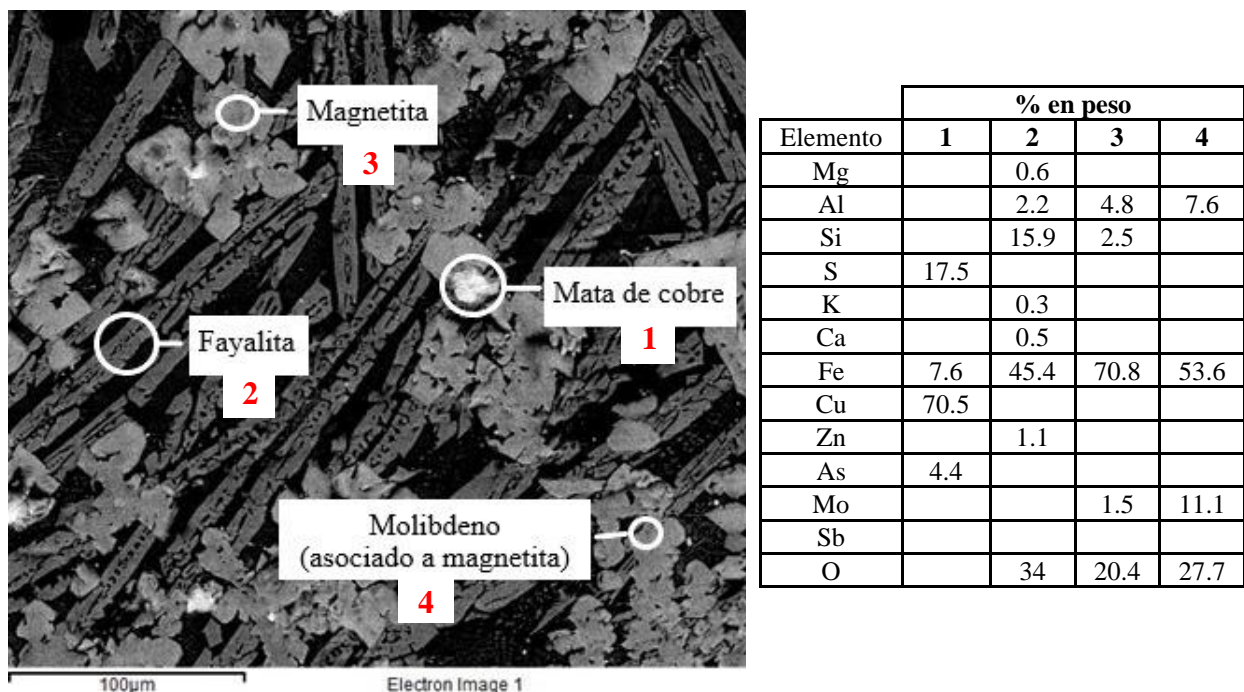


Figura 48. Imagen SEM y análisis EDS de escoria remanente CT obtenida por enfriamiento lento Dopaje 2.4% en peso de Mo y 200 ppm de Ag en alimentación.

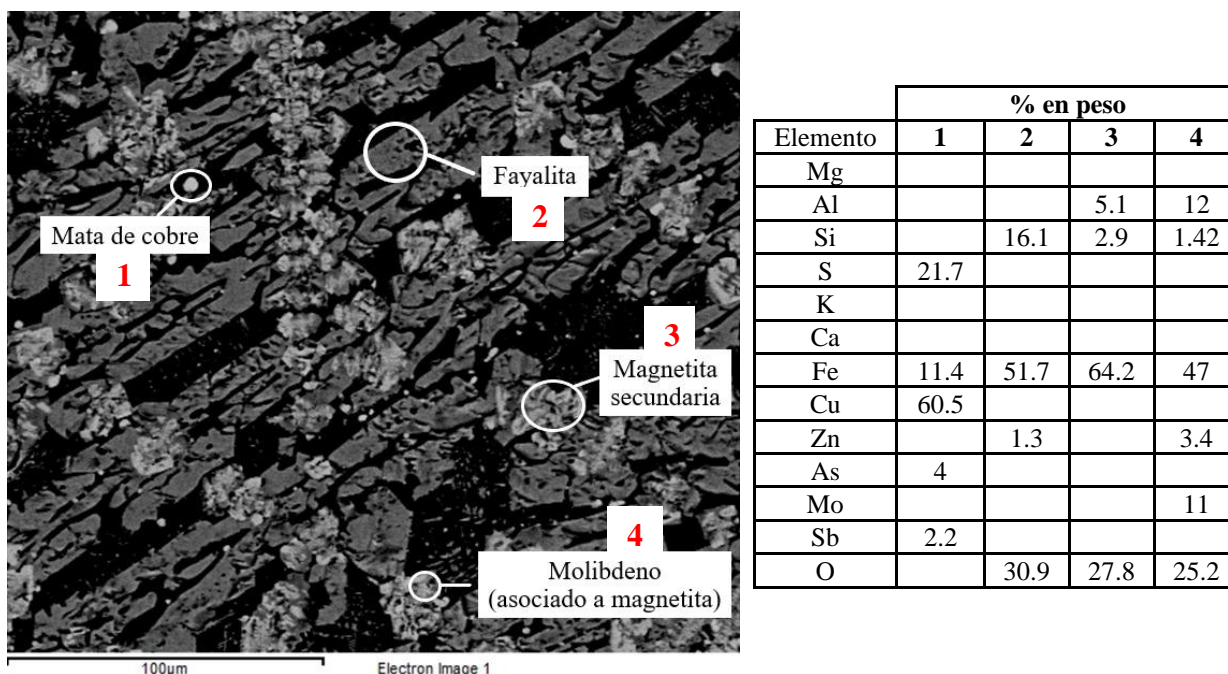


Figura 49. Imagen SEM y análisis EDS de escoria remanente Flash Outokumpu obtenida por enfriamiento lento Dopaje 2.4% en peso de Mo y 200 ppm de Ag en alimentación.

Según la termodinámica y los diagramas de estabilidad de los sistemas Cu-O-S, Fe-O-S, y Mo-O-S a 1300°C (Figura 20), el molibdeno se encuentra presente como Mo^{+2} o bien Mo^{+4} tanto en la matriz fundida como formando óxidos estables de MoO y MoO_2 , respectivamente. Si bien ambos óxidos pueden estar presentes en la fase heterogénea, será prioritaria la presencia del dióxido en las escorias CT y el monóxido en aquellas Flash. Lo anterior, acorde a la presión parcial de oxígeno asociada a cada tecnología de fusión.

De acuerdo a los resultados del EDS- SEM, se puede afirmar con certeza que el molibdeno se encuentra asociado a la magnetita formando espineles hierro-molibdeno ($\text{FeO}\cdot\text{MoO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$), justificando así la disminución del contenido de magnetita por su reducción a una mayor concentración de Mo. Lo anterior, se condice con los resultados obtenidos de XRD (Tablas 6 y 7).

Para el caso de las pruebas bajo condiciones de tecnología Flash Outokumpu (Figura 49), existe una marcada deformación de los cristales de magnetita generada por el intercambio iónico del Mo^{+2} por el Fe^{+2} para la formación de espineles de hierro-molibdeno y el aumento relativo de los cristales de fayalita en la fase de escoria remanente.

Por otro lado, para el caso de la escoria remanente CT (Figura 48), no se aprecia una deformación tan significativa de los cristales de magnetita, sin embargo, es posible detectar Mo asociado a dicha especie. Como no existe una ruptura de la estructura de la magnetita es posible afirmar que el potencial químico del Mo no es suficientemente alto como para reemplazar completamente el hierro de la magnetita en condiciones más oxidantes.

6.1.2.2 Coefficiente de Distribución en pruebas con Escoria CT

Dado que fue factible identificar la forma en que se presentan el molibdeno y la plata en la escoria remanente posterior al enfriamiento, el siguiente paso fue determinar el coeficiente de distribución de dichos valiosos entre la mata generada y la escoria remanente.

Es importante señalar, que el punto cero de los gráficos de las Figuras 50, 51, 52 y 53, corresponden a las pruebas en que no se dopó con Mo o Ag, es decir, son aquellas escorias industriales originales y, por lo tanto, sí existe una concentración inicial de estos valiosos (Mo y Ag), los contenidos iniciales de estos valiosos se entregan en la Tabla 1 para escoria CT, y en la Tabla 2 para escoria Flash.

Por otro lado, Se define el coeficiente de distribución de [Me], pudiendo ser molibdeno o plata, como el cociente entre la masa [Me] en la fase de escoria remanente y la masa de [Me] en la fase de mata generada:

$$L_{[Me]}^{e/m} = \frac{[\text{Concentración en fase escoria de Me}]}{[\text{Concentración en fase mata de Me}]}$$

Donde:

[Me] = [Mo] o [Ag]

$L_{[Me]}^{e/m}$ = Coeficiente de distribución entre escoria y mata para el elemento Me

Los resultados obtenidos para las escorias CT se muestran en las Figuras 50 y 51.

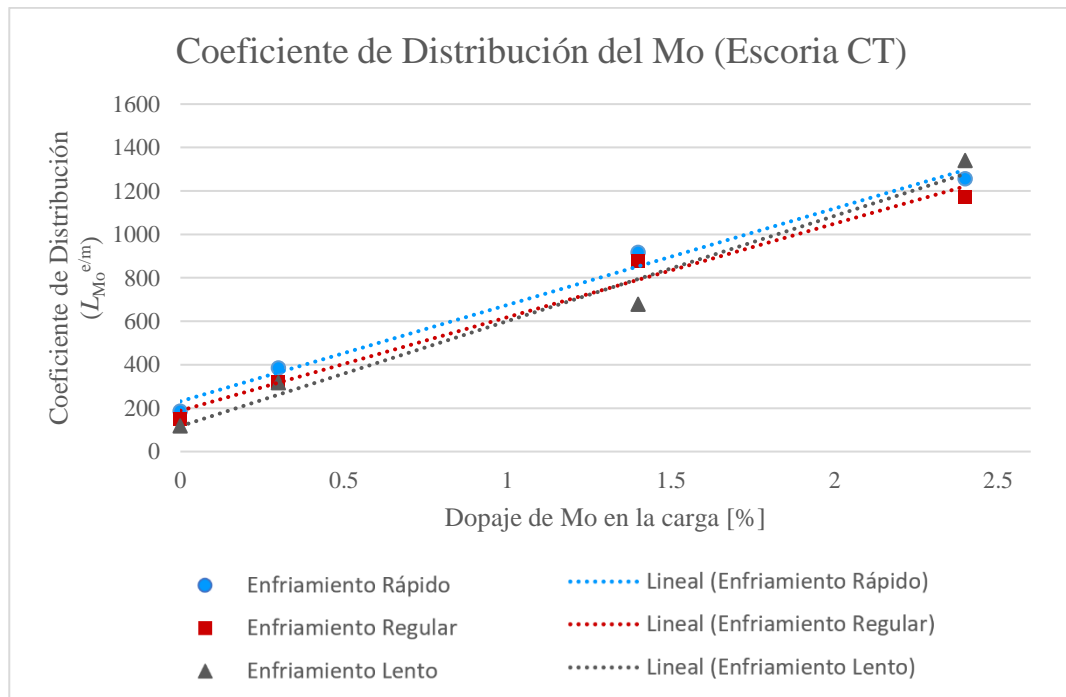


Figura 50. Coeficiente de distribución entre escoria y mata para el molibdeno (Escoria CT)

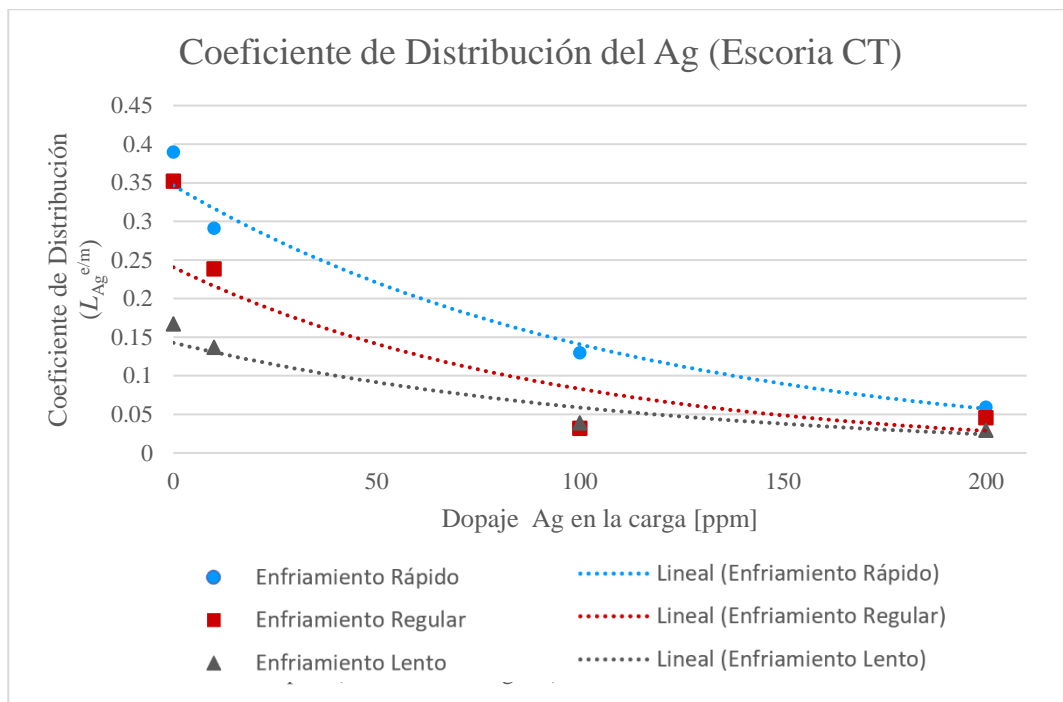


Figura 51. Coeficiente de distribución entre escoria y mata para la plata (Escoria CT)

Las Figuras 50 y 51 representan los coeficientes de distribución para el molibdeno y plata, respectivamente, entre la escoria remanente y la mata generada, en función del dopaje de dichos elementos en las escorias de fusión CT tratadas por enfriamiento controlado.

La distribución de molibdeno resulta prioritaria a la fase de escoria y prácticamente invariante respecto a la tasa de enfriamiento, debido a su rápida oxidación durante el proceso. Respecto a la plata, una tasa de enfriamiento lento de escorias de fusión de cobre promueve la distribución del valioso hacia la fase de mata generada. Lo anterior, se debe a la fuerte afinidad de la plata con el cobre contenido en la mata y al mayor tiempo asociado a los fenómenos de sedimentación y coalescencia de inclusiones de cobre metálico y sulfurado, presentes en las escorias a tratar.

Se observa además que ambos efectos, para la plata y el molibdeno, se acrecientan con el aumento del contenido inicial de ellos en las escorias a tratar, llegando a valores de $L_{Mo}^{e/m} = 1340$ y $L_{Ag}^{e/m}$ cercanos a 0.03, para las mayores concentraciones iniciales de 2.4 % en peso y 200 ppm de molibdeno y la plata, respectivamente, en las escorias CT a tratar.

6.1.2.3 Coefficiente de Distribución en pruebas con Escoria Flash

Las Figuras 52 y 53 representan los coeficientes de distribución para el molibdeno y plata, respectivamente, entre la escoria remanente y la mata generada, en función del dopaje de dichos elementos en las escorias de fusión Flash Outokumpu tratadas por enfriamiento controlado.

En comparación al tratamiento de escorias CT, se aprecia que en las escorias Flash Outokumpu (Figura 52), el molibdeno se distribuye aún más a la fase escoria e incrementa con el aumento de la concentración de este elemento en la alimentación, para valores iniciales de 2.4 % en peso de molibdeno en la escoria Flash a tratar, $L_{Mo}^{e/m}$ llega a valores de 6187 para enfriamiento rápido y de cerca de 3000 para enfriamientos regular y lento.

Respecto a la plata, durante el enfriamiento de escoria Flash Outokumpu, el valioso se distribuye aún más a la fase de mata generada cuando se compara su comportamiento en el tratamiento equivalente, pero de escoria CT. De acuerdo a la Figura 53, $L_{Ag}^{e/m}$ alcanza valores muy cercanos a cero, cuando la concentración de plata en la escoria Flash a tratar fue de 200 ppm.

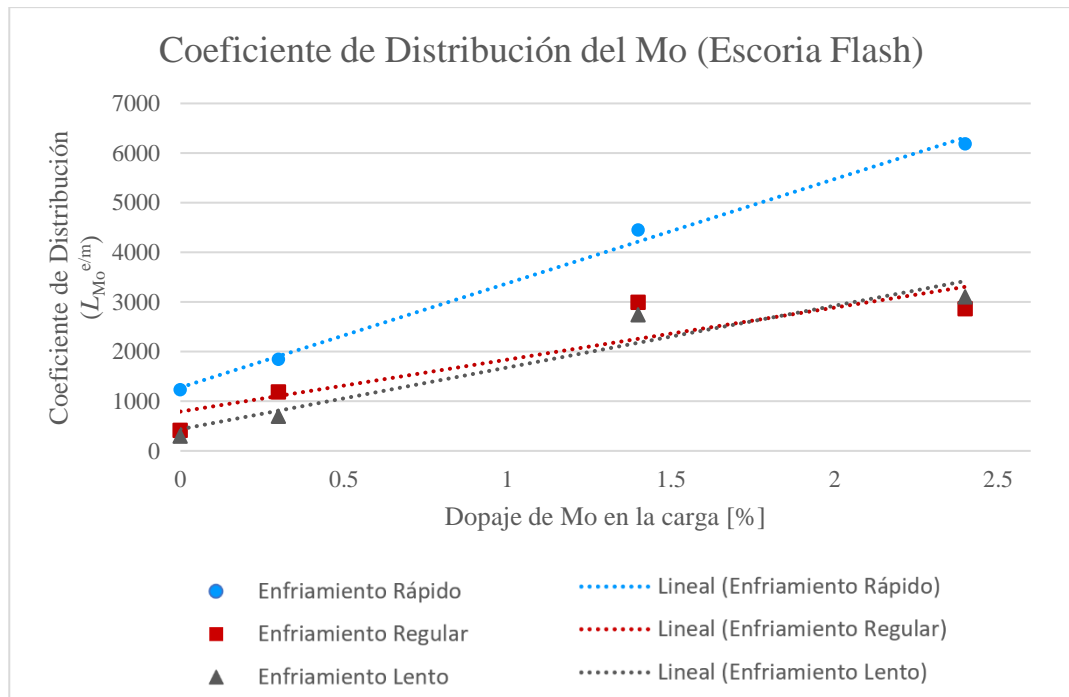


Figura 52. Coeficiente de distribución entre escoria y mata para el molibdeno (Escoria Flash)

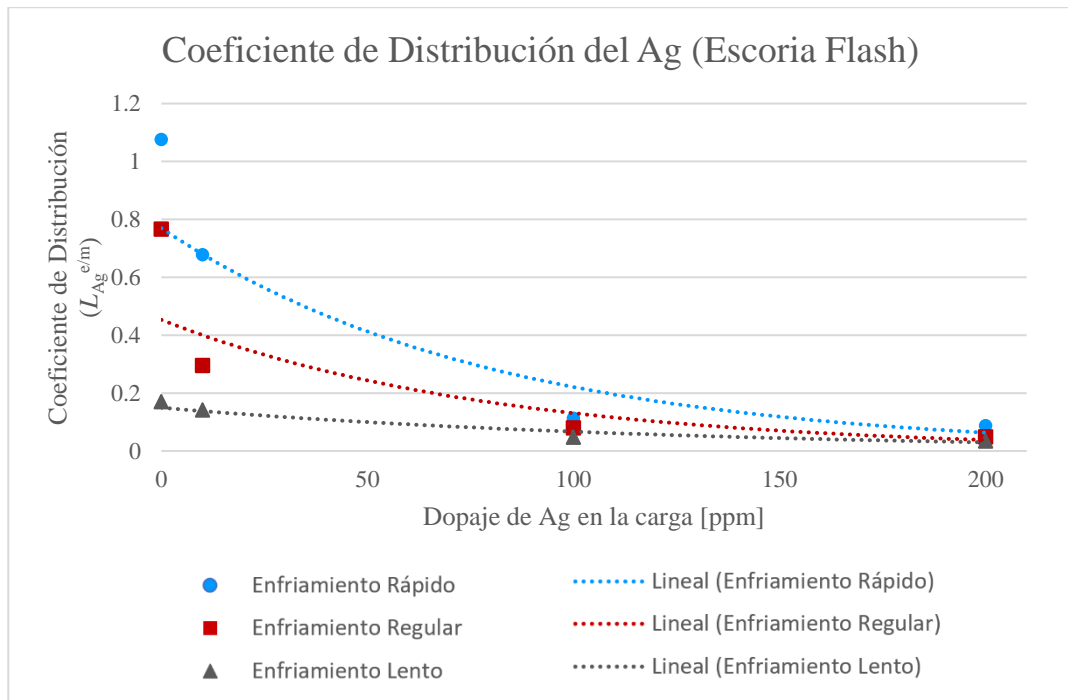


Figura 53. Coeficiente de distribución entre escoria y mata para la plata (Escoria Flash)

La justificación del comportamiento de los valiosos resulta equivalente a la descrita en 6.1.2.2, sin embargo, se exageran las tendencias, en el caso del molibdeno, para una menor presión parcial de oxígeno asociada a la tecnología Flash Outokumpu respecto de aquella CT, se promueve una alta oxidación a monóxido de molibdeno que se distribuye a la escoria, tanto en la matriz fundida como Mo^{+2} , como a los cristales de magnetita en reemplazo del ferroso. Para la plata, debido a su alta afinidad con el cobre y considerando menos inclusiones, pero de mayor tamaño, asociadas a la tecnología Flash, se justifica una mejor distribución a la fase de mata generada en comparación a la tecnología CT.

6.1.3 Proyección del consumo de energía en molienda de escorias

Como se determinó en los capítulos precedentes, la tasa de enfriamiento de escorias tiene un impacto directo sobre la sedimentación y la coalescencia de especies atrapadas de cobre, metálico y sulfurado, para la generación de una mata precipitada que es enviada a conversión, y también sobre la textura de la escoria remanente afectada por los fenómenos de nucleación y cristalización, y que es posteriormente tratada por molienda y flotación.

Con proyección al consumo de energía durante la molienda de la escoria remanente, un enfriamiento lento resultará en una escoria porfídica y muy cristalizada con abundancia de tabloides de fayalita y contenidos de magnetita acordes a la presión parcial de oxígeno asociada a la tecnología de fusión, de acuerdo a los resultados experimentales a escala laboratorio del presente estudio, 16 a 20% para escorias CT (Tabla 6), y 12 a 16% para escorias Flash (Tabla 7).

Dada la forma de los cristales de fayalita, las escorias altamente cristalizadas resultan ser frágiles durante la molienda, lo que conlleva menores consumos de energía eléctrica (Test de Bond 20.39 kWh/t aprox. [18]) respecto a escorias faneríticas o vítreas con bajo desarrollo de cristalización (Test de Bond 21.75 kWh/t aprox. [18]) teniendo como objetivo un mismo tamaño de producto y característico para flotación (65-75% bajo 45 μ m).

Por otro lado, un enfriamiento rápido resulta en una escoria fanerítica a vítrea, con fayalita diseminada y menos desarrollada, y con contenido de pequeños cristales de magnetita dendrítica acorde a la presión parcial de oxígeno asociada a la tecnología de fusión. Según los resultados de las pruebas a escala de laboratorio del presente estudio, el contenido de magnetita, para el caso del enfriamiento rápido, va de 16 a 19 % para escorias CT (Tabla 6), y de 14 a 16 para escorias Flash (Tabla 7).

En este caso, el cobre se encuentra diseminado homogéneamente por toda la escoria en partículas pequeñas, ya que, el tipo de enfriamiento no favoreció los fenómenos de sedimentación y coalescencia. Por lo tanto, lograr liberar el cobre a través de molienda en este tipo de escorias remanentes trae consigo un mayor consumo de energía en la molienda comparado con un enfriamiento más lento, adicional al efecto de textura que se describió en el párrafo anterior. Consecuentemente, los resultados de este estudio, mostrados en las Tablas 4 y 5, dan cuenta que para las escorias remanentes obtenidas de un enfriamiento rápido se tiene un promedio de contenido de cobre mayor que aquellas enfriadas lentamente, 2 a 1.1 v/s 1.5 a 0.8 % de Cu, en escorias CT y Flash, respectivamente. Lo anterior sin duda afectara la recuperación y ley de concentrado durante la flotación, condicionado al contenido de cobre en la alimentación.

6.1.4 Proyección de la recuperación de cobre en flotación de escorias

El contenido y la forma del cobre en las escorias remanentes y su liberación durante la molienda tendrán un efecto directo sobre la recuperación del valioso en el concentrado generado durante la flotación.

Como se mencionó en el punto precedente, un enfriamiento lento de escorias promueve la coalescencia y la sedimentación de las especies de cobre atrapadas mecánicamente, dejando escorias remanentes porfídicas con bajos contenidos de cobre diseminado, de acuerdo a los resultados experimentales a escala laboratorio del presente estudio, 1.4 a 1.9 % para escorias CT (Tabla 4), y 0.7 a 1 % para escorias Flash (Tabla 5). Lo anterior, resulta en una flotación compleja que debe ser abordada con altos contenidos de colectores (50 - 60 g/t de Isopropil Xantato de Sodio, colector mayormente utilizado en la industria [65] [66]) y que, aun así, genera concentrados con bajos contenidos de cobre 10 – 14 %, y azufre 12 – 16 % que finalmente requieren de un alto requerimiento de energía calórica para ser tratados en la fundición.

Por otro lado, un enfriamiento rápido, en comparación a aquel lento, resulta en escorias remanentes con textura fanerítica a pseudo vitria, con abundantes y diseminadas partículas pequeñas de cobre, metálico y sulfurado. De acuerdo a los resultados experimentales del presente estudio, el contenido de cobre en ellas es de 1.7 a 2.3 y de 1.1 a 1.3 % para escorias CT (Tabla 4) y Flash (Tabla 5), respectivamente. Según lo anterior, la flotación de este tipo de escorias permite una mayor recuperación y resultará en concentrados con mayor contenido de cobre, 23 – 28 %, y de azufre, 20 – 25%, que, al ser posteriormente tratados en fundición, conllevan un menor requerimiento de energía calórica.

Respecto a las pérdidas de cobre en los relaves generados durante la flotación de escorias remanentes, estas resultan ser fuertemente dependientes del tamaño de partícula condicionado desde la molienda. La Figura 54, resume los resultados afines y comparativos para escorias enfriadas de manera rápida en piso (curva superior - “bed cooled”) y para escorias enfriadas de manera lenta en ollas refractarias (curva inferior - “ladle cooler”).

De los resultados, se observa que el enfriamiento lento, en todos los tamaños de molienda, produce un relave con menor cantidad de cobre respecto al enfriamiento rápido. También es importante recordar que las partículas muy finas (laminas) causan problemas por arrastre mecánico de ganga al concentrado en la flotación, afectando las leyes en dicha fase. Por ello, y dado que el P_{80} de molienda de escorias resulta ser, en general, inferior al correspondiente de pulpa mineral (50 – 150 μm [67]), se debe poner especial énfasis en minimizar la flotación por arrastre, por medio de un adecuado control de la profundidad de espuma, del tiempo de residencia y del agua de lavado, entre otros, de hecho, la mayoría de las operaciones industriales tratan sus escorias en circuitos independientes de aquellos de mineral, por los problemas operacionales que conlleva el flotar las fuentes metalúrgicas de manera conjunta.

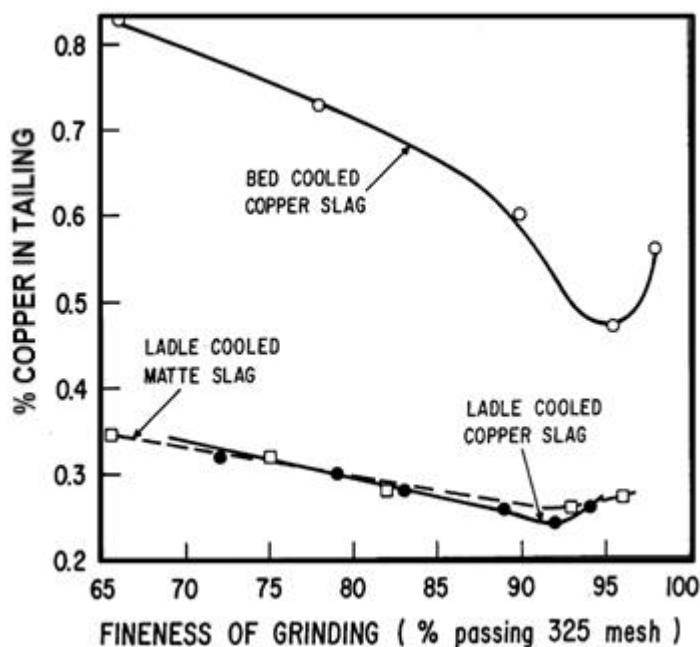


Figura 54. Contenido de Cobre (%) en los relaves de flotación de escorias remanentes para distintos tamaños de molienda [68]

El tratamiento mediante enfriamiento controlado, molienda y flotación para escorias de fusión, es un proceso que tiene que ser evaluado acorde a su composición mineralógica y elemental, y bajo consideraciones integrales e inclusivas de la fundición de cobre que recibirá tanto la mata generada por sedimentación y coalescencia en conversión, como el concentrado producido durante la flotación de la escoria remanente que llegará a fusión.

El desafío resulta en maximizar la recuperación de valiosos al menor costo operacional integrado posible asociado a; consumos de agua durante el enfriamiento, consumo de energía eléctrica y medios de molienda durante la conminución, costos de transporte y disposición del relave, consumos de agua y reactivos en la flotación, y consumos de energía calórica durante la fusión en la fundición.

A la fecha, los resultados industriales, muestran que la molienda y la flotación de escorias es una ruta factible de aplicar para tratar escorias de fusión, teniendo como principal ventaja generar un relave con un menor contenido de cobre que aquel existente en las escorias de descarte. Esto último permite aumentar la recuperación metalúrgica de cobre del conjunto fundición y, por tanto, aprovechar de una manera más eficiente la explotación de recursos naturales. La tasa de enfriamiento es un tema crucial que debe ser adecuado al tipo de escoria que se desea tratar y condicionado al comportamiento de otros valiosos presentes, relevantes y atingentes, como son la plata y el molibdeno, que pueden ser determinantes en la evaluación económica del proceso.

VII. CAPÍTULO 7: Conclusiones

En la presente tesis, se desarrolló investigación aplicada, a través la ejecución de experimentos a escala de laboratorio, bajo parámetros controlados afines a las operaciones industriales y utilizando escorias facilitadas por fundiciones de cobre ubicadas en Chile. La caracterización y el análisis de muestras se llevó a cabo empleando técnicas de SEM, XRD, XRF e ICP-MS bajo estándares reconocidos por el ecosistema científico e industrial. La discusión de resultados se realizó abordando la hipótesis y los objetivos específicos sobre la base de la teoría y del estado del arte relacionado al comportamiento de escorias y a sus actuales tratamientos.

Dado que se investigó en particular el comportamiento de escorias Fayalíticas y asociadas a las tecnologías de fusión, Flash Outokumpu y convertidor Teniente, los resultados del estudio tienen una proyección de aplicación a un mercado potencial industrial del orden de 20 y 2.7 millones de toneladas, en el escenario global y nacional, respectivamente (Año base 2020). En la actualidad, 4 de las 7 fundiciones de cobre ubicadas en Chile (Chuquicamata, Potrerillos, Altonorte y Caletones) tratan sus escorias por enfriamiento-molienda y flotación, pudiendo por lo tanto incorporar de inmediato resultados del presente estudio en sus prácticas operacionales para maximizar las utilidades del negocio.

Si bien el tema central de la investigación fue determinar el efecto de la tasa de enfriamiento controlado de escorias de fusión de cobre sobre el comportamiento del molibdeno y la plata, como elementos menores y de valor contenidos en ellas, los alcances del estudio permitieron abordar los fenómenos de sedimentación, coalescencia, nucleación y cristalización, que se desarrollan durante el proceso. Basado en lo anterior, fue posible clarificar el efecto de la tasa de enfriamiento sobre la textura de la escoria, la separación de mata y escoria remanente, y la distribución de cobre, molibdeno y plata, entre estas. Adicionalmente, se discutió respecto al consumo de energía en molienda y la recuperación de cobre en flotación para el tratamiento de las escorias.

En concordancia con el estado del arte, se concluye que durante el enfriamiento de escorias Fayalíticas de fusión de cobre existen dos rangos de temperatura que tienen fuerte injerencia en la separación de fases de mata y escoria remanente, y en la textura que adquiere esta última. Entre 1300 y 1000 °C se promueve la sedimentación y la coalescencia de partículas sulfuradas y metálicas de cobre atrapadas mecánicamente para formar una fase de mata que se separa de la escoria remanente, mientras que para esta fase y bajo los 1000 °C se promueve la nucleación y la cristalización a partir de la matriz oxi-silicatada.

La tasa de enfriamiento tuvo un efecto crítico en la ocurrencia y el desarrollo de los fenómenos antes mencionados. El enfriamiento rápido reprimió dichos efectos, generando muy poca masa de mata y una escoria remanente de textura vítrea con baja concentración de plata y altos contenidos de cobre y molibdeno. De acuerdo a lo investigado por otros autores y a lo reportado por la industria, una escoria de dichas características con alta presencia de amorfos y silicatos conlleva altos consumos de energía (35 – 40 kWh/t) durante su molienda (SAG o SAG-bolas) para generar una propicia granulometría (70 – 80 % bajo 40 – 45 μm) y lograr una buena liberación de las partículas de cobre. En la flotación, una buena recuperación (80 – 90 %) generando concentrados de 25 – 30 % de cobre y 20 – 25 % de azufre que se comportan de manera exotérmica durante su oxidación en fusión, y relaves con contenidos de cobre de 0.45 a 0.75 % de cobre.

En el otro extremo, el enfriamiento lento favoreció la recuperación de cobre a través de la generación de una gran masa de mata destinada a conversión, dejando una escoria remanente de textura fanerítica con grandes y abundantes cristales de fayalita con forma de tabloides y magnetita secundaria dendrítica. Escorias con dichas características se asocian a aquellas remanentes generadas del enfriamiento en ollas refractarias y que, de acuerdo a la literatura para condiciones similares a las señaladas en el párrafo anterior, suelen presentar consumos de energía comparativamente menores (20 – 30 kWh/t) durante la molienda, y menor recuperación durante la flotación (65 – 75%) generando concentrados de 10 – 15 % de cobre, similares contenidos de azufre y arrastre de 5 – 15 % de óxidos, que se comporta endotérmicamente en fusión, y relaves con contenidos de cobre de 0.3 a 0.4 % de cobre.

Respecto al comportamiento de plata y molibdeno, como elementos menores y de valor, resultaron ser dependientes de sus contenidos (incluidos dopajes) iniciales en las escorias de cobre a tratar y de las condiciones experimentales de equilibrio asociadas a la tecnología de fusión, temperatura de 1300°C y pO_2 de 10^{-8} y 10^{-9} atm para Convertidor Teniente y reactor Flash Outokumpu, respectivamente.

En el caso de la plata, en un rango de dopaje de 10 a 200 ppm en la escoria a tratar, su distribución durante el enfriamiento fue preferencial a la fase de mata presentando valores de $L_{Ag}^{e/m}$ entre 0.39 y 0.03 para escorias CT y entre 1.08 y 0.03 para aquellas Flash Outokumpu, respectivamente, el coeficiente fue prácticamente invariante para concentraciones iniciales de plata sobre 100 ppm. La plata es muy estable en las condiciones experimentales y presenta una alta afinidad por el cobre, su presencia en la escoria remanente siempre estuvo asociada a partículas de mata atrapada mecánicamente y por ende fue comparativamente mayor en escorias CT que en escorias Flash, y mayor a menor para enfriamientos rápido, regular y lento puesto que está asociada a la ocurrencia y desarrollo de la sedimentación y la coalescencia.

Para el molibdeno, en un rango de dopaje de 0.3 a 2.4% en la escoria a tratar, su distribución durante el enfriamiento fue preferencial a la fase de escoria remanente presentando valores de $L_{Mo}^{e/m}$ entre 118 y 1340 para escorias CT y entre 297 y 6187 para aquellas Flash Outokumpu, respectivamente. El molibdeno elemental resulta ser inestable en las condiciones experimentales y se oxida rápidamente acorde a la pO_2 de equilibrio y a la presencia de otros óxidos de la fase. Dado que las escorias Flash presentan un menor contenido de magnetita (12 – 14%) respecto a las escorias CT (18 – 20%), en las primeras se generó Mo^{+2} en la matriz fundida y también existió un fuerte reemplazo iónico por el Fe^{+2} en las magnetitas formando espineles de hierro-molibdeno. En las escorias CT, con una mayor pO_2 y concentración de magnetita, el molibdeno alcanzó estados de oxidación Mo^{+2} y Mo^{+4} en la matriz fundida y generó menor formación de espineles hierro-molibdeno.

En términos de recuperación de valiosos, un enfriamiento súper lento podría ser la solución para tratar la escoria con el fin de recuperar el cobre y la plata en la mata a través de la sedimentación y la coalescencia, generando además una escoria remanente de textura porfídica y muy cristalizada que permita liberar molibdeno, de manera fácil y con bajo costo durante la molienda para lograr recuperarlo en la flotación por arrastre de partículas muy finas.

El gran desafío resulta en maximizar la recuperación de valiosos al menor costo operacional, en la ruta integrada de enfriamiento, molienda y flotación de escorias de fusión, con una visión integrada a la fundición, puesto que esta recibirá los productos de mata sedimentada en conversión, y concentrado en fusión.

Actualmente, la ruta mencionada es utilizada para maximizar la recuperación de cobre desde pasivos, obteniendo relaves con menor contenido de cobre comparativo a aquel en escorias de descarte, sin embargo, y en consistencia al presente estudio, existe una evidente oportunidad de mejorar el proceso considerando que la tasa de enfriamiento de escoria afecta directamente; el comportamiento de otros valiosos importantes, como la plata y el molibdeno, la textura de la escoria remanente asociada a los consumos de energía, de agua y de medios de molienda durante la molienda, y la recuperación de valiosos y azufre en el concentrado de la flotación.

De acuerdo a los resultados del presente trabajo, se demostró que el comportamiento de la plata y el molibdeno, como elementos de valor contenidos en las escorias de fusión, varía de acuerdo a la composición de la escoria tratada y al tipo de enfriamiento al que se somete. Por lo tanto, para efecto de maximizar utilidades en el negocio integral, tratamiento de escoria – fundición, es de gran importancia incluir en el modelo, las características de las escorias a tratar y las concentraciones tanto de impurezas, como de otros valiosos adicionales al cobre.

VIII. CAPÍTULO 8: Recomendaciones, Trabajos Futuros

En base al trabajo realizado, y a lo que existe en la literatura sobre este tipo de tratamiento de escorias de fusión de cobre, las recomendaciones para futuras investigaciones son:

- ✓ Realizar pruebas de enfriamiento controlado para escorias de fusión industriales en escala piloto, o bien mediciones controladas en instalaciones industriales existentes, que permitan validar y/o escalar resultados de la presente investigación.
- ✓ Estudiar el efecto del enfriamiento controlado de escorias de fusión de cobre en la distribución de otros elementos de valor como el cobalto y el renio.
- ✓ Investigar el efecto del enfriamiento controlado de escorias de fusión, en la reología de los relaves generados a partir de la flotación de escorias remanentes, dado el impacto económico asociado al transporte y posterior disposición de este en el tranque.
- ✓ Estudiar rutas de recuperación de molibdeno desde escorias remanentes o bien desde los relaves de flotación de dichas escorias, en el marco de economía circular.
- ✓ Acondicionamiento de la escoria para favorecer la sobre oxidación del molibdeno para su posterior recuperación por las vías tradicionales industriales.
- ✓ Estudiar algún tipo de acondicionamiento de escorias de fusión previo al enfriamiento, para la formación de compuestos que favorezcan la posterior recuperación de valiosos, por ejemplo, agregar CaO para generar escorias más básicas y con ello favorecer la formación de magnetita, con posterior recuperación de hierro desde los relaves a través de separación magnética.
- ✓ Para el caso de abordar escorias remanentes por medio de lixiviación para la recuperación de cobre y molibdeno, en contraste a la molienda y flotación, se recomienda estudiar un pre-tratamiento oxidante del molibdeno Mo^{+2} y Mo^{+4} presente en los espineles de hierro-molibdeno, para llevarlo a su estado soluble de molibdato, o MoO_3 , en medio ácido.

Bibliografía

- [1] M. E. Schlesinger, M. J. King, K. C. Sole y W. G. Davenport, «Extractive Metallurgy of Copper,» 5a ed., Oxford, Elsevier, 2011, pp. 73-88.
- [2] K. Avarmaa, H. O'Brein, H. Johto y P. Taskinen, «Equilibrium Distribution of Precious Metals Between Slag and Copper Matte at 1250 - 1350°C,» *Journal of Sustainable Metallurgy*, pp. 216-228, 2015.
- [3] H. Kucha and R. Cichowska, “Precious Metals in Copper Smelting Products,” in *Physicochemical Problems of Mineral Processing 35*, 2001, pp. 91-101.
- [4] A. Khatibi, «Distribution of elements in slag, matte, and speiss during settling operation,» Master Thesis, Lulea University of Technology, 2008.
- [5] H. Alter, «The composition and environmental hazard of copper slags in the context of the Basel Convention,» de *Resources, Conservation and Recycling 43*, 2005, pp. 353-360.
- [6] J. Palacios y M. Sanchez, Wastes as resources: update on recovery of valuable metals from copper slags, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, Vol 120, No4, 2011.
- [7] F. Parada, M. Sanchez, A. Ullua, J. C. Carrasco, J. Palacios y A. Reghezza, Recovery of molybdenum from roasted copper slags, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, Vol 119, No3, 2010.
- [8] H. Shen y E. Forssberg, «An overview of recovery of metals from slags,» de *Waste Management 23*, 2003, p. 933-949.
- [9] S. Bulatovic, D. Wyslouzil y C. Kant, «Operating practices in the beneficiation of major porphyry copper/molybdenum plants from Chile: Innovated technology and opportunities, a review,» *Minerals Engineering*, vol. 11, n° 4, pp. 313-331, 1998.
- [10] CODELCO, «Mina Chuquicamata Subterránea,» CODELCO Web Site, [En línea]. Available: https://www.codelco.com/mina-chuquicamata-subterranea/prontus_codelco/2011-07-06/103025.html. [Último acceso: 13 May 2021].
- [11] COCHILCO, «Anuario Final 2019,» COCHILCO, Santiago, Chile, 2019.
- [12] Z. XIAN-LIN, Z. DE-QING, P. JIAN y W. TENG-JIAO, «Utilization of Waste Copper Slag to Produce Directly Reduced Iron for Weathering Resistant Steel,» *ISIJ International*, vol. 55, n° 7, pp. 1347-1352, 2015.
- [13] M. E. Schlesinger, M. J. King, K. C. Sole y W. G. Davenport, «Chapter 11 - Copper Loss in Slag,» de *Extractive Metallurgy of Copper (Fifth Edition)*, Elsevier, 2011, pp. 191-203.
- [14] Comisión Nacional de Energía, « Precio Medio de Mercado SEN,» *Energia Abierta*, [En línea]. Available: <http://datos.energiaabierta.cl/dataviews/244918/precio-medio-de-mercado-sen/>. [Último acceso: 01 June 2021].
- [15] Ministerio del Medio Ambiente de Chile, «DECRETO 28 - ESTABLECE NORMA DE EMISIÓN PARA FUNDICIONES DE COBRE Y FUENTES EMISORAS DE ARSÉNICO,» Biblioteca del Congreso Nacional de Chile (BCN), 12 Diciembre 2013. [En línea]. Available: <https://www.bcn.cl/leychile/navegar?idNorma=1057059>. [Último acceso: 01 June 2021].

- [16] A. Sarrafi, B. Rahmati, H. Hassani y H. Shirazi, «Recovery of copper from reverberatory furnace slag by flotation,» de *Minerals Engineering* 17, 2004, pp. 457-459.
- [17] E. Tarbuck, F. Lutgens y D. Tasa, «Ciencias de la Tierra,» Prentice Hall, 2005, pp. 107-133.
- [18] N. Guarda, «Efecto del enfriamiento controlado en el consumo de energía y la recuperación de valioso en el procesamiento de escorias de fusión de cobre,» Tesis de MSc. , 2015.
- [19] X. Gao, Z. Chen, . J. Shi, P. Taskinen y A. Jokilaakso, «Effect of Cooling Rate and Slag Modification on the Copper Matte in Smelting Slag,» *Mining, Metallurgy & Exploration*, vol. 37, p. 1593–1601, 2020.
- [20] E. R. Braithwaite y J. Haber, *Molybdenum: An Outline of its Chemistry and Uses*, Elsevier Science, 1994.
- [21] S. B. Lyon, «Corrosion of Molybdenum and its Alloys,» *Shreir's Corrosion*, vol. 3, pp. 2157-2167, 2010.
- [22] I. M. Association, «International Molybdenum Association Web Site,» 13 May 2021. [En línea]. Available: <https://www.imoa.info/molybdenum/molybdenum-properties.php>.
- [23] COCHILCO, «Informe del Mercado de Minerales, Perpespectivas 2021-2022,» 2020.
- [24] T. S. Institute, «Silver essentials,» 13 May 2021. [En línea]. Available: <https://www.silverinstitute.org/silver-essentials/>.
- [25] T. S. Institute, «Supply and Demand,» 13 May 2021. [En línea]. Available: <https://www.silverinstitute.org/silver-supply-demand/>.
- [26] F. Habashi, *Handbook of Extractive Metallurgy*, Québec, Canadá: WILEY-CH, 1997.
- [27] Geoscience News and Information, «Minerlas/Silver,» *Geology.com*, [En línea]. Available: <https://geology.com/minerals/silver.shtml>. [Último acceso: 13 May 2021].
- [28] Geologyscience, «Geologyscience,» [En línea]. Available: https://geologyscience.com/minerals/silver/#Silver_Occurrence. [Último acceso: 13 May 2021].
- [29] L. B. Gustafson y . J. P. Hunt, «The porphyry copper deposit at El Salvador, Chile,» *Economic Geology*, vol. 70, n° 5, pp. 857-912, 1975.
- [30] L. Voisin, *Fundamentos de Metalurgia Extractiva, Pirometalurgia [Introducción - diapositivas]*, Santiago: Universidad de Chile - FCFM, 2017.
- [31] A. Chen, Z. Peng, J.-Y. Hwang, Y. Ma, X. Liu y X. Chen, «Recovery of Silver and Gold from Copper Anode Slimes,» *The Juornal of The Minerals (JOM)*, vol. 67, n° 2, pp. 493-502, 2014.
- [32] A. Yazawa, «Thermodynamic considerations of copper smelting,» *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 13, n° 3, pp. 443-453, 1974.
- [33] M. Nagamori y P. Mackey, «Thermodynamics of copper matte converting: Part I. Fundamentals of the noranda process.,» *Metallurgical Transactions B*, vol. 9, n° 3, pp. 255-265.
- [34] P. Coursol, N. Tripathi, P. Mackey, T. Leggett y A. S. de Friedberg, «Slag Chemistry of the Mitsubishi S and Cl Furnaces at the Xstrata Copper-Kidd Metallurgical Site,» *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 49, n° 3, pp. 255-262, 2010.

- [35] G. Roghani, . Y. Takeda y K. Itagaki, «Phase equilibrium and minor element distribution between FeO X -SiO₂-MgO-based slag and Cu₂S-FeS matte at 1573 K under high partial pressures of SO₂,» *Metall Mater Trans B*, vol. 31, pp. 705-712, 2000.
- [36] I. Imris, M. Sanchez y G. Achurra, «Copper losses to slags obtained from the El Teniente process,» de *VII International Conference on Molten Slags, The South African Institute of Mining and Metallurgy*, 2004.
- [37] J. Hryn, J. Toguri, R. Choo y N. Stubina, «Densities of molten copper-nickel mattes bewtween 1100 and 1300°C,» de *Canadian Metallurgical Quarterly, Vol 35, No 2*, 1996, pp. 123-132.
- [38] J. Toguri, N. Themelis y P. Jennings, «A review of recent studies on copper smelting,» de *Canadian Metallurgical Quartely, Vol. 3, No 3*, 1964.
- [39] J. Cahill y A. Kirshenbaum, «The density of liquid copper from its melting point (1356°K) to 2500°K and an estimate of its critical constants,» de *Research Institute of Temple University, Philadelphia 44*, 1961.
- [40] M. E. Schlesinger, M. J. King, K. C. Sole y W. G. Davenport, «Chapter 6 - Flash Smelting,» de *Extractive Metallurgy of Copper (Fifth Edition)*, Elsevier, 2011, pp. 89-110.
- [41] G. Lagos, I. Valenzuela, R. Parra, M. Vañdés, J. J. Jara, J. C. Salas, J. Rayo y L. Voisin, *Cobre refinado, Un buen negocio para Chile*, Santiago, Chile: CESCO, 2020.
- [42] A. D. Westland y A. H. Webster, «Distribution of molibdenum between slag, copper matte and copper metal at 1300°C,» *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 29, n° 3, pp. 217-225, 1990.
- [43] V. Montenegro, H. Sano y T. Fujisawa, «Distribución de selenio, cobalto, molibdeno y cadmio en el proceso de fundición de cobre bajo recirculación de polvos,» *Revista de metalurgia*, vol. 44, n° 3, pp. 273-280, 2008.
- [44] J. Lotens and A. Van Del Giesen, «Method for the non leachable immobilisation of molybdenum compounds in a slag,» in *International Patent WO 00/29071*, 2000.
- [45] M. Sánchez y M. Sudbury, «Physochemical characterization of copper slag and alternatives of friendly enviromental management,» de *J. Min. Metall. Sect. B-Metall. 49 (2) B*, 2013, pp. 161-168.
- [46] K. Avarmaa, H. Johto y P. Taskinen, «Distribution of Precious Metals (Ag, Au, Pd, Pt, and Rh) Between Copper Matte and Iron Silicate Slag,» *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 47 B, pp. 244-255, 2016.
- [47] G. Roghani, J. Font, M. Hino y K. Itagaki, «Distribution of Minor Elements between Calcium Ferrite Slag and Copper Matte at 1523 K under High Partial Pressure of SO₂,» *Materials Transactions, JIM*, vol. 37, n° 10, pp. 1547-1579, 1996.
- [48] A. Zakeri, M. Hino y K. Itagaki, «Silver Activity in Matte and Copper Two Phase Region of Cu-Fe-S System,» *Shigen-to-Sozai*, vol. 116, n° 1, pp. 37-43, 2000.
- [49] H. Henao, F. Kongoli y K. Itagaki, «High Temperature Phase Relations in FeOX(X=1 and 1.33)–CaO–SiO₂ Systems under Various Oxygen Partial Pressure,» *Materials Transactions*, vol. 46, n° 4, pp. 812-819, 2005.
- [50] A. Muan y E. Osborn, *Phase equilibria among oxides in steelmaking*, Addison-Wesley Pub. Co, 1965.

- [51] K. Mills y B. Keene, «Physicochemical properties of BOS slags,» de *Commission of the European Communities*, 1986.
- [52] Utigard y A. Warczok , «Density and viscosity of copper/nickel sulphide smelting in converting slags, Volume IV,» de *Copper 95 Proceedings of the Third International Conference, Vol. IV, Pyrometallurgy of Copper*, 1995, pp. 423-437.
- [53] A. Ballester y L. F. Verdeja, *Metalurgia Extractiva Vol I*, Sintesis Editorial, 2000.
- [54] J. Li, K. Huang y X. Chen, «Interfacial Tension between Slag and Copper Matte,» *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, vol. 2, n° 12, pp. 386-391, 1989.
- [55] X. Cheng, Z. Cui, L. Contreras, M. Chen, A. Nguyen y B. Zhao, «Introduction of Matte Droplets in Copper Smelting Slag,» *8th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing* , pp. 385-394, 2017.
- [56] A. Warczok y G. Riveros, «Electromagnetic buoyancy force of copper inclusions in a liquid slag,» de *CONAMET/SAM-SIMPOSIO MATERIA*, 2002.
- [57] C. Nubia, *Contribución al análisis fisicoquímico de las pérdidas de cobre en escorias*, Concepción, Chile: Universidad de Concepción, 2011.
- [58] F. Carranza, R. Romero, A. Mazuelos, N. Iglesias y O. Forcat, «Biorecovery of copper from converter slags: Slags characterization and exploratory ferric leaching tests,» de *Hydrometallurgy* 97, 2009, pp. 39-45.
- [59] F. Arslan, K. Giray, G. Önal y V. Gürkan, «Development of a Flowsheet for Recovering Copper and Tin from Copper Refining Slags,» de *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection Vol. 2, No. 2, 1303-0868*, 2002, pp. 94-102.
- [60] B. Das, B. Kanta Mishra, S. Angadi, S. Kumar Pradhan, S. Prakash y J. Mohanty, «Characterization and recovery of copper values from discarded slag,» de *Waste Management & Research* 28, 2010, p. 561–567.
- [61] M. Sánchez y M. Sudbury, «Reutilisation of primary metallurgical wastes: Copper slag as a source of copper, molybdenum, and iron - Brief review of test work and the proposed way forward,» de *3rd International Slag Valorisation Symposium*, 2013, pp. 135-146.
- [62] CODELCO Chile - División Salvador, «DIA - Flotación de Escorias Convertidor Teniente Fundición Potrerillos,» 2011, pp. 13-111.
- [63] N. Tshiongo, R. K. Mbaya, K. Maweja y L. Tshabalala, «Effect of Cooling Rate on base Metals Recovery from Copper Matte Smelting Slags,» de *World Academy of Science, Engineering and Technology* 46, 2010.
- [64] A. Mihajlović, Ž. Kamberović, M. Korac y M. Gavrilovski, «The effect of primary copper slag cooling rate on the copper valorization in the flotation process,» *Metallurgical and Materials Engineering*, vol. 21, n° 2, pp. 127-141, 2015.
- [65] O. Pavez, P. Herrera, M. González y O. Rivera, «Copper Recovery Through Smelter Slag Flotation in Atacama, Chile: An Industrial Case Study,» *Ingeniería e Investigación* , vol. 41, n° 1, p. e84162, 2021.
- [66] N. Cardona, B. Davis y P. Coursol, «Slag Cleaning Principles and Practice,» de *Copper 2013*, Santiago, Chile, 2013.

- [67] F. Barona, «Influencia de la Distribución de Tamaño de Burbujas en la Recuperación de la Flotación para Minerales de Cobre,» Depto Ing. de Minas, Universidad de Chile, Santiago, Chile, 2007.
- [68] G. McKerrow, A. Pelletier y C. Newman, «Process for controlled slow cooling of non-ferrous smelting slags». United State Patente US4046323A, 6 September 1977.

ANEXO A: 9th International Copper Conference - Copper 2016

EFFECTS OF THE CONTROLLED COOLING RATE ON COPPER, MOLYBDENUM AND SILVER BEHAVIOUR CONTAINED INTO INDUSTRIAL COPPER SMELTING SLAGS

C. Pizarro and L. Voisin

AMTC-DIMin, University of Chile
Advanced Mining Technology Center - Department of Mining Engineering
Av. Tupper 2007-2069,
Santiago, Chile
lvoisin@ing.uchile.cl

ABSTRACT

Copper smelters generate large amounts of slags and between them the Fayalite types, which contains iron oxides and silica as main components, are the most used during the smelting stage around the world. Smelting slags are conventionally treated at high temperature under reducing condition in order to produce two immiscible phases, a matte that is sent to the converting stage and where most of the copper in trap is recovered and, a reduced slag that is usually discarded with low content of magnetite but still containing some dissolved copper and other valuables such as molybdenum and silver as minor elements.

An increasing alternative to the pyrometallurgical treatment of smelting slag is its cooling, milling and froth flotation to produce a copper concentrate that is sent to smelting stage and a tailing that is discarded. According to this treatment the cooling rate, results to be an important variable of control because it has effects on crystallinity of the slag matrix, and also on sedimentation and coalescence of the in trapped valuables.

In the present work, industrial copper smelting slags were doped with different amounts of molybdenum and silver, melted at 1300 °C under controlled partial pressure of oxygen of 10^{-8} atmospheres, and controlled cooled at different rates in order to clarify the distribution of contained copper, molybdenum and silver, between precipitated copper matte phase and slag remainder to be treated by milling and froth flotation. The prominent results, suggest suitable conditions that allow to optimize the recovery of valuables during the corresponding treatment of copper smelting slags.

ANEXO B: 5th Slag Valorisation Symposium - SVS 2017

DETERMINATION OF THE BEHAVIOUR OF VALUABLE METALS DURING THE CONTROLLED COOLING OF COPPER SMELTING SLAGS TO CLARIFY THEIR RECOVERY BY GRINDING AND FLOTATION

C. Pizarro, L. Voisin and J. Ossandon

AMTC-DIMin, University of Chile
Advanced Mining Technology Center - Department of Mining Engineering
Av. Tupper 2007-2069,
Santiago, Chile
capizarro@ing.uchile.cl

ABSTRACT

During the first stage of the pyrometallurgical production of metallic copper from copper sulphide concentrate, are generated large amounts of slags. Smelting slags are conventionally treated at high temperature under reducing conditions in order to produce two immiscible phases: a matte that is sent to the converting stage and a reduced slag that is usually discarded although it still contains some dissolved copper and other valuables such as molybdenum, silver and zinc as minor elements.

The high valuables content in the discarded slag and the increase in the electric energy cost has motivated the implementation of an alternative process to treat smelting slags, involving cooling, grinding and froth flotation. According to this treatment the cooling rate is an important variable of control because it has effects on crystallinity of the slag matrix, on sedimentation and in coalescence of the trapped valuables.

In this work, industrial copper smelting slags were doped with different amounts of molybdenum and silver and were melted at 1300 °C under controlled partial pressure of oxygen of 10^{-8} atmospheres, adjusting to industrial melting conditions of the Teniente Converter technology. After that, they were cooled at different rates in order to clarify the distribution of contained copper, molybdenum, silver and zinc between precipitated copper matte phase and the remainder slag that will be treated. The prominent results, suggest suitable conditions that allow reducing valuables content in the discarded slag and increasing the metallurgical recovery in the overall process.

ANEXO C: 11th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts - Molten 2021

BEHAVIOUR OF SILVER AND MOLYBDENUM, AS MINOR ELEMENTS, DURING THE CONTROLLED COOLING TREATMENT OF COPPER SMELTING SLAG FOR FURTHER GRINDING AND FROTH FLOTATION

C. Pizarro, L. Voisin and J. Ossandon

AMTC-DIMin, University of Chile
Advanced Mining Technology Center - Department of Mining Engineering
Av. Tupper 2007-2069,
Santiago, Chile

capizarro@ing.uchile.cl

ABSTRACT

Copper smelters generate large amounts of slags and between them the Fayalite types, which contains iron oxides and silica as main components, are the most used during the smelting stage around the world. Smelting slags are conventionally treated at high temperature under reducing condition in order to produce two immiscible phases, a matte that is sent to the converting stage and where most of the copper in trap is recovered and, a reduced slag that is usually discarded with low content of magnetite but still containing some dissolved copper and other valuables such as molybdenum and silver as minor elements.

A way of copper smelting slag processing involves cooling, grinding and froth flotation. After the cooling stage, the precipitated copper matter phase is recirculated to the converting, and solid slag is sent to grinding and flotation. According to this the cooling rate is an important variable of control because it has effects on crystallinity of the slag matrix, on sedimentation and in coalescence of the trapped valuables.

In this work, industrial smelting slag, together with different amounts of molybdenum and silver were melted at 1300°C under controlled partial pressure of oxygen, adjusting to operation conditions of Flash Outokumpu technology. After that, they were cooled at different rates to clarify the distribution of contained copper, molybdenum and silver between precipitated copper matte phase and the remainder slag.

According to the obtained results, it can be expected that an slow cooling of smelting slag may enhanced the recovery of copper and silver into the produced button matte that is sent to converting stage, nevertheless it would leave few copper species dispersed on the remaining slag that has to be later treated by grinding and froth flotation, since most contained molybdenum tends to quickly be oxidized, it will be caught by magnetite into that remaining slag as well, making difficult its recovery during froth flotation and therefore will go into the tailing.