

Universidad de Huelva

Departamento de Ciencias de la Tierra



Estudio físico-químico de las escorias y mata de los hornos flash y eléctrico enfocado al análisis de las pérdidas de cobre

Memoria para optar al grado de doctora
presentada por:

María Magdalena Bacedoni Morales

Fecha de lectura: 26 de mayo de 2021

Bajo la dirección de los doctores:

Ignacio Moreno-Ventas Bravo

Guillermo Río Ransanz

Huelva, 2021



Universidad de Huelva

Departamento de Ciencias de la Tierra



ESTUDIO FÍSICO-QUÍMICO DE LAS ESCORIAS Y MATA DE LOS HORNOS FLASH Y ELÉCTRICO ENFOCADO AL ANÁLISIS DE LAS PÉRDIDAS DE COBRE

Memoria para optar al grado de doctora
presentada por:

María Magdalena Bacedoni Morales

Fecha de lectura: (prevista Mayo)

Bajo la dirección de los doctores:

Ignacio Moreno-Ventas Bravo

Guillermo Ríos Ransanz

Huelva, 2021

Universidad de Huelva

Facultad de Ciencias Experimentales

Departamento de Ciencias de la Tierra

Centro de Investigación en Química Sostenible (CIQSO)



**ESTUDIO FÍSICO-QUÍMICO DE LAS ESCORIAS Y
MATA DE LOS HORNOS FLASH Y ELÉCTRICO
ENFOCADO AL ANÁLISIS DE LAS PÉRDIDAS DE
COBRE**

Memoria para optar al grado de Doctora

María Magdalena Bacedoni Morales

Directores:

Dr. D. Ignacio Moreno-Ventas Bravo

Profesor Titular de Universidad del Área de Petrología y Geoquímica del
Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Huelva

Dr. D. Guillermo Ríos Ransanz

Director de Innovación y Tecnología de Atlantic Copper S.L.U

Huelva, febrero 2021

“Lo importante es no tener arrugas en el cerebro”

Margarita Salas

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría dar las gracias en primer lugar a mis directores de tesis. A Iñaki, por su tiempo y dedicación, y por todo lo que me ha enseñado. A Guillermo, por su apoyo y confianza, y por sus palabras de ánimo que siempre ha tenido desde el principio hasta el final. Sin ellos, este trabajo no habría sido posible.

Agradecer a los ingenieros de Atlantic Copper, Jesús, Irene, Paco e Ismael que me han ayudado siempre en todo lo que he necesitado. Especialmente a Jesús, por su tiempo, por su disponibilidad y por su buen hacer en todos los momentos de muestreos, de dudas, de consulta de datos y en hacerme saber siempre que podía contar con él. A otros compañeros como Coral y Tomás, por su atención e interés en preguntarme siempre que nos veíamos en la fundición.

Al personal de la unidad de microscopía y preparación de muestras de los servicios centrales de investigación de la Universidad de Huelva, a Gloria, Cinta y Cristóbal, por su ayuda y apoyo durante todo este tiempo.

A mi compañero de Filico, Jesús, al que debo decirle, que he sido una afortunada en conocerlo y en compartir tantos momentos de agobios, risas y consejos día tras día en nuestro lugar de trabajo. A todas las alumnas que han pasado por Filico y que me han ayudado de alguna manera en este trabajo.

A todos los profesores y profesoras de la Facultad de Ciencias Experimentales que me conocían, y a los que he conocido durante este tiempo, por sus palabras de ánimo.

Quiero agradecer especialmente a toda mi familia. A mi marido, por su apoyo incondicional y por su constante ayuda y ánimo recibido. A mis padres y hermanos por su comprensión y fuerza que durante todos estos años me han dado, y sobre todo a mis sobrinas, la mayoría nacidas durante este tiempo, y que son las que me han hecho sonreír siempre cuando más lo necesitaba.

Finalmente agradecer a mis amigas y amigos por su continuo interés por mi trabajo y mensajes de apoyo.

Resumen

Esta tesis doctoral tiene como finalidad el estudio de las variables de proceso que afectan a las pérdidas de cobre en escorias procedentes de un Horno de Fusión Flash (Outotec) y de un Horno Eléctrico de tratamiento de escorias de la fundición Atlantic Copper S.L.U. (Huelva, España). Este estudio se llevó a cabo mediante la caracterización química-mineral y textural de muestras de fundidos industriales, el uso de la modelación termodinámica de los sistemas en equilibrio, y el desarrollo de metodologías de evaluación de las pérdidas de cobre y cálculos de proceso, basados en balances de masa y energía y los procesos de decantación de gotas de mata.

Este trabajo consta de cinco capítulos. El capítulo 1 corresponde a la introducción donde se realiza una descripción del proceso productivo de la fundición Atlantic Copper y una revisión bibliográfica sobre los fundamentos físico-químicos de la fusión de cobre y las pérdidas de cobre en las escorias. En el capítulo 2 se presenta la propuesta de tesis definiéndose el objetivo general y los objetivos específicos alcanzados. El capítulo 3 describe la toma de muestras realizada a los distintos materiales y la preparación de las mismas para su análisis químico-mineral mediante distintas técnicas analíticas. El capítulo 4 presenta los resultados obtenidos y su discusión los cuales son divididos en 3 bloques: un primer bloque que recoge la caracterización de los materiales involucrados en el proceso de fusión flash, un segundo bloque que analiza desde el punto de vista del equilibrio termodinámico las escorias procedentes de la fusión flash y horno eléctrico de tratamiento de escorias, y un último bloque dedicado al análisis del proceso de fusión y decantación de la mata a través del desarrollo de metodologías de cálculos. En el capítulo 5 se presentan las conclusiones obtenidas. Tras la finalización de cada capítulo se recoge la bibliografía consultada, y al final de la memoria se adjuntan en anexos todos los análisis químicos, mineralógicos, granulométricos, coeficientes de distribución, matriz de cálculo y resultados secundarios que complementan al capítulo 4.

El conjunto de estos estudios permitió realizar una evaluación y diagnóstico de los procesos con el objeto de aportar conocimiento a la práctica industrial para su optimización.

Los resultados más importantes obtenidos son:

- El estudio de caracterización químico-mineral y textural de los fundidos escoria-mata una vez solidificados y muestreados en la corriente de gases del horno flash, mostró que la dimensión real del espacio reactivo del proceso de fusión tiene escala de gota micrométrica de fundido, haciendo intuir las limitaciones cinéticas del proceso.
- La composición de los tipos de escorias I y II observada en los materiales arrastrados por los gases del horno flash, refleja distintas condiciones térmicas y fluctuaciones de la presión parcial de oxígeno y sirven de alimentación a las acreciones formadas en la salida de gases del horno.

- Las escorias del Horno Flash se encuentran sobrecalentadas 109°C por encima de la temperatura liquidus de la magnetita. El contenido de magnetita, el contenido de cobre disuelto y el grado de mata de las gotas de mata atrapada indican que las escorias tienen un grado de oxidación mayor que la mata del fondo del baño. Esta condición de no equilibrio favorece las pérdidas químicas de cobre en la escoria.
- Las escorias del Horno Eléctrico muestran un bajo grado de reducción favoreciendo las pérdidas químicas de cobre y un sobrecalentamiento de 114°C sobre el cotético magnetita-fayalita.
- Las pérdidas de cobre en las escorias del horno flash y del horno eléctrico son principalmente de tipo químico. La cuantificación realizada estima un 73% de pérdidas químicas en el horno flash y un 85% en el horno eléctrico.
- Los resultados del modelo de balance y energía del proceso de fusión muestran una adecuada concordancia a los valores industriales. La introducción de coeficientes de distribución y ratios moleculares en el modelo permitieron conocer la distribución del Zn y del Pb en las distintas fases del proceso y tener una estimación de las pérdidas químicas de cobre en la escoria en diferentes condiciones de operación.
- Los modelos de decantación de gotas de mata en el baño de los hornos flash y eléctrico desarrollado en base a las propiedades reológicas, a la temperatura de la escoria líquida, a los tiempos de residencia y a la altura de la capa de escoria calculados, muestran una efectiva decantación con un elevado grado de limpieza.

Summary

The aim of this doctoral thesis is to study the process variables that affect copper losses in slags from a Flash Smelting Furnace (Outotec) and an Electric Slag Treatment Furnace of the Atlantic Copper smelter S.L.U., (Huelva, Spain). This study was carried out through the chemical-mineral and textural characterization of samples of industrial melts, the use of thermodynamic modeling of systems in equilibrium, and the development of methodologies for the evaluation of copper losses and process calculations, based on mass and energy balances and the settling processes of the matte drops.

This work consists of five chapters. Chapter 1 corresponds to the introduction where a description of the production process of the Atlantic Copper smelter and a bibliographic review on the physicochemical fundamentals of copper smelting and copper losses in slags is made. In Chapter 2 the thesis proposal is presented, defining the general objective and the specific objectives achieved. Chapter 3 describes the sampling carried out on the different materials and their preparation for their chemical-mineral analysis using different analytical techniques. Chapter 4 presents the results obtained and their discussion, which are divided into 3 blocks: a first block that collects the characterization of the materials involved in the flash smelting process, a second block that analyzes from the point of view of thermodynamic equilibrium the slags from flash smelting and slag treatment electric furnace, and the last block dedicated to the analysis of the smelting and settling process of the matte through the development of calculation methodologies. In the chapter 5 the conclusions obtained are presented. After the completion of each chapter, the bibliography consulted is collected, and at the end of the report all the chemical, mineralogical, granulometric analyzes, distribution coefficients, calculation matrix, and secondary results that complement chapter 4 are attached as an annex.

The set of these studies allowed to carry out an evaluation and diagnosis of the processes in order to contribute knowledge to industrial practice for its optimization.

The most important results obtained are:

- The study of chemical-mineral and textural characterization of the slag-matte melts once solidified and sampled in the gas stream of the flash furnace, showed that the real dimension of the reactive space of the smelting process has a scale of the melt micrometric drop, suggesting the kinetic limitations of the process.
- The composition of slag types I and II observed in the materials entrained by the gases of the flash furnace reflect different thermal conditions and fluctuations in the oxygen partial pressure and serve as a feed for the accretions formed in the uptake of the furnace.
- The slag from Flash Smelting Furnace is overheated 109°C above the liquidus temperature of magnetite. The magnetite content, the dissolved copper content and the matte grade of the trapped matte droplets indicate that the slags have a higher degree of oxidation than the matte at the bottom of the bath. This non-equilibrium condition favors the chemical losses of copper in the slag.

- The slag from the Electric Furnace shows a low degree of reduction favoring the chemical losses of copper and an overheating of 114°C over the cotectic magnetite-fayalite.
- Copper losses in the flash furnace and electric furnace slag are mainly chemical. The quantification carried out estimates 73% chemical losses in the flash furnace and 85% in the electric furnace.
- The results of the balance and energy model of the smelting process show an adequate concordance to the industrial values. The introduction of distribution coefficients and molecular ratios in the model allowed to know the distribution of Zn and Pb in the different phases of the process and to have an estimate of the chemical losses of copper in the slag under different operating conditions.
- The models for the settling of droplets of matte in the bath of the flash and electric furnaces developed based on the rheological properties, the temperature of the liquid slag, the residence times, and the height of the slag layer calculated, show effective settling with a high degree of cleaning.

Índice de contenidos

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	26
1.1. PROCESO PRODUCTIVO DE LA METALURGIA DEL COBRE	26
1.1.1. Introducción	26
1.1.2. Fundición y Refinería Atlantic Copper.....	28
1.1.3. Diagrama de flujo del proceso productivo	29
1.1.4. Fundición	29
1.1.4.1. Horno Flash (HF).....	31
1.1.4.2. Convertidor Pierce Smith (CPS).....	35
1.1.4.3. Horno Eléctrico (HE).....	37
1.1.4.4. Horno de Afino.....	40
1.1.4.5. Moldeo	41
1.1.5. Refinería electrolítica.....	41
1.1.6. Plantas de Ácido.....	42
1.2. FUNDAMENTOS FÍSICO-QUÍMICOS DEL PROCESO	43
1.2.1. Definición, composición y estructura de las fases condensadas.....	43
1.2.2. Base experimental.....	45
1.2.3. Diagramas de fases	46
1.2.4. Físico-química de las escorias de fusión.....	50
1.2.5. Coeficientes de distribución de elementos menores	56
1.3. PÉRDIDAS DE COBRE: QUÍMICAS Y MECÁNICAS	58
1.3.1. Disolución de cobre en la escoria: pérdidas químicas	58
1.3.2. Pérdidas mecánicas.....	62
1.3.3. Modelos de cuantificación de pérdidas de cobre.....	70
1.3.4. Limpieza pirometalúrgica de las escorias de fusión: Reducción.....	72
1.4. BALANCE DE PROCESO	74
BIBLIOGRAFÍA	76
CAPÍTULO 2. PROPUESTA DE TESIS	83
2.1. HIPÓTESIS DE TRABAJO	83
2.2. OBJETIVOS CIENTÍFICOS TECNOLÓGICOS	84
2.2.1. Objetivo general	84
2.2.2. Objetivos específicos	85
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA DE MUESTREO Y TÉCNICAS ANALÍTICAS	87
3.1. TÉCNICAS DE MUESTREO	87
3.1.1. Muestreo de escoria y mata en el exterior y en el interior del HF y HE	87
3.1.2. Muestreo de los materiales arrastrados por los gases del HF y muestreo de acreciones	89
3.1.3. Muestreo de concentrados, fundente, polvo recirculante, polvo circulante, escoria de convertidores y materiales secundarios	90
3.2. PREPARACIÓN DE MUESTRAS	90
3.2.1. Fabricación de probetas pulidas	90
3.2.2. Preparación de láminas pulidas	92
3.2.3. Preparación de muestras no orientadas en láminas portaobjetos.....	93
3.2.4. Preparación de muestras en disolución	93
3.3. TÉCNICAS ANALÍTICAS	94
3.3.1. Análisis químico.....	94

3.3.2. Análisis granulométrico	94
3.3.3. Análisis mineralógico y caracterización microanalítica.....	95
3.3.3.1. Análisis por Difracción de rayos-X (DRX); método de polvo cristalino	95
3.3.3.2. Microscopio electrónico de barrido con analizador de energía (SEM) y Microsonda electrónica (EPMA)	96
3.3.4. Analizador magnético SATMAGAN	97
3.4. ANÁLISIS DE IMAGEN.....	98
BIBLIOGRAFÍA.....	99
<u>CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u>	100
4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	100
4.1.1. Caracterización del material arrastrado por los gases del HF.....	100
4.1.1.1. Textura aglomerada de gotas	100
4.1.1.2. Solvus escoria-mata	102
4.1.1.3. Tipos de sistemas escoria-mata: Tipo I y Tipo II	103
4.1.1.4. Secuencia de cristalización de las escorias de Tipo I y Tipo II	106
4.1.1.5. Gotas FS (Fayalite Slag) y MS (Magnetite Slag)	108
4.1.1.6. Sistema doble de gota de mata	110
4.1.2. Acreciones.....	114
4.1.2.1. Caracterización: relaciones texturales y composición química-mineral	114
4.1.2.2. Origen y mecanismo de formación de las acreciones	117
4.1.3. Escoria muestreada en el interior del HF y del HE.....	120
4.1.3.1. Caracterización: relaciones texturales y composición química	120
4.1.4. Escoria muestreada en el exterior del HF y del HE	122
4.1.4.1. Caracterización: relaciones texturales y composición química-mineral	122
4.1.4.2. Contenido de cobre en la escoria fundida muestreada en el interior y en el exterior del HF y del HE	124
BIBLIOGRAFÍA.....	127
4.2. CÁLCULOS TERMOQUÍMICOS	128
4.2.1. Modelación termodinámica: FactSage™	128
4.2.2. Definición de la composición del sistema para cálculos termodinámicos	129
4.2.3. HORNO FLASH	132
4.2.3.1. Liquidus de la escoria	132
• Efecto de la ratio Fe/SiO ₂	132
• Efecto de los óxidos menores.....	133
• Efecto de la presión parcial de oxígeno (pO ₂).....	134
4.2.3.2. Contenido de <i>magnetita líquida</i> en la escoria fundida.....	135
4.2.3.3. Solubilidad del cobre: Indicadores.....	136
• Ratio Fe/SiO ₂	136
• Contenido de Fe en la mata	137
• Óxidos menores: Al ₂ O ₃ y CaO	139
4.2.4. HORNO ELÉCTRICO	140
4.2.4.1. Proceso de reducción	140
4.2.4.2. Liquidus de la escoria	147
• Efecto de la ratio Fe/SiO ₂	147
• Efecto de los óxidos menores: Al ₂ O ₃ y CaO	148
4.2.4.3. Contenido de <i>magnetita líquida</i> en la escoria fundida.....	149
4.2.4.4. Solubilidad del cobre: Indicadores.....	150
• Ratio Fe/SiO ₂	150
• Contenido de Fe en la mata	151
• Óxidos menores: Al ₂ O ₃ y CaO	153

4.2.5. CUANTIFICACIÓN DE LAS PÉRDIDAS DE COBRE: Química y Mecánica	154
BIBLIOGRAFÍA.....	157
4.3. CÁLCULOS DE PROCESO	160
4.3.1. BALANCE DE PROCESO DEL HORNO FLASH.....	160
4.3.1.1. Cálculo de balance: Masa y Energía	160
4.3.1.2. Caracterización química - mineral de los concentrados.....	166
4.3.1.3. Formación de las ligas de alimentación al HF.....	172
4.3.1.4 Distribución de elementos menores: coeficientes.....	174
4.3.1.5. Balance de masa y energía: resultados.....	175
4.3.1.6. Efecto de las variables: SiO ₂ en la escoria; polvo recirculante y escoria de convertidores en el enriquecimiento de oxígeno.....	180
4.3.1.7. Efecto de la liga y de los concentrados en el coeficiente de oxígeno.	182
4.3.1.8. Comparación de los resultados del modelo de balance con los datos operacionales.	183
4.3.1.9. Eficiencia del proceso de fusión flash.....	187
4.3.2 MODELO DE DECANTACIÓN DE GOTAS DE MATA.....	193
4.3.2.1. Velocidad terminal de las gotas de mata.....	193
HORNO FLASH.....	194
4.3.2.2. Propiedades reológicas del fundido escoria-mata: Viscosidad y Densidad....	194
• Viscosidad de la escoria del HF	195
• Efecto de la composición y de la temperatura en la viscosidad	196
• Densidad de la escoria y de la mata del HF	198
4.3.2.3. Diámetro de gotas de mata	199
4.3.2.4. Tiempo de residencia y altura de la capa de escoria en el HF.....	199
4.3.2.5. Esquema del modelo: Alturas de la capa de escoria	201
4.3.2.6. Dinámica del modelo: Efecto de la “lluvia” en la decantación de las gotas de mata.....	203
4.3.2.7. Metodología de cálculo del modelo.....	204
4.3.2.8. Resultados del modelo	206
4.3.2.9. Ciclos del modelo	209
4.3.2.10. Pérdida mecánica de cobre	211
HORNO ELÉCTRICO.....	215
4.3.2.11. Propiedades reológicas del fundido escoria-mata: Viscosidad y Densidad... 215	
4.3.2.12. Diámetro de gotas de mata	218
4.3.2.13. Tiempo de residencia y altura de la capa de escoria en el HE.....	218
4.3.2.14. Esquema del modelo	218
4.3.2.15. Metodología de cálculo del modelo.....	220
4.3.2.16. Resultados del modelo	220
4.3.2.17. Pérdida mecánica de cobre	221
BIBLIOGRAFÍA.....	226
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	229
ANEXOS.....	232

ANEXO 1. Análisis semicuantitativos (SEM) de las fases minerales identificadas en la escoria de Tipo I.....	233
ANEXO 2. Análisis semicuantitativos (SEM) de las fases minerales identificadas en la escoria de Tipo II: nd= no detectado	233
ANEXO 3. Análisis semicuantitativos de los subtipos MS (magnetite slag) y FS (fayalite slag) de escoria de Tipo II.	234
ANEXO 4. Microanálisis EPMA de las fases minerales identificadas en las acreciones de Tipo I y de Tipo II: nd= no detectado	235
ANEXO 5. Microanálisis EPMA de la escoria líquida muestreada en el interior del HF y del HE	237
ANEXO 6. Microanálisis EPMA de las fases minerales de la escoria muestreada en la canal del HF.....	238
ANEXO 7. Microanálisis EPMA del vidrio intersticial y de las gotas de mata en la escoria muestreada en la canal del HF y HE.....	239
ANEXO 8. Análisis químico-mineral por EPMA de la mata del HF e imágenes BSE.....	240
ANEXO 9. Entalpías de los componentes HT°/PM (MJ/Kg).....	241
ANEXO 10. Matriz de balance del proceso de fusión en el Horno Flash.	242
ANEXO 11: Análisis químico por FRX de los concentrados de sulfuros polimetálicos.	243
ANEXO 12. Análisis químico-mineral por EPMA de los sulfuros identificados en los concentrados polimetálicos.	244
ANEXO 13. Moda mineral de los materiales recirculantes.....	253
ANEXO 14. Resultados del balance de proceso de los concentrados de sulfuros polimetálicos con materiales recirculantes que forman las ligas. CDO: concentrado.....	254
ANEXO 15. Porcentaje de participación de los concentrados y materiales recirculantes que forman las ligas mensuales obtenidas	255
ANEXO 16. Composición química de las ligas mensuales.....	256
ANEXO 17. Composición mineral de las ligas mensuales.....	257
ANEXO 18. Coeficientes de distribución y ratios moleculares para Zn y Pb calculados con FactSage TM de las ligas mensuales.	258
ANEXO 19. Superficie específica y valores estadísticos de la distribución de tamaños de grano de los concentrados de sulfuros polimetálicos. . Análisis granulométrico realizado mediante contador de partículas MasterSizer 2000.....	259
ANEXO 20. Superficie específica y valores estadísticos de la distribución de los tamaños de grano de muestras de fundente. Análisis granulométrico realizado mediante contador de partículas MasterSizer 2000.....	260

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Diagrama de flujo del proceso productivo del Complejo Metalúrgico Atlantic Copper (Huelva). Área gris= Fundición. Área naranja= Refinería. Área amarilla= Plantas de Ácido. Área verde= Productos finales.	29
Figura 1.2. Esquema del Horno Flash Outotec®.....	31
Figura 1.3. Esquema del Horno Eléctrico (AC).....	38
Figura 1.4. (a): Presión parcial de oxígeno frente al grado de mata a distintas presiones parciales de SO ₂ . (b): Presión parcial de azufre frente al grado de mata a distintas presiones parciales de SO ₂ (Roghani et al., 2000).	43
Figura 1.5. Esquema de la estructura de la escoria fayalítica. (a): Sólida. (b): Fundida (Shamsuddin, 2016).	44
Figura 1.6. (a): Diagrama de fases del sistema [FeO-SiO ₂ -FeS] a 1200°C. Los fundidos tipo L _m de la parte superior son equivalentes a la mata y los fundidos tipo L _e son equivalentes a la escoria. Diagrama basado en Yazawa y Kameda, 1953 (Schlesinger et al., 2011). (b): Diagrama de fases del sistema [FeO-SiO ₂ -FeS] a 1200°C y binario FeS-FeO, Yazawa y Kameda, 1953 (Waseda y Toguri, 1998).	46
Figura 1.7. Diagrama de fases del sistema [FeO-Fe ₂ O ₃ -SiO ₂] (Muan, 1955).	47
Figura 1.8. Superficie liquidus del sistema [FeO-Fe ₂ O ₃ -SiO ₂] a 1200°C y 1250°C Diagrama basado en Muan, 1955 (Schlesinger et al., 2011).	48
Figura 1.9. Diagrama pseudoternario del sistema {Cu ₂ O-Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ } en equilibrio con cobre metálico. Diagrama basado en Hidayat, 2013.	48
Figura 1.10. Diagrama de fases pseudo-binario del sistema {Cu ₂ S-FeS} (Schlegel y Schuller, 1952 en Toguri et al., 1964).	49
Figura 1.11. Diagrama de fases ternario del sistema {Cu ₂ S-FeS-FeO} (Yazawa y Kameda, 1955, en Toguri et al., 1964).	49
Figura 1.12. Correlación entre el porcentaje de magnetita y la pO ₂ (atm) entre datos experimentales (Michal y Schuhmann, en Sridhar et al, 1997) y datos industriales de horno flash (HF) y horno reverbero (HR). Tamano (HF), Chino (HF), Onahama (HR), Oroya (HR) y Norilsk (HF). (Sridhar et al, 1997).	51
Figura 1.13. Efecto de la ratio Fe/SiO ₂ en el liquidus de la escoria del horno de fusión Mitsubishi. ([Cu] _{meta} =68%, [Fe] _{meta} =6.8%, [ZnO] _{escoria} =4.0%, [CaO] _{escoria} =3.3%, [Al ₂ O ₃] _{escoria} =2.0%, [MgO] _{escoria} = 0.8%, pSO ₂ =0.2). (Coursol et al, 2010).	53
Figura 1.14. Efecto de la ratio Fe/SiO ₂ en el liquidus de la escoria del horno eléctrico. ([Cu] _{meta} =72.0%, [Fe] _{meta} =6.5%, [S] _{meta} =21.5%, [ZnO] _{escoria} =2.0%, [CaO] _{escoria} =0.9%, [Al ₂ O ₃] _{escoria} =4.0%, [MgO] _{escoria} = 0.9%). (Cardona et al., 2011).	53
Figura 1.15. Efecto de la pO ₂ en la superficie liquidus del sistema {FeO-CaO-SiO ₂ } a 1300°C. (Hidayat et al., 2010).	54
Figura 1.16. Efecto del CaO (a) y Al ₂ O ₃ (b) en el liquidus de la escoria del horno de fusión Mitsubishi. ([Cu] _{meta} =68%, [Fe] _{meta} =6.8%, [ZnO] _{escoria} =4.0%, [CaO] _{escoria} =3.3%, [Al ₂ O ₃] _{escoria} =2.0%, [MgO] _{escoria} = 0.8%), pSO ₂ =0.25) (Coursol et al, 2010).	55
Figura 1.17. Efecto de Al ₂ O ₃ (a) y CaO (b) en el liquidus de la escoria del horno eléctrico. ([Cu] _{meta} =72%, [Fe] _{meta} =6.5%, [S] _{meta} = 21.5%, [ZnO] _{escoria} =2.0%, [MgO] _{escoria} = 0.9%, [CaO] _{escoria} =0.9%, [Al ₂ O ₃] _{escoria} =4.0%), pSO ₂ =0.25) (Cardona et al., 2011).	56
Figura 1.18. Relación entre el contenido de cobre en la escoria y la pO ₂ (Yazawa 1976, Nanjo y Waseda 1980 en Waseda y Toguri, 1998).	59
Figura 1.19. Resultados experimentales del contenido de cobre en la escoria en función del grado de mata. (Imris et al., 2000).	60
Figura 1.20. Niveles de Cu (Cu ₂ O) y S (FeS) en la escoria líquida del HE a 1220°C. ([ZnO] _{escoria} =2.0%, [MgO] _{escoria} = 0.8%, [CaO] _{escoria} =0.8%, [Al ₂ O ₃] _{escoria} =4.0%, Fe/SiO ₂ =1.6), pSO ₂ =0.25) (Cardona et al., 2011).	61
Figura 1.21. <i>R'pu2</i> frente <i>Re'</i> para partículas esféricas (Richardson y Harker, 2002).	66

Figura 1.22. Relación entre la ratio de decantación (masa de gotas decantada respecto a la masa de gotas considerada) y el diámetro de gotas de níquel en el HE. (Xia et al., 2004).....	67
Figura 1.23. Interacciones entre burbuja de gas y gotas de mata; (a): Film de mata alrededor de una gota de gas; (b): gota de mata unida a una burbuja de gas; (c): gotas de mata y burbuja sin contacto (Minto y Davenport (1972) en Ip y Toguri, 1992).....	68
Figura 1.24. Contenido de Cu en la capa escoria (Furuta et al., 2006).....	70
Figura 1.25. Sangrado de la escoria a diferentes niveles (Furuta et al., 2006).....	70
Figura 1.26. Pérdidas de cobre en el HF (Furuta et al., 2006).....	71
Figura 3.1. Muestreo de la escoria y mata en el HF y HE.	87
Figura 3.2. (a): Localización de la barra de acero utilizada de toma-muestras en el techo del reposador del HF. (b): Localización de la barra de acero utilizada de toma-muestras en la bóveda suspendida del HE.	88
Figura 3.3. Muestreo de escoria con la barra de acero en el interior de los hornos.....	88
Figura 3.4. Muestreo de escoria con la barra de acero en el canal del HF.....	89
Figura 3.5. Muestro del material arrastrado por los gases del HF y muestreo de las acreciones formadas en la unión de la salida de gases y la caldera recuperadora de calor.	89
Figura 3.6. Superficies de corte para el estudio microanalítico. (a): Muestra de escoria. (b): Muestra de mata.	91
Figura 3.7. Preparación de muestras de escorias muestreadas con la barra de acero.	91
Figura 3.8. Preparación de muestras del material arrastrado por los gases del HF muestreadas con la barra de acero.	92
Figura 3.9. Preparación de muestras de concentrados 92	92
Figura 3.10. Preparación de muestras de acreciones. 93	93
Figura 3.11. (a): Muestra de fundente en lámina portaobjeto. (b): Muestra de concentrado de cobre en lámina portaobjeto. 93	93
Figura 3.12. Contador de partículas MasterSizer 2000-Malvern Instrument. Propiedad de la Universidad de Huelva..... 94	94
Figura 3.13. Difractómetro de polvo BRUKER D8 Advance. Propiedad de la Universidad de Huelva..... 95	95
Figura 3.14. (a): Microscopio electrónico de barrido FEI modelo QUANTA 200. Propiedad de la Universidad de Huelva. (b): Microsonda electrónica JEOL modelo JXA-8200 SuperProbe. Propiedad de la Universidad de Huelva..... 97	97
Figura 4.1. Imágenes BSE (a) y (b) del solapamiento de las gotas de fundido muestreadas con la barra en el interior del HF dando lugar a una textura aglomerada. 101	101
Figura 4.2. Imagen BSE de una gota parcialmente cristalizada. Vidrio intersticial, gotas de mata y magnetita (Mag). 102	102
Figura 4.3. Solvus de dos líquidos inmiscibles: escoria-mata. X_{Cu_2S} : fracción molar de Cu_2S . 103	103
Figura 4.4. Imagen BSE de una gota de Tipo I parcialmente cristalizada. Abreviatura de las fases: Mag = magnetita, Del = delafosita, Cup = Cuprita, Cu^0 = cobre metálico (Whitney y Evans, 2010)..... 103	103
Figura 4.5. Espectros EDS (Energy Dispersive Spectrometer) de las fases minerales identificadas en una gota de Tipo I..... 104	104
Figura 4.6. Imágenes BSE de gotas de Tipo II parcialmente cristalizadas. Abreviatura de las fases: Fa = Fayalita, Mag = magnetita, Cc = calcosina, Cu^0 = cobre. 105	105
Figura 4.7. Espectros EDS de las fases minerales identificadas en gotas de Tipo II..... 105	105
Figura 4.8. Imagen BSE de una gota parcialmente cristalizada y diagrama basado en el diagrama de fases de Hidayat et al., (2012), el cual permite describir las gotas de escoria de Tipo I. Abreviaturas de las fases: Magnetita = Mag, delafosita = Del, cuprita = Cup, cobre metálico = Cu^0 107	107
Figura 4.9. Imagen BSE de una gota parcialmente cristalizada y diagrama basado en el diagrama de fases de Muan (1955), el cual permite describir las gotas de escoria de Tipo II. Magnetita (Mag), fayalita (Fa). 108	108

Figura 4.10. Imágenes BSE de las gotas de fundido MS (magnetite slag) y FS (fayalite slag). Subtipos de gotas de escoria Tipo II. Abreviatura de las fases: Magnetita = Mag, cuarzo = Qtz y Cc = calcosina, cobre metálico = Cu ⁰	109
Figura 4.11. Espectros EDS de los subtipos de gotas de escoria de Tipo II. Gotas MS (Magnetite Slag) y gotas FS (Fayalite Slag).	109
Figura 4.12. Imágenes BSE de gotas de mata de diferente composición en las escorias de Tipo I (a) y Tipo II (b). (a): Abreviatura de las fases: Cobre metálico = Cu ⁰ , magnetita = Mag, delafosita = Del, cuprita = Cu; (b): Cobre metálico = Cu, calcosina = Cc, magnetita = Mag. .	110
Figura 4.13. Composición de las gotas de mata en las escorias Tipo I y Tipo II. Abreviatura de las fases: Cobre metálico = Cu ⁰ , calcosina = Cc.	110
Figura 4.14. Diagrama de preponderancia del sistema Cu-S-O construido con FactSage™ a 1300°C y a 1 atm de presión.....	111
Figura 4.15. Diagrama de fases modificado del sistema Cu-S, mostrando el hueco de inmiscibilidad de dos líquidos (Cu +Cu ₂ S) (Sharma et al., 1980, Chakrabarti et al., 1983).	112
Figura 4.16. (a), (b) y (c): Imágenes BSE de la interfase (Cu ⁰ -Cu ₂ S) en las gotas de mata incluidas en las escorias de Tipo II. (d): diagrama de viscosidad /mPa.s vs Temperatura /°C del Cu ⁰ y Cu ₂ S.....	113
Figura 4.17. Imágenes BSE de las acreciones de Tipo I, mostrando las relaciones texturales de las fases minerales que la componen. (a) y (b): Acreciones subtipo Ia; (c), (d), (e) y (f): Acreciones subtipo Ib. Abreviatura de las fases: Mag (magnetita), Del (delafosita), Cup (cuprita), Cu (cobre), Trd (tridimita).	116
Figura 4.18. Imágenes BSE de las acreciones de Tipo II, mostrando las relaciones texturales de las fases minerales que la componen. Abreviación de las fases: Mag (magnetita), Fa (fayalita), Cu ⁰ (cobre).	117
Figura 4.19. Esquema simple de parte de la estructura del HF, concretamente la unión de la salida de gases con la caldera recuperadora de calor. En él se representan las gotas de fundido que son arrastradas por la corriente de gases producto del proceso de fusión flash hasta alcanzar la unión horno-caldera donde se forman las acreciones.....	119
Figura 4.20. Acreciones entre la salida de gases del HF y caldera de AC.	119
Figura 4.21. (a): Diagrama tasa de nucleación y crecimiento de cristales en función de la temperatura (Winter, 2001); (b): Imagen BSE de la escoria solidificada en forma de costra que muestra las texturas resultantes del muestreo con la barra de acero.	120
Figura 4.22. Zona de análisis en las muestras de escorias sobreenfriadas muestreadas en el interior del HF y del HE.....	121
Figura 4.23. Imágenes BSE de las texturas de las escorias del HF y HE muestreadas con cucharón en las canales de sangrado. (a) y (b): Escoria HF; (c) y (d): Escoria HE. Abreviaturas de las fases: Fa (fayalita), Mag (magnetita).	122
Figura 4.24. Imagen BSE de la escoria líquida del HF muestreada en el interior y en el exterior del horno.	125
Figura 4.25. Imagen BSE de la escoria líquida del HE muestreada en el interior y en el exterior del horno.	126
Figura 4.26. Registro de datos industriales de temperaturas de los hornos flash (a) y eléctrico (b) de los años 2015, 2016 y 2017. Medidas estadísticas: promedio (\bar{X}) y moda (X).....	131
Figura 4.27. Efecto de la ratio Fe/SiO ₂ en la temperatura liquidus de la escoria del HF. Escoria en equilibrio con mata de 65%Cu y una pSO ₂ de 0.50 atm. Abreviatura de las fases minerales: Mag (magnetita), Trd (tridimita). El triángulo indica el valor más frecuente de temperatura y composición de la escoria (condiciones de operación) en el HF. T=1300°C, Fe/SiO ₂ =1.5	133
Figura 4.28. (a). Efecto de Al ₂ O ₃ en la temperatura liquidus de la escoria del HF en función de la ratio Fe/SiO ₂ . (b). Efecto de CaO en la temperatura liquidus de la escoria del HF en función de la ratio Fe/SiO ₂ . Abreviatura de las fases minerales Mag (magnetita), Trd (tridimita).....	134
Figura 4.29. Efecto de la presión parcial de oxígeno en la temperatura liquidus de la escoria del HF. Abreviatura de las fases minerales: Mag (magnetita), Fa (fayalita).	135

Figura 4.30. Efecto de la ratio Fe/SiO ₂ y de la temperatura en el contenido de <i>magnetita líquida</i> en la escoria del HF equilibrada con una mata de GM= 65%Cu, una pSO ₂ =0.50 atm, en el rango de temperaturas comprendido entre 1250°C y 1350°C.....	136
Figura 4.31. Efecto de la ratio Fe/SiO ₂ en el contenido de Cu disuelto (pérdida química) en la escoria del HF equilibrada con una mata de GM= 65%Cu, una pSO ₂ =0.50 atm, en el rango de temperaturas comprendido entre 1250°C y 1350°C.....	137
Figura 4.32. Contenido de cobre total disuelto en la escoria en función del porcentaje de Fe en la mata en el rango de temperaturas comprendido entre 1250°C y 1350°C. Fe/SiO ₂ =1.5. Triángulo: promedio de cobre disuelto en la escoria líquida analizado por EPMA en las muestras de escoria del interior del HF.....	137
Figura 4.34. Contenido de cobre total disuelto y <i>magnetita líquida</i> en la escoria fundida en función del grado de la mata a 1300°C.....	139
Figura 4.35. (a). Efecto de Al ₂ O ₃ en el contenido de Cu total disuelto en la escoria del HF; (b): Efecto de CaO en el contenido de Cu total disuelto en la escoria del HF. Rango de temperatura comprendido entre 1250°C y 1350°C. Escoria equilibrada con mata de un GM=65% y una pSO ₂ = 0.50 atm.....	140
Figura 4.36. Reducción progresiva con carbono de magnetita sólida en la escoria de convertidores a distintas temperaturas.....	142
Figura 4.37. Viscosidad efectiva de la escoria de CPS durante su reducción a distintas temperaturas.....	142
Figura 4.38. Reducción progresiva con carbono de Cu ₂ O disuelto en la escoria de CPS a distintas temperaturas.....	143
Figura 4.39. Reducción progresiva con carbono de Fe ₂ O ₃ y FeO en la escoria del HF a distintas temperaturas.....	144
Figura 4.40. Viscosidad de la escoria del HF durante su reducción a distintas temperaturas..	144
Figura 4.41. Reducción progresiva con carbono de Cu ₂ O disuelto en la escoria del HF a distintas temperaturas.....	145
Figura 4.42. Proceso de reducción de la escoria (mezcla de escoria procedente del CPS y de la escoria del HF) en el HE a 1290°C (temperatura de la mezcla). (a): Reducción progresiva con carbono del Fe ₂ O ₃ y del FeO de la escoria líquida; (b): Efecto de la reducción sobre la viscosidad de la escoria; (c): Reducción progresiva con carbono del Cu ₂ O disuelto en la escoria.....	146
Figura 4.43. Efecto de la ratio Fe/SiO ₂ en la temperatura liquidus de la escoria del HE. Abreviaturas de las fases minerales: Fa: Fayalita; Trd: Tridimita. El triángulo indica las condiciones de operación más frecuentes del HE (Fe/SiO ₂ =1.5, T=1270°C). Escoria equilibrada con mata de GM=76%. Se indica el rango en la ratio Fe/SiO ₂ de la escoria del HE.....	148
Figura 4.44. (a): Efecto de Al ₂ O ₃ en la temperatura liquidus de la escoria del HE; (b): Efecto de CaO en la temperatura liquidus de la escoria del HE. Abreviatura de las fases: Fa: Fayalita, Trd: Tridimita. Liq: Líquido. Escoria equilibrada con mata de GM=76%.....	149
Figura 4.45. Contenido de <i>magnetita líquida</i> en la escoria del HE equilibrada con una mata de GM=76%, en función de la ratio Fe/SiO ₂ y en función de la temperatura.....	150
Figura 4.46. Contenido de cobre disuelto (cobre total) en la escoria del HE equilibrada con un GM=76% en función de la ratio Fe/SiO ₂	151
Figura 4.47. Contenido de Cu ₂ O, Cu ₂ S y FeS en la escoria líquida del HE en función del porcentaje de Fe en la mata a la temperatura promedio de proceso (1270°C).....	152
Figura 4.48. Contenido de cobre total disuelto en la escoria líquida del HE en función del porcentaje de Fe en la mata en el rango de temperatura de proceso (1240°C-1300°C). El triángulo representa los contenidos medios de cobre total disuelto en la escoria líquida y Fe en las gotas de mata atrapada en la escoria líquida muestreada en el horno.....	152
Figura 4.49. (a): Contenido de cobre total disuelto en la escoria reducida del HE en función del contenido de Al ₂ O ₃ (% en peso); (b): Contenido de cobre total disuelto en la escoria del HE en función del contenido de CaO (% en peso). (GM=76%, Fe/SiO ₂ =1.4).....	153
Figura 4.50. Proporción de pérdidas de Cu en la escoria del HF.....	155

Figura 4.51. Proporción de pérdidas de Cu en la escoria del HE.....	155
Figura 4.52. Imágenes BSE de los sulfuros identificados en los concentrados polimetálicos. Abreviatura de los minerales: Calcopirita (Ccp), pirita (Py), pirrotita (Po), galena (Gn), tennantita (Tnt), covellina (Cv), tetraedrita (Ttr), bornita (Bn), molibdenita (Mol) y esfalerita (Sp).....	168
Figura 4.53. Demanda de fundente y masa de escoria generada en cada una de las ligas.....	178
Figura 4.54. 1: Masa de S (Kg/t alimentación); 2: Masa de Fe (Kg/t alimentación); 3: Masa de gases de salida (Nm ³ /t alimentación); 4: Coeficiente de oxígeno (Nm ³ /t alimentación); 5: Masa de SO ₂ (Nm ³ /t alimentación); 6: Masa de SiO ₂ en la escoria (Kg/t alimentación); 7: Masa de N ₂ en el gas (Nm ³ /t alimentación); 8: Enriquecimiento de oxígeno (%(v/v)).....	178
Figura 4.55. Demanda de enriquecimiento de oxígeno en función del grado de mata en cada una de las ligas.....	179
Figura 4.56. Resultados del balance de proceso. Contenido de Cu ₂ O, Cu ₂ S y Cu total en las escorias generadas en cada liga.....	180
Figura 4.57. Efecto del incremento del 1% en las variables: porcentaje de SiO ₂ en la escoria (a), masa del polvo recirculante (b) y masa de escoria de convertidores (c), en el enriquecimiento de oxígeno del aire de proceso.....	182
Figura 4.58. Efecto de las ligas y los concentrados con recirculantes en el coeficiente de oxígeno.....	183
Figura 4.59. Comparación de los elementos menores (Zn, Pb). Masa de los elementos menores en toneladas correspondiente a una producción mensual. (a): Zn en la mata; (b): Zn en la escoria; (c): Pb en la mata; (d): Pb en la escoria.....	187
Figura 4.60. Curvas granulométricas. Distribución de tamaño de partícula de los concentrados analizados.....	188
Figura 4.61. Curvas granulométricas. Distribución de tamaño de partícula del fundente analizado.....	188
Figura 4.62. Imágenes BSE de una muestra de fundido arrastrado por los gases del HF que muestra la cantidad y distribución de granos de cuarzo, feldespato y plagioclasa procedentes del fundente o de la ganga de los concentrados. Granos coloreados de color rojo.....	189
Figura 4.63. Imágenes BSE de una muestra de fundido arrastrado por los gases del HF con granos de cuarzo, feldespato potásico y plagioclasa identificados.....	189
Figura 4.64. Espectros EDS de los granos de cuarzo, feldespato potásico y plagioclasa en el fundido arrastrado por los gases del HF.....	190
Figura 4.65. Composición del vidrio alrededor del grano de cuarzo (a) y del feldespato alcalino (b) desde dentro del grano, punto 1, hasta el punto más alejado del grano, punto 4.....	191
Figura 4.65. Imágenes BSE de escorias de reposadores del HF con granos de cuarzo que no han participado en el proceso.....	192
Figura 4.67. A: Imágenes BSE de muestras de fundido arrastrado por los gases del HF con granos de escoria de convertidores. B: Secuencia de cristalización de la escoria a $pO_2 > 10^{-5.52}$ atm en el diagrama pseudo-ternario {"Cu ₂ O"- "Fe ₂ O ₃ "-SiO ₂ } (Hidayat et al., 2012).....	192
Figura 4.68. Viscosidad de la escoria del HF en función de la ratio Fe/SiO ₂ y de la temperatura.....	196
Figura 4.69. Viscosidad de las escorias del HF en función del contenido de SiO ₂ a 1300°C.....	197
Figura 4.70. (a): Efecto de Al ₂ O ₃ en la viscosidad de la escoria del HF a distintas temperaturas. (b): Efecto de CaO en la viscosidad de la escoria del HF a distintas temperaturas.....	197
Figura 4.71. Esquema del reposador del HF con los grupos de capas de escoria con gotas en función del nivel de la capa de mata y de la altura de la canal Norte. C1= capa 1, C5= capa 5, C17=capa 17, C66=capa 66.....	202
Figura 4.72. Esquema de la distribución plana de gotas de mata en cada capa de escoria que es formada por "lluvia" de fundido. Rango de diámetro entre 1 y 850µm.....	203
Figura 4.73. Esquema simple del movimiento de una gota de mata de 50µm de diámetro a través de la capa de escoria. Una gota de 50µm de diámetro en la C1 decantará hacia la capa de mata y a la vez recibirá otra gota de la C2.....	204

Figura 4.74. Estructura de gotas en las capas de escoria.	207
Figura 4.75. Esquema donde se muestra el diferencial de desplazamiento (Δ_{DgCi}) que las gotas tienen por tener diferente tiempo de decantación.	207
Figura 4.76. Número de saltos o huecos que hay en cada capa y corresponden a diámetros de gotas que no existen en las capas.	208
Figura 4.77. <i>Tamaño crítico efectivo de gota</i> de cada una de las capas.	209
Figura 4.78. Esquema 1, 2, 3 y 4 que describe un ciclo en el modelo de decantación.	210
Figura 4.79. Estructura de gotas en la capa total de escoria al aplicar ciclos en el modelo de decantación.	211
Figura 4.80. (a): Porcentaje de cobre relativo en la capa total de escoria (66cm), desde la Interfase escoria-mata (C1) al Nivel máximo (C66). (b): Porcentaje de cobre relativo por grupos de capas y grado de limpieza (GL) sobre 10 de cada grupo.	212
Figura 4.81. (a): Estructura de gotas en la capa de escoria a distintas alturas y tiempos de residencia (TR). (b): Tamaño crítico efectivo de gotas de cada una de las capas que dividen a la capa escoria a distintas alturas y tiempos de residencia (TR).	214
Figura 4.82. (a): Porcentaje de Cu relativo a distintos tiempos de residencia (TR). (b): Porcentaje de Cu relativo por Grupos de capas a distintos tiempos de residencia (TR).	214
Figura 4.83. Viscosidad de la escoria del HE en función de la ratio Fe/SiO ₂ y de la temperatura.	216
Figura 4.84. Viscosidad de la escoria del HE a 1270°C en función del contenido de SiO ₂ analizado por FRX.	217
Figura 4.85. (a): Efecto de Al ₂ O ₃ en la viscosidad de la escoria del HE a distintas temperaturas. (b): Efecto de CaO en la viscosidad de la escoria del HE a distintas temperaturas.	217
Figura 4.86. Esquema del HE con los niveles de los fundidos escoria y mata considerados en el modelo de decantación C1= capa 1, C80 = capa 80.	219
Figura 4.87. Esquema de la distribución plana de gotas de mata en cada capa de escoria, rango de diámetro entre 1 y 850µm, y distribución alterna de las capas.	219
Figura 4.88. Estructura de gotas en la capa de escoria del HE.	220
Figura 4.89. <i>Tamaño crítico efectivo de gota</i> de cada una de las capas de escoria.	221
Figura 4.90. (a): Porcentaje de cobre relativo en la capa total de escoria (80cm), desde la interfase escoria-mata (C1) hasta el nivel máximo (C80). (b): Porcentaje de cobre relativo en la capa de escoria y grado de limpieza (GL) sobre 10 de la capa.	222
Figura 4.91. (a): Esquema donde se muestra el desplazamiento de las gotas desde la superficie de la capa con el mismo tiempo de decantación y su posición en la capa destino. (b): Diámetro máximo de gota que contiene cada capa y causa de la forma sinuosa de la curva.	223
Figura 4.92. Estructura de gotas en la capa total de escoria a distintas alturas y tiempos de residencia.	224
Figura 4.93. <i>Tamaño crítico efectivo</i> de gota de cada una de las capas de escoria a distintos niveles máximos de escoria en el baño del horno y a distintos tiempos de residencia.	225
Figura 4.94. Porcentaje de cobre relativo a distintos tiempos de residencia (TR).	225

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Composición química de los fundidos escoria y mata (AC 2015-2017)	34
Tabla 1.2. Parámetros de operación del HF (AC).....	35
Tabla 1.3. Composición de escoria y mata del CPS (AC 2015-2017).....	37
Tabla 1.4. Composición química de los fundidos del HE (AC 2015-2017).....	39
Tabla 1.5. Parámetros de operación del HE (AC)	39
Tabla 4.1. Composición química de las muestras de escoria recogidas en las canales de sangrado en el HF y en el HE. Análisis químico por FRX.	124
Tabla 4.2. Moda mineral de la escoria del HF y del HE.....	124
Tabla 4.3. Contenido de Cu disuelto en la escoria líquida del HF y del HE.....	124
Tabla 4.4. Composición del sistema escoria-mata para cálculos termodinámicos	130
Tabla 4.5. Medidas estadísticas de la temperatura de la escoria en los hornos flash y eléctrico: (x)media aritmética, (DS) desviación estándar, (Min) valor mínimo, (Max) valor máximo, (x) moda, (n) número de datos.....	131
Tabla 4.6. Composición de escoria del CPS, del HF y composición de la mezcla del CPS y HF que ingresan en el HE para el proceso de reducción.	132
Tabla 4.7. Pérdidas de Cu en escorias muestreadas en el exterior del HF y del HE.....	155
Tabla 4.8. Especificaciones para el modelo de balance de masa y energía. Input de entrada para el cálculo y variables output.....	161
Tabla 4.9. Rango composicional de los concentrados analizados FRX.....	167
Tabla 4.10. Rango composicional de los sulfuros identificados en los concentrados de sulfuros polimetálicos analizados EPMA.....	169
Tabla 4.11 Moda mineral de los sulfuros, porcentaje de ganga, contribución de Cu, Fe y S de cada sulfuro y composición química de Cu, Fe y S estimada de cada concentrado.	170
Tabla 4.12. Porcentaje de participación de cada concentrado y material recirculante en cada una de las ligas formadas.....	173
Tabla 4.13. Composición química de las ligas	173
Tabla 4.14. Composición mineral de las ligas.....	174
Tabla 4.15. Coeficientes de distribución ($D_{\alpha/\beta}$) de Pb, Zn y Cu calculado con FactSage™ en cada una de las ligas. Condiciones de equilibrio: 1300°C, grado de mata del 62% y 29% de SiO ₂ en la escoria.....	175
Tabla 4.16. Ratios moleculares PM_{α} de Pb, Zn y Cu calculado con FactSage™ en cada una de las ligas. Condiciones de equilibrio: 1300°C, grado de mata del 62% y 29% de SiO ₂ en la escoria.	175
Tabla 4.17. Resultados del balance de proceso en cada liga	176
Tabla 4.18. Variables de proceso: Coeficiente de oxígeno y demanda de fundente.....	176
Tabla 4.19. Datos operacionales de las ligas.....	184
Tabla 4.20. Resultados del balance. Variables de salida y estimación del error relativo (Er). CO (Coeficiente de oxígeno). EO ₂ (Enriquecimiento de oxígeno).....	184
Tabla 4.21. Condiciones de proceso en el modelo de balance para las ligas mensuales.....	185
Tabla 4.22. Distribución del Zn y Pb en las fases mata, escoria y gas de cada liga mensual... 186	186
Tabla 4.23. Medidas estadísticas de la composición normalizada de la escoria líquida del HF: (\bar{X}) media aritmética, (DS) desviación estándar, (Min) valor mínimo, (Max) valor máximo, (X) moda, (X)mediana, P ₄₀ percentil 40, P ₆₀ percentil 60.....	195
Tabla 4.24. Rango de viscosidades de la escoria líquida del HF.....	195
Tabla 4.25. Densidad de escoria y mata del HF	198
Tabla 4.26. Velocidad terminal y tiempo de decantación en función de la viscosidad.....	199
Tabla 4.27. Medidas estadísticas de la composición normalizada de la escoria líquida del HF: (\bar{X}) media aritmética, (DS) desviación estándar, (Min) valor mínimo, (Max) valor máximo, (X) moda, (X)mediana, P ₄₀ percentil 40, P ₆₀ percentil 60.....	215
Tabla 4.28. Rango de viscosidades de la escoria líquida del HE.....	215
Tabla 4.29. Densidad de la escoria y de la mata (HE).....	218

GLOSARIO DE TÉRMINOS Y ABREVIATURAS

AC = Atlantic Copper

HF = Horno Flash

CPS = Convertidor Pierce Smith

HE = Horno Eléctrico

FRX = Fluorescencia de rayos-X

DRX = Análisis por Difracción de rayos-X

Satmagan = Saturación Magnetic Analyzer

SEM = Scanning Electron Microscope

EPMA = Electron Probe Microanalyzer

BSE = Backscattered Electrons

SE = Secondary Electrons

WDS = Wavelength-Dispersive Spectrometer

EDS = Energy Dispersive Spectrometer

ZAF = Número atómico (Z), Absorción (A) y Fluorescencia (F)

P = Peritético. Punto invariante que representa la composición de un líquido que se encuentra en equilibrio con un sólido A y un sólido C.

E= Eutético. Punto invariante que representa la composición de un líquido que esta en equilibrio con un sólido de composición A y otro de composición B. Es la temperatura más baja a la cual un fundido puede existir en el sistema a una presión determinada.

Cotético = son líneas de equilibrio donde coexisten 3 fases, cristales del componente A, cristales del componente B y líquido.

Exsolución = o desmezcla es el mecanismo a partir del cual una solución sólida inicialmente homogénea se separa en dos fases diferentes al bajar la temperatura sin que la composición global del sistema cambie.

Curva Solvus = representa la temperatura por debajo de la cual la solución sólida deja de ser estable.

Curva de reacción = curva límite que no intersecta con la unión de dos componentes minerales en un sistema ternario. A lo largo de esta curva los cristales de un componente, formados previamente, desaparecen por reacción con el líquido dando lugar a cristales de otro componente. Es marcada con una doble flecha.

Textura= conjunto de relaciones intergranulares de tamaño y forma de los cristales que forman una roca.

pO₂ = Presión parcial de oxígeno

p_{SO_2} = Presión parcial de dióxido de azufre

FS = Fayalite Slag

MS = Magnetite Slag

CALPHAD = Calculation of Phase Diagrams

Fe/SiO₂ = ratio de Hierro a Sílice (% en peso)

RIR = Relación de intensidad de referencia

$D_i^{\alpha-\beta}$ = Coeficiente de distribución del elemento i en las fases α y β

$P_{MO/MS}^{\alpha}$ = Ratio molecular de la especie oxidada y la especie sulfurada en la fase α

GM = Grado de la mata (% Cu en la mata)

Coeficiente de oxígeno = Contenido aportado de oxígeno inicial sobre una tonelada de liga de concentrados.

Enriquecimiento de oxígeno = ratio entre el flujo de oxígeno inicial y el flujo de aire enriquecido inicial.

Re' = Número de Reynolds

μ = viscosidad

ρ = densidad

Ga = Número de Galileo

TR = Tiempo de residencia

GL = Grado de limpieza

\emptyset = diámetro de gota de mata

PUBLICACIONES

1. Mineral chemistry and phase equilibrium constraints on the origin of accretions formed during copper flash smelting

Por motivos de copyright solo se presentará la primera página completa de esta publicación, así como su referencia completa.

Autores: Fernández-Caliani, J. C., Moreno-Ventas, I., Bacedoni, M., & Ríos, G.

Publicado en: Minerals & Metallurgical Processing, 34(1), 36-43 (2017).

DOI: <https://doi.org/10.19150/mmp.7247>

Factor de impacto de la revista en el año de publicación: 0.786

Rank 48/75 en Metallurgy & Metallurgical Engineering Q3



Mineral chemistry and phase equilibrium constraints on the origin of accretions formed during copper flash smelting

J.C. Fernández-Caliani

Associate professor, crystallography and mineralogy, Centre for Research in Sustainable Chemistry, University of Huelva, Spain

I. Moreno-Ventas

Associate professor, petrology and geochemistry, Centre for Research in Sustainable Chemistry, University of Huelva, Spain

M. Bacedoni

Research assistant, Ph.D. student, Centre for Research in Sustainable Chemistry, University of Huelva, Spain

G. Ríos

Technology manager, Atlantic Copper (a Freeport-McMoRan Company), Metallurgical Complex of Huelva, Spain

Abstract

This paper delves into the constraints on the nature, origin and thermal evolution of the accretions formed in the uptake shaft of the flash smelting furnace operated by Atlantic Copper in Huelva, Spain, outlining recommended practices for preventing accretion buildup. The accretions were investigated using quantitative electron probe microanalysis, X-ray diffraction and digital imaging techniques, and the experimental data on mineral composition, crystal chemistry and textural relationships were interpreted in terms of thermodynamic phase equilibrium in the $\text{SiO}_2\text{-Fe-O-S}$ system. The results suggest that two distinct types of accretions were formed by the fractional crystallization of two coexisting immiscible melts, under changing conditions of oxygen partial pressure ($p\text{O}_2$). The type I accretion of magnetite + delafossite \pm cuprite \pm tridymite \pm metallic copper crystallized from a fractionating copper-rich melt at $p\text{O}_2$ above about 10^{-5} atm, while the type II accretion of magnetite + fayalite + metallic copper + chalcocite derived from a melt with lower copper concentration when $p\text{O}_2$ levels dropped below that critical level. Phase compositions and textures were consistent with a cooling history of both compositionally contrasting liquids from about 1,250 °C, the liquidus temperature of magnetite, to eutectic or near-eutectic temperatures of around 1,100 °C. The maintenance of appropriate temperatures — above the liquidus temperature of magnetite — and oxygen partial pressure levels may be critical for the prevention of accretion buildup.

Minerals & Metallurgical Processing, 2017, Vol. 34, No. 1, pp. 36-43.

An official publication of the Society for Mining, Metallurgy & Exploration Inc.
<https://doi.org/10.19150/mmp.7247>

Key words: Copper metallurgy, Flash furnace, Accretion, Matte, Slag, Cu-Fe-O-Si system

Introduction

Copper flash smelting with oxygen-enriched air, an autothermal process developed half a century ago by Outotec (Espoo, Finland), formerly Outokumpu, currently accounts for about 50 percent of the world's primary sulfide-based copper (Schlesinger et al., 2011). The partial reaction of copper sulfide concentrates produces two separate molten streams, copper-iron-sulfide matte and iron oxide-rich slag, and releases sulfur dioxide (SO_2) gas. The matte is sent to converters to remove the remaining iron and

sulfur, leaving blister copper with grade of about 99.5 percent copper (Cu), which is cast into anodes for electrolytic refining.

The SO_2 -rich gas generated by the oxidation of sulfide feed particles contains a significant proportion of dust that is entrained in the process off-gas. The gas from smelting is transferred into a waste heat recovery boiler, where it is cleared of dust and cooled before it is converted into sulfuric acid. If the process is not operated properly, the dust-bearing gas may form accretions between the uptake shaft of the flash smelting furnace and the waste heat recovery boiler, causing severe problems in the gas handling system (Swinbourne, Simak and Yazawa,

Paper number MMP-16-061. Original manuscript submitted May 2016. Revised manuscript accepted for publication October 2016. Discussion of this peer-reviewed and approved paper is invited and must be submitted to SME Publications Dept. prior to Aug. 31, 2017. Copyright 2017, Society for Mining, Metallurgy & Exploration Inc.

2. Copper Flash Smelting Process Balance Modeling

Este artículo fue publicado en una revista de acceso abierto. Se presentará el artículo completo, así como su referencia completa.

Autores: Bacedoni, M., Moreno-Ventas, I., & Ríos, G

Publicado en: Metals, 10(9), 1229 (2020)

DOI: <https://doi.org/10.3390/met10091229>

Factor de impacto de la revista en el año de publicación: 2.117

Rank 18/79 en Metallurgy & Metallurgical Engineering Q1

Article

Copper Flash Smelting Process Balance Modeling

María Bacedoni ^{1,2,*} , Ignacio Moreno-Ventas ^{1,2} and Guillermo Ríos ³

¹ Department of Earth Science, University of Huelva, Avenida de las Fuerzas Armadas S/N, 21007 Huelva, Spain; bravo@uhu.es

² Research Center for Sustainable Chemistry (CIQSO), University of Huelva, 21007 Huelva, Spain

³ Atlantic Copper S.L.U., Avenida Francisco Montenegro S/N, 21001 Huelva, Spain; griosran@fmi.com

* Correspondence: maria.bacedoni@dgeo.uhu.es; Tel.: +34-959-219-812

Received: 15 July 2020; Accepted: 9 September 2020; Published: 11 September 2020



Abstract: Process control in flash smelting is based on mass and energy balance from which the operational parameters (oxygen coefficient, oxygen enrichment, and flux demand) are obtained to achieve matte and slag with defined compositions and at defined temperatures. Mineral compositions of copper concentrates, and their blends, have been used in order to optimize the heat process balance. The classical balance methodology has been improved by using equations for molecular ratios and distribution coefficients that have been calculated using FactSage™. This paper describes the development of balance equations and compares their theoretical (equilibrium) results with industrial data logs of the smelting process.

Keywords: flash smelting; process balance; copper metallurgy; FactSage™

1. Introduction

Currently, more than 50% of the world's primary copper is produced by Flash Smelting technology. There are two types of flash smelting: the Outotec process (~30 furnaces in operation) and the Inco process (four furnaces in operation).

The Outotec Flash Smelting Furnace (FSF) (Helsinki, Finland) comprises three different parts, as shown in Figure 1:

- Reaction shaft
- Settler
- Uptake shaft

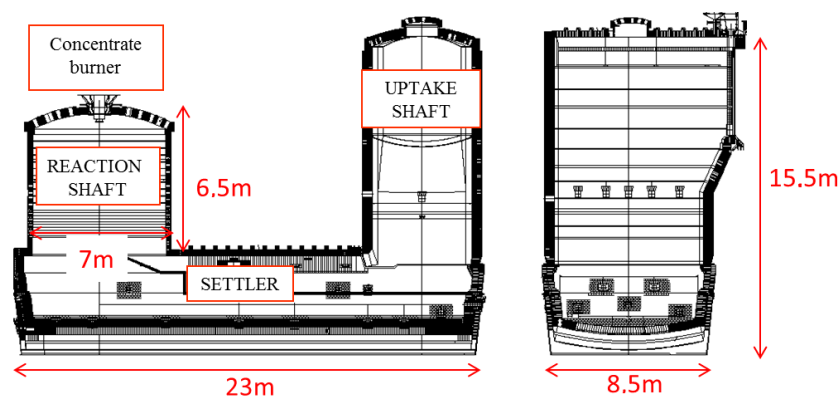


Figure 1. Atlantic copper Outotec FSF dimensions.

The flash smelting entails blowing a well-dispersed mixture of oxygen, air, dried concentrate, and flux into a hot (1300 °C) reaction shaft through the concentrated burner. Under these conditions, the fine concentrate particles of the concentrates react rapidly with the oxygen from the blast in the reaction shaft. This results in controlled oxidation of the concentrate's iron and sulfur, which is a considerable evolution of heat and melting of the solids. The process is continuous and autothermal and produces:

- Molten matte (60–65% Cu.)
- Molten iron-silicate slag (~1% Cu)
- Off gas with a sufficiently high SO₂ content (20–30 vol.%) to capture it efficiently as sulfuric acid and that leaves the furnace through the uptake shaft.

As a result of the flash reactions, drops from two immiscible liquids (matte and slag) that fall onto the flash furnace settler are generated. The difference in density between matte (3900–5200 kg/m³) and slag (3300–3700 kg/m³) [1] produces the separation of these two immiscible phases in the settler. Matte and slag are periodically tapped from the furnace via tap holes located in the settler.

Matte is basically a mix of [Cu, S, Fe + minor elements] (45–75% Cu) whereas slag is basically a system composed of [Si, Fe, O ± Ca, Al, K, Na, Cu – minor elements]. Gaseous products are mainly composed of [SO_x (mainly SO₂, 10–60 vol.%), N₂ ± CO_x + minor elements]. Smelting reactions are highly exothermic, which makes the process autogenous in energy terms and keeps the temperature within 1250–1350 °C.

Regarding the operation of the FSF, the key variables to be controlled are:

- Matte grade by setting the oxygen coefficient (Nm³ O₂/ton of concentrate).
- SiO₂ content in slag by means of an appropriate flux dosing.
- Slag temperature adjusting the oxygen enrichment of the process air and/or by using auxiliary hydrocarbon burners.

This process control is usually carried by means of process models, such as the very well-known Outotec Process Advisor [2], which is a combined feedforward (concentrate blend assays, feed rate, etc.) and feedback (data from smelter melt, field measurements such as temperatures and levels, dynamic heat, and material balance to calculate the set points for the oxygen coefficient and enrichment, flux dosing, and burner fuel amount.

Nevertheless, it should be noted that most copper smelters worldwide, such as Atlantic Copper, are custom smelters that treat copper concentrates from different mines, which are blended onsite to ensure a relatively stable feed in terms of chemical composition. This blend of concentrates incorporates other smelter recirculating materials, such as flue dust, converter slags, and/or reverts [3]. These concentrate blends are characterized by their S/Cu ratio (blends used for this study have values between 1.12–1.14), where a high S/Cu ratio implies high iron content in the blend [4]. In this way, it should be of interest for copper smelters to develop a model that may incorporate mineralogical data from the copper concentrates.

On the other hand, an appropriate control of matte grade as well of slag chemistry is of great importance to minimize the copper solubility in the slag.

The present paper focuses on developing a process modeling, using a classical mass and energy balance methodology modified by distribution coefficients and molecular ratios calculated with the FactSage™ software of the flash furnace operation, which incorporates the mineralogical data from copper concentrates. Lastly, a comparison of the results of this model to those from industrial operational data for the same set of blends and operational conditions is presented.

2. Methods

2.1. Sampling Methods

Sampling of the polymetallic concentrates was carried out directly at the Atlantic Copper concentrate sampling plant. Samples of flux, recirculating and circulating dust, converter slag, and secondary materials were taken at their corresponding silos.

2.2. Analytical Methods

Microscopy techniques were used for the microanalytical and mineralogical characterization of the concentrates, and the molten material entrained by the furnace off gas was analyzed [5–10]. A scanning electron microscope (SEM, FEI-QUANTA 200, ThermoFisher Scientific, Waltham, MA, USA) was used mainly to get backscattered images of textures. The operating conditions were 20 kV and a high vacuum atmosphere. An electron probe microanalysis (EPMA, JEOL model JXA-8200 SuperProbe, JEOL Ltd. Akishima, Tokyo, Japan) was also performed. The microprobe was operated at an accelerating voltage of 15 Kv, a beam current of 20 nÅ, and a spot size of 1–5 µm depending on the size of the crystals analysed. The calibration standards used were the following: pyrite (S and Fe), chalcopyrite (Cu), sphalerite (Zn), galena (Pb), stibnite (Sb), Mo (Mo^o), Ag (Ag^o), Ni (Ni^o), Au (Au^o), As (Zn₃As₂), Se (SnSe), Bi (Bi₂S₂), Sn (SnSe), and Cd (CdTe) y Te (CdTe). The conventional ZAF (atomic number (Z), absorption effect (A), Fluorescence effect (F) correction procedure was applied to the data. Prior to the analyses, polished probes were prepared using epoxy resin (300-mm in diameter). The major crystalline phases of the recycling materials (recirculating dust, flue dust, reverts, and converter slag) were identified by x-ray diffraction (BRUKER D8 ADVANCE diffractometer, BRUKER, Billerica, MA, USA), using radiation K α of the copper (K α = 1.5406 Å) excited with 30 mA and 40 kV. The working conditions were: exploration interval 3° to 65° 2 θ , angle increment was 0.2°, and exposure time per step was 0.6 s. The chemistry of the copper concentrate and recycling materials was determined using x-ray fluorescence spectroscopy [7,11,12].

2.3. Calculation Method

In this study, the copper smelting process has been modelled using a mass and energy balance [13] implemented with equations for coefficient distribution parameters of copper, lead, and zinc. Minor elements distribution and slag matte equilibria have been experimentally and extensively studied [14–28]. Furthermore, some equations incorporated molecular ratios (slag PbO/PbS, slag ZnO/ZnS, offgas PbS/PbO, offgas SO₂/SO₃, and O₂ offgas/O₂ process air).

The mass and energy balance model has been solved using the linear algebra methodology (Figure 1).

The model was carried out for four different types of blends and 12 single concentrates, according to the standard operation in an industrial smelter (Atlantic Copper smelter (AC))

The unknown variables solved in the model (Figure 2) are described as follows:

- Mass of O₂ in enriched process air (kg/ton of feed).
- Mass of N₂ in enriched process air (kg/ton of feed).
- Mass of silica in flux (kg/ton of feed).
- Matte: mass of Cu₂S, FeS, ZnS, and PbS in matte (kg/ton of feed).
- Matte mass (kg/ton of feed).
- Slag: mass of FeO, SiO₂, ZnO, ZnS, PbO, PbS, Cu₂O, and Cu₂S in slag (kg/ton of feed).
- Slag mass (kg/ton of feed).
- Offgas: mass of SO₂, N₂, Zn, PbS, PbO SO₃, and O₂ in off gas (kg/ton of feed).

Variables	Numerical term	Process air		Flux		Matte				Slag							Offgas									
		22°C		25°C		1300°C				1300°C							1300°C									
		O ₂	N ₂	SiO ₂	S	FeS	mass	ZnS	PbS	FeO	SiO ₂	ZnO	ZnS	PbO	PbS	Cu ₂ O	Cu ₂ S	Slag mass	SO ₂	N ₂	Zn	PbS	PbO	SO ₃	O ₂	
Equations																										
Cu balance	255.76				0.80										0.89	0.80										
Fe balance	266.96					0.64			0.78																	
S balance	290.0				0.20	0.36					0.33	0.13			0.33	0.13			0.20				0.50		0.13	0.40
Pb balance	2.77											0.87			0.93	0.87								0.87	0.93	
Zn balance	19.51										0.67				0.80	0.67						1				
O balance	34.28	-1							0.22					0.20		0.07			0.11				0.50		0.07	0.60
N ₂ balance			-1																			1				
SiO ₂ balance	73.16			-1					1																	
D _{Pb} slag/matte								0.16							-0.93	-0.87										
D _{Pb} matte/offgas									-0.87														1.08	1.16		
D _{Zn} slag/matte								1.31							-0.80	-0.67										
D _{Zn} matte/offgas									-0.67														5.63			
D _{Cu} matte/slag					0.80																					
D _{Cu2S} matte/slag					1																					
Slag PbO/PbS ratio															-1	27.01										
Slag ZnO/ZnS ratio															-1	24.18										
Slag composition (wt% 29)																										
Slag mass																										
Offgas PbS/PbO ratio																										
Offgas SO ₂ / SO ₃ ratio																										
O ₂ offgas / O ₂ process air	9.7E-08																									
Matte grade																										
Matte mass																										
Enthalpy balance	-2738.43	-0.19	-0.21	15.16	0.20	0.13	0	-1.18	-0.03	-2.24	-13.52	-2.84	-1.18	-0.53	-0.03	-0.02	0.20	0.00	-3.59	1.46	2.40	7.52	0.42	-3.79	1.35	

Figure 2. Calculation matrix for the mass and energy balance of the copper smelting process (example for blend 1). At the top, the unknown-variables (greenish) to solve the model balance is consigned. The list of all the balance equations (mass, distribution coefficients, molecular ratios, and enthalpy) is in the left column (brownish). The squared matrix (bluish) collects all the coefficients for each balance equation. The numerical term column (yellowish) collects all the numerical terms for each balance equation. All non-specified terms in the matrix and the numerical terms column are zero. Temperatures are referred to as the thermal conditions of each phase. The temperature of concentrates and blends is 25 °C.

Other unknown variables calculated from the previous list are the following:

- Oxygen coefficient (OC): volume of oxygen per ton of feed (Nm³O₂/ton of feed).
- Oxygen enrichment (OE): volume proportion of oxygen in the enriched process air (vol.% O₂).

The equations worked in the calculation matrix (Figure 2) are mass and energy balance equations. Mass balance equations are of the general form [13]:

$$\text{mass of element } i \text{ entering the furnace} = \text{mass of element } i \text{ leaving the furnace} \tag{1}$$

Energy balance equation expresses the law of energy conservation applied to the autothermal copper smelting process. Its form is a follow:

$$\text{enthalpy of the components entering the furnace} + \text{furnace heat losses} = \text{enthalpy of the components leaving the furnace} \tag{2}$$

2.3.1. Elemental Mass Balance Equations

The mass balance equations for Cu, Fe, S, Pb, Zn, and O are defined as follows (Equation (3)):

$$M_i^{Reactants} = \left(\sum_{j=1}^n C_i^j \times m_j \right)^{Products} \tag{3}$$

where M_i is the mass of element i in reactants per ton of feed. Parameter C_i^j is the concentration of element i in component j (Cu₂S, FeS, ZnS and PbS) in the matte, (FeO, ZnO, ZnS, PbO, PbS, Cu₂O, and Cu₂S) in the slag and (SO₂, PbS, PbO, SO₃, and O₂) in the off gas phase. Parameter m_j is the mass of component j in the matte, slag, and off gas phase (as listed before).

2.3.2. Mass Balance Equations for Conservative Molecular Species

For conservative chemical species like N_2 and SiO_2 , similar mass balance equations are applied (Equations (4) and (5)):

$$M_{N_2}^{Process\ air} = M_{N_2}^{Offgas} \quad (4)$$

$$M_{SiO_2}^{Flux} + M_{SiO_2}^{Blend} = M_{SiO_2}^{Slag} \quad (5)$$

The conservative behavior of N_2 is due to the fact that this molecule does not participate in the copper smelting reaction. The role of N_2 is as a coolant because this molecule increases its temperature from 227 °C of the process air input to 1300 °C of the off gas.

The silica mass is conservative for the smelting reaction due to its participation being linked to the following reaction (Equation (6)).

$$M_{SiO_2}^{Flux} + M_{FeO}^{Slag} = M_{Fe_2SiO_4}^{Slag} \quad (6)$$

2.3.3. Mass Balance Equations of Elements i (Cu, Pb, and Zn) Using Distribution Coefficients ($D_i^{\alpha/\beta}$) between Phases α and β

Thermodynamic databases for copper smelting have been developed as a result of experimental and theoretical work [15–17,20,21,23,29]. In this study, distribution coefficients (Table 1) have been calculated using thermodynamic databases of FactSage™ [30–33]. This calculation involves the chemistry of the flash furnace slag (mingled melts of matte and slag) as the composition of the starting material. Through minimization, the Gibbs energy techniques FactSage™ calculates the equilibrium mass and composition off gas, liquid slag, liquid matte, and possible solid phases [22]. The calculations were done for the process temperature (1300 °C). The equilibrium was calculated iteratively to get a matte (62 grade matte(MG)) in equilibrium with slag ($SiO_2 = 29$ wt.%). Concentration data of copper, lead, and zinc in slag and matte were used to obtain the respective distribution coefficients (Equation (7)).

$$D_{Cu}^{matte/slag} = \frac{C_{Cu}^{matte}}{C_{Cu}^{slag}} \quad (7)$$

where C_{Cu} is the concentration of copper in phase liquid matte in equilibrium with liquid slag. Parameters for copper dissolved in slag have been established by thermodynamic modeling [16].

Table 1. Distribution coefficients calculated with FactSage™ for matte (MG 62) in equilibrium with slag (29 wt.% SiO_2 in slag) at 1300 °C.

Element i	Pb Slag/Matte	Pb Matte/Off Gas	Zn Slag/Matte	Zn Matte/Off Gas	Cu Matte/Slag
D_i	0.18	1.25	1.95	5.63	63.45

A similar procedure was used to calculate distribution coefficients of lead and zinc for slag/matte and matte/off gas equilibria.

Mass balance equations using distribution coefficients are Equation (8) for copper.

$$0 = D_{Cu}^{matte/slag} \times Cu_2S^{matte} \times \frac{Cu\ wt\% \ in\ Cu_2S^{matte}}{100} - Cu_2S^{slag} \times \frac{Cu\ wt\% \ in\ Cu_2S}{100} - Cu_2O^{slag} \times \frac{Cu\ wt\% \ in\ Cu_2O}{100} \quad (8)$$

2.3.4. Mass Balance Equations for Molecular Ratios (PbO/PbS Slag, ZnO/ZnS Slag, PbS/PbO off Gas, and SO_2/SO_3 off Gas)

Molecular ratios (Table 2) were calculated from the chemistry of slag, matte, and off gas in equilibrium at 1300 °C and the specified conditions (62 MG and silica in slag equal to 30 wt.%).

Table 2. Molecular ratio calculated with FactSage™ for matte (MG 62) in equilibrium with slag (29 wt.% SiO₂ in slag) and off gas at 1300 °C.

Molecular Ratio	PbO/PbS Slag	ZnO/ZnS Slag	PbS/PbO Off Gas	SO ₂ /SO ₃ Off Gas	O ₂ Off Gas/Process Air
-	27.01	24.18	123.89	188923.74	9.74×10^{-8}

Mass balance equations of this type are exemplified for the SO₂/SO₃ ratio in off gas (9).

$$0 = -SO_2^{offgas} + \left(\frac{SO_2}{SO_3}\right)^{offgas} \times SO_3^{offgas} \quad (9)$$

Mass balance equation for O₂ off gas/O₂ process air ratio was built in a similar way.

The mass balance equation based on the molecular ratio Cu₂S_{matte}/Cu₂S_{slag} (1900.28) was used to track the equilibrium between slag and matte immiscible liquids. This ratio was calculated through a similar methodology since it was used with distribution coefficients.

2.3.5. Mass Balance Equations for Slag Composition (9) and Matte Grade (10)

In this study, the silica content of slag (29 wt.%) was used as the parameter to specify the slag composition since it is registered in the industrial data logs (AC). Matte composition used for the model was 62 MG.

Mass balance equation for silica is the following (10):

$$(mass\ SiO_2)_{slag} = 0.29slag_mass \quad (10)$$

Mass balance equation for matte is the following (11):

$$0 = mass\ matte \times \frac{62\%Cu\ in\ matte}{100} - mass\ Cu_2S\ in\ matte \times \frac{80\%Cu\ in\ Cu_2S}{100} \quad (11)$$

2.3.6. Enthalpy Balance Equation

The conservative energy law applied to the copper smelting reaction is defined through the enthalpy balance equation that basically expresses that input energy must equal output energy. It is necessary to take account the loss energy of the furnace in which the smelting reaction take place.

Reaction reagents consist of concentrates (blends), flux, and process air. Reaction products consist of matte, slag, and off gas. The enthalpy of concentrates and blends was calculated from their mineralogical composition at 25 °C using the FactSage™ FactPS database. The enthalpy of the process air, at 227 °C, was calculated from their chemical composition described in terms of O₂ and N₂ using the same database. The enthalpy of matte, slag, and off gas, at 1300 °C, was calculated from their chemical composition described in terms of Cu₂S, FeS, ZnS, and PbS for matte, SiO₂, ZnO, ZnS, PbO, PbS, Cu₂O, and Cu₂S for slag, SO₂, N₂, Zn, PbS, PbO, SO₃, and O₂ for off gas, using the same database.

Typical values for the loss energy parameter of the flash furnace (AC) range between 33,000 and 37,000 MJ/h. This parameter affects directly to the oxygen enrichment need for the smelting reaction. To define a specific value for this parameter within the range, it was estimated to accomplish the oxygen enrichment (50.1 vol.% in operational log of AC for blend 1 smelted for a matte of 64 MG). This value (33,900 MJ/h) was used for all the cases.

For the energy balance, the following general equation was used (Equation (12)).

$$\begin{aligned}
 & \left[\sum_{K=1}^n H_{K,25^\circ\text{C}}^{\text{concentrate}} \times m_k^{\text{concentrate}} + \sum_{C=1}^2 H_{C,227^\circ\text{C}}^{\text{process air}} \times m_C^{\text{process air}} \right. \\
 & \quad \left. + H_{\text{SiO}_2,25^\circ\text{C}}^{\text{flux}} \times m_{\text{SiO}_2}^{\text{flux}} \right]_{\text{(MJ/ton of feed)}}^{\text{Reagents}} \\
 & \quad + \text{Heat loss from furnace (MJ/ton of feed)} \\
 & = \left[\sum_{j=1}^4 H_{j,1300^\circ\text{C}}^{\text{matte}} \times m_j^{\text{matte}} + \sum_{i=1}^8 H_{i,1300^\circ\text{C}}^{\text{slag}} \times m_i^{\text{slag}} \right. \\
 & \quad \left. + \sum_{h=1}^7 H_{h,1300^\circ\text{C}}^{\text{offgas}} \times m_h^{\text{offgas}} \right]_{\text{(MJ/ton of feed)}}^{\text{Products}}
 \end{aligned} \tag{12}$$

where $H_{K,25^\circ\text{C}}^{\text{concentrate}}$ (MJ/kg) is the enthalpy at 25 °C (H°/MW) of mineral K in the concentrate, $m_k^{\text{concentrate}}$ is the mass of the mineral K in the concentrate (kg/ton of feed), $H_{C,227^\circ\text{C}}^{\text{process air}}$ (MJ/kg) is the enthalpy at 227 °C (H°/MW) of component C of the process air, $m_C^{\text{process air}}$ is the mass of the component C of the process air (kg/ton of feed), $H_{\text{SiO}_2,25^\circ\text{C}}^{\text{flux}}$ (MJ/kg) is the enthalpy at 25 °C (H°/MW) of SiO₂ in flux, $m_{\text{SiO}_2}^{\text{flux}}$ is the mass of SiO₂ in flux (kg/ton of feed), $H_{j,1300^\circ\text{C}}^{\text{matte}}$ (MJ/kg) is the enthalpy at 1300 °C (H°/MW) of component j in matte, m_j^{matte} is the mass of the component j in matte (kg/ton of feed), $H_{i,1300^\circ\text{C}}^{\text{slag}}$ (MJ/kg) is the enthalpy at 1300 °C (H°/MW) of component i in slag, m_i^{slag} is the mass of the component i in slag (kg/ton of feed), $H_{h,1300^\circ\text{C}}^{\text{offgas}}$ (MJ/kg) is the enthalpy at 1300 °C (H°/MW) of component h in off gas, and m_h^{offgas} is the mass of the component h in off gas (kg/ton of feed).

The input conditions and the output variables in the balance model are presented in Table 3.

Table 3. Input conditions and output variables for the mass and energy balance model.

Input Conditions	Output Variables
Concentrate and blend compositions (Tables 4 and 8)	Mass O ₂ , N ₂ in process air
Matte (62–64 MG,1300 °C)	Mass SiO ₂ - flux
Slag (29–30 wt.% SiO ₂ , 1300 °C)	Mass Cu ₂ S, FeS, ZnS and PbS in matte
Offgas (1300 °C)	Matte mass
Heat Losses (33900 MJ/h)	Mass FeO, SiO ₂ , ZnO, ZnS, PbO, PbS, Cu ₂ O and Cu ₂ S in slag
Feed rate (160 ton/h)	Slag mass
Process air (227 °C)	Mass SO ₂ , N ₂ , Zn, PbS, PbO, SO ₃ and O ₂ in off gas
D _i values (Table 1)	Oxygen coefficient
Molecular ratio (Table 2)	Oxygen enrichment
Enthalpy of mineral and components (FactSage™)	Fe/SiO ₂ slag

3. Materials

The homogeneity of the blend is a key factor because the parameters of the smelting reactor are set to treat a blend with a defined chemical composition. Chemical and mineralogical analyses of the concentrates (Tables 4 and 5) and recirculating materials (Table 6) were done. The blends (data from Atlantic Copper, AC, Tables 7 and 8) were composed of eight different concentrates and recycling materials. Recycling materials are slag, reverts, and dust collected from the off gas in the waste heat boiler and electrostatic precipitators. The total number of concentrates (Tables 4 and 5) used in this study is 12. While the copper concentrates are regularly assayed, other recirculating materials are only analyzed on a monthly basis, and, since the composition of these materials can change, it can lead to variability in the process. The same composition was applied to each blend in this work.

Table 4. Mineral composition of the concentrates studied.

Minerals (wt.%)	Chemical Formula	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12
Chacopyrite	CuFeS ₂	83.84	52.48	48.10	24.83	76.3	31.64	63.13	59.83	56.28	25.7	94.1	74.86
Pyrite	FeS ₂	8.30	21.83	25.18	41.22	3.97	35.33	5.64	26.51	30.57	17.4	-	16.24
Tennantite	Cu ₁₁ FeAs ₄ S ₁₃	-	1.23	0.46	-	-	0.83	-	1.6	-	-	-	-
Galena	PbS	0.06	-	0.1	-	-	0.02	-	0.69	0.30	-	0.01	-
Stannite	Cu ₂ FeSnS ₄	-	-	-	-	-	-	-	4.93	-	-	-	-
Tetrahedrite	Cu ₉ Fe ₃ Sb ₄ S ₁₃	-	-	0.16	-	-	-	-	0.28	-	-	-	0.1
Bornite	Cu ₅ FeS ₄	-	-	-	-	-	25.07	-	-	-	45.00	-	-
Chalcocite	Cu ₂ S	-	-	-	17.7	-	-	17.75	-	-	-	-	-
Covellite	CuS	-	-	10.76	-	-	-	-	-	6.93	1.80	-	-
Sphalerite	ZnS	3.34	1.88	-	0.002	-	-	-	-	0.17	-	-	-
Pyrrhotite	FeS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.58	-

Table 5. Chemical composition of the concentrates studied.

Concentrate	%Cu	%Fe	%S	%Pb	%Zn	%SiO ₂
C1	28.59	29.17	34.05	0.04	2.06	2.62
C2	24.47	25.07	31.26	0.51	0.71	8.87
C3	26.07	27.53	33.22	0.12	0.34	5.84
C4	22.17	26.33	35.25	0	0.1	9.79
C5	25.95	26.55	27.42	0.13	0.51	10.4
C6	28.09	27.36	31.85	0.03	0.1	5.72
C7	31.39	22.54	32.77	0.01	0.18	5.46
C8	23.75	30.49	35.85	1.05	2.27	1.32
C9	24.02	31.32	35.96	0.07	0.1	4.39
C10	35.27	22.98	29.74	0.03	0.19	9.45
C11	31.74	30.9	35.69	0.01	0.1	0.38
C12	25.58	29.01	33.24	0.14	0.31	4.84

Table 6. Mineral composition of the recirculating materials.

Mineral (%)	Chemical Formula	Converter Slag	Flue Dust	Recirculating Dust	Reverts
Fayalite	Fe ₂ SiO ₄	19.50	64.55	-	36.80
Magnetite	Fe ₃ O ₄	50.21	-	15.79	15.10
Copper	Cu	-	-	-	1.00
Chalcocyanite	CuSO ₄	-	-	13.02	-
Zinkosite	ZnSO ₄	-	-	43.68	-
Delafossite	CuFeO ₂	-	8.05	6.51	7.80
Dolerophanite	Cu ₂ (SO ₄)O	-	-	17.78	-
Anglesite	PbSO ₄	-	-	3.29	-
Cuprite	Cu ₂ O	-	-	-	8.60
Chalcocite	Cu ₂ S	9.45	-	-	-
Quartz	SiO ₂	20.85	27.40	-	30.80

The sulfur components were estimated by mass balance from bulk chemistry of the concentrate and mineral chemistry (microprobe). The quantification of the mineral phases of the recycling materials was carried out by XRF (X-ray fluorescence) using the X Powder 12 [34] software. The mineralogy of the blends is shown in Table 9.

To compare the model results on trace elements (Pb and Zn) with industrial data, it has collected new data using sets of blends (Table 10), slags, and mattes (Table 11) relative to the same smelting process from monthly operational data logs (AC). Model calculations for this special data set were made using the same methodology as before. For this section of the study, blends were selected and formed from the same set of concentrates (Tables 4 and 5). Enthalpy calculations were made using the mineralogy estimated for blends.

Table 7. Components of each blend studied for this work (wt.%).

Concentrates + Recycled Materials	Blend 1	Blend 2	Blend 3	Blend 4
Concentrate 1	22.43	0	38.32	24.30
Concentrate 2	2.80	0	2.80	2.80
Concentrate 3	9.35	24.76	9.35	9.35
Concentrate 4	14.02	14.02	7.48	7.48
Concentrate 5	9.81	9.35	9.81	0
Concentrate 6	9.35	0	9.35	9.35
Concentrate 7	14.02	0	0	9.35
Concentrate 8	2.80	2.80	2.80	2.80
Concentrate 9	0	14.95	0	0
Concentrate 10	0	18.59	0	0
Concentrate 11	0	0	4.67	0
Concentrate 12	0	0	0	19.16
Converter slag	4.67	4.67	4.67	4.67
Flue dust	1.40	1.40	1.40	1.40
Recirculating dust	6.54	6.54	6.54	6.54
Reverts	2.80	2.80	2.80	2.80
Total	100	100	100	100

Table 8. Chemical composition of the blends studied.

Blend	%Cu	%Fe	%S	%Pb	%Zn	%SiO ₂
Blend 1	25.58	26.70	29.00	0.27	1.95	7.32
Blend 2	25.36	26.39	28.67	0.28	1.53	9.56
Blend 3	25.63	28.03	28.77	0.29	2.28	6.30
Blend 4	25.35	26.63	28.98	0.29	2.04	5.91

Table 9. Mineral composition of the blends studied.

Minerals (wt.%)	Chemical Formula	Blend 1	Blend 2	Blend 3	Blend 4
Chacopyrite	CuFeS ₂	49.22	37.42	56.47	53.07
Pyrite	FeS ₂	15.83	20.95	13.66	15.75
Tennantite	Cu ₁₁ FeAs ₄ S ₁₃	0.20	0.16	0.20	0.20
Galena	PbS	0.04	0.09	0.05	0.05
Stannite	Cu ₂ FeSnS ₄	0.14	0.14	0.14	0.14
Tetrahedrite	Cu ₉ Fe ₃ Sb ₄ S ₁₃	0.02	0.05	0.02	0.04
Bornite	Cu ₅ FeS ₄	2.34	8.41	2.34	2.34
Chalcocite	Cu ₂ S	5.41	2.92	1.77	3.42
Covellite	CuS	1.21	4.04	1.21	1.21
Sphalerite	ZnS	0.80	0.03	1.33	0.86
Pyrrhotite	FeS	0.00	0.00	0.26	0.00
Fayalite	Fe ₂ SiO ₄	2.85	2.85	2.85	2.85
Magnetite	Fe ₃ O ₄	3.80	3.80	3.80	3.80
Copper	Cu	0.03	0.03	0.03	0.03
Chalcocyanite	CuSO ₄	0.85	0.85	0.85	0.85
Zinkosite	ZnSO ₄	2.86	2.86	2.86	2.86
Delafossite	CuFeO ₂	0.76	0.76	0.76	0.76
Dolerophanite	Cu ₂ (SO ₄)O	1.16	1.16	1.16	1.16
Anglesite	PbSO ₄	0.22	0.22	0.22	0.22
Cuprite	Cu ₂ O	0.24	0.24	0.24	0.24
Quartz	SiO ₂	7.32	9.56	6.30	5.91

Table 10. Chemical composition of the blends studied.

Blend	% Cu	% Fe	% S	% Zn	% Pb	% SiO ₂
B1	26.49	26.86	31.26	2.13	0.47	5.28
B2	25.78	26.61	31.25	2.84	0.40	5.40
B3	27.13	25.48	30.21	2.00	0.36	6.98
B4	25.85	26.64	31.28	2.02	0.38	5.20
B5	26.67	25.76	28.95	2.05	0.35	6.80
B6	26.07	26.34	31.25	2.28	0.34	6.77
B7	25.76	26.43	29.58	2.06	0.34	7.63
B8	26.51	26.63	30.20	1.98	0.26	7.20
B9	26.22	26.36	30.76	2.02	0.30	6.58
B10	25.92	25.87	30.32	1.83	0.30	6.94
B11	26.19	26.79	30.71	1.52	0.45	6.65
B12	26.60	26.82	30.75	1.41	0.40	6.68

Table 11. Zinc and lead content in matte and slag.

Blend	Industrial Data/wt.% Matte		Industrial Data/wt.% Slag	
	Zn	Pb	Zn	Pb
	B1	0.45	0.44	0.95
B2	0.67	0.47	1.66	0.16
B3	0.69	0.23	1.75	0.10
B4	0.24	0.26	0.93	0.11
B5	0.55	0.37	1.46	0.12
B6	0.57	0.48	1.61	0.14
B7	0.50	0.48	1.27	0.11
B8	0.31	0.24	0.92	0.07
B9	0.36	0.27	0.99	0.08
B10	0.28	0.22	0.82	0.07
B11	0.34	0.56	0.92	0.17
B12	0.57	0.68	1.33	0.21

4. Results and Discussion

4.1. Mass and Energy Balance

The model balance was applied to blends (Tables 8 and 9) and concentrates (Tables 4 and 5) showing that the oxygen coefficient, oxygen enrichment, and flux requirements when processing blends are very homogeneous in terms of the oxygen coefficient and oxygen enrichment (Table 12).

Table 12. Process variables: Oxygen coefficient and flux requirement of each blend.

Process Variables Results	Blend 1	Blend 2	Blend 3	Blend 4
Oxygen coefficient/Nm ³ /ton feed	157	154	159	158
Oxygen enrichment/vol.%	57	54	58	57
Flux requirement/kg/ton feed	48	22	67	63

Flux requirements (Table 12) fluctuate according to the silica contents of blends since the silica source to process are the flux and the silica of blends.

Slag mass is directly proportional to the flux requirement (Figure 3b) because flux is the main entrance of silica in slag. Processes with lower fluxing usually involve greater production of magnetite because of increased FeO activity [1,35], which could reduce the iron content of the slag coming out of the furnace.

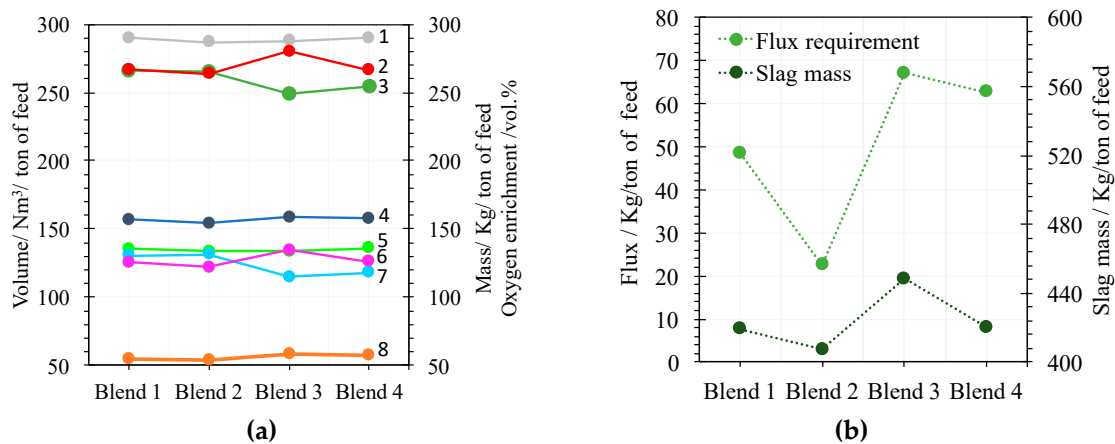


Figure 3. (a) 1: Sulfur mass (kg/ton of feed). 2: Iron mass in blend (kg/ton of feed). 3: Off gas mass (kg/ton of feed). 4: Oxygen coefficient (Nm³/ton of feed). 5: Sulfur dioxide mass (kg/ton of feed). 6: Silica mass in the slag (kg/ton of feed). 7: Nitrogen in off gas (Nm³/ton of feed). 8: Oxygen enrichment (vol.%). (b) Flux requirements (kg/ton of feed) for blends 1 to 4. (green). Slag mass (kg/ton of feed) (black).

Oxygen coefficient (Figure 3a, curve 4) is near parallel to sulfur in the blend (Figure 3a, curve 1) because the main function of oxygen in the smelting process is to oxidize the sulfides. The oxygen coefficient for blend 3 is a little higher than for blend 2 because the iron in blend 2 is lower than in blend 3 (Figure 3a, curve 2), which implies somewhat higher consumption of oxygen (Figure 3a, curve 4). Off gas is mainly composed of sulfur dioxide plus nitrogen. Then it is composed of sulfur dioxide (Figure 3a, curve 5), which is near constant to the off gas mass curve (Figure 3a, curve 3) that is near parallel to the nitrogen curve (Figure 3a, curve 7). Fluctuations in oxygen enrichment (Figure 3a, curve 8) are oppositely related to the fluctuation of the nitrogen consumption curve (Figure 3a, curve 7) because the oxygen coefficient is near constant (Figure 3a, curve 4). The fluctuations in the nitrogen curve (Figure 3a, curve 7) are specular relative to the curve of silica in slag (Figure 3a, curve 6) because the oxygen coefficient is near constant and silica, as a conservative molecule in the smelting process, act as a coolant component. As a consequence of the two last arguments, the oxygen enrichment curve (Figure 3a, curve 8) is near parallel to the silica curve (Figure 3a, curve 6).

The copper losses concept means the copper that comes out the extractive process within the flash furnace slag pass through the submerged arc furnace, which implies the dragged mate drops the dissolved copper in slag [36]. Copper dissolved in the slag has been described as the contribution of oxidic and sulfidic dissolution [30,37].

The modeled copper dissolved in slag is around 1% (Figure 4), which is a usual value estimated for copper chemical losses in copper smelting (AC). The values of Cu₂S dissolved in the slag are lower than 0.1 wt.%, but no null because slag is equilibrated with matte through a liquid solvus.

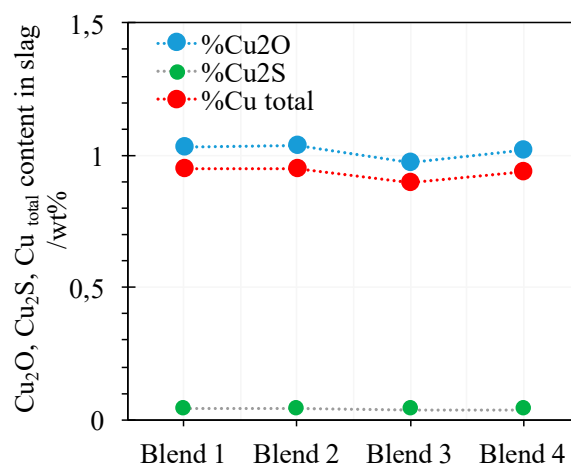


Figure 4. Process balance results: Cu₂O, Cu₂S, and Cu dissolved in the slags generated by smelting of each blend.

4.2. Effect of Variable Conditions in the Smelting Process

The oxygen coefficient is mainly related to the matte grade objective, whereas the Fe/SiO₂ ratio of the slag is controlled through flux addition, and monitored by the silica content of the slag. Meanwhile, oxygen enrichment is related to the demand of nitrogen as a coolant to control the process temperature.

The influence of a 1% rise in some process parameters over oxygen enrichment of the air process has been studied through process balance modeling. The parameters selected for this study were the silica content of the slag (that is, related to the Fe/SiO₂ ratio of the slag) and the content of recirculating dust and converter slag in the feed.

A 1% increment relative to the original value of the selected parameters produced the general effect of increment of the oxygen enrichment of the air process (Figure 5).

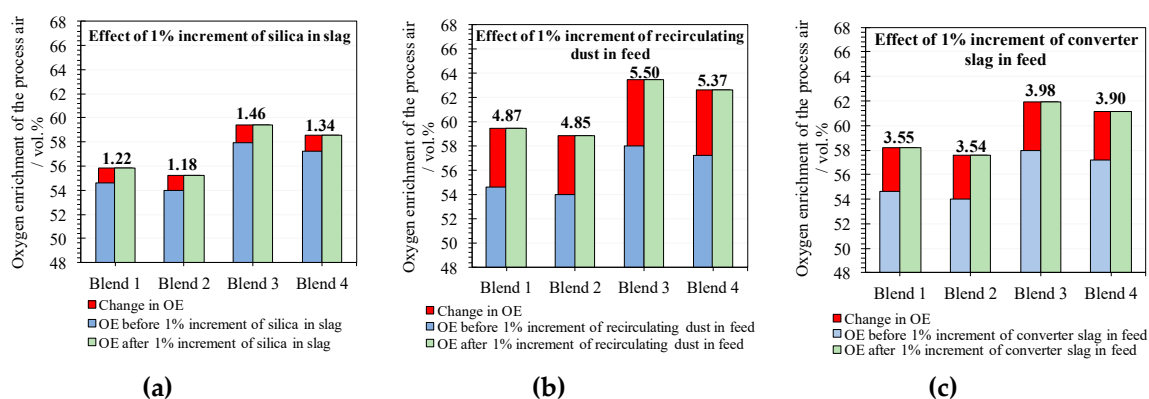


Figure 5. Oxygen enrichment (OE) estimated for increments of some parameters: (a) Increment of 1% of silica in the slag composition, (b) increment of 1% of recycled dust in feed, and (c) increment of 1% of slag converter in the feed.

Oxygen enrichment has been quantitatively estimated, as observed in Figure 5a–c.

The increment of silica in slag reduces the consume of nitrogen to control the process temperature because silica is treated as a conservative molecule in the smelting process and behaves like a coolant (Figure 5a).

The increment of the recirculating dust in the process feed produces an increment (4.87–5.50 vol.%) of the oxygen enrichment (Figure 5b) as a consequence of the decomposition of sulfates of the recirculating dust.

The converter slag is mainly composed of magnetite that does not dissolve in the slag because it is saturated in magnetite. Chemistry of slag does not change when it is saturated in magnetite and other conditions (temperature and oxygen fugacity) do not change [19]. Phase diagrams of the slag system show a wide region for slags saturated in spinel (magnetite) for different oxygen fugacities and temperatures [18,38]. As a consequence, the converter slag in flash furnace behaves mainly like a coolant decreasing the content of nitrogen in the process air, which leads to an increase of the oxygen enrichment needed for the smelting process (Figure 5c).

4.3. Oxygen Coefficient for Smelting Blends and Concentrates

The smelting behavior of blends relative to concentrates could be visualized through the oxygen coefficient necessary to smelt these materials. In this study, the smelting process of blends and the concentrates that compose them under the same conditions were modeled. Model results show that the oxygen coefficient to smelt concentrates fluctuate in a range around the value of this parameter needed for smelting the blends (Figure 6), which suggests that the blend smelting is more stable than the concentrate smelting.

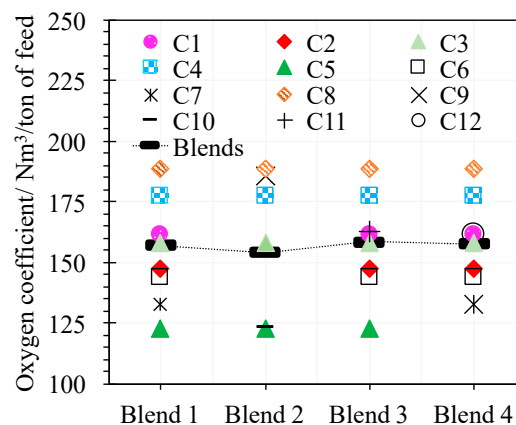


Figure 6. Modeling results of the oxygen coefficient needed for smelting blends and concentrates under the same conditions. In the same column, the parameter values for the blend (black) and the concentrates that compose it appears.

4.4. Industrial Data Results vs. Modeling Results

Mass balance and energy balance are classical methodologies used to model the copper smelting reaction that does not take into account the smelting reaction kinetic and the fluid dynamic of the smelting process within the furnace. These factors are important because smelting operates in a limited range of time and the flow regimen conditions of the dragged quantity of slag and matte come out of the flash furnace. Furthermore, the rheological parameters of the slag and matte liquids conditions the efficiency of the matte-slag gravity separation within the settler of the furnace. The value of the mass and energy balance methodology is to provide a set of parameters against which to compare the industrial results in order to evaluate the smelting process and to identify factors that need to be improved.

Industrial data on copper smelting was used to model the process by using the same set of parameters as registered in data logs (Table 13). Model results are shown in Table 14.

Some differences emerge from the comparison between both data-results (Table 14), which points to some factors that must be taken into account in order to optimize the process. The modeled oxygen coefficient was, in general, lower than the industrial values (relative errors were in the range of 13.01% to 18.06%). This suggests a certain inefficiency of oxygen in the real process, which was foreseeable.

Table 13. Operational data sets and results related to smelted blends.

Blends	Blend 1	Blend 2	Blend 3	Blend 4
Input Variables				
Feed rate/ton/hour	165	160	165	155
Oxygen coefficient/Nm ³ /ton of feed	186	188	193	186
Oxygen enrichment/vol.%	50.1	51.0	53.4	53.8
Process air temperature/°C	227	227	227	227
Flux/%	8.26	5.24	10.6	10.0
Output Variables				
Matte grade/%	63.7 ± 1.2	62.7 ± 1.4	66.6 ± 1.0	62.6 ± 0.8
SiO ₂ in slag/%	29.0 ± 0.8	28.5 ± 1.0	27.5 ± 1.2	30.0 ± 1.6
Parameters				
Heat loss from furnace/ MJ / ton of feed	−205.5	−211.9	−205.5	−218.7

Table 14. Process balance results. Output variables and relative error (RE) estimation. OC (oxygen coefficient). O2E (oxygen enrichment). MG (matte grade). Relative errors were calculated following the expression “100 × (model values – industrial values)/industrial values.”

Blends	Blend 1	Blend 2	Blend 3	Blend 4
Output Variables (Balance)				
Oxygen coefficient/Nm ³ /ton of feed	161.8	154.0	163.3	157.6
Oxygen enrichment/vol.%	50.1	55.1	52.9	59.5
Flux/%	5.9	2.8	7.8	6.9
Matte grade/%	63.9	61.9	63.9	61.9
SiO ₂ in slag/%	30.0	30.0	30.0	30.0
Relative Error				
RE _(OC) /%	−13.01	−18.06	−15.37	−15.26
RE _(O2E) /%	0.06	8.10	−0.87	10.60
RE _(Flux) /%	−28.93	−45.96	−26.59	−31.26

The flux estimated by the model (Table 14) was, in all cases, under industrial values (relative errors ranged from 26.59% to 45.96%), which suggests that not all the flux employed in the industrial process was used in the process. This means there was an excess of quartz in the flame reaction that come out of the reaction shaft and was partially dragged by the off gas coming out of the furnace. Another factor is that the flux stream contains not only quartz because the flux has mineral components, such as other silicates. The kinetic availability of silica from quartz or alkali feldspars, plagioclases, pyroxenes, amphiboles, micas, etc . . . is different in each case, which induces a silica loss for the stoichiometric smelting reaction in the industrial operation. The study of samples of entrained material in off gas-flow shows the existence of quartz and feldspar grains dissolving in the slag drops dragged by the off gas.

The oxygen enrichment used in the industrial environment was higher than that obtained by the model for blends 1, 2, and 4 (Table 14). The estimated error for this parameter ranged from 0.06% to 10.60%. Oxygen enrichment is related to heat losses of the furnace and the presence of coolants as nitrogen, quartz-flux, converter slag, and recirculating dust. In the studied cases, the differences between industrial and modeled oxygen enrichment could be related to the deviations in the oxygen coefficient and flux previously commented.

The model balance was applied to minor elements like lead and zinc and obtained the results shown in Figure 7. For this study, a set of 12 blends and their related slags and mattes were used over a monthly base. Distribution coefficients of lead and zinc were calculated in which FactSage™ was commented before. Thermodynamic data for lead and zinc are part of the database working with FactSage™ [20].

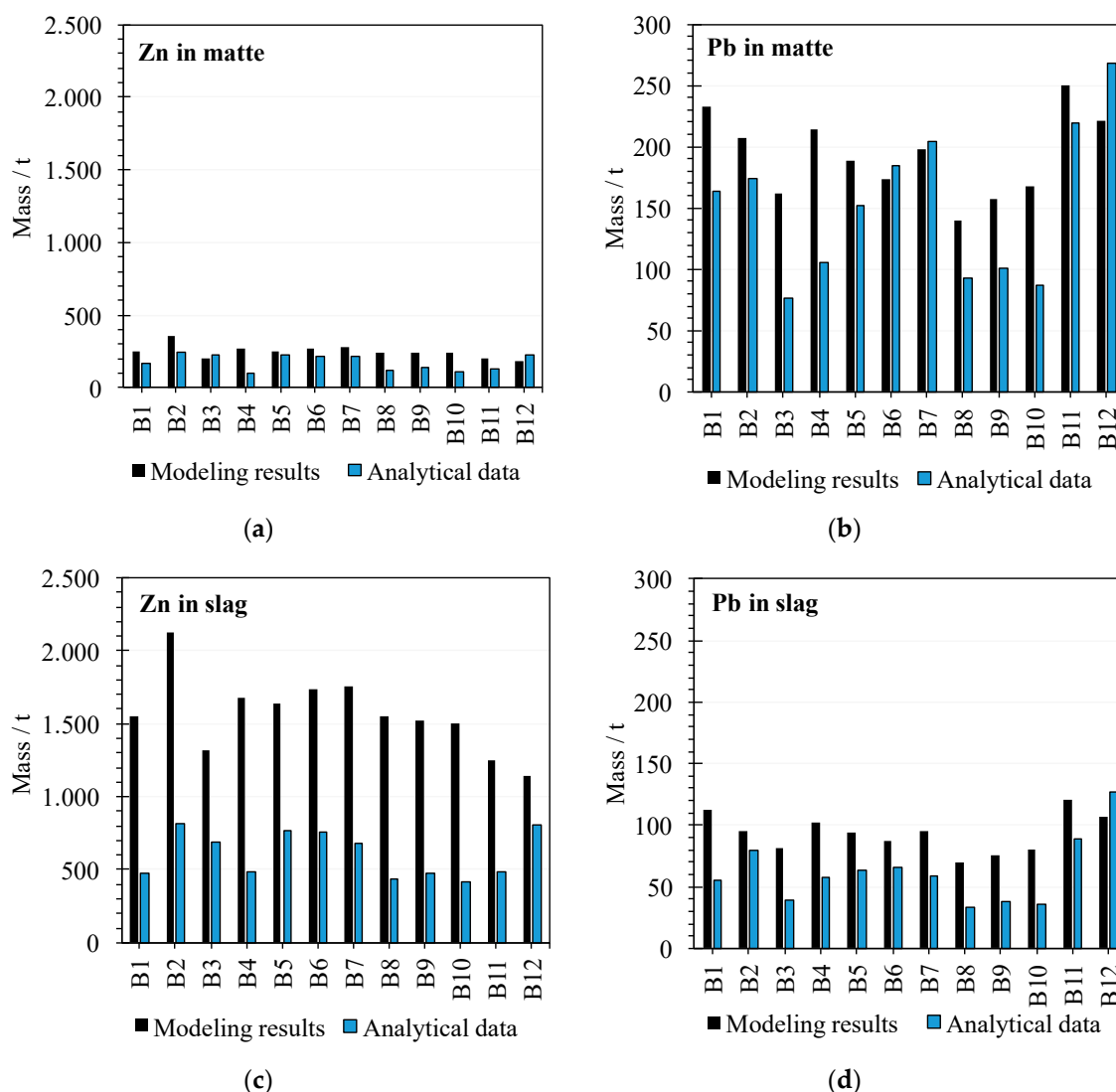


Figure 7. Minor elements (Pb, Zn) comparison. Mass of minor elements (in tons) corresponds to a monthly production. (a): Zn in matte, (b): Zn in slag, (c): Pb in matte, and (d): Pb in slag.

The modeled contents of zinc in matte are similar to the real values (Figure 7a). However, the estimated contents of zinc in the slag are higher than the real values in an industrial operation (Figure 7b). The modeled distribution of zinc between matte and slag reflects the behavior of this element in the industrial context. Zinc is preferably distributed to the slag (comparison matte and slag).

The behavior of lead (Figure 7c,d) is the opposite to the zinc. Lead is mainly distributed to the matte.

5. Conclusions

The flash smelting process was modeled using a classical mass and energy balance approach modified by the introduction of the mineralogical composition of blends and concentrates, molecular ratios (PbO/PbS in slag, ZnO/ZnS in slag, PbS/PbO in off gas, SO₂/SO₃ in off gas, O₂ off gas/process air, Cu₂S matte/slag), and distribution coefficients of Cu matte/slag, Pb slag/matte, Pb matte/off gas, Zn slag/matte, Zn matte/off gas.

In general terms, there is good agreement between the model and industrial results.

Copper dissolved in slag was modeled and quantified as Cu₂O and Cu₂S. Total copper dissolved in slag was estimated to be around 1 wt.%.

The oxygen coefficient to process blends fluctuates in the range of 154 to 159 Nm³/ton of feed. This value is relatively narrow compared to the range (123–189 Nm³/ton of feed) of the same parameter to process concentrates, which quantifies the higher stability of blend smelting relative to concentrate smelting.

Model results allow us to detect and quantify (as a first approximation) the efficiency of the oxygen and flux used in the industrial process. Entrained material in off gas and mineral flux compositions need to be evaluated in order to reach more agreement on the estimated fluxing. Deviations between model predictions and industrial data likely reflect the existence of kinetic factors like the characteristic fluid dynamic conditions of the furnace and the size of flux grains.

An increment of 1% in some parameters like silica in the slag and recirculating dust or converter slag in feed produces an increment of the oxygen enrichment in the range (1.18–1.46 vol.%), (4.85–5.50 vol.%), and (3.54–3.98 vol.%), respectively.

Distribution of lead and zinc as predicted by the model reproduces the industrial results for this set of minor elements.

Author Contributions: Conceptualization, M.B., I.M.-V. and G.R., methodology, M.B., I.M.-V. and G.R., formal analysis, M.B., I.M.-V. and G.R., investigation, M.B., I.M.-V. and G.R. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: The ATLANTIC COPPER S.L.U funded this research.

Acknowledgments: This work was carried out with the financial support of Atlantic Copper S.L.U., which collaborates closely with the University of Huelva. The authors wish to express their gratitude for this support.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Schlesinger, M.E.; King, M.J.; Sole, K.C.; Davenport, W.G. *Extractive Metallurgy of Copper*, 5th ed.; Elsevier Science Ltd.: Oxford, UK, 2011; ISBN 978-08-096789-9.
2. Pienimäki, K.; Björklund, P.; Mienttinen, E.; Talvensaaari, H.; Vaajamo, I.; Lindroth, B.; Suikkanen, P. Flash Smelting-Technology overview 2014. In Proceedings of the 14th IFSC (International Flash Smelting Conference), Las Vegas, NV, USA, 16–21 November 2014.
3. Balladares, E.; Kelm, U.; Helle, S.; Parra, R.; Araneda, E. Chemical-mineralogical characterization of copper smelting flue dust. *Dyna* **2014**, *81*, 11–18. [[CrossRef](#)]
4. Kemori, N.; Kondo, Y.; Fujita, K. Flash smelting behavior of various copper concentrates in a pilot scale furnace. In *Sulfide Smelting'98: Current and Future Practices*; Asteljoki, J., Sohn, H., Eds.; TMS: Warrendale, PA, USA, 1998; pp. 113–123.
5. Valle, M.; López-Ruiz, J.; Badia, J.M.; Adeva, P. *Microscopia Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X*; Rueda: Madrid, Spain, 1996.
6. Goldstein, J.I.; Newbury, D.E.; Michael, J.R.; Ritchie, N.W.; Scott, J.H.J.; Joy, D.C. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*; Springer: New York, NY, USA, 2017.
7. Potts, P.J. *A Handbook of Silicate Rock Analysis*; Springer Science & Business Media: New York, NY, USA, 2012.
8. Reed, S.J.B. *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*; Cambridge University Press: New York, NY, USA, 2005.
9. Scott, V.D.; Love, G. *Quantitative Electron-Probe Microanalysis*; Ellis Horwood Limited; John Wiley & Sons: New York, NY, USA, 1983.
10. Potts, P.J.; Bowles, J.F.; Reed, S.J.; Cave, R. (Eds.) *Microprobe Techniques in the Earth Sciences*; Springer Science & Business Media: London, UK, 1995; Volume 6.
11. Tsuji, K.; Injuk, J.; Grieken, R. *X-Ray Spectrometry Recent Technological Advances*; John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, UK, 2004.
12. Beckhoff, B.; Kanngießler, B.; Langhoff, N.; Wedell, R.; Wolff, H. *Handbook of Practical X-ray Fluorescence Analysis*; Springer Science & Business Media: Heidelberg, Germany, 2007; ISBN 978-3-540-36722-2.
13. Davenport, W.G.; Jones, D.M.; King, M.J.; Partelpoeg, E.H. *Flash Smelting: Analysis, Control and Optimization*, 2nd ed.; Wiley-TMS: Warrendale, PA, USA, 2004; ISBN 978-0873395779.

14. Shishin, D.; Hidayat, T.; Sultana, U.; Shevchenko, M.; Jak, E. Experimental measurement and thermodynamic model predictions of the distributions of Cu, As, Sb and Sn between liquid lead and PbO–FeO–Fe₂O₃–SiO₂ slag. *Int. J. Mater. Res.* **2020**. [[CrossRef](#)]
15. Shishin, D. Development of a Thermodynamic Database for Copper Smelting and Converting. Ph.D. Thesis, École Polytechnique de Montréal, Montréal, QC, Canada, 2013.
16. Shishin, D.; Evgueni, J. Critical assessment and thermodynamic modeling of the Cu-As system. *Calphad* **2018**, *60*, 134–143. [[CrossRef](#)]
17. Jak, E.; Hidayat, T.; Shishin, D.; Mackey, P.J.; Hayes, P.C. Modelling of liquid phases and metal distributions in copper converters: Transferring process fundamentals to plant practice. *Miner. Process Extr. Metall.* **2019**, *128*, 74–107. [[CrossRef](#)]
18. Hidayat, T.; Henao, H.M.; Hayes, P.C.; Jak, E. Phase equilibria studies of the Cu-Fe-O-Si System in equilibrium with air and with metallic copper. *Metall. Trans. B* **2012**, *43*, 1034–1045. [[CrossRef](#)]
19. Nikolic, S.; Hayes, P.C.; Evgueni, J. Liquidus temperatures in the “Cu₂O”-FeO-Fe₂O₃-CaO-SiO₂ system at metallic copper saturation, at fixed oxygen partial pressures, and in equilibrium with spinel or dicalcium ferrite at 1200 C and 1250 C. *Metall. Mater. Trans. B* **2009**, *40*, 910. [[CrossRef](#)]
20. Shishin, D.; Hidayat, T.; Jak, E.; Decterov, S.; Belov, G.V. Thermodynamic database for pyrometallurgical copper extraction. In Proceedings of the Copper 2016, Kobe, Japan, November 2016; p. 12.
21. Shishin, D.; Jak, E.; Decterov, S.A. Thermodynamic assessment and database for the Cu–Fe–O–S system. *Calphad* **2015**, *50*, 144–160. [[CrossRef](#)]
22. Shishin, D.; Jak, E.; Decterov, S.A. Thermodynamic assessment of slag–matte–metal equilibria in the Cu-Fe-OS-Si system. *J. Phase Equilibria Diffus.* **2018**, *39*, 456–475. [[CrossRef](#)]
23. Shishin, D.; Hayes, P.C.; Jak, E. Multicomponent thermodynamic databases for complex non-ferrous pyrometallurgical processes. In *Extraction*; Springer: Cham, Switzerland, 2018; pp. 853–868.
24. Shishin, D.; Hayes, P.C.; Jak, E. Development and applications of thermodynamic database in copper smelting. In Proceedings of the Copper’19 Conference, Vancouver, BC, Canada,, 18–21 January 2019.
25. Henao, H.M.; Pizarro, C.; Font, J.; Moyano, A.; Hayes, P.C.; Jak, E. Phase Equilibria of “Cu₂O”-“FeO”-CaO-MgO-Al₂O₃ Slags at PO₂ of 10–8.5 atm in Equilibrium with Metallic Copper for a Copper Slag Cleaning Production. *Metall. Mater. Trans. B* **2010**, *41*, 1186–1193. [[CrossRef](#)]
26. Henao, H.M.; Nexhip, C.; George-Kennedy, D.P.; Hayes, P.C.; Jak, E. Investigation of Liquidus Temperatures and Phase Equilibria of Copper Smelting Slags in the FeO-Fe₂O₃-SiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃ System at PO₂ 10–8 atm. *Metall. Mater. Trans. B* **2010**, *41*, 767–779. [[CrossRef](#)]
27. Nikolic, S.; Hayes, P.C.; Jak, E. Phase equilibria in ferrous calcium silicate slags: Part III. Copper-saturated slag at 1250 C and 1300 C at an oxygen partial pressure of 10–6 atm. *Metall. Mater. Trans. B* **2008**, *39*, 200–209. [[CrossRef](#)]
28. Nikolic, S.; Hayes, P.C.; Jak, E. Experimental techniques for investigating calcium ferrite slags at metallic copper saturation and application to the systems “Cu₂O”-“Fe₂O₃” and “Cu₂O”-CaO at metallic copper saturation. *Metall. Mater. Trans. B* **2009**, *40*, 892. [[CrossRef](#)]
29. Yazawa, A.; Nakazawa, S.; Takeda, Y. Distribution behavior of various elements in copper smelting systems. *Adv. Sulfide Smelt.* **1983**, *1*, 99–117. [[CrossRef](#)]
30. Bale, C.; Chartrand, P.; Decterov, S.; Eriksson, G.; Hack, K.; Mahfoud, R.B.; Melançon, J.; Pelton, A.; Petersen, S. FactSage thermochemical software and databases. *Calphad* **2002**, *26*, 189–228. [[CrossRef](#)]
31. Bale, C.; Bélisle, E.; Chartrand, P.; Decterov, S.; Eriksson, G.; Hack, K.; Jung, I.H.; Kang, Y.B.; Melançon, J.; Pelton, A. FactSage thermochemical software and databases—Recent developments. *Calphad* **2009**, *33*, 295–311. [[CrossRef](#)]
32. Bale, C.; Bélisle, E.; Chartrand, P.; Decterov, S.; Eriksson, G.; Gheribi, A.; Hack, K.; Jung, I.H.; Kang, Y.B.; Melançon, J. FactSage thermochemical software and databases 2010–2016. *Calphad* **2016**, *54*, 35–53. [[CrossRef](#)]
33. FactSage, Montreal, Canada. Available online: www.factsage.com (accessed on 15 July 2020).
34. Chung, F.H. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis. *J. Appl. Crystallogr.* **1974**, *7*, 519–525. [[CrossRef](#)]
35. Yazawa, A. Thermodynamic considerations of copper smelting. *Can. Metall. Q.* **1974**, *13*, 443–453. [[CrossRef](#)]
36. Genevski, K.; Stefanova, V. Dispersed matte droplets in industrial slag melts from flash smelting furnace. *Can. Metall. Q.* **2008**, *47*, 51–58. [[CrossRef](#)]

37. Furuta, M.; Tanaka, S.; Hamamoto, M.; Inada, H. Analysis of copper loss in slag in Tamano type flash smelting furnace. In *Sohn International Symposium; Advanced Processing of Metals and Materials Volume 8: International Symposium on Sulfide Smelting*; Warrendale: Pennsylvania, PA, USA, 2006; Volume 8, pp. 123–133.
38. Muan, A. Phase equilibria in the system FeO-Fe₂O₃-SiO₂. *JOM* **1955**, *7*, 965–976. [[CrossRef](#)]



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

INTRODUCCIÓN

En este capítulo se realiza una breve introducción al cobre como elemento, a sus propiedades, origen de formación y a las técnicas y procesos de extracción. A continuación, se describe el proceso productivo de la fundición Atlantic Copper, el diseño de su tecnología, aspectos relativo al control de procesos y datos operacionales, así como las características y composición de los productos principales. Finalmente se revisan los diagramas de fases experimentales más importantes que describen el proceso de fusión flash, las teorías y los estudios relacionados con la físico-química de las escorias asociados a las pérdidas de cobre en las mismas, metodologías de cuantificación de las pérdidas de cobre en las escorias solidificadas, limpieza pirometalúrgica de las escorias de fusión y balances de proceso.

1.1. PROCESO PRODUCTIVO DE LA METALURGIA DEL COBRE

1.1.1. Introducción

El cobre fue usado por el hombre por primera vez hace más de 10.000 años, y hoy en día es uno de los principales metales en producción y consumo. Es un metal noble, de color rojo oscuro, su símbolo químico es Cu, su peso atómico es 63.546, su densidad es de 8.94g/cm^3 (298K) y tiene un punto de fusión de 1084.88°C . Es ampliamente usado por sus excelentes propiedades; conductividad eléctrica ($0.15328\ \Omega$ a 20°C), conductividad térmica ($398\ \text{W/m K}$ a 27°C), resistencia a la corrosión, por su insolubilidad al agua, y es de fácil fabricación, por su capacidad de ser modelado a distintas formas (Davis, 2001).

El cobre se encuentra asociado en la naturaleza principalmente a minerales de sulfuros, siendo el más abundante la calcopirita (CuFeS_2). Su concentración en los yacimientos de sulfuros es muy baja (0.5-2%) (Schlesinger et al., 2011).

Los yacimientos de cobre se clasifican en función de los procesos geológicos que dan lugar a su formación. Los más importantes son los de origen hidrotermal, que son los depósitos metalíferos en pórfidos, donde las mineralizaciones se presentan en “stockwork” (zona de fisuras y venas) constituidas por cuarzo (SiO_2) y calcopirita (CuFeS_2), y los vulcanogénicos de sulfuros masivos, que consisten en cuerpos lenticulares y “stockwork”, donde los sulfuros más comunes son pirita (FeS_2), esfalerita (ZnS), galena (PbS) y calcopirita (CuFeS_2), cuya precipitación se atribuye a la emanación de soluciones hidrotermales del fondo marino. Otro tipo de yacimientos, con cantidades mucho menores, son los yacimientos magmáticos de níquel-cobre, asociados a una segregación magmática y cristalización fraccionada y los depósitos estratiformes de cobre (mineralizaciones de calcosina (Cu_2S), bornita (Cu_5FeS_4) y calcopirita

(CuFeS_2) encajados en sedimentos formados por procesos diagenéticos (Kula, 2000, Canet et al., 2006).

Estos yacimientos contienen cantidades variables de elementos que tienen afinidad por el azufre, los denominados calcófilos. El término calcófilo fue introducido por V.M. Goldschmidt en 1923 y es utilizado para agrupar a todos los elementos que tienen afinidad por el azufre, tales como Cu, Fe, Zn, Cd, Pb, As, Sb, Bi y Ag. La afinidad por un determinado elemento está relacionada con las características geoquímicas (energía libre de formación (ΔG°)) del elemento en sí para formar compuestos. Los elementos calcófilos poseen electronegatividades próximas a la del S lo que le permite la formación de enlaces covalentes. La diferencia entre las energías libres de formación de los compuestos formados a partir de un elemento determinará la afinidad del elemento en cuestión (White, 2013).

La asociación de minerales de sulfuros a partir de los cuales un metal puede ser extraído de forma económica es lo que se denomina mena mineral (Ballester et al, 2000).

Para la concentración de la mena, el mineral es procesado en dos etapas: 1) una primera etapa denominada conminución, que consiste en triturar y moler el mineral hasta alcanzar un tamaño de grano medio de 40 micras mediante el uso de trituradoras y molinos, que se disponen en serie realizando una disminución gradual del tamaño de grano; 2) en una segunda etapa, el mineral es sometido a operaciones de concentración mediante el proceso de flotación. Este proceso consiste en la adherencia de los minerales de sulfuros a burbujas de aire en un medio acuoso, formando una espuma que es retirada mecánicamente formando el concentrado.

Cuanto menor tamaño tenga la partícula de sulfuro mayor será la capacidad portante de las burbujas de aire.

Para obtener una buena adherencia partícula-burbuja, se necesita que la superficie del mineral tenga un comportamiento hidrofóbico, utilizándose para ello unas sustancias denominadas colectores que facilitan dicho comportamiento. Los colectores son compuestos orgánicos con moléculas que tienen una parte polar y otra no polar. La parte polar es la que se une a la superficie iónica del mineral quedando expuesta la parte no polar, haciendo por tanto hidrofóbica la superficie del sólido mineral. Los colectores utilizados para la flotación selectiva de sulfuros de Cu son xantatos, ditiofosfatos y methanethiol (Schlesinger et al, 2011).

Para mantener la estabilidad de la espuma y una adecuada separación entre sulfuros y minerales de la ganga, se añaden espumantes que son compuestos heteropolares y que actúan en la interfase aire-agua.

Otros reactivos químicos adicionales que mejoran el proceso de separación, y en sí, el de flotación son los activadores, depresores y reguladores de pH.

Este proceso de concentración mineral tiene lugar en las celdas de flotación de tipo Denver. En estas celdas se produce la agitación de la mezcla formada por mineral triturado y las sustancias reactivas mediante la introducción de burbujas de aire. La espuma que se forma es separada por la parte superior de la celda y el residuo pasa a la celda siguiente, obteniéndose el concentrado de cobre (Ballester et al, 2000).

El concentrado de cobre, como producto minero, contiene mayoritariamente Cu entre un 20-40%, S, entre 27-40% y Fe, entre 18-30% (Kemori et al., 1998, Schlesinger et al, 2011).

La composición mineralógica es variada. La calcopirita (CuFeS_2) y la pirita (FeS_2) son los sulfuros más importantes, entre el 33-72% y 3-59%, respectivamente. Otros sulfuros significativos son la calcosina (Cu_2S), covellina (CuS), bornita (Cu_5FeS_4), entre el 0.4-30%, y en menor proporción galena (PbS), esfalerita (ZnS) y otros, por debajo del 11%. Los concentrados de cobre contienen minerales de la ganga, fundamentalmente cuarzo (SiO_2) entre el 2-17% (Kemori, et al, 1998, Pérez-Tello et al., 2018). El tamaño de grano de los concentrados varía entre los 37 y 150 μm (Asaki, 1992, Kemori et al., 1998, Pérez-Tello et al., 2018).

La técnica de separación del Cu del resto de metales (fundamentalmente S y Fe) mediante procedimientos químicos es de lo que se ocupa la metalurgia.

Dentro del campo de la metalurgia, el proceso de concentración y extracción de Cu a temperaturas muy elevadas, se realiza por pirometalurgia (Schlesinger et al, 2011) que tiene por objeto realizar una fusión oxidativa que es parcial y progresiva con la finalidad de controlar la solubilidad del Cu, y es por ello que se lleva a cabo en dos etapas, una primera etapa denominada fusión flash seguida de una etapa de conversión.

1.1.2. Fundición y Refinería Atlantic Copper

El Complejo Metalúrgico Atlantic Copper (AC) está localizado al sur de la provincia de Huelva, España, coordenadas UTM 149766-4127367; 30. Forma parte de la Asociación de Industrias Químicas, Básicas y Energéticas (AIQBE) de Huelva que representa el 8.5% del PIB de la provincia. Su historia se remonta a 1873, con la sociedad Rio Tinto Company Ltd. La puesta en funcionamiento llegó en el año 1970. En 1993 la empresa norteamericana Freeport-McMoRan adquirió la fundición siendo hoy en día su único accionista.

La capacidad de producción de cobre refinado, con una riqueza del 99.99%, es de 283.000 toneladas/año, además de una producción de 1.104.000 de toneladas/año de ácido sulfúrico con una riqueza del 98.5%. Datos año 2018. <https://www.atlantic-copper.es/>. Estos niveles de producción junto con su excelente comportamiento mediambiental hacen de este complejo metalúrgico uno de los principales de Europa.

1.1.3. Diagrama de flujo del proceso productivo

La planta industrial de Atlantic Copper se divide en las siguientes áreas;1) Fundición, 2) Refinería y 3) Plantas de ácido.

En la **Figura 1.1** se muestra, a modo de diagrama de flujo, el desarrollo del proceso productivo.

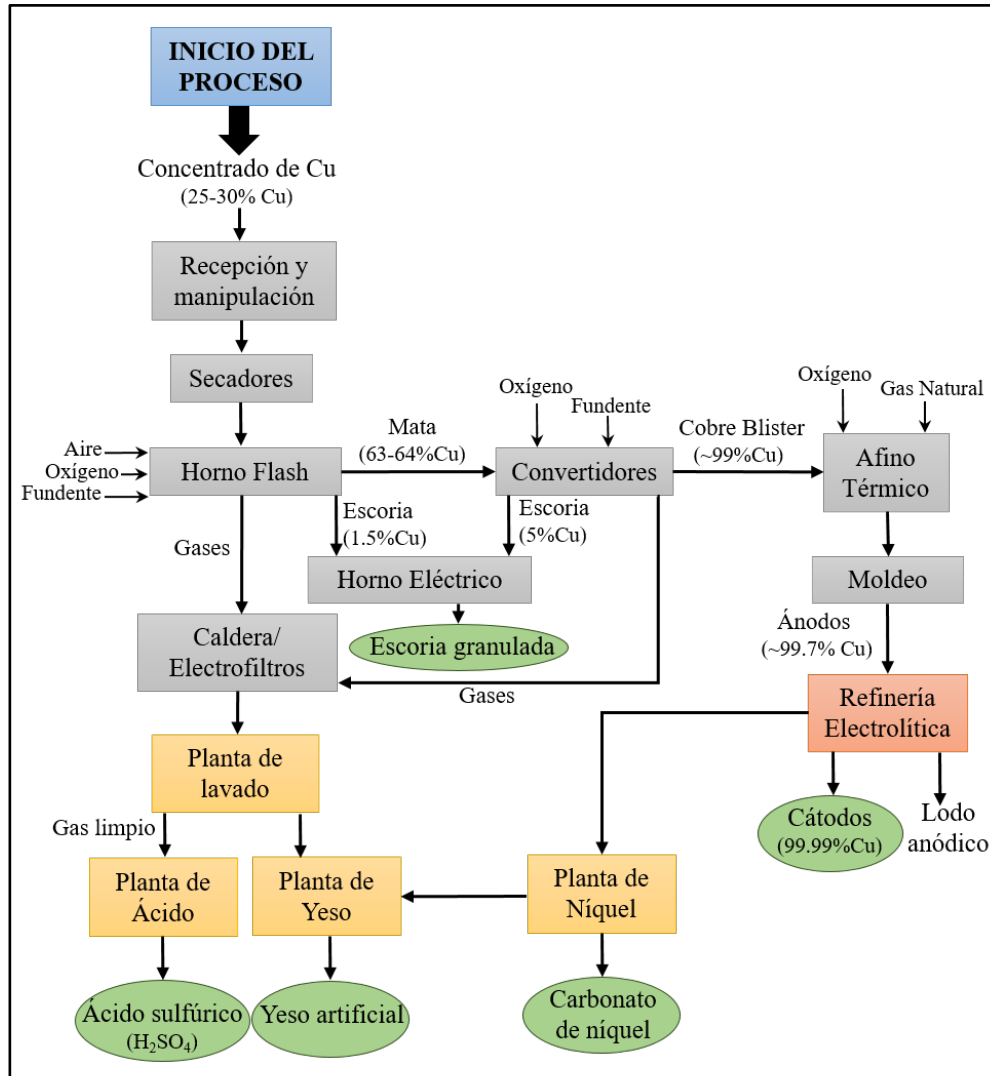


Figura 1.1. Diagrama de flujo del proceso productivo del Complejo Metalúrgico Atlantic Copper (Huelva). Área gris= Fundición. Área naranja= Refinería. Área amarilla= Plantas de Ácido. Área verde= Productos finales.

1.1.4. Fundición

En el área de fundición se lleva a cabo el proceso pirometalúrgico (color gris de la **Figura 1.1**).

El concentrado llega en barco al Puerto Exterior de Huelva (Ingeniero Juan Gonzalo), cuyas instalaciones permiten la recepción de buques de hasta 50.000 toneladas. Allí es descargado y transportado en camión hasta la Planta de Recepción y Manipulación.

Una vez autorizada la entrada y la carga que transporta, el camión se dirige a la báscula correspondiente donde se procede a su pesaje, y de forma automática y directamente de la caja del camión en varios puntos diferentes, se realiza la toma de muestras que son depositadas en bandejas para su análisis en el laboratorio.

A continuación, el camión pasa a la zona de descarga. La planta dispone de dos almacenes de concentrado, almacén n°1 con una capacidad de recepción 800 t/h y dividido en 19 posiciones, y un almacén n°2 con una capacidad de recepción de 280 t/h y dividido en 6 posiciones.

La descarga del concentrado se realiza en estos almacenes, de recinto cerrado, en una tolva subterránea para evitar las emisiones difusas de partículas de concentrado.

Antes de salir de la planta, el camión pasa por un lavador de ruedas con el objeto de evitar contaminación y posibles pérdidas de concentrado. La pérdida de concentrado se produce por arrastre en las ruedas y por apelmazamiento en la caja.

El agua de lavado se recoge en un foso de decantación donde es aclarada mediante un clarificador antes de ser enviado a la planta de tratamiento de efluentes del complejo.

Junto con el concentrado, el cobre reciclado (en forma de chatarras de cobre de alto grado) forma parte de la materia prima del proceso productivo. Atlantic Copper tiene una capacidad de reciclado de unas 30.000 toneladas/año.

El concentrado además de los fundentes (SiO_2) y otros materiales circulantes internos, pasan a un sistema de 20 silos donde se mezclan para obtener una liga. Las ligas se elaboran en base a criterios composicionales y de stock. Desde el punto de vista composicional, los elementos mayoritarios, Cu, Fe y S rondan los siguientes valores: Cu entre 24-28% que permiten mantener, en rangos de no saturación ni de escasez, los niveles de Cu en la línea de cobre de la fundición. El contenido de Fe se mantiene en torno al 25%. El contenido de S ronda entre el 31 y el 34% con el objeto de no producir saturación en las plantas de ácido. Éstas tienen una capacidad máxima de producción de ácido sulfúrico, la cual viene determinada por la concentración máxima de SO_2 (11-13.5% en volumen) de la corriente de entrada y del volumen de dicha corriente de gases.

Los elementos minoritarios que deben ser controlados a la hora de formar una liga son, Hg, As, Sb, Bi, Ni, Zn y Pb. El Hg debe ser limitado para evitar la contaminación del ácido sulfúrico comercial, así como el contenido de As, Sb, Bi y Ni para controlar sus concentraciones en el electrolito de la refinera, mientras que el Zn y el Pb se controlan para evitar la formación de acreciones en la caldera y electrofiltros del Horno Flash.

El stock, que consiste en equilibrar las existencias de diferentes concentrados almacenados en las instalaciones, es otro factor a tener en cuenta.

En el año 2018, Atlantic Copper fundió 35 tipos de concentrados en 174 ligas.

A través de un sistema de cintas de salida de silos, el material es transportado hasta el área de secado constituido por tres secadores (uno rotativo y dos de vapor) que reducen la humedad del concentrado desde un valor medio de 7.5% hasta valores por debajo de 0.3%.

La liga de concentrados seca se conduce desde la salida de los secadores hasta la parte alta del edificio del Horno Flash mediante un sistema neumático a través de una cuba de bombeo. La elevación del material se realiza mediante el uso de aire empobrecido en oxígeno (inferior al 16%), descargándose en un depósito de concentrado seco, con una capacidad de 400t, que conforma, junto con el sistema de dos Loss in Weight (LIW) y dos aerodeslizadores, el sistema de dosificación al Horno Flash. Cada uno de los sistemas LIW contiene una tolva donde recibe la liga del depósito y a través de un tornillo sin fin transporta la liga hasta los aerodeslizadores. El funcionamiento de los LIW se basa en la velocidad de pérdida de peso que se produce en función de la alimentación consignada al horno. Los aerodeslizadores descargan la liga en el interior del quemador (jet) situado en la cámara de reacción del Horno Flash.

1.1.4.1. Horno Flash (HF)

El proceso de fusión se lleva a cabo en el Horno Flash Outotec (HF), **Figura 1.2**. La tecnología de este tipo de horno fue desarrollada por la compañía finlandesa Outokumpu a mediados del siglo pasado, (desde 2006 Outotec). Este proceso es el más extendido a nivel mundial, aproximadamente 30 hornos en operación, desde que se aplicó por primera vez en Harjavalta (Finlandia). Esta tecnología se caracteriza por su alta productividad y eficiente recuperación de SO₂ en el gas de salida para su posterior tratamiento (Moskalyk et al., 2003, Davenport et al., 2015).

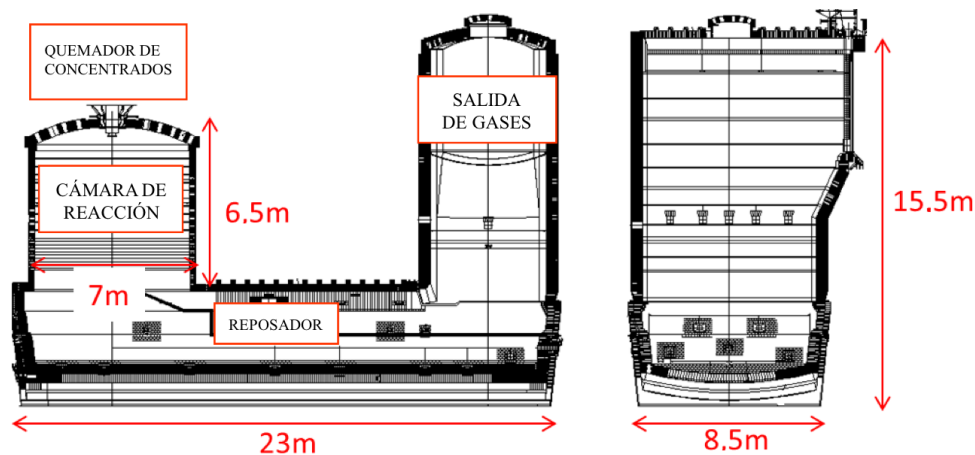


Figura 1.2. Esquema del Horno Flash Outotec ®

El horno está compuesto por tres partes: 1) Cámara de reacción, 2) Reposador, 3) Salida de gases, y sus paredes están formadas, de dentro hacia afuera de:

- Una capa de ladrillos refractarios de magnesia-cromo (~66% MgO- 20%Cr₂O₃), que sirven de cubierta para los elementos refrigerantes llamados coolings.

- Un circuito de agua formado por coolings de cobre, que recorren el interior de cara a realizar la transferencia de calor. Solo se encuentran en las zonas donde se produce mayor desgaste como es la parte baja de la cámara de reacción y la zona de baño del reposador.
- Una capa de ladrillos aislantes de baja densidad (chamota) y la carcasa de chapa.

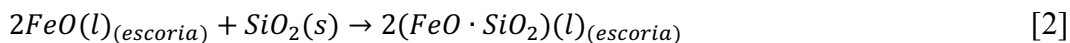
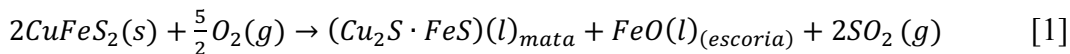
1) Cámara de reacción

La cámara de reacción tiene el techo en forma de bóveda circular. Tiene un diámetro interior de 6.5m y una altura sobre la bóveda del reposador de 6.15m. Posee dos sistemas de refrigeración, uno en la mitad superior denominado “circuito de duchas”, compuesto por un circuito cerrado de agua que recorre externamente la carcasa, y en la parte inferior un sistema de coolings cuya temperatura es controlada por la distribución de 12 termopares.

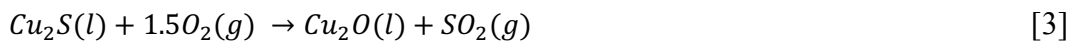
En la cámara de reacción es donde se produce la fusión de la liga a través del quemador de concentrado (jet), situado en la parte alta de la cámara. El proceso de fusión flash consiste en la oxidación parcial a alta temperatura de una mezcla seca de liga de concentrados y un fundente rico en SiO₂, en una corriente de aire precalentado y enriquecido en oxígeno (40-70%). Esta combustión tiene lugar en el quemador de concentrados donde las partículas sólidas entran en contacto con el gas, se calientan hasta que alcanzan la temperatura de ignición, reaccionan y se oxidan dando lugar a gotas fundidas. Estas gotas se separan dando lugar a dos fundidos inmiscibles, un fundido rico en óxidos, denominado escoria [SiO₂-FeO] y un fundido rico en sulfuros y enriquecido en Cu, denominado mata [Cu₂S-FeS], y los gases de salida que contienen fundamentalmente SO₂ y N₂.

La fusión oxidativa es un proceso exotérmico y de cinética rápida, por lo que se genera el calor suficiente como para que el sistema sea autotérmico, manteniéndose unas condiciones térmicas en torno a 1300°C necesarias para el proceso.

El proceso de fusión flash se puede describir por las reacciones [1] y [2].



Otras reacciones de oxidación que se dan en el proceso son (Guntoro et al., 2018):



En esta etapa se oxida mayoritariamente el Fe y el S, debido a la mayor afinidad de estos elementos por el oxígeno.

La principal función del quemador de concentrados o jet, es la de formar una suspensión de partículas de concentrado adecuadamente distribuidas para aumentar el contacto entre los reactivos asegurando una oxidación eficiente y uniforme.

Las principales ventajas del proceso de fusión flash es su bajo coste energético, alta producción de mata con una ley de cobre entre 60 y 65% y una elevada concentración de SO₂ en los gases de salida (Shamsuddin, 2016, Kojo et al, 2006). Como se ha indicado, actualmente más del 50% de la producción mundial de cobre es producido por el proceso de fusión flash (Shamsuddin, 2016).

2) Reposador

El reposador tiene una forma aproximadamente paralelepípeda con una altura, sobre bóveda de reposador, de 7.30m y unas dimensiones interiores de 3.17 x 6.47 m. Contiene 7 piqueras para la sangría de mata situada en uno de sus lados largos, con una capacidad de sangrado de 1500 t/d y 3 piqueras de sangría de escoria, en uno de sus lados cortos opuesto a la cámara de reacción, con una capacidad entre 100 y 110 t/h.

En el reposador caen las partículas fundidas desde el quemador, y por diferencia de densidad se forman dos capas inmiscibles. Una capa de mata que queda en la zona inferior, con un espesor aproximado de 70cm, y una capa de escoria en la zona alta del baño, con un espesor aproximado de 40cm.

Debido a las pérdidas térmicas producidas en el horno, la adición de energía en el reposador se realiza mediante quemadores de fuel oil situados en las paredes del mismo.

2.1) Control de niveles y sangrado de los fundidos

El nivel de los fundidos y estado del baño en el reposador se controla mediante una inspección a cada hora, introduciendo una barra de acero a través de un orificio que hay en la bóveda del reposador hasta la cota cero del horno. El material fundido se adhiere a la barra y observando la barra se puede controlar de manera cualitativa su fluidez y los niveles de mata y escoria. Una vez se tienen los niveles aceptables se abren las piqueras aplicando barras de oxicorte "burning bar", la mata fluye por los canales hasta las cubas donde se recogen para su transporte y alimentación a los convertidores y la escoria por canales hasta el horno eléctrico. Cuando se necesita cortar el sangrado, se emplea un tapón de arcilla que en contacto con el material produce un descenso de temperatura solidificando la mata o escoria permitiendo taponar la piqueta.

Los canales de mata están constituidos por material refractario que es renovado periódicamente. Los canales de escoria están formados por elementos de cobre y un circuito refrigerado con agua.

El tiempo de sangrado por día de la escoria es de 18-20 h/d. El sangrado de la mata es del orden de 28-30 t/d, correspondiente a 40-50 cubas al día.

2.2.) Control de temperaturas

Cada vez que se sangra mata y escoria se mide la temperatura de los respectivos fundidos mediante un termopar con cabezal desechable. Un termopar es un dispositivo para la medición de temperatura, basado en efectos termoeléctricos. La temperatura de la mata está en torno a 1260°C y la de la escoria aproximadamente a 1310°C.

La temperatura de la escoria se controla ajustando la ratio O₂/N₂, es decir, el enriquecimiento del aire de proceso. Para evitar un exceso de calor dentro del horno y un desgaste del material refractario.

El control de la temperatura es importante para mantener la fluidez de la escoria y mantener la mata por encima de su punto de fusión.

2.3) Composición química de los fundidos

En cada sangrado, de mata o escoria, se toma una muestra de éstos directamente sobre las canales. Las muestras son analizadas en el laboratorio de control de proceso de AC. La técnica analítica utilizada es la fluorescencia de rayos-X. El análisis de magnetita se realiza mediante la balanza Satmagan®. La composición química de la escoria y de la mata del HF se muestra en la **Tabla 1.1**.

Tabla 1.1. Composición química de los fundidos escoria y mata (AC 2015-2017)

Producto	Elemento/óxido (% peso)	Rango	Promedio	Desviación
Escoria	Cu	0.93-3.95	1.49	±0.41
	Fe	39.95-48.12	44.15	±1.41
	Al	0.94-2.25	1.47	±0.27
	Ca	0.30-1.70	0.96	±0.28
	K	0.23-0.70	0.44	±0.10
	Mg	0.15-0.67	0.36	±0.00
	SiO ₂	25.07-33.86	28.98	±0.09
	Fe ₃ O ₄	5.00-18.00	11.94	±2.07
	Fe/SiO ₂	1.2-1.9	1.5	
Mata	Cu	27.34-69.96	66.04	±3.63
	Fe	6.96-36.26	11.36	±2.55
	S	9.96-25.57	23.77	±1.33

3) Salida de gases

Los gases generados en el proceso de fusión son evacuados a través de la salida de gases del HF e introducidos en una caldera de recuperación. Estos gases tienen una temperatura en torno a los 1300 °C y están compuestos fundamentalmente por SO₂, N₂ y polvo.

Los gases en la caldera de recuperación son enfriados mediante mecanismos de transmisión de calor, radiación y convección, a través de un sistema de tubos que configuran la cámara interior de la caldera con agua a 175°C y 60kg/cm² de presión proporcionada por la central térmica. La energía calorífica que poseen los gases es aprovechada mediante la generación de vapor, a 42 bar a de presión y 330°C de temperatura, el cual es enviado a la central térmica para la producción de energía eléctrica.

Debido al proceso de expansión de los gases al entrar en la caldera parte del polvo decanta en el interior de la misma. Posteriormente, los gases son desempolvados antes de ser enviados a la planta de ácido.

El polvo procedente de la caldera y los electrofiltros pasan al denominado sistema de polvos, que consiste en un sistema de recogida y transporte hacia el HF para ser fundidos de nuevo.

Parámetros de operación del HF

El control del horno se lleva a cabo a través de los siguientes parámetros:

- 1) Grado de mata (~63%Cu). Se ajusta con el contenido de oxígeno en el aire de proceso. Este parámetro se denomina coeficiente de oxígeno (Nm³/t liga).
- 2) Composición de la escoria definida por la ratio Fe/SiO₂ (~1.5). Se ajusta con la adición de fundente (SiO₂), con un objetivo del 30%.
- 3) Control de la temperatura ajustando el enriquecimiento de O₂ en el aire de proceso.

Los parámetros de operación del HF en la fundición de AC se muestran en la **Tabla 1.2**.

Tabla 1.2. Parámetros de operación del HF (AC)

Parámetro	Promedio
Alimentación al horno (t/h)	165
Coeficiente de oxígeno (Nm ³ /t)	215
Enriquecimiento de Oxígeno (% O ₂)	50
Nivel mata respecto de piso (cm)	70
Nivel escoria (cm)	40
Producción mata (t/d)	1270
Temperatura mata (°C)	1260
Producción Escoria (t/d)	1870
Temperatura Escoria (°C)	1310

1.1.4.2. Convertidor Pierce Smith (CPS)

El propósito de la etapa de conversión es eliminar el hierro, el azufre y otras impurezas de la mata procedente del HF, y en menor medida del horno eléctrico, produciendo cobre metálico líquido en forma de cobre blister (98.5-99% Cu). Esto se logra oxidando con aire enriquecido en oxígeno (21-25% O₂) mata fundida a alta temperatura (1200°C), utilizando sílice como fundente.

Mientras el proceso de fusión es continuo la conversión es un proceso por lotes que se desarrolla en dos etapas sucesivas conocidas como “soplado a escoria” y “soplado a cobre”.

Soplado a escoria: durante la fase de soplado a escorias se trata un total de 70-200t de mata, se añade 14t de fundente (adicionado por tolva desde la zona superior del convertidor), se suministra oxígeno necesario (21-25%O₂) para la oxidación del FeS contenido en la mata, produciendo escorias, unas 60t, con un contenido aproximado de 5%Cu y 28% Fe₃O₄, gases ricos en SO₂ y metal blanco (Cu₂S en mata).

El proceso de soplado a escoria se realiza aproximadamente en 170 minutos. La escoria producida durante el soplado a escoria es retirada del convertidor, en 4 extracciones o “escoriados”, aproximadamente cada 30 minutos. Tras la segunda retirada de escoria se produce la recarga de mata procedente del horno flash, unas 60t.

Esta primera parte del proceso de conversión finaliza tras la obtención del metal blanco (Cu₂S) por eliminación del FeS de la mata (Cu₂S-FeS).

Soplado a cobre: comienza tras la última extracción de la escoria producida en el soplado a escoria. En esta fase el metal blanco (Cu₂S) es oxidado con aire atmosférico para producir cobre blíster y gases ricos en SO₂.

La práctica operativa de esta etapa supone tiempos de soplado de alrededor de 200 minutos.

La temperatura de conversión es elevada (1200°C) por el enriquecimiento en oxígeno, la cual se reduce por la relación con N₂ en el flujo de aire y con la adición de carga fría de forma periódica con el objeto de controlar la temperatura en el convertidor (6-7 t. cada 40-60 minutos). Esta carga fría está constituida por chatarra de cobre externa y por residuos ricos en cobre generados en la fundición. La elevada temperatura durante la mitad del ciclo es diseñada para que la formación de escoria sea rápida y ésta sea fluida.

Tras el soplado a cobre se extrae la escoria oxidada que de nuevo es transportada al siguiente convertidor que va a iniciar el soplado a escoria. Cada ciclo de convertidor produce aproximadamente 169 t. de cobre blister tras el soplado final a cobre, que es transportado mediante cubas y puentes- grúa al área de Afino y Moldeo.

El proceso de conversión es una operación por cargas (batch) que se realiza en cada convertidor.

La Fundición cuenta con cuatro convertidores tipo Peirce Smith donde se lleva a cabo el proceso de conversión. El convertidor es un recipiente cilíndrico de 4.0 m de diámetro interior y 10.0 m de longitud interior, con recubrimiento interior de ladrillo refractario, una boca de entrada de alimentación y descarga de productos de 2.50 x 2.30m. El aire de proceso, de 50.750-59.508 Nm³/h necesario para la reacción, es introducido en el convertidor a través de un conjunto de 50 toberas de 50 mm de diámetro, situadas a lo largo del convertidor, y separadas 152 mm entre sí. El aire es introducido directamente en el baño, produciendo las reacciones de oxidación de Fe y S.

Cada convertidor posee un quemador de gas natural para suministrar el calor necesario para mantener el convertidor caliente en los tiempos entre lotes.

Composición química de los fundidos

Cada soplado a escoria se toma una muestra de escoria para analizar en el laboratorio de control de calidad de AC. La técnica analítica utilizada es la fluorescencia de rayos-X. El análisis de magnetita se realiza mediante la balanza Satmagan®. La composición química de la escoria y de la mata del CPS se muestra en la **Tabla 1.3**.

Tabla 1.3. Composición de escoria y mata del CPS (AC 2015-2017)

Producto	Elemento/óxido (% peso)	Rango	Promedio	Desviación
Escoria	Cu	1.18-9.99	4.63	±1.90
	Fe	34.27-52.31	44.40	±3.65
	SiO ₂	18.50-35.93	27.18	±2.62
	Fe ₃ O ₄	10.00-53.00	27.92	±7.53
Metal blanco	Fe	1.12-7.43	1.68	±0.03
	Sb	0.00-0.04	0.01	±0.00
	As	0.01-0.25	0.05	±0.00
	Bi	0.00-0.02	0.01	±0.00
	Se	0.01-0.04	0.03	±0.00

1.1.4.3. Horno Eléctrico (HE)

La función principal de los HE es la de recuperar el máximo contenido de Cu en las escorias del HF y en las escorias de los CPS. Este proceso de recuperación es el de limpieza de escorias.

Este horno está compuesto por un casco cilíndrico de acero con un diámetro exterior de 12.2m, un diámetro interior de 10.4m y una altura total del casco de 5.430m. Una bóveda suspendida compuesta por una losa de hormigón refractario, y se encuentra suspendida gracias a múltiples cogidas que son sustentadas a través de vigas exteriores. Posee varias aperturas para la introducción del coque. La bóveda tiene otra pequeña apertura para la introducción de la barra de medición del nivel de los fundidos. Las paredes están recubiertas por refractario y tanto los sectores de fondo como la carcasa exterior están refrigerados por agua. Poseen tres entradas de escoria procedente del HF, otra entrada para la escoria procedente del CPS y dos salidas de escoria final hacia la granulación.

Los electrodos, tres en total, están compuestos por anillos de acero inoxidable y pasta Söderberg en su interior, con una longitud de 11-12 m, **Figura 1.3**.

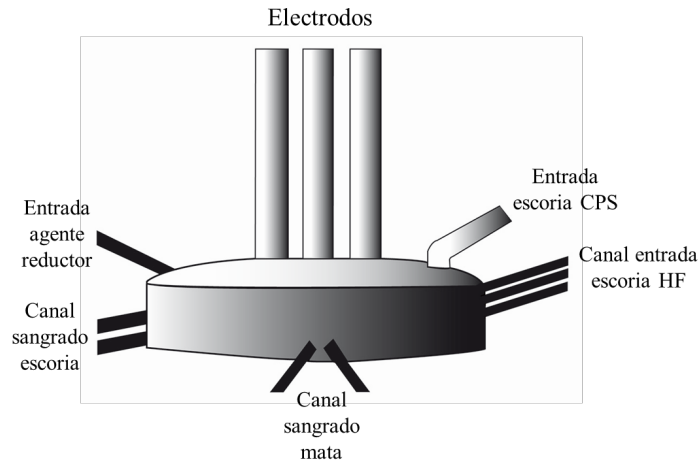


Figura 1.3. Esquema del Horno Eléctrico (AC)

El proceso de limpieza se realiza mediante:

- 1) Dosificación de un agente químico reductor, coque o antracita, que reduce el contenido de Fe_3O_4 a FeO y Cu_2O a Cu^+ .
Dado que las reacciones de reducción son endotérmicas, resulta necesario aporte energético al baño para que estas reacciones se lleven a cabo, además de conseguir unas condiciones de fluidez óptimas que permitan una separación fácil de las gotas, por lo que es necesario aportar calor al baño.
- 2) Este aporte de calor se realiza mediante la introducción de tres electrodos a bajo potencial y alto amperaje, generándose un arco voltaico que atraviesa la capa de escoria. La resistencia eléctrica a este paso de corriente eleva la temperatura de la masa.

Considerada la resistencia de la escoria son suficientes tensiones de 145 V.

El HE tiene una capacidad para tratar entre 1500-2000tn/d de escoria procedente del HF y entre 300-400tn/d de escoria procedente de los CPS.

La escoria de salida del HE es granulada en una piscina al poner en contacto la escoria fundida con chorros de agua. Estos chorros de agua proceden de un circuito cerrado proveniente de las torres de refrigeración, de modo que el agua es conducida hasta las boquillas de granulación ubicadas en la parte baja de las punteras de los canales de escoria del HE, de forma, que se pone en contacto con la escoria y la enfría de forma súbita formando escoria granulada.

La escoria y el agua usada son recogidas en la piscina de granulación. Dicha piscina vierte agua continuamente a un canal mediante rebose hasta la denominada piscina Sur para la decantación de las partículas de escoria, y de ésta se trasvasa a una última piscina Norte para la fase final de decantación de partículas arrastradas. El agua es enviada de nuevo a las torres de refrigeración mediante bombeo.

La escoria ya granulada es retirada de la piscina de granulación mediante el uso de un puente grúa y es depositada en la zona de escurrido. Parte de esta escoria, catalogada como “escoria no clasificada” es cargada en camiones hacia la zona de almacenamiento y el resto es introducido en la planta de clasificación para obtener dos fracciones, fina y gruesa, para su venta como abrasivo.

La escoria generada por el HE se comercializa bajo el nombre de “silicato de hierro” para chorreo de superficies y para aditivo en la producción de clínker, principalmente. Dependiendo de la aplicación que vaya tener finalmente, requerirá un determinado tamaño o no.

Composición química de los fundidos

Las escorias granuladas son muestreadas cada 24 horas para su posterior análisis mediante fluorescencia de rayos-X. En la **Tabla 1.4** se muestra la composición de los fundidos.

Tabla 1.4. Composición química de los fundidos del HE (AC 2015-2017)

Producto	Elemento/óxido (% peso)	Rango	Promedio	Desviación
Escoria	Cu	0.63-1.85	1.06	±0.19
	Fe	41.96-47.00	44.83	±0.70
	Al	1.03-1.94	1.51	±0.18
	Ca	0.38-1.46	0.83	±0.16
	K	0.35-0.59	0.47	±0.05
	Mg	0.23-0.78	0.33	±0.05
	Na	0.04-0.23	0.12	±0.03
	SiO ₂	26.04-32.67	29.3	±0.05
	Fe ₃ O ₄	4.00-15.00	8.74	±1.69
	Fe/SiO ₂	1.4-1.8	1.5	-
Mata	Cu	63.88-78.00	74.71	±2.44
	Fe	0.55-12.15	2.46	±1.93
	S	18.98-24.09	20.76	±0.57

Parámetros de operación del HE

Los parámetros del HE se muestran en la siguiente tabla, **Tabla 1.5**.

Tabla 1.5. Parámetros de operación del HE (AC)

Parámetros	Promedio
Escoria desde HF (t/d)	1870
Escoria desde CPS (t/d)	320
Agente reductor	Antracita
Consumo antracita kg/t (escoria)	4.5
Consumo energía (kWh/t escoria)	40
Profundidad inmersión electrodos (m)	0.4
Temperatura de escoria (°C)	1270
Producción escoria (t/d)	2150
Producción mata (t/d)	40
Máximo nivel del baño (cm)	160

1.1.4.4. Horno de Afino

El proceso de transformación del cobre blíster de convertidores en cobre anódico se realiza en el área de Hornos de Afinos. El traspaso a estos hornos se realiza mediante cubas transportadas por grúas.

Un horno de afino es un recipiente cilíndrico horizontal que puede girar según su eje longitudinal. Está revestido de ladrillos refractarios de cromo-magnesia y provisto de dos toberas para insuflar aire o gas. Las toberas son de acero inoxidable y tienen 60 mm de diámetro exterior, 22 mm de interior y una longitud de 700 mm.

El horno consta de una boca para carga y escoriado (o descarga). En un punto opuesto a la boca se encuentra un orificio llamado piquera por el cual se vierte el cobre al sistema de moldeo.

El horno consta de un mechero de oxygas que se utiliza para calentar el horno después de su reparación, mantener caliente el horno, mantener caliente el cobre en su interior y acondicionar el interior del horno a una atmósfera, bien oxidante o reductora según requiera la etapa del proceso.

La Fundición cuenta con tres Hornos de Afino. Dos de 400t y una de 200t.

El proceso de transformación del cobre blíster en cobre anódico requiere dos operaciones:

- 1) Oxidación: en esta etapa se elimina el resto de azufre que aún contiene y donde la cantidad de azufre eliminada es proporcional al grado de oxidación. La oxidación se realiza insuflando aire comprimido a través de las toberas sumergidas dentro del baño. El aire comprimido procede de un tanque, que a su vez lo toma de la sala de compresores de aire húmedo.

El proceso de oxidación se acelera manteniendo una llama oxidante dentro del horno mediante el aumento de la proporción de aire en el quemador.

- 2) Reducción: en esta etapa se reduce el contenido de oxígeno del cobre hasta niveles aceptables en la electrolisis. Se lleva a cabo introduciendo gas natural a través de las toberas (que deben estar sumergidas en el baño, con lo que provocan un burbujeo que ayuda a la agitación de la carga) y operando con una proporción de aire baja en el mechero, para conseguir una atmósfera reductora.

El cobre es reducido con un porcentaje de 0.5% de oxígeno a valores comprendidos entre 0.10 y 0.15%.

Una vez finalizada la reducción, el cobre está preparado para el moldeo. Es importante evitar que el aire entre en contacto con el cobre porque vuelve a reoxidarse, por ello se mantiene una atmósfera reductora y el tiro controlado en el interior del horno durante el moldeo.

1.1.4.5. Moldeo

El cobre anódico procedente de los hornos de afino se vierte a través de las piqueras hasta las tejas intermedias y de éstas a una fija. De las tejas fijas pasa a la teja distribuidora que lo reparte entre las dos tejas pesadoras encargadas de verterlo en los moldes de la rueda de moldeo. Las tejas pesadoras permiten calcular el peso del cobre anódico por diferencia de peso.

Todo el sistema de tejas se calienta mediante mecheros de gas natural para evitar que baje la temperatura del cobre y aumente su viscosidad.

La Fundición cuenta con dos ruedas de moldeo, una rueda de 28 moldes asociada a los dos Horno de Afino de 400t y una rueda de 20 moldes asociada al Horno de Afino de 200t. La capacidad teórica de la técnica de moldeo de estas ruedas es de 70 y 40 ton/h, respectivamente. El cobre se vierte en estos moldes para obtener placas que tienen un peso de 330 ± 5 Kg, una longitud de 937 mm y una anchura de 872 mm, denominadas ánodos.

Las características de giro de la rueda permiten una rotación exenta de vibraciones, evitando así la formación de recrecimientos en los bordes de los ánodos. La rueda de moldeo opera según un esquema de parada y llenado simultáneo de dos moldes en cada movimiento de giro.

Tras el enfriamiento y antes de llegar a la posición de extracción, los ánodos son levantados de los moldes para inspeccionarlos. Los ánodos que no presentan defectos llegan hasta la posición de extracción donde son nuevamente alzados y enganchados por las patillas (distancia entre patillas 1240-1250mm) y depositados en las cadenas de transporte dispuestas en los tanques de refrigeración donde son enfriados y colocados en la pila de empaquetamiento para su recogida.

1.1.5. Refinería electrolítica

En el área de refinería se lleva a cabo el proceso electrolítico, cuyo objetivo es la de producir cátodos con una pureza del 99.99%. Tiene una capacidad anual de 290.000ton de cátodos de cobre refinado.

Los ánodos producidos son transportados por grúa en “perchados” de 39 unidades y son introducidos en celdas (1204 unidades). Entre los ánodos se colocan cátodos de acero inoxidable de 316L (placas de acero sobre las que tiene lugar la reacción catódica), se sumergen en un electrolito de sulfato de cobre y ácido sulfúrico y se aplica corriente eléctrica, comenzando el proceso de electrolisis. El cobre se va depositando en las placas dando lugar al cátodo. El proceso electrolítico lleva consigo la formación de unos lodos compuestos. Estos lodos se depositan en el fondo de las cubas y son recogidos y bombeados a unos depósitos decantadores donde son lixiviados para recuperar el cobre que contienen. Posteriormente estos lodos se secan y se venden a empresas que recuperan los metales preciosos (Au, Ag, Pd y Pt).

Los ánodos se mantienen en las celdas 16 días. Tras el proceso electrolítico son lavados para eliminar el lodo y el sulfato de cobre que lleven. Son reciclados a los convertidores Peirce Smith.

Los cátodos son despellejados automáticamente de las placas, las cuales son de nuevo introducidas en las cubas electrolíticas. El despellejado opera 500 placas/hora. Los cátodos de 47Kg de peso y de 930x985mm, son lavados, pesados, empaquetados y etiquetados automáticamente, y son colocados en la cadena de descarga para su transporte al área de almacenaje. Desde allí son transportados en camiones para su comercialización.

1.1.6. Plantas de Ácido

Los gases procedentes de la fundición con contenidos variables en SO_2 , son lavados y enfriados para su transformación en ácido sulfúrico en las plantas de ácido.

El área de tratamiento de gases de la fundición está compuesta por la Planta de Lavado de Gases y tres Plantas de Ácido de Doble absorción.

Los gases confluyen en la cámara de mezcla donde son aspirados hasta la planta de lavado de gases. La planta de lavado de gases funciona en circuito cerrado. Los gases pasan a los lavadores radiales de flujo vertical (8 lavadores) donde son desempolvados y enfriados, de 360°C a 65°C . Este proceso se realiza saturándolos adiabáticamente con una corriente de ácido diluido en sentido contrario a la del gas. A la salida de la zona de lavado, los gases se dirigen a 4 torres de lavado en paralelo, cuyo objetivo es reducir su temperatura de 65° a $34-36^\circ\text{C}$. La siguiente etapa consiste, mediante un conjunto de 11 electrofiltros húmedos, en la eliminación de las nieblas ácidas producidas en las etapas anteriores.

Una vez depurados se distribuyen a las plantas de ácido, donde los gases son sometidos a las etapas de secado, contacto y absorción.

En la torre de secado el gas se riega con ácido sulfúrico de 96-97%. Esta reacción es exotérmica con lo que el ácido abandona la torre a 75°C , pasa por unos refrigerantes de placas en los que se reduce su temperatura a 45°C . A la salida de la torre los gases atraviesan un filtro para evitar el arrastre de gotas de ácido.

En la etapa de contacto tiene lugar la conversión de SO_2 a SO_3 , y para que ésta sea máxima las condiciones de entrada del gas (volumen, concentración y ratio O_2/SO_2 (1.1:1) deben mantenerse estables.

La etapa de absorción tiene como finalidad absorber el SO_3 de los gases para formar H_2SO_4 . Los gases son evacuados por la chimenea previamente filtrados para retener las posibles nieblas de ácido y el ácido se bombea hasta los tanques de almacenaje.

El ácido diluido procedente del proceso de lavado se envía a la planta de yeso donde se neutraliza con hidróxido de calcio para producir sulfato de calcio comercial.

1.2. FUNDAMENTOS FÍSICO-QUÍMICOS DEL PROCESO

1.2.1. Definición, composición y estructura de las fases condensadas

Mata

Es un fundido rico en sulfuros de cobre y hierro (Cu_2S y FeS), y es definido fundamentalmente por su porcentaje de cobre o grado de mata. El rango se encuentra entre el 45 y 75% de Cu, equivalente al 56% y 94% de Cu_2S (Schlesinger et al., 2011). El grado de mata depende fundamentalmente de la presión parcial de oxígeno. El trabajo experimental de Roghani et al., (2000) mostró que a una $p\text{SO}_2$ fija, la $p\text{O}_2$ aumenta ligeramente con el grado de la mata, pero sin embargo, este aumento es muy rápido para grados de mata superiores al 75%. La $p\text{S}_2$ disminuye a medida que aumenta el grado de la mata. La $p\text{O}_2$ y la $p\text{S}_2$ incrementan con el incremento de la $p\text{SO}_2$ a un grado de mata fijo, **Figura 1.4 (a) y (b)**.

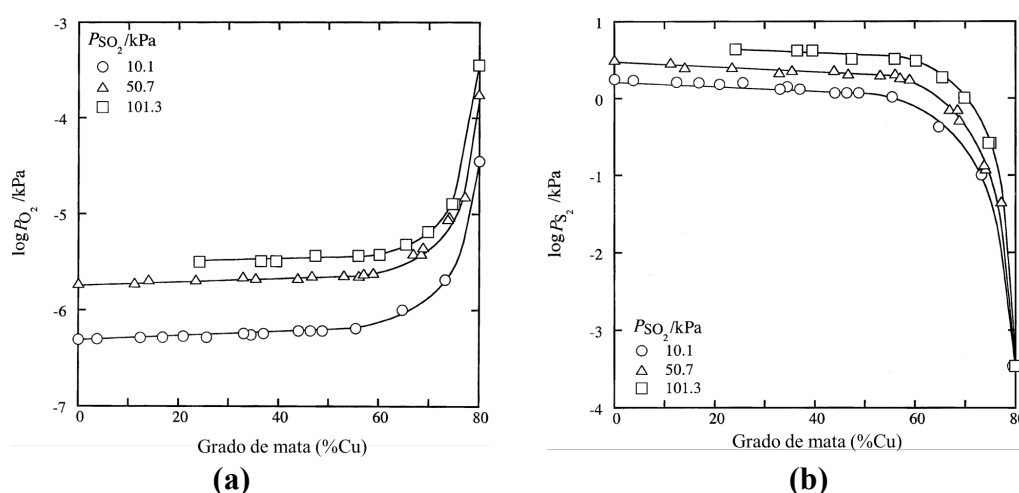


Figura 1.4. (a): Presión parcial de oxígeno frente al grado de mata a distintas presiones parciales de SO_2 . **(b):** Presión parcial de azufre frente al grado de mata a distintas presiones parciales de SO_2 (Roghani et al., 2000).

La estructura de la mata líquida no está definida. Shimp y colaboradores (Shimpo et al., 1986) aplicaron la teoría iónica al fundido mata. El cálculo de las actividades en un amplio rango de composición en base a la estequiometría Cu_2S - FeS mostró similitud con los resultados experimentales.

En comparación con la escoria, la mata es la fase con mayor densidad relativa por lo que se deposita en el fondo del reposador del HF y fondo del baño del HE ($4\text{-}5 \text{ g/cm}^3$). La viscosidad es menor que las escorias (2E^{-03} - $4\text{E}^{-03} \text{ N-s/m}^2$) (Sundström et al., 2008).

Escoria

La escoria líquida es una solución de óxidos metálicos (SiO_2 , FeO , Fe_2O_3 , CaO , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O) con pequeñas cantidades de sulfuros disueltos (Cu_2S - FeS).

Los componentes principales de las escorias producidas en la fusión a mata consisten en FeO , Fe_2O_3 y SiO_2 , con pequeñas cantidades de Al_2O_3 , CaO y MgO , y son denominadas escorias fayalíticas (Schlesinger et al., 2011). La función principal de la escoria es la de extraer el Fe separándolo del Cu (que se concentra en la mata) y otros componentes minoritarios de los concentrados de sulfuros. Esta separación no es totalmente efectiva, siendo por tanto necesario un tratamiento o limpieza posterior para la recuperación del cobre contenido en la escoria.

La estructura de la escoria consiste en tetraedros $(\text{SiO}_4)^{4-}$ que se polimerizan a elevadas temperaturas. El grado de polimerización depende de la adición de óxidos básicos que es expresado como la ratio O/Si , de manera que las escorias ferrosilíceas presentan una estructura de aniones independientes como la fayalita con ratio $\text{O}/\text{Si}=4$ de fórmula $2\text{MO}\cdot\text{SiO}_2$, **Figura 1.5** (Shamsuddin, 2016).

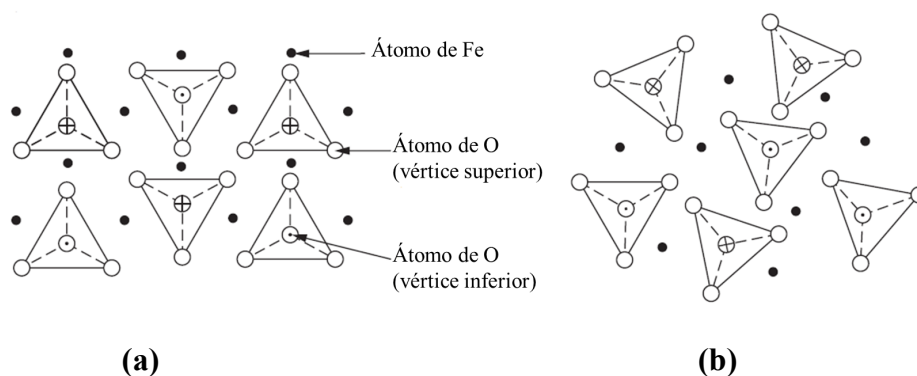


Figura 1.5. Esquema de la estructura de la escoria fayalítica. (a): Sólida. (b): Fundida (Shamsuddin, 2016).

Los óxidos de la escoria se clasifican en función de su comportamiento ácido-base (energía de enlace metal-oxígeno) en tres tipos: 1) óxidos ácidos o formadores de red, como SiO_2 , TiO_2 y P_2O_5 que se combinan con aniones O^{2-} y forman aniones complejos como SiO_4^{4-} y PO_4^{3-} formando redes hexagonales estables en la escoria; 2) óxidos básicos o modificadores de red, como CaO , MgO y FeO , tienden a romper las redes hexagonales donando iones O^{2-} entre dos tetraedros, y 3) óxidos anfóteros, como Fe_2O_3 , Cr_2O_3 y Al_2O_3 , que se comportan como ácidos en escorias básicas y como básicos en escorias ácidas debido a sus características duales (Shamsuddin, 2016).

El comportamiento químico de la escoria es descrito por dos modelos (Ballester et al., 2000):

- 1) Modelo iónico de Temkin y Masson.
- 2) Modelo molecular de Schenck.

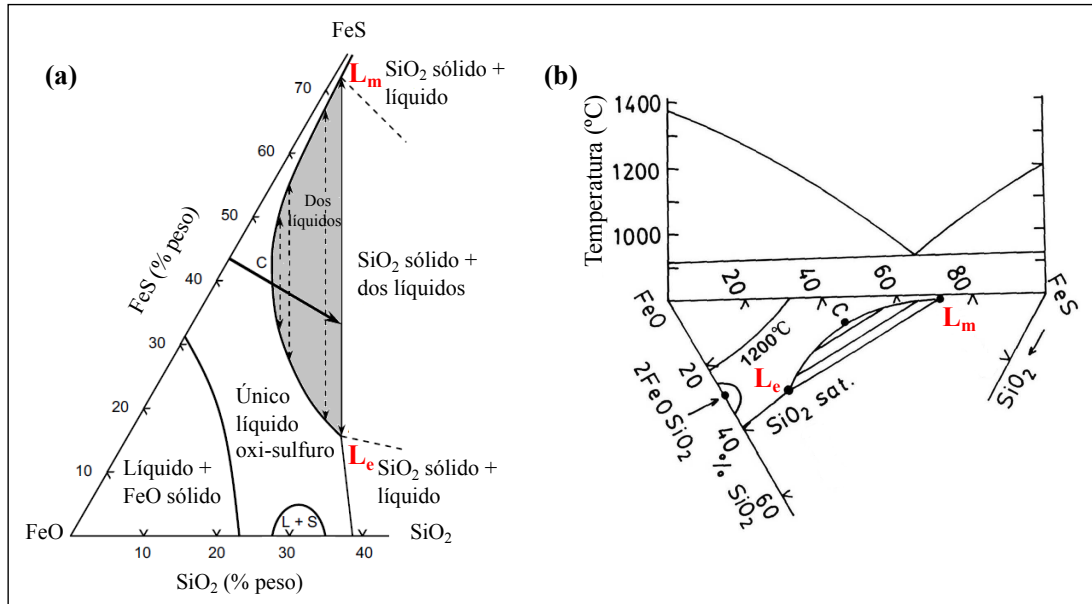
- 1) El modelo iónico considera a la escoria como una mezcla ideal de aniones (SiO_4^{4-}) y cationes (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}) en la que los cationes están diluidos y ampliamente dispersos. Los pares Fe^{3+} - Fe^{3+} , Al^{3+} - Al^{3+} y Cu^+ - Cu^+ no son estables en la escoria debido a las fuertes repulsiones columbianas. La teoría iónica requiere que las especies moleculares sean expresadas como FeO , $\text{FeO}_{1.5}$, $\text{CuO}_{0.5}$, $\text{KO}_{0.5}$, $\text{AlO}_{1.5}$ y la especie SiO_2 se acepta debido a la elevada concentración de átomos de oxígeno y a la estabilidad de los enlaces O-O (Mackey, 1982). Este modelo permite el cálculo de las actividades de los óxidos en la escoria de modo que los valores obtenidos reflejan el comportamiento físico-químico de los mismos.
- 2) El modelo molecular considera a la escoria como una mezcla ideal de moléculas. Óxidos simples como CaO , FeO , Al_2O_3 , SiO_2 se asocian formando moléculas complejas como Ca_2SiO_4 , CaAl_2O_4 , o bien, permanecen libres. Las actividades de cada una de estas moléculas corresponderían a su fracción molar.

El modelo iónico está relacionado íntimamente con el denominado índice de basicidad (I_B) de la escoria, que es definido como la ratio, $I_B = \Sigma\% \text{ óxidos básicos} / \Sigma\% \text{ óxidos ácidos}$. En función del contenido de SiO_2 , la escoria se clasifica como ácida, básica o neutra.

1.2.2. Base experimental

El proceso de fusión flash es descrito en el trabajo experimental de Yazawa y Kameda (1953) (Schlesinger et al, 2011). El sistema ternario $\{\text{FeO-FeS-SiO}_2\}$ que estudiaron es un análogo reducido de los concentrados que participan en el proceso de fusión.

Un sistema formado por FeO y FeS , llevado a 1200°C daría un único fundido de oxisulfuros, pero si se le añade sílice la isopleta del sistema entra en un solvus de dos líquidos inmiscibles, uno rico en sulfuros ($72.42\%\text{FeS}$, $27.42\%\text{FeO}$, $0.16\%\text{SiO}_2$) equivalente al fundido mata (L_m) y otro rico en óxidos ($54.82\%\text{FeO}$, $27.28\%\text{SiO}_2$, $17.90\%\text{FeS}$) equivalente al fundido escoria (L_e), **Figura 1.6(a)**. Es decir, la separación de ambos componentes será mayor a medida que la sílice incremente, llegando a las composiciones L_m y L_e cuando se alcanza la saturación en sílice. Por lo tanto, cabe destacar la importancia del efecto de la sílice en la separación de FeS y FeO que son completamente miscibles, tal y como se muestra en el binario de la **Figura 1.6(b)**.



(a) **(b)**

Figura 1.6. (a): Diagrama de fases del sistema [FeO-SiO₂-FeS] a 1200°C. Los fundidos tipo L_m de la parte superior son equivalentes a la mata y los fundidos tipo L_e son equivalentes a la escoria. Diagrama basado en Yazawa y Kameda, 1953 (Schlesinger et al., 2011). **(b):** Diagrama de fases del sistema [FeO-SiO₂-FeS] a 1200°C y binario FeS-FeO, Yazawa y Kameda, 1953 (Waseda y Toguri, 1998).

Los principales componentes del sistema mata–escoria son Cu₂S, FeS, FeO, Fe₂O₃ y SiO₂. Las relaciones de fase de las escorias de silicato de hierro pueden ser estudiadas por el diagrama experimental ternario {FeO-Fe₂O₃-SiO₂}. Las relaciones de fase de las matas de cobre pueden ser estudiadas por el pseudo-binario {Cu₂S-FeS} (Toguri et al., 1964).

1.2.3. Diagramas de fases

El sistema ternario {FeO-Fe₂O₃-SiO₂}, fue estudiado experimentalmente por A. Muan (Muan, 1955). En este diagrama se muestran las relaciones entre la composición, temperatura y presiones parciales de oxígeno (pO₂) de los líquidos coexistiendo en equilibrio con cristales, **Figura 1.7**.

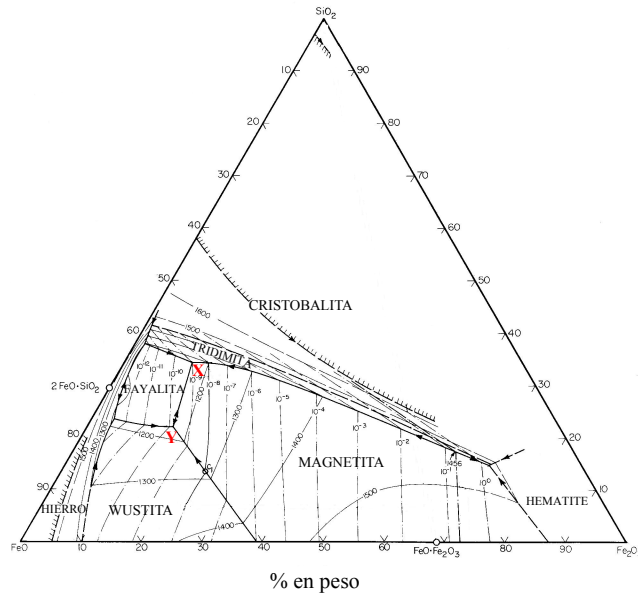


Figura 1.7. Diagrama de fases del sistema [FeO-Fe₂O₃-SiO₂] (Muan, 1955).

Este diagrama es una proyección de las superficies liquidus de las fases, separadas por curvas límites (cotéctico), con las isotermas (líneas de igual temperatura (°C)) e isobaras (líneas de igual pO₂ (atm)). La parte del sistema obtenida en el rango de presiones parciales de oxígeno de 10^{-10.9} y 1 atm contiene dos puntos ternarios invariantes, el punto X y el punto Y. En el punto X, tridimita (SiO₂), fayalita (Fe₂SiO₄) y magnetita (FeO·Fe₂O₃) coexisten en equilibrio a 1140°C con un líquido de composición, 35%SiO₂, 11% Fe₂O₃ y 54% FeO, y con una fase gas, a una pO₂ de 10⁻⁹ atm. En el punto Y, fayalita (Fe₂SiO₄), magnetita (FeO·Fe₂O₃) y wustita (FeO) coexisten en equilibrio a 1150°C con un líquido de composición, 22%SiO₂, 14% Fe₂O₃ y 64% FeO, y con un gas a una pO₂ de 10^{-9.9} atm.

Las escorias de fusión se mantienen líquidas en la región ABCD de 1200° y 1250°C, **Figura 1.8**, y están delimitadas por cuatro regiones. La línea AD representa la saturación de la escoria líquida con sílice y es una línea importante de cara a que la óptima separación entre mata y escoria se produzca cerca de la saturación con sílice. La saturación con FeO está marcada por la línea BC. La línea CD indica la precipitación de la magnetita cuando la pO₂ es mayor a 10⁻⁹ atm. El proceso de fusión a cobre opera cerca de la saturación de magnetita (línea CD). La condición marcada por la línea AB, saturación con Fe metálico o con fayalita, no ocurre bajo las condiciones de oxidación a la que tiene lugar el proceso industrial de fusión a cobre (Schlesinger et al, 2011).

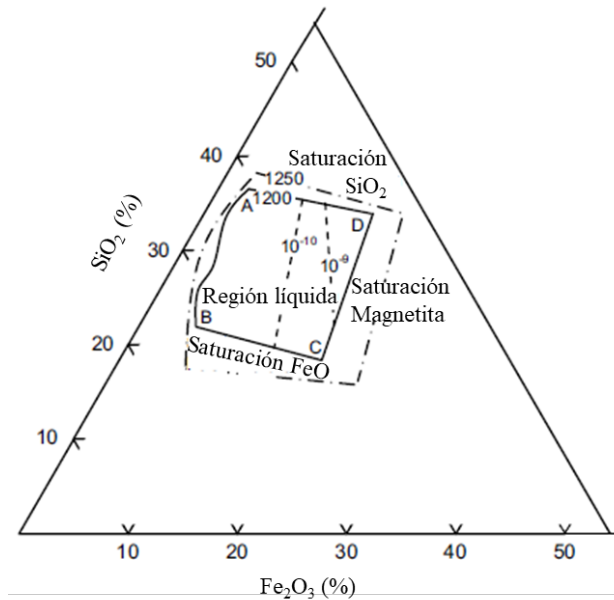


Figura 1.8. Superficie liquidus del sistema [FeO-Fe₂O₃-SiO₂] a 1200°C y 1250°C Diagrama basado en Muan, 1955 (Schlesinger et al., 2011).

La presencia de Cu en el sistema escoria se muestra en el pseudoternario {Cu₂O-Fe₂O₃-SiO₂} en equilibrio con cobre metálico donde se muestran las líneas isotérmicas e isobaras sobre las superficies liquidus de las fases oxidadas como tridimita, cuprita, espinela y delafosita entre 1100° y 1300°C (Hidayat, 2013), **Figura 1.9**. El sistema tiene tres eutécticos ternarios y un peritético ternario en el equilibrio de la escoria líquida.

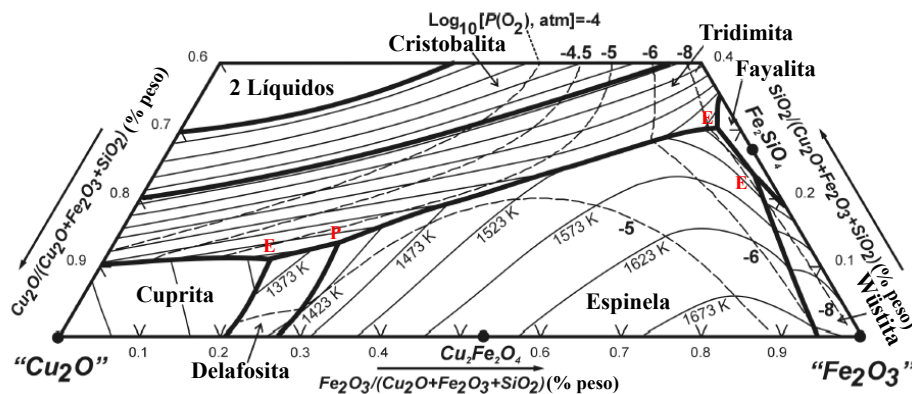


Figura 1.9. Diagrama pseudoternario del sistema {Cu₂O-Fe₂O₃-SiO₂} en equilibrio con cobre metálico. Diagrama basado en Hidayat, 2013.

Como muestra el diagrama, la solubilidad del Cu en la escoria líquida está controlada por la presión parcial de oxígeno. Si la composición de la escoria se acerca a la línea Fe₂O₃-SiO₂, la presión parcial de oxígeno disminuye, disminuyendo la concentración de Cu₂O en la escoria líquida.

Las matas fundidas tienen una composición cercana al eutéctico Cu₂S-FeS del diagrama pseudo-binario {Cu₂S-FeS}, **Figura 1.10** (Schlegel y Schuller, 1952 en Toguri et al., 1964), con un punto de fusión por debajo de 1200°C (Schlesinger et al., 2011).

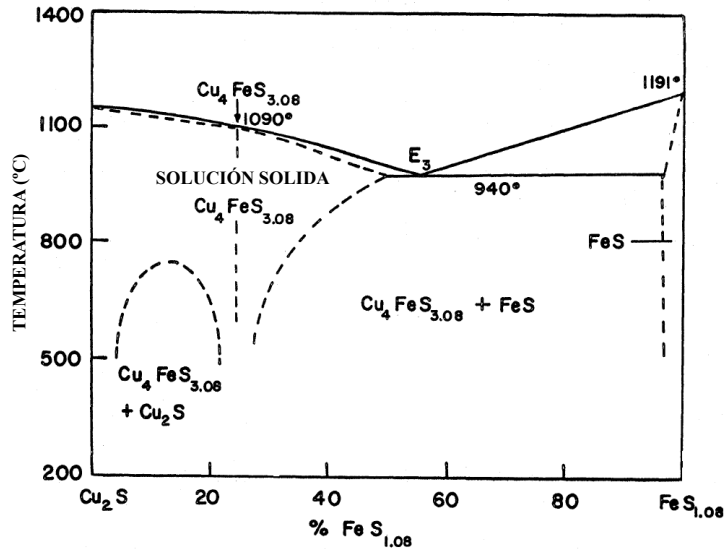


Figura 1.10. Diagrama de fases pseudo-binario del sistema $\{\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}\}$ (Schlegel y Schuller, 1952 en Toguri et al., 1964).

La deficiencia en azufre que las matas presentan fue estudiada por Yazawa y Kameda (1955). Estos autores mostraron, tanto en matas experimentales como en industriales, que esta deficiencia era debido a una considerable cantidad de oxígeno disuelto que conducía a la cristalización de wustita o magnetita durante su enfriamiento por lo que determinaron el diagrama ternario $\{\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}-\text{FeO}\}$ **Figura 1.11**, que muestra la superficie liquidus de los tres componentes, cuyos cotécticos se unen en el eutéctico ternario (punto E), con una composición aproximadamente de 27% Cu_2S , 57% FeS y 16% FeO a 840°C . Como se muestra en el diagrama, la temperatura liquidus aumenta con el incremento de FeO , pero su solubilidad está restringida por la actividad del FeO en la escoria (Toguri et al., 1964).

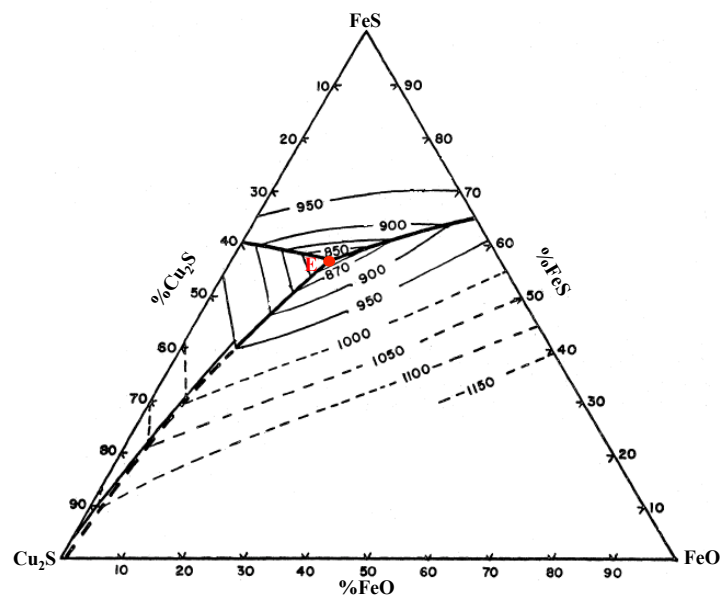
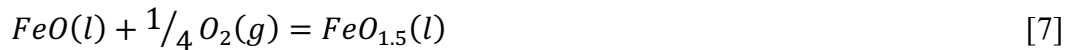


Figura 1.11. Diagrama de fases ternario del sistema $\{\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}-\text{FeO}\}$ (Yazawa y Kameda, 1955, en Toguri et al., 1964).

1.2.4. Físico-química de las escorias de fusión

- Estado de oxidación de las escorias

La presión parcial de oxígeno (pO_2) es un parámetro termodinámico fundamental para el control de la fusión a mata, e indica el estado de oxidación de las escorias y matas. En la práctica industrial este parámetro no es utilizado en el control del proceso debido a la complejidad de su medida. Presiones parciales de oxígeno de 10^{-7} y 10^{-8} en el HF son dados en los trabajos de Kemori et al., 1986 y 1989 y Taskinen et al., 2001, a partir de medidas del campo electromagnético en celdas galvánicas en la cámara de reacción y en el reposador. Las medidas de actividad del oxígeno fueron normalizadas a 1300°C para el equilibrio,



El trabajo desarrollado por Muan (1955), sobre el equilibrio de fases del sistema $\{FeO-Fe_2O_3-SiO_2\}$, muestra una amplia información de las presiones parciales de oxígeno (10^{-12} a 1 atm) a temperatura liquidus.

El Fe en las escorias pirometalúrgicas se encuentra en dos estados de oxidación Fe^{3+} y Fe^{2+} . La ratio Fe^{3+}/Fe^{2+} puede ser descrita por la ecuación [7], cuya constante de equilibrio K es,

$$K = a_{FeO_{1.5}} / (a_{FeO} \cdot pO_2^{1/4}) = (X_{FeO_{1.5}} / X_{FeO}) \cdot (\gamma_{FeO_{1.5}} / \gamma_{FeO}) / pO_2^{1/4} \quad [8]$$

Donde a_n , X_n y γ_n , son actividad, fracciones molares y coeficientes de actividad.

Aplicando logaritmos a la ecuación [7], se muestra la dependencia de la ratio Fe^{3+}/Fe^{2+} con la pO_2 a una determinada temperatura (por la constante K) (Borisov et al., 2017).

$$\log(X_{FeO_{1.5}} / X_{FeO}) = \frac{1}{4} \log pO_2 + \log K - \log(\gamma_{FeO_{1.5}} / \gamma_{FeO}) \quad [9]$$

Un aumento del tiempo de oxidación incrementa la ratio Fe^{3+}/Fe^{2+} en la escoria líquida (Jiang 2013, Fan et al., 2015), favoreciendo la precipitación de la magnetita.



La formación de magnetita en los procesos pirometalúrgicos es uno de los principales problemas en la estabilidad de la operación. La formación de estos cristales en el baño aumenta la viscosidad de la escoria haciéndola menos fluida aumentando el contenido de cobre o mata atrapado, así como el crecimiento excesivo de la capa protectora sobre el refractario y sobre el piso o fondo del horno (Schlesinger et al., 2011).

La formación de magnetita también es favorecida por un aumento en el grado de la mata y por un aumento de la $p\text{SO}_2$. El límite de saturación de la escoria en Fe_3O_4 depende de la actividad del FeO por lo que la formación de la magnetita estará controlada por la cantidad de SiO_2 añadida en el proceso (Yazawa, 1974).

La correlación entre medidas industriales y datos experimentales sobre el contenido de magnetita frente a la $p\text{O}_2$, para diferentes grados de mata, se muestran en la **Figura 1.12**.

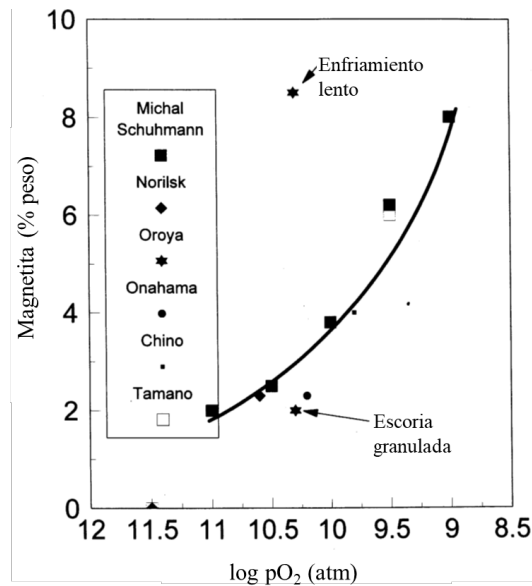


Figura 1.12. Correlación entre el porcentaje de magnetita y la $p\text{O}_2$ (atm) entre datos experimentales (Michal y Schuhmann, en Sridhar et al, 1997) y datos industriales de horno flash (HF) y horno reverbero (HR). Tamano (HF), Chino (HF), Onahama (HR), Oroya (HR) y Norilsk (HF). (Sridhar et al, 1997).

Hay que tener en cuenta que el contenido de magnetita en la escoria depende del método de muestreo. Para hornos de reverbero sin escoria recirculada de convertidores, la escoria granulada contiene un 2.1% de magnetita, mientras que, para una muestra con enfriamiento lento de la misma escoria, el nivel de magnetita llegó a ser de un 8.8%, **Figura 1.12** (Sridhar et al, 1997). Dependiendo del tipo de enfriamiento de una muestra de escoria, la estructura de la magnetita tendrá mayor o menor grado de cristalinidad y con ello diferentes susceptibilidades magnéticas, afectando a los niveles de magnetita medidos actualmente mediante balanza Satmagan (apartado 3.3.4) en la práctica operacional.

Los contenidos de magnetita en la escoria solidificada indican de manera indirecta el estado de oxidación de la escoria en el proceso de fusión.

- Liquidus de la escoria

El liquidus es la temperatura a partir de la cual comienza la cristalización de un sistema de composición definida. En el liquidus, una solución se encuentra saturada en una fase y la cristalización comenzará al bajar la temperatura. Por encima de ésta, todo el sistema está líquido (Philpotts et al., 2009, Winter, 2013).

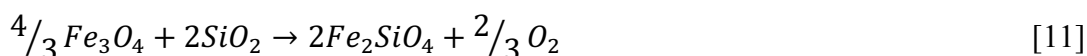
En los procesos metalúrgicos se operan con sistemas por encima y por debajo del liquidus lo que conlleva a que las propiedades de las escorias varíen significativamente (Kondratiev et al., 2002).

La modelación termodinámica es una herramienta utilizada para el cálculo de la temperatura liquidus y para la cuantificación de las propiedades termodinámicas de cada una de las fases. Para su uso, todas las fases de una escoria multicomponente son contempladas, las soluciones sólidas, espinela $(Fe^{2+}_{1-x-y}, Mg^{2+}_x, Zn^{2+}_y)_1(Fe^{3+}_{1-z}, Al^{3+}_z)_2 O_4$, y olivino $(Fe^{2+}_{1-x}, Mg^{2+}_x)_2 SiO_4$, y tridimita (SiO_2) como única fase sólida. En el grupo de las espinelas la fase común es la magnetita ($Fe^{2+} Fe^{3+}_2 O_4$) y en el grupo del olivino, la fayalita ($Fe^{2+}_2(SiO_4)$) (Coursol et al., 2010).

El estudio de la temperatura liquidus en esta tesis ha sido realizado con el uso del software FactSageTM (apartado 4.2.1), como herramienta de modelización termodinámica.

- Efecto de la ratio Fe/SiO₂ en el liquidus

En el control del proceso de fusión se marca la composición de la escoria, definida por la ratio Fe/SiO₂, como un objetivo mediante la adición de fundente (SiO₂) en el proceso. El liquidus de la escoria es principalmente controlado por la ratio Fe/SiO₂. La adición de SiO₂ favorece la solubilidad del Fe²⁺ respecto al Fe³⁺ a una determinada pO₂ mediante el siguiente equilibrio (Coursol et al., 2010):



Cuando la ratio Fe/SiO₂ aumenta, se produce la saturación de la magnetita aumentando el liquidus de la escoria. Ratios Fe/SiO₂ bajas o aumento de fundente (SiO₂), favorecen la saturación de la tridimita dando lugar a escorias con alta viscosidad. Para minimizar la viscosidad de la escoria para una mejor operación y mantener una buena protección del refractario es conveniente trabajar con ratios Fe/SiO₂ elevadas y cercanas al límite de solubilidad de la magnetita, evitando alta variabilidad.

A modo de ejemplo, en el caso del horno de fusión Mitsubishi, la temperatura liquidus aumenta 12.5°C por cada aumento de Fe/SiO₂ de 0.1, **Figura 1.13** (Coursol et al., 2010).

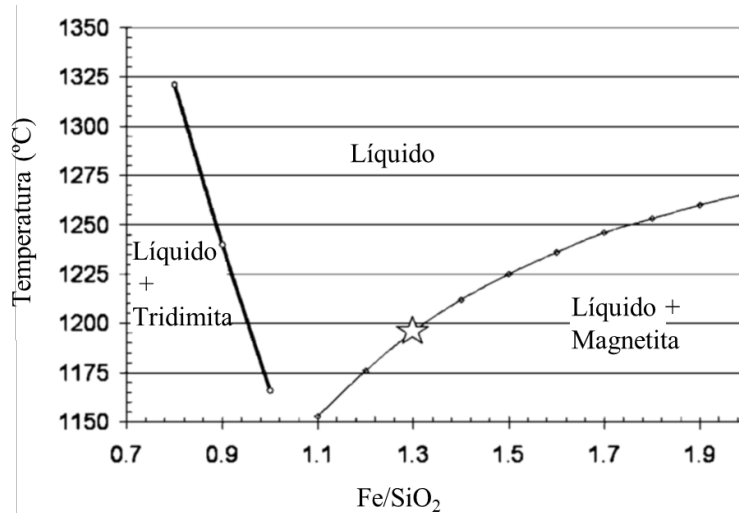


Figura 1.13. Efecto de la ratio Fe/SiO₂ en el liquidus de la escoria del horno de fusión Mitsubishi. ([Cu]_{mata}=68%, [Fe]_{mata}=6.8%, [ZnO]_{escoria}=4.0%, [CaO]_{escoria}=3.3%, [Al₂O₃]_{escoria}=2.0%, [MgO]_{escoria} = 0.8%, pSO₂ =0.2). (Coursol et al, 2010).

En el caso del horno eléctrico, bajo condiciones reductoras, la primera fase que satura es fayalita a partir de una ratio Fe/SiO₂ de 1.1. Por debajo de esta ratio el liquidus de la escoria aumenta significativamente saturándose en tridimita, **Figura 1.14** (Cardona et al., 2011).

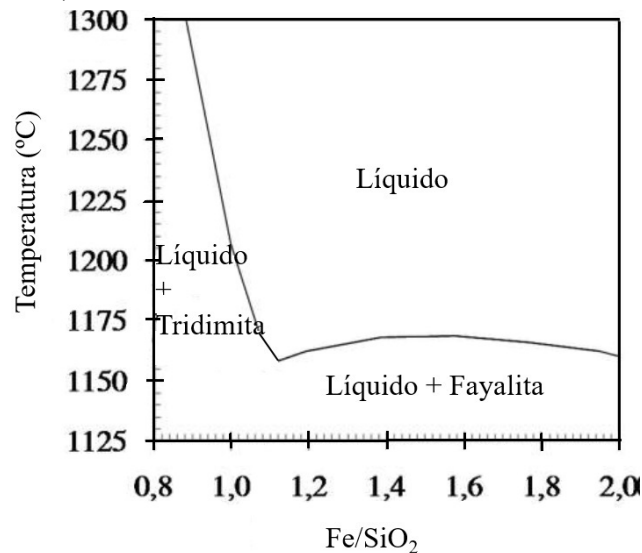


Figura 1.14. Efecto de la ratio Fe/SiO₂ en el liquidus de la escoria del horno eléctrico. ([Cu]_{mata}=72.0%, [Fe]_{mata}=6.5%, [S]_{mata} =21.5%, [ZnO]_{escoria}=2.0%, [CaO]_{escoria}=0.9%, [Al₂O₃]_{escoria}=4.0%, [MgO]_{escoria} = 0.9%). (Cardona et al., 2011).

- Efecto de la presión parcial de oxígeno (pO_2) en el liquidus

La temperatura liquidus de las escorias de fusión ferrosilicatadas depende de la presión parcial de oxígeno. Un estudio de modelación termodinámica realizado por Kongoli y Yazawa (2001), en el sistema $\{CaO-FeO-Fe_2O_3-SiO_2\}$, mostró que la superficie liquidus de la magnetita a $1300^\circ C$ disminuía con el incremento de la pO_2 , por lo que favorece su precipitación.

Nikolic y colaboradores (Nikolic et al., 2008) muestran a partir de datos experimentales entre $1250^\circ C$ y $1350^\circ C$, sobre el sistema $\{FeO-Fe_2O_3-CaO-SiO_2\}$, que un aumento de la pO_2 de 10^{-6} a 10^{-5} atm aumenta el liquidus de la espinela. Posteriormente, compara estos resultados con las predicciones realizadas mediante cálculos termodinámicos usando FactSage™ y con los resultados de Kongoli et al. (Kongoli et al., 2011). Los resultados de FactSage™ mostraron buena relación con los resultados experimentales a $1200^\circ C$ y $1250^\circ C$, y muy excelente a $1300^\circ C$. Las predicciones de Kongoli y colaboradores, fueron razonablemente concordantes con los datos experimentales a $1250^\circ C$, pero muy diferentes a $1200^\circ C$ y a $1300^\circ C$ (Nikolic et al., 2008. Part II).

Estudios experimentales bien desarrollados mediante la técnica de equilibrio de mezclas de fases, enfriamiento rápido y medición precisa de las fases resultantes, en el sistema $\{FeO-CaO-SiO_2\}$ a $1300^\circ C$ muestran el efecto de la presión parcial de oxígeno (entre 10^{-5} y 10^{-8} atm) sobre el liquidus de la espinela. Los datos experimentales de Nikolic et al, (Nikolic et al., 2008) son representados en la **Figura 1.15** (Hidayat et al., 2010, 2012 y 2012).

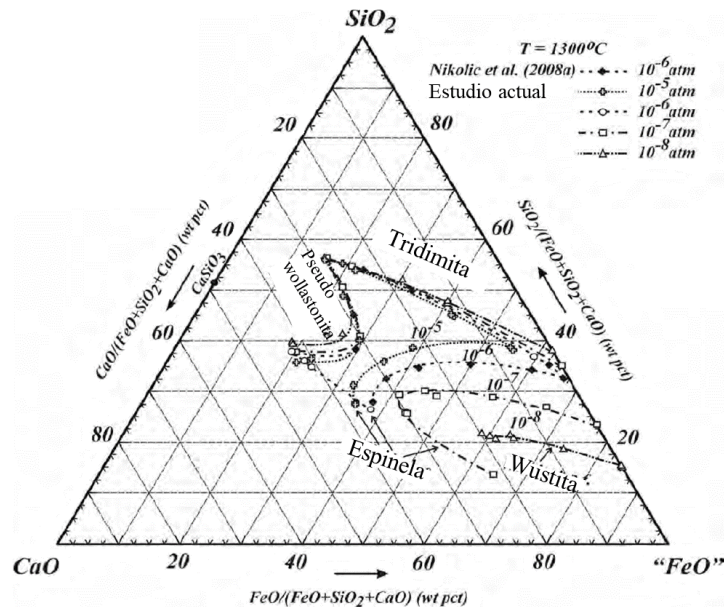


Figura 1.15. Efecto de la pO_2 en la superficie liquidus del sistema $\{FeO-CaO-SiO_2\}$ a $1300^\circ C$. (Hidayat et al., 2010).

- Efecto de CaO y Al₂O₃ en el liquidus de la escoria

El CaO y el Al₂O₃ son los óxidos menores más comunes en las escorias de fusión, y son aportados por el fundente y por los minerales de la ganga de los concentrados que se usan en el proceso. La adición de estos óxidos afecta a la temperatura liquidus de la escoria dependiendo de la pO₂ (Kongoli y Yazawa, 2001).

En condiciones oxidantes (pO₂ entre 10⁻⁸ a 10⁻⁶ atm), la adición de CaO y Al₂O₃ aumenta la temperatura liquidus de la escoria bajo la saturación de magnetita y la disminuye en condiciones reductoras (pO₂<10⁻⁹ atm) bajo la saturación del olivino en el sistema CaO-FeO-Fe₂O₃-SiO₂-Al₂O₃-MgO con una ratio Fe/SiO₂ de 1.1 (Kongoli y Yazawa, 2001).

La adición de estos óxidos en escorias con distintos ratios Fe/SiO₂, muestra que el efecto sobre el liquidus de la escoria es mayor en el caso de Al₂O₃ que en el CaO, debido a que la alúmina tiende a estabilizar la magnetita por su sustitución en la estructura de la magnetita como FeAl₂O₄. En el caso del CaO, disminuye la saturación de los niveles de SiO₂ formando silicatos solubles, **Figura 1.16** (Coursol et al, 2010).

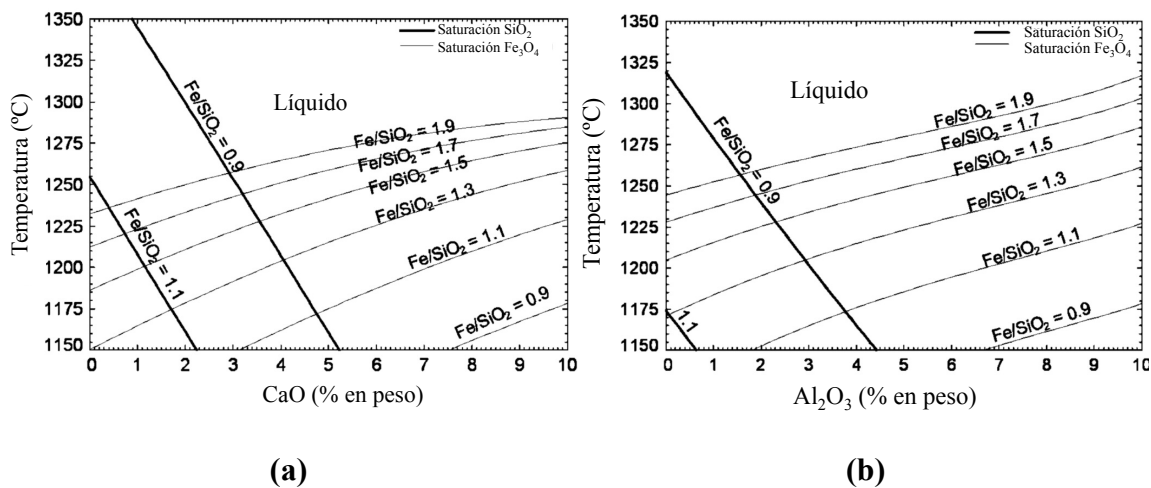


Figura 1.16. Efecto del CaO **(a)** y Al₂O₃ **(b)** en el liquidus de la escoria del horno de fusión Mitsubishi. ([Cu]_{mata}=68%, [Fe]_{mata}=6.8%, [ZnO]_{escoria}=4.0%, [CaO]_{escoria}=3.3%, [Al₂O₃]_{escoria}=2.0%, [MgO]_{escoria} = 0.8%), pSO₂ =0.25) (Coursol et al, 2010).

En las condiciones de operación del horno eléctrico (pO₂= 10⁻⁹-10⁻¹⁰ atm) la primera fase que cristaliza es el olivino (fayalita Fe₂SiO₄). La adición de estos óxidos disminuye el liquidus de la escoria (Cardona et al., 2011, Zhao et al., 1999), 7°C en el rango de 0 a 5% de Al₂O₃ para ratios Fe/SiO₂ de 1.6 y ~5°C en el caso del CaO. Para altos porcentajes de Al₂O₃ y CaO, la escoria se satura en magnetita y a temperatura liquidus aumenta rápidamente, **Figura 1.17** (Cardona et al., 2011).

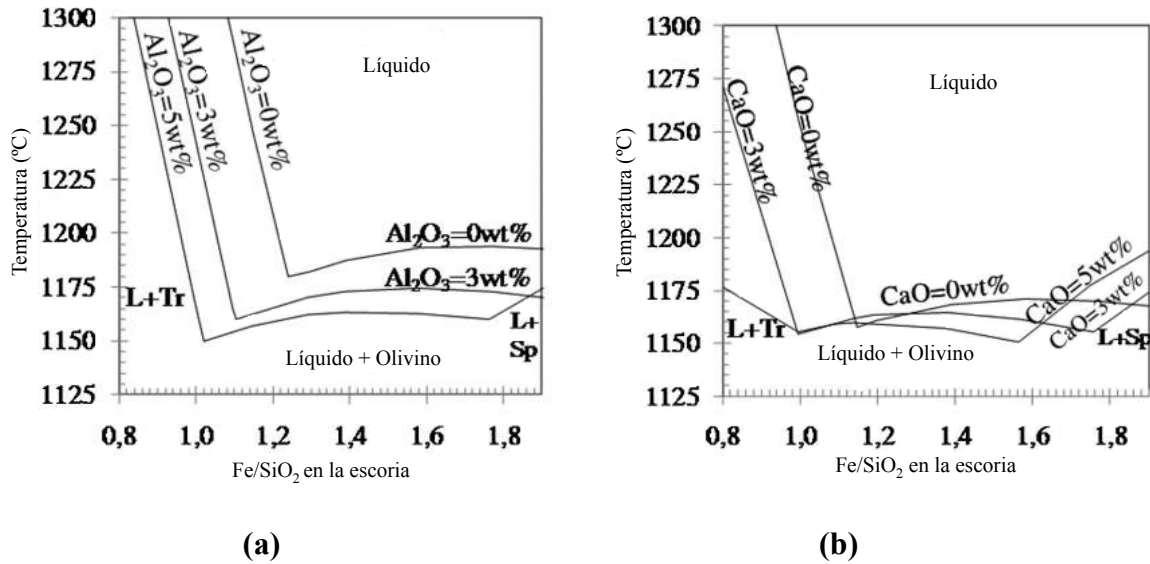


Figura 1.17. Efecto de Al_2O_3 (a) y CaO (b) en el liquidus de la escoria del horno eléctrico. ($[\text{Cu}]_{\text{mata}} = 72\%$, $[\text{Fe}]_{\text{mata}} = 6.5\%$, $[\text{S}]_{\text{mata}} = 21.5\%$, $[\text{ZnO}]_{\text{escoria}} = 2.0\%$, $[\text{MgO}]_{\text{escoria}} = 0.9\%$, $[\text{CaO}]_{\text{escoria}} = 0.9\%$, $[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{escoria}} = 4.0\%$, $p_{\text{SO}_2} = 0.25$) (Cardona et al., 2011).

Bajo la saturación de tridimita el liquidus disminuye a medida que aumenta la adición de CaO y Al_2O_3 (Coursol et al., 2010, Henao et al., 2010, Kongoli y Yazawa, 2001, Hidayat et al., 2010, Chen et al., 2005, Cardona et al., 2011).

1.2.5. Coeficientes de distribución de elementos menores

El estudio del comportamiento y la distribución de los elementos menores, procedentes de los concentrados de cobre (por ejemplo, As, Sb, Bi, Pb y Zn), en las fases escoria, mata y gas ha sido de gran importancia en los últimos años debido a las exigencias de calidad en los ánodos que alimentan la refinación electrolítica (Schlesinger et al., 2011).

La distribución de un elemento i entre dos fases (α y β) en equilibrio viene dada por el coeficiente de distribución D como:

$$D_i^{\alpha-\beta} = \frac{c_i^\alpha}{c_i^\beta} \quad [12]$$

Donde C es la concentración, i es el elemento o especie, y α y β son dos fases (sólido y líquido).

El principio que gobierna la distribución de los elementos menores en el equilibrio es su potencial químico que será el mismo en todas las fases del sistema. La relación viene dada por la siguiente ecuación:

$$D_i^{\alpha-\beta} = \frac{c_i^\alpha}{c_i^\beta} = \frac{Y_i^\beta}{Y_i^\alpha} \exp\left(\frac{\mu_i^{0\beta} - \mu_i^{0\alpha}}{RT}\right) \quad [13]$$

Donde Y es el coeficiente de actividad del elemento o especie, μ^0 el potencial químico estándar del elemento o especie, R es la constante de los gases ideales y T la temperatura.

Esta diferencia en el potencial químico es la diferencia en la energía libre de Gibbs de las fases α y β , con lo que:

$$D_i^{\alpha-\beta} = \frac{c_i^\alpha}{c_i^\beta} = \frac{Y_i^\beta}{Y_i^\alpha} \exp\left(\frac{\Delta G_i^{\alpha-\beta}}{RT}\right) \quad [14]$$

La ecuación [14] muestra la relación entre el coeficiente de distribución y la constante de equilibrio, por lo que las condiciones termodinámicas determinan la distribución de los elementos o especies en las fases α y β (White, 2013).

En el proceso de fusión dos mecanismos determinan el comportamiento de los elementos menores: oxidación y volatilización, en base a las afinidades de los metales por el oxígeno y por el azufre de acuerdo a las siguientes reacciones:



M= metal.

Y sus constantes de equilibrio,

$$K_4 = \frac{(a_{MO})(s,l)}{(a_M)(s,l) \cdot (P_{O_2})^{\frac{1}{2}}} \quad [17]$$

$$K_5 = \frac{(a_{MS})(s,l)}{(a_M)(s,l) \cdot (P_{S_2})^{\frac{1}{2}}} \quad [18]$$

Donde la actividad del metal es $a_M = (Y_M)(X_M)$.

Para cuantificar la volatilización de los elementos menores desde los fundidos mata y escoria se utiliza el coeficiente de partición (Larouche, 2001) definido como:

$$P_M^\alpha = \frac{(masa M)_\alpha}{(masa M)_{input}} = \frac{(wt\%M)_\alpha (masa)_\alpha}{(wt\%M)_{input} (masa)_{input}} \quad [19]$$

M= metal en la fase α (gas).

Las condiciones fisicoquímicas que determinan la distribución final de los elementos menores en las fases escoria, mata y gas son el potencial de oxígeno y la temperatura. Estos parámetros son fuertemente dinámicos y dependientes de las condiciones operacionales del proceso, como el grado de mata, el enriquecimiento de oxígeno en el aire de proceso y la concentración de los elementos menores en los concentrados, que a su vez están todos relacionados entre sí, por lo que los resultados obtenidos corresponden a una determinada condición de operación.

La bibliografía sobre la distribución de elementos menores es abundante y contiene resultados experimentales, de simulación computacional y datos industriales para varios parámetros operacionales. Uno de los elementos más estudiado ha sido el arsénico (As) por su nivel de toxicidad. La tendencia general del As es hacia la fase gas y hacia la fase mata (Yazawa 1969, Weisenberg et al., 1979, Itagaki et al., 1982, Chaubal et al., 1989, Chen et al., 2006, 2010) y menor proporción hacia la fase escoria (Itagaki et al., 1982).

1.3. PÉRDIDAS DE COBRE: QUÍMICAS Y MECÁNICAS

La escoria actúa como recolector del Fe y de otros elementos en el proceso de fusión a mata y sus propiedades dependen de factores termodinámicos, cinéticos y de parámetros de proceso, que finalmente son los que definen las características del fundido escoria. Las escorias producidas en la fusión de concentrados de cobre contienen entre el 1 y 2% de Cu (Schlesinger et al., 2011) lo que representa un significativo coste en la economía de las fundiciones (Yannopoulos, 1971). La cantidad de pérdida de cobre depende del tipo de horno industrial usado en el proceso. Sridhar et al (Sridhar et al., 1997 en Bellemans et al., 2017) estimó que 181Kt de cobre era eliminadas por la escoria en una producción mundial anual de 9Mt, lo cual representaba 400 millones de dólares. Hoy en día la producción anual de cobre es de 21Mt (<https://www.usgs.gov/centers/nmic/copper-statistics-and-information>). Por este motivo, el estudio de las pérdidas de cobre en las escorias es uno de los principales temas de interés en la metalurgia del cobre.

En la literatura está generalmente aceptado que las pérdidas de cobre en la escoria son de dos tipos; 1) cobre disuelto (pérdida química) y 2) cobre atrapado (pérdida mecánica) (Spira y Themelis, 1969, Yannopoulos, 1971, Yazawa 1974, Mackey, 1982, Sridhar et al., 1997, Cardona et al., 2011).

Las pérdidas químicas son innatas al propio proceso pirometalúrgico y pueden ser minimizadas controlando la termodinámica del horno (Cardona et al., 2011). La diferencia entre el contenido de cobre total y el contenido de cobre disuelto en una escoria ferrosilicatada es la atribuida a las pérdidas mecánicas (Jalkanen et al., 2003).

1.3.1. Disolución de cobre en la escoria: pérdidas químicas

El cobre disuelto en la escoria es asociado a iones O^{2-} y S^{2-} , siendo Cu_2O , la especie dominante (Nagamori, 1974). La especie Cu_2O es elevada en fundidos con alto grado de mata ($>70\%Cu$) y la especie Cu_2S para grado de mata bajo o intermedio ($\leq 60\%Cu$) (Mackey, 1982).

Los principales factores que afectan a la solubilidad del cobre son:

1) Presión parcial de oxígeno:

El óxido de cobre aumenta con un incremento de la pO_2 (Mackey, 1982, Waseda y Toguri, 1998). La oxidación del cobre es representada por la reacción:



La constante de equilibrio de la reacción [20] sería:

$$K = \frac{a_{Cu_2O}}{a_{Cu}^2} * pO_2^{1/2} \quad [21]$$

Si la actividad de Cu_2O es constante (según la ley de Henry), el porcentaje de cobre disuelto como óxido en la escoria puede ser expresado por:

$$[\%Cu \%]_{escoria} \propto a_{Cu_2O}^{1/2} = K^{1/2} a_{Cu} pO_2^{1/4} \quad [22]$$

La relación lineal entre las pérdidas de cobre y la pO_2 se muestra en la **Figura 1.18**.

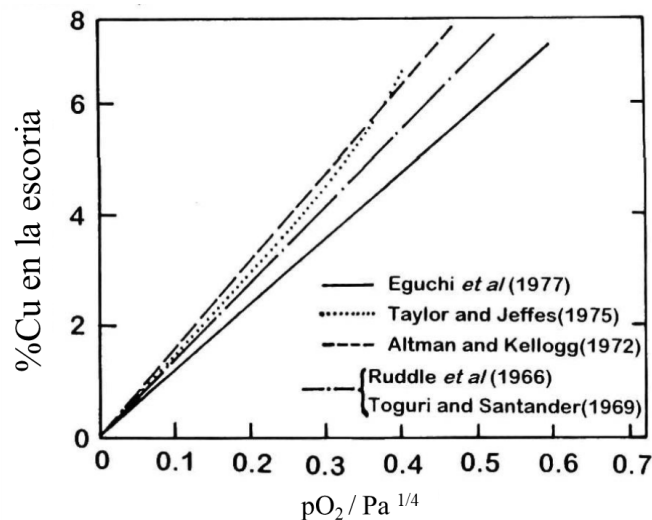


Figura 1.18. Relación entre el contenido de cobre en la escoria y la pO_2 (Yazawa 1976, Nanjo y Waseda 1980 en Waseda y Toguri, 1998).

2) Grado de mata

Además de la disolución del Cu_2O en la escoria, una cantidad adicional de cobre disuelto en la escoria viene dado en forma de Cu_2S , y esto es debido a la disolución de azufre en la escoria. La solubilidad del azufre en la escoria es controlada por la cantidad de FeS en la mata, y por lo tanto del grado de mata (Yazawa y Kameda, 1954, Geveci y Rosenqvist, 1973, Nagamori, 1974, Tavera y Davenport, 1979, Jalkanen, 1981, Yazawa

et al., 1983, Shimpo et al., 1986, Sridhar et al., 1997, Imris et al., 2000). La disolución del Cu_2S es importante para grados de mata inferiores al 60% (Waseda y Toguri, 1998).

El cobre total disuelto en la escoria puede ser expresado combinando ambas formas. La **Figura 1.19** muestra los resultados de varios estudios de equilibrio escoria-mata a temperaturas entre 1200 y 1300°C.

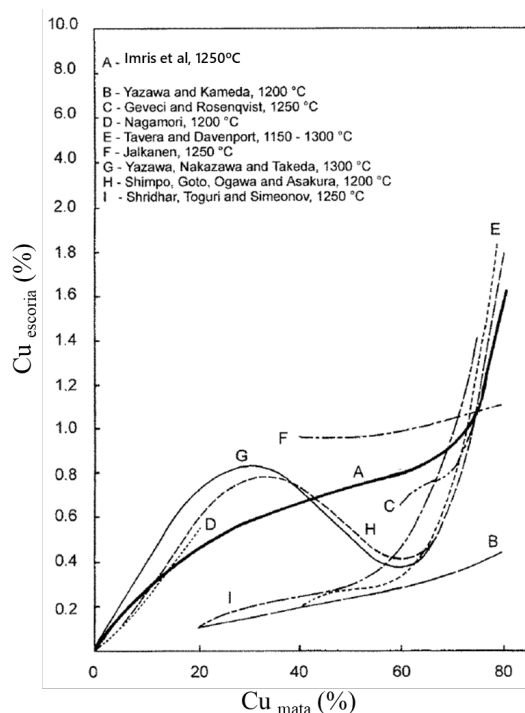
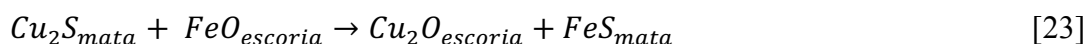


Figura 1.19. Resultados experimentales del contenido de cobre en la escoria en función del grado de mata. (Imris et al., 2000).

La disolución de cobre en la escoria depende del grado de mata y alcanza un máximo para matas con un 80% de Cu , **Figura 1.19**. Para grados de mata de aproximadamente un 70%, el Cu_2O en la escoria aumenta (Acuna y Sherrington, 2005), el contenido de FeS en la mata se aproxima a cero y la actividad del Cu_2S se acerca a uno, desplazando la ecuación [23] a la derecha (Schlesinger et al, 2011).



El contenido de Fe en la mata es un buen indicador del alcance del Fe oxidado y transferido a la escoria, por lo que a su vez es un buen indicador de la presión parcial de oxígeno y del grado de mata, que controlan las pérdidas de cobre (Sridhar et al, 1997).

Cardona et al., (Cardona et al., 2011), muestran el importante efecto del contenido de Fe en la mata en la solubilidad del cobre y azufre en la escoria del horno eléctrico a 1220°C. La solubilidad del cobre es más marcada por debajo de un 4% de Fe , **Figura 1.20**.

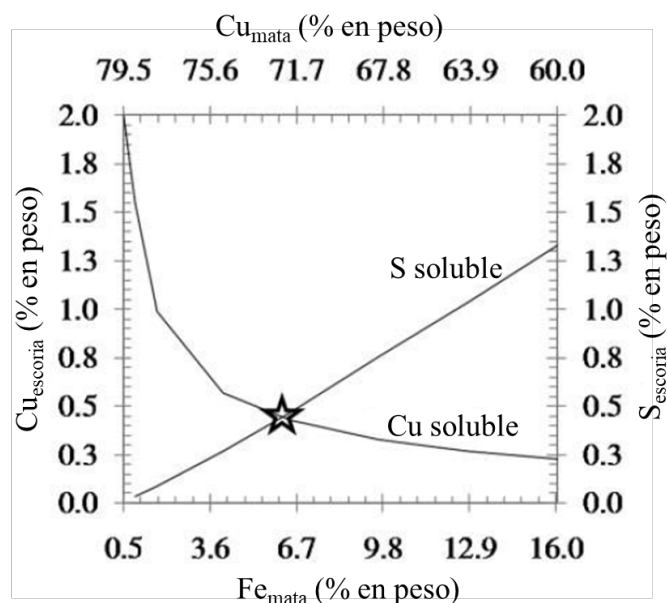


Figura 1.20. Niveles de Cu (Cu_2O) y S (FeS) en la escoria líquida del HE a 1220°C . ($[\text{ZnO}]_{\text{escoria}} = 2.0\%$, $[\text{MgO}]_{\text{escoria}} = 0.8\%$, $[\text{CaO}]_{\text{escoria}} = 0.8\%$, $[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{escoria}} = 4.0\%$, $\text{Fe}/\text{SiO}_2 = 1.6$, $p\text{SO}_2 = 0.25$) (Cardona et al., 2011).

3) Composición de la escoria

Los óxidos presentes en la escoria disminuyen a la solubilidad del cobre en un amplio rango de $p\text{O}_2$ (Yazawa, 1960 en Spira y Themelis, 1969, Elliot 1978, Mackey 1982, Kim y Sohn, 1998, Zivkovic et al., 2009-2010).

La efectividad de los óxidos Al_2O_3 , MgO , CaO sobre la solubilidad del cobre depende de su basicidad, siendo mayor con CaO , seguido del MgO y Al_2O_3 . Los cationes reemplazan a los iones Cu^+ dentro de la estructura silicatada de la escoria por su similitud con el radio iónico del Cu^+ reduciendo de esta manera su solubilidad. La estimación del óxido de cobre en la escoria viene dada por la ecuación [24]:

$$\% \text{Cu}_{\text{escoria}}^{\text{óxido}} = A a_{\text{CuO}_{0.5}} \quad [24]$$

Donde A es la constante de proporcionalidad que indica la medida de efectividad del óxido en la escoria, y a la actividad del $\text{CuO}_{0.5}$ (Kim y Sohn, 1998).

Los resultados del estudio de Zivkovic et al., (2009 y 2010) indicaron que la composición de la escoria y el contenido de cobre en la mata influyen en las pérdidas de cobre con una probabilidad de un 97%. El estudio se basó en la comparativa de los resultados obtenidos mediante análisis de regresión multilínea de escorias de composición (SiO_2 , FeO , Fe_3O_4 , CaO , Al_2O_3) con datos industriales obtenidos de la fundición RTB Bor (Serbia).

La ratio $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en la escoria disminuye con la adición de CaO , Al_2O_3 y MgO y su efecto es menor a bajas $p\text{O}_2$ (Kim y Sohn, 1998).

1.3.2. Pérdidas mecánicas

Las pérdidas mecánicas de cobre son las gotas de mata que quedan atrapadas en la escoria y que no llegan a decantar durante la etapa de separación de ambos fundidos en el reposador del horno flash o en el horno eléctrico.

Los mecanismos más importantes que influyen en las pérdidas mecánicas (Poggi et al., 1969, Elliot y Mounier, 1982, IP y Toguri, 1992, Warczok y Utigard, 1995, Imris et al., 2005, Eric 2004, Eric 2005, Furuta, 2006, De Wilde et al., 2013, 2016, Cheng et al., 2017) son:

- 1) Decantación de gotas de mata.
- 2) Transporte de las gotas de mata en la fase gas (SO₂).
- 3) Fijación de gotas de mata a fases sólidas presentes en la escoria.
- 4) Arrastre de mata durante el sangrado de la escoria.

- 1) Decantación de gotas de mata.

El principal factor que controla la decantación de las gotas de mata a través de la capa de escoria es la viscosidad. Esta es una propiedad controlada por la temperatura y la composición de la escoria líquida. La variación de la viscosidad con la temperatura obedece a una expresión tipo Arrhenius,

$$\mu = A \cdot T \cdot \exp (B/T) \quad [25]$$

donde μ es viscosidad (Pa.s), A y B son constantes que dependen de la composición de la escoria y T la temperatura (k). La constante B, es equivalente a la energía de activación necesaria para el movimiento de los átomos, moléculas o iones del flujo viscoso, por lo que la viscosidad aumenta al disminuir la temperatura por disminución de movilidad de los iones.

El efecto de la composición en la viscosidad está relacionado con el contenido de SiO₂ y de óxidos en la escoria fundida. Un aumento de SiO₂ produce un aumento de la viscosidad debido al efecto de polimerización de los aniones SiO₄⁴⁻. Adiciones de óxidos básicos rompen la estructura poli-iónica, reduciéndola, y por consiguiente disminuyendo la viscosidad.

Los trabajos de Kaiura et al., 1977, Kucharski et al., 1989, Ji et al., 1997, Zhang y Jahanshahi, 1998 y Vartiainen 1998, analizan el efecto de la temperatura, ratio Fe/SiO₂, pO₂ y adición de óxidos en la viscosidad de la escoria.

El efecto de la ratio Fe³⁺/Fe²⁺ es relativamente pequeño comparado con el contenido de SiO₂ en la escoria (Wright y Zhang, 2004).

La estimación de la viscosidad en escorias metalúrgicas ha sido extensamente estudiada mediante el desarrollo de diferentes modelos empíricos y semiempíricos. Entre los que destaca el modelo de Urbain (Urbain 1987, Urbain y Boiret, 1990), aplicado al sistema ternario CaO-Al₂O₃-SiO₂ y basado en la ecuación de Weymann-Frenkel que describe la viscosidad de las escorias en función de la temperatura,

$$\mu(\text{Poise}) = A T \exp\left(\frac{1000B}{T}\right); -\ln A = mB + n \quad [26]$$

donde A y B dependen de la composición de la escoria y m y n son parámetros experimentales deducidos a partir de A y de B.

Utigard y Warczok (1995), describen un modelo semi-empírico para calcular la viscosidad en escorias totalmente fundidas en función de la composición y de la temperatura. La ecuación de la viscosidad (μ) es la siguiente:

$$\log \mu (\text{Pa} \cdot \text{s}) = -0.49 - 5.1VR^{0.5} + \frac{-3660+12080VR^{0.5}}{T(K)} \quad [27]$$

El cálculo de la viscosidad mediante este modelo depende de un término llamado relación de viscosidad (VR), definido como:

$$VR = \frac{A}{B} \quad [28]$$

Donde

$$A = SiO_2 + 1.5Cr_2O_3 + 1.2ZrO_2 + 1.8Al_2O_3 \quad [29]$$

$$B = 1.2FeO + 0.5(Fe_2O_3 + PbO) + 0.8MgO + 0.7CaO + 2.3(Na_2O + K_2O) + 0.7Cu_2O + 1.6CaF_2 \quad [30]$$

El modelo de Hasegawa (Hasegawa et al., 2000), viene dado por una ecuación empírica basada en el parámetro índice de basicidad Kv (Toguri et al., 1964) y en la ecuación tipo Arrhenius.

$$\mu(\text{Poise}) = 0.0601 \exp\left(\left(\frac{1283.45}{T} - 3.2788\right) * Kv + \frac{11422.6}{T}\right) \quad [31]$$

Para la estimación de la viscosidad, el índice Kv , que representa la relación porcentual ácido/base, se define como:

$$Kv = \frac{FeO + Fe_3O_4 + CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} \quad [32]$$

Kondratiev y Jak (Kondratiev y Jak, 2005 y 2006) desarrollaron un modelo de cálculo de viscosidad basado en el Modelo Quasiquímico Modificado (MQM) para ordenamientos de corto alcance (Pelton y Chartrand, 2001) para el sistema $\{Al_2O_3\text{-CaO-FeO-SiO}_2\}$ en equilibrio con Fe metálico. Este modelo relaciona la viscosidad con la estructura del fundido silicatado y ésta a su vez es calculada usando el MQM.

El MQM está integrado en el software FactSage™, que junto a las bases de datos termodinámicas permite el cálculo de la viscosidad requiriéndose como parámetros de entrada, o input, la composición de la escoria y la temperatura.

La ecuación de viscosidad aplicada por Kondratiev y Jak es:

$$\eta = \frac{2RT}{\Delta E_v} \frac{(2\pi m_{SU} kT)^{1/2}}{v_{SU}^{2/3}} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \text{ (Pa}\cdot\text{s)} \quad [33]$$

Donde

R= constante de los gases (J/K/mol).

K=constante de Boltzmann (J/K).

T= temperatura absoluta (K)

ΔE_v = energía de vaporización (J/mol).

E_a = energía de activación (J/mol).

m_{SU} y v_{SU} = peso y volumen de las unidades estructurales (Kg y m³, respectivamente).

La solución de la ecuación [33] requiere de cuatro parámetros ΔE_v , E_a , m_{SU} y v_{SU} que dependen de la definición y concentración de la unidad estructural (anión/catión) que es calculada con el MQM, usando FactSage™ (Kondratiev y Jak, 2005).

El cálculo de la viscosidad de las escorias del HF y HE en esta tesis doctoral, ha sido realizado con este método.

El rango de viscosidades de las escorias en los sistemas metalúrgicos se encuentra entre 10⁻² y 10¹⁰ Pa·s. Viscosidades por encima de 15-25 Pa·s dificulta el proceso en los hornos de fusión (Kondratiev y Jak, 2002).

Los modelos descritos anteriormente son aplicados a escorias con comportamiento Newtoniano. Cuando la temperatura disminuye, las fases sólidas comienzan a cristalizar y el comportamiento del fundido escoria pasa a ser no-Newtoniano. El comportamiento Newtoniano se mantiene para un porcentaje de sólidos menor al 5% en volumen (Kondratiev y Jak, 2002), con fracciones mayores, sobre el 8%, la escoria muestra un comportamiento de tipo Bingham (Wright, 2000).

La dependencia de la viscosidad con la fracción de sólidos y de líquido residual en una escoria con comportamiento Newtoniano es descrita por la ecuación de Einstein-Roscoe (Roscoe, 1952):

$$\eta = \eta_0(1 - c)^{2.5} \quad [34]$$

Donde, η es la viscosidad efectiva, η_0 viscosidad del líquido residual y c la fracción de sólidos.

Esta ecuación asume que las fases sólidas cristalinas son esferas de diversos tamaños distribuidas homogéneamente por el fundido escoria.

Kondratiev y Jak (2001) calcularon la viscosidad efectiva de una escoria parcialmente cristalizada en el sistema $\{Al_2O_3-CaO-FeO-SiO_2\}$ utilizando FACT (ahora FactSage™) para el cálculo de la fracción sólida y la composición de la escoria líquida residual. Los resultados obtenidos con la aplicación de la ecuación de Roscoe proporcionaron un acuerdo razonable con los datos experimentales. Una disminución de la temperatura conduce a un incremento de la viscosidad efectiva (Kondratiev y Jak, 2001, Chen y Zhao, 2016).

La evidencia de estudios teóricos y experimentales sobre la estimación de la viscosidad efectiva en escorias parcialmente cristalizadas manifiestan que los factores más importantes a tener en cuenta son el volumen de la fracción de sólidos y la composición del líquido residual (Kondratiev y Jak, 2002).

A menor viscosidad de la escoria, mayor tendencia a la coalescencia de gotas, aumentando el tamaño de las mismas e incrementando la velocidad terminal de caída o decantación de las gotas de mata. (Eric, 2004).

Otras propiedades importantes de las que depende la decantación son: composición, densidad, tensión superficial, tamaño de gota, espesor de la capa de escoria y el tiempo de residencia del fundido escoria en el reposador del horno.

La presencia de sólidos en el fundido escoria, debido a gradientes de temperatura y a cambios de composición, origina un aumento de la viscosidad favoreciendo la suspensión de las gotas de mata (Utigard y Warckok, 1995), en un amplio rango de tamaños entre 5 y $300\mu m$ (Genevski y Stefanova, 2008, Loos y Lossin, 2007).

Las gotas de mata que se encuentran suspendidas en la escoria se encuentran sometidas a tres tipos de fuerza; 1) fuerza de gravedad. 2) fuerza de empuje hidrostático y 3) fuerza de arrastre.

La fuerza más importante es la fuerza de arrastre que es una fuerza de resistencia que tiende a reducir la velocidad de la partícula y depende de las propiedades del fluido y del tamaño y forma de la partícula. Esta fuerza se origina como consecuencia de la formación de remolinos (flujo en dirección inversa al flujo) en la zona de contacto entre el fluido y la partícula, o gota, cuando atraviesa dicho fluido. Los efectos viscosos del fluido con la partícula solo son considerables en esta zona o región, la cual es denominada capa límite (Richardson y Harker, 2002).

La fuerza de arrastre es habitualmente expresada en forma de un coeficiente de arrastre adimensional,

$$R' / \rho u^2 \quad [35]$$

que depende del número de Reynolds,

$$Re' = u d \rho / \mu \quad [36]$$

La relación entre ambos viene dada en el siguiente gráfico, **Figura 1.21**.

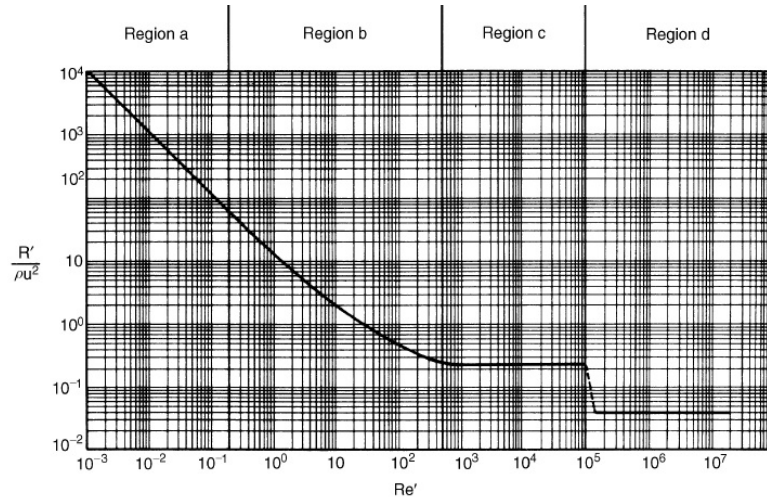


Figura 1.21. $R'/\rho u^2$ frente Re' para partículas esféricas (Richardson y Harker, 2002).

Este gráfico se encuentra dividido en cuatro regiones. La decantación de las gotas de mata obedece al comportamiento mostrado en la “Región a” de la **Figura 1.21**, donde el coeficiente de arrastre es inversamente proporcional a bajos números de Reynolds ($Re' < 0.1$). Esta región satisface la ley de Stokes para un régimen de flujo laminar, (Stokes, 1851 en Richardson y Harker, 2002), y la relación entre $R'/\rho u^2$ y Re' es una línea recta con pendiente -1 y es representada por la ecuación:

$$\frac{R}{\rho u^2} = 12Re'^{-1} \quad [37]$$

La ley de Stokes se define mediante la ecuación:

$$F = 3\pi\mu du \quad [38]$$

Donde F es la fuerza de arrastre, μ es la viscosidad del fluido, d el diámetro de la esfera, y u la velocidad de la esfera en el fluido.

Esta ley establece la fuerza de arrastre o fricción que se opone al movimiento de partículas esféricas moviéndose en el seno de un fluido.

Cuando una gota de mata decanta a través de la capa de escoria, su velocidad se incrementará hasta que el peso de la gota se iguale a la fuerza de arrastre, haciendo que la gota alcance una velocidad constante denominada velocidad terminal de caída.

La velocidad terminal de caída u_0 correspondiente a la “Región a” de la **Figura 1.21** viene dado por:

$$u_0 = \frac{d^2 g}{18\mu} (\rho_s - \rho) \quad [39]$$

Donde, d es el diámetro de la partícula esférica, g la gravedad, μ la viscosidad del fluido, ρ_s es la densidad de la partícula y ρ , la densidad del fluido.

La velocidad de decantación de las gotas de mata puede ser determinada mediante la ecuación [39] que es válida para régimen de flujo laminar y bajos números de Reynolds. Esta ecuación resalta la importancia de la viscosidad del fluido, la diferencia de densidades entre fluido y gota, y el tamaño de esta. Cuanto mayor sea el tamaño de gota, mayor será su velocidad terminal de caída (Xia et al., 2004, Eric, 2004, Eric, 2005, Xia et al., 2007).

La relación entre la decantación y el tamaño de gota queda mostrada en el estudio de simulación numérica de Xia (Xia et al., 2004) en el que estudiaron la decantación de gotas de níquel en un horno eléctrico a escala industrial, **Figura 1.22**.

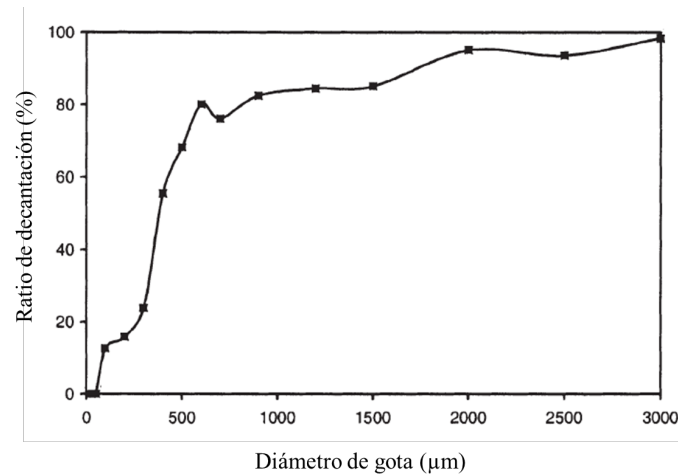


Figura 1.22. Relación entre la ratio de decantación (masa de gotas decantada respecto a la masa de gotas considerada) y el diámetro de gotas de níquel en el HE. (Xia et al., 2004).

Según este trabajo las gotas con diámetros $<50\mu\text{m}$ no decantan, es decir, permanecen en suspensión. Para diámetros a partir de $100\mu\text{m}$ la ratio de decantación aumenta rápidamente, y para diámetros $>600\mu\text{m}$ se alcanza ratios de decantación superiores al 80%.

Estudios de simulación de flujo en el reposador del HF llevados a cabo por el mismo autor (Xia et al., 2007) muestran la complejidad del flujo en la capa de dispersión formada en la interfase escoria-mata, cuyo espesor depende del tamaño de gota. Para tamaños inferiores a $100\mu\text{m}$ las gotas de mata no decantan y el espesor de la capa de dispersión es alto. Para diámetros superiores, las gotas decantan y el espesor de la capa de dispersión disminuye.

El principal factor que controla la decantación de las gotas de mata es la viscosidad de la escoria, la cual favorecerá la coalescencia de las gotas a temperaturas siempre por encima del liquidus (Eric, 2004). La coalescencia de las gotas se produce cuando al entrar en contacto físico se rompe la película que las recubre formando una sola gota de mayor tamaño (Shahrokhi y Shaw, 2000), y dependerá de la temperatura.

La estimación del contenido de cobre total en la escoria es menor cuando se aplican modelos de coalescencia gravitacional que aplicando modelos de decantación gravitacional (Caballero et al., 2009).

Finalmente cabe destacar que el incremento de SiO₂ en la escoria y grados de mata elevados (~70%) disminuyen la decantación de las gotas de mata (Fagerlund y Jalkanen, 1999).

2) Transporte de las gotas de mata en la fase gas (SO₂).

Las gotas de mata son transportadas por burbujas de gases, principalmente por SO₂, generadas en la interfase mata-escoria. Estas burbujas llevan una delgada película superficial de mata y al entrar en la capa de escoria las burbujas se rompen, si la viscosidad de la escoria es baja dejan la mata atrapada. Gotas pequeñas de mata (radio <0.01mm) pueden permanecer atrapadas durante largos periodos de tiempo (Poggi et al., 1969).

Este comportamiento de suspensión de gotas de mata depende de la tensión interfacial entre mata y escoria ($\gamma_{m/e}$), y a la tensión superficial de la mata y gas ($\gamma_{m/g}$) y escoria y gas ($\gamma_{e/g}$) (Minto y Davenport, 1972 en Elliot y Mounier, 1982).

Estas propiedades se relacionan mediante el coeficiente de film “ θ ” definido por Harkins, (1952) (en Elliot y Mounier, 1982):

$$\theta = \gamma_{e/g} - \gamma_{m/g} - \gamma_{m/e} \quad [40]$$

Y el coeficiente de flotación “ Δ ” (Minto y Davenport en Elliot y Mounier, 1982):

$$\Delta = \gamma_{e/g} - \gamma_{m/g} + \gamma_{m/e} \quad [41]$$

Las interacciones entre las burbujas de gas y las gotas de mata se muestran en la **Figura 1.23**.

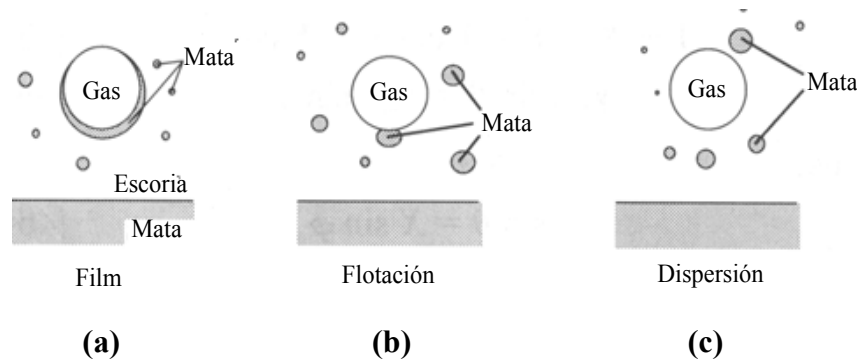


Figura 1.23. Interacciones entre burbuja de gas y gotas de mata; **(a):** Film de mata alrededor de una gota de gas; **(b):** gota de mata unida a una burbuja de gas; **(c):** gotas de mata y burbuja sin contacto (Minto y Davenport (1972) en Ip y Toguri, 1992).

Si $\theta > 0$, la mata como film (o película) se mantiene estable, caso a. Si $\Delta > 0$, las gotas de mata se unen a las burbujas, caso b, y si ambos coeficientes, θ y $\Delta < 0$, las gotas de mata no se adhieren a las burbujas de gas, caso c, **Figura 1.23**.

Los resultados experimentales de Elliot y Mounier (1982) en el sistema FeS-Cu₂S (20-60%Cu) a 1200°C, muestran que la tensión superficial de estas matas varía levemente con el grado de mata, dando valores cercanos a 0.360 J m⁻². La tensión interfacial entre mata y escoria incrementa con el grado de mata, de 0.022 J m⁻² para un 20%Cu, y 0.110 J m⁻² para un 60%Cu. Adiciones de hasta un 10% en peso de CaO aumenta la tensión superficial de las escorias. Por lo tanto, el transporte de las gotas de mata es favorecida por flotación para todo el rango de grado de mata estudiado y por film para bajo grado de mata.

Ip y Toguri (1992), midieron la tensión superficial y la tensión interfacial en función del grado de mata (5-80%Cu), de la temperatura (1423-1523K) y de la pO₂ (10⁻¹² a 10⁻⁸ atm). El coeficiente de film es positivo para grados de mata por debajo del 32% y el coeficiente de flotación positivo para un amplio rango de grado de mata. En función de la pO₂, la flotación puede ser evitada para pO₂ < 10⁻⁹ atm. Y ambos, coeficiente de film y coeficiente de flotación son negativos y varían en menor medida con la temperatura.

3) Fijación de gotas de mata a fases sólidas presentes en la escoria.

La generación de sólidos en el baño, a temperaturas por debajo del liquidus, conduce a un aumento de la viscosidad efectiva afectando a la decantación de las gotas de mata (Wright et al., 2000, Schlesinger et al., 2011). La relación entre el contenido de cobre en la escoria y el contenido de magnetita, como primer sólido formado en las escorias de fusión, fue mostrado por los trabajos de Barker et al., 1957, y Imris et al., 2005, y concretamente el contacto observado, entre las gotas de mata y los cristales de magnetita en la escoria, ha sido investigado más en detalle por De Wilde y colaboradores. Ellos lograron reproducir este fenómeno con una escoria sintética (PbO-CaO-SiO₂-Cu₂O-FeO-ZnO) conteniendo cristales de magnetita mediante el desarrollo de una metodología de caracterización de este sistema y tomando medidas del ángulo de contacto entre la gota de Cu y el cristal de magnetita a diferentes pO₂ (De Wilde et al., 2013, 2016). Estos mismos autores también determinan que el principal origen de la unión gota-magnetita es de tipo reactivo y que perjudica la decantación total de las gotas hacia la capa mata debido a que la densidad media de la unión gota-magnetita, es más baja que la de la gota de cobre sola. La tasa de decantación medida experimentalmente es de 1mm/min (De Wilde et al., 2016, Bellemans et al., 2017). Las gotas de cobre solo se unen a magnetitas ricas en Fe (De Wilde et al., 2017).

4) Arrastre de mata durante el sangrado de la escoria.

Las operaciones de sangrado de la escoria en el HF influyen en la pérdida mecánica de cobre, debido al arrastre de mata. Los trabajos de muestreo llevados a cabo en el interior del HF en la fundición Tamano (Japón) (Furuta et al., 2006), muestran un perfil del contenido de cobre en una sección transversal a la capa escoria, **Figura 1.24**.

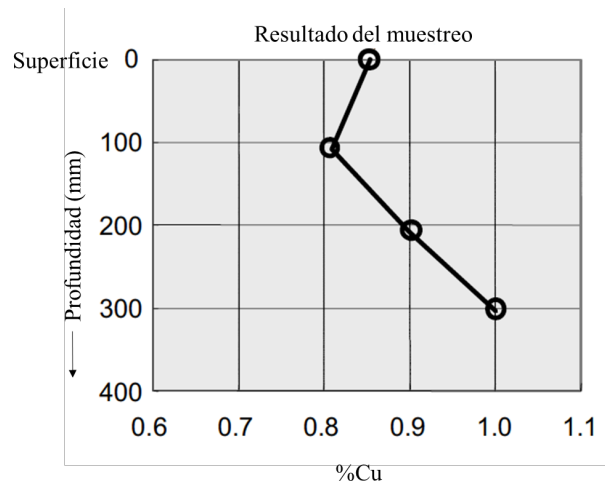


Figura 1.24. Contenido de Cu en la capa escoria (Furuta et al., 2006).

En base a estos resultados, el sangrado de la escoria se llevó a cabo a distintos niveles, antes y después de sangrar la mata, **Figura 1.25**, detectando una disminución de pérdidas de cobre, de 0.93 a 0.87% Cu después de sangrar la mata.

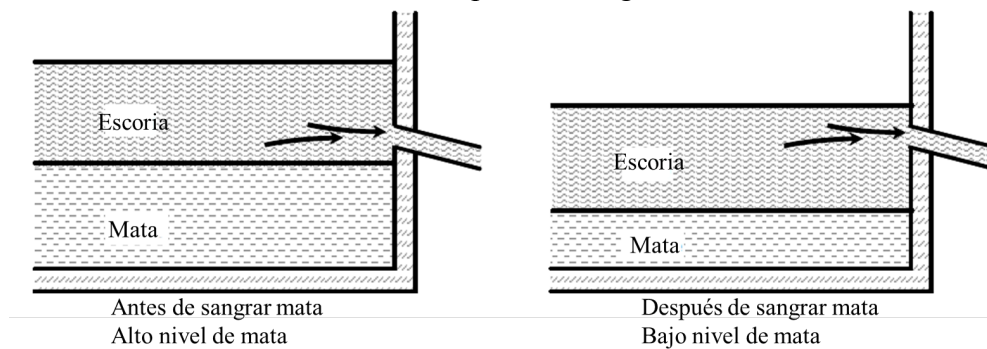


Figura 1.25. Sangrado de la escoria a diferentes niveles (Furuta et al., 2006).

Para evitar una excesiva pérdida de cobre en el sangrado de la escoria, la piqueta de salida debe estar aproximadamente entre 5 y 10 cm sobre la interfase escoria-mata (Xia et al., 2007).

1.3.3. Modelos de cuantificación de pérdidas de cobre

La cuantificación de las pérdidas de cobre, tanto física como química, ha sido estudiada con una variedad de metodologías experimentales tanto en escorias sintéticas como industriales (Bellemans et al., 2018). En general, las pérdidas mecánicas en las escorias de fusión pueden representar del 50 al 90% de todas las pérdidas (Schlesinger et al, 2011) pero dependen de la tecnología de fusión y de las prácticas operacionales. En la **Figura 1.26** se muestran los resultados de la simulación de las pérdidas químicas calculadas en el HF de la fundición Tamano (Japón) con los datos operacionales de la pérdida total de cobre en la escoria. La diferencia entre ambos resultados correspondería a las pérdidas mecánicas (Furuta et al., 2006).

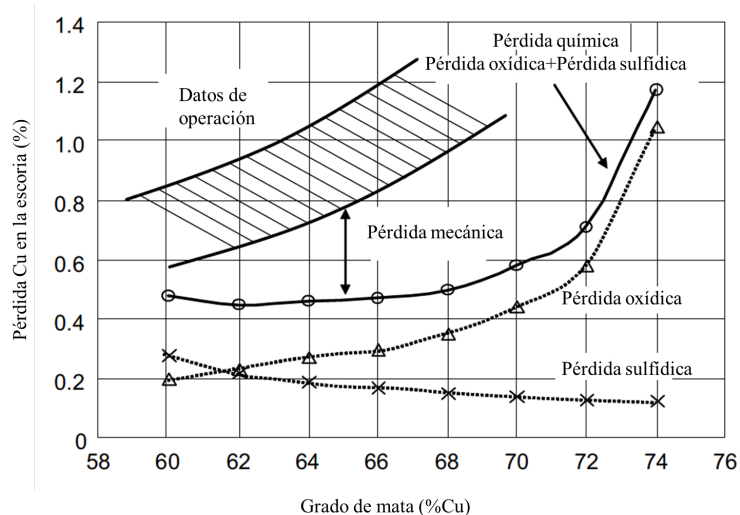


Figura 1.26. Pérdidas de cobre en el HF (Furuta et al., 2006).

Entre los modelos de cuantificación de cobre en la escoria, una estimación de la pérdida química de cobre en las escorias del horno eléctrico fue realizado por Imris y colaboradores (Imris et al., 2000, 2005) en la fundición Caletones (Chile). Los cálculos fueron realizados en base al estudio termodinámico del sistema Cu-Fe-S-O-SiO₂, a 1250°C mediante las siguientes ecuaciones:

$$\%Cu_{escoria} = A \sqrt{\frac{N_{Cu_2S}}{1-N_{Cu_2S}}} + B \sqrt{N_{Cu_2S}} \quad [42]$$

$$\log A = -5000/T + 2.101 \quad [43]$$

$$\log B = -22500/T + 14.707 \quad [44]$$

Donde A y B son constantes que dependen de la temperatura (K) y N_{Cu₂S} es la fracción molar de Cu₂S en la mata que coexiste con la escoria. El primer término de la ecuación representa las pérdidas químicas en forma de Cu₂O y el segundo a la forma Cu₂S.

El total de cobre disuelto en las escorias del HE fue de un 0.79%.

Un estudio posterior realizado por Genevski y Stefanova (2008), realizaron microanálisis (EPMA) de todas las fases cristalizadas y gotas de mata observadas en escorias solidificadas del HF. Los muestreos se llevaron a cabo bajo dos condiciones operacionales distintas, una con una producción de mata con ley entre el 60 y 63% Cu, y otra entre el 72 y 75%Cu. Las muestras fueron enfriadas al aire y con nitrógeno líquido. La metodología utilizada para la cuantificación de las pérdidas químicas fue mediante balance del cobre, resolviendo las siguientes ecuaciones:

$$G_1 + G_2 + \dots + G_n = 100 \quad [45]$$

$$\%Cu_L = \frac{(G_1\%Cu_1 + G_2\%Cu_2 + \dots + G_n\%Cu_n)}{100} \quad [46]$$

Donde, G_1, G_2, \dots, G_n son las masas de las fases cristalinas, $\%Cu_L$ es el contenido de Cu disuelto en el líquido y $\%Cu_1, \%Cu_2, \dots, \%Cu_n$, son los contenidos de cobre en las fases cristalizadas.

Los niveles de cobre disuelto en la escoria del HF lo estiman en un 0.89% y en un 3.07% para grados de mata de 60-63% y 72-75%, respectivamente. La diferencia con el cobre total en la escoria correspondería a las pérdidas mecánicas.

Un método más directo para la evaluación de las pérdidas de cobre fue propuesto por Cardona (Cardona, 2011). A partir de la caracterización químico-mineral de escorias solidificadas en los hornos flash y eléctrico, realiza un balance del cobre descrito por las siguientes ecuaciones:

$$Cu_{escoria} = Cu_{líquido\ solidificado} + Cu_{mata\ atrapada} \quad [47]$$

$$Cu_{Total} = \% \overline{Cu}_{liq.\ solidificado} X_{liq.\ solidificado} + \% \overline{Cu}_{mata\ atrapada} X_{mata\ atrapada} \quad [48]$$

Donde X es la fracción en peso ($X_{mata\ atrapada} + X_{liq.\ solidificado} + X_{sólidos} = 1$), $\% \overline{Cu}$ es el promedio de cobre de las fases.

El contenido de $Cu_{mata\ atrapada}$ se obtiene por diferencia entre el $Cu_{escoria}$ y $Cu_{líquido\ solidificado}$.

Las proporciones de las fases, líquido solidificado y mata atrapada, fueron obtenidas mediante técnicas de análisis de imagen mediante microscopía óptica de luz reflejada y el contenido de cobre en el líquido solidificado y mata atrapada fue determinado por microanálisis mediante microsonda electrónica.

Estima para el HF una pérdida mecánica entre el 44 y 67%, mientras que para el HE entre un 72-84%.

Las proporciones de las pérdidas de cobre varían de unas fundiciones a otras por las diferencias en las condiciones de operación y por los métodos experimentales de determinación.

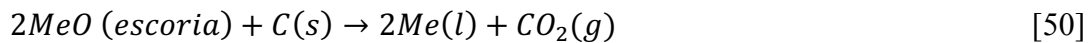
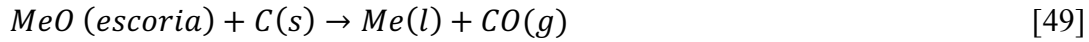
1.3.4. Limpieza pirometalúrgica de las escorias de fusión: Reducción

Las escorias son tratadas en una operación separada del proceso de fusión para recuperar todo el cobre posible. Uno de los métodos de limpieza tradicionales es el tratamiento pirometalúrgico en hornos eléctricos que consiste en un proceso de reducción y posterior decantación de las gotas de mata. El carbón sólido en forma de

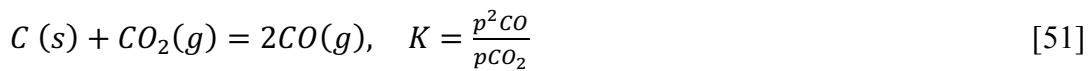
coke o antracita es usado como agente reductor en el proceso pirometalúrgico de limpieza (Schlesinger et al., 2011).

La reducción de las escorias tiene lugar en una serie de reacciones directas e indirectas de los óxidos con el agente reductor para formar fases metálicas y gases, y son controladas tanto por la cinética como por el equilibrio de las reacciones.

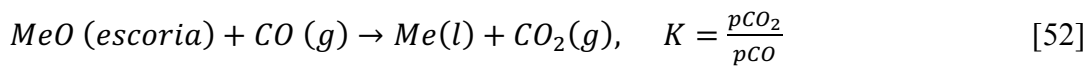
Las reacciones de reducción directa pueden ser definidas por las siguientes ecuaciones:



Donde Me es el metal. Estas reacciones ([49] y [50]) necesitan el contacto simultáneo de las cuatro fases y en la práctica resulta improbable. Por este motivo, se considera la reducción de los óxidos con carbono en dos posibles mecanismos (Hayes et al., 1995, Shamsuddin 2016); en primer lugar, la gasificación del carbono (reacción de Boudouard) que fija la ratio CO/CO₂ a una determinada temperatura de acuerdo a la siguiente reacción:



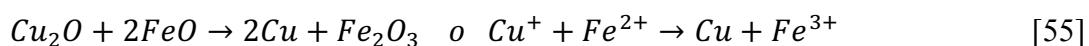
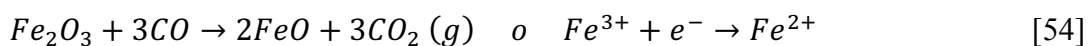
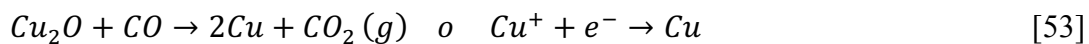
Y, en segundo lugar, el monóxido de carbono producido reacciona con la escoria en la interfase escoria-gas según la reacción (reacción indirecta):



El ciclo es completado cuando el CO₂ retorna y reacciona con el carbono sólido. La ratio pCO₂/pCO, que es definida por la pO₂, depende de la temperatura.

La reacción [51] es altamente endotérmica, por lo que la reducción de los óxidos metálicos con carbón es endotérmica.

Las principales reacciones de reducción en las escorias de fusión a temperaturas por encima de 1200°C son (Pietrzyk et al., Copper 2013):



Este proceso de limpieza tiene lugar en el horno eléctrico, cuyas características se muestran en el apartado 1.4.4.3. Es una de las tecnologías más atractivas por su capacidad de reducción de Fe₃O₄ con contenidos inferiores al 5% disminuyendo la viscosidad de la escoria. La energía transmitida por los electrodos incrementa la temperatura y agitación del baño aumentando el tamaño de gota, por el efecto de la coalescencia gravitacional, favoreciendo su decantación (Demetrio et al., 2000, Degel et

al., 2008). La concentración de cobre en la escoria obtenida en el HE es inferior al 1%, y las matas tienen leyes entre el 60 y 70% Cu (Imris et al., 2000).

1.4. BALANCE DE PROCESO

La fusión flash puede ser cuantificada mediante un balance de proceso. Para obtener los productos requeridos con unas determinadas especificaciones, es necesario establecer los parámetros de proceso. Para ello, el balance de proceso puede ser descrito mediante un balance de masas y un balance de entalpía que describen el estado estacionario del proceso de fusión flash (Davenport et al., 2003).

La ecuación general de balance de masas que obedece al estado estacionario de la fusión es:

$$\text{masa del elemento } i \text{ que entra en el horno} = \text{masa del elemento } i \text{ que sale del horno} \quad [56]$$

El balance de entalpía que describe el estado estacionario del horno de fusión flash es:

$$\text{entalpía que entra en el horno} = \text{entalpía que sale del horno} + \text{pérdidas de calor del horno} \quad [57]$$

Estas ecuaciones son adaptadas a los materiales de entrada (alimentación del horno) y a los productos de la fusión flash, por lo que es necesario describirlos desde el punto de vista químico y mineral.

La alimentación al horno consiste en una liga compuesta por varios tipos de concentrados y materiales recirculantes, un fundente que contiene SiO₂ libre (cuarzo) entre 58.4 y 99.0 %, aire de proceso, que es una mezcla de aire y oxígeno industrial (N₂/O₂), y el fuel oil necesario para el control de la temperatura del horno. La composición química y mineral de cada uno de estas entradas o inputs debe ser conocida.

Los principales productos de la fusión flash son mata, escoria y gas. La mata y la escoria son soluciones líquidas que son representadas en el balance de masa y entalpía como soluciones ideales líquidas. La mata es definida como Cu₂S·FeS y la escoria como FeO·SiO₂ (Schlesinger et al., 2011). La escoria también contiene otros componentes como CaO, MgO, Al₂O₃, Na₂O procedentes del fundente y del concentrado aportados por feldspatos, cloritas, biotitas o anfíboles. La calidad del fundente disminuye con el contenido de estos minerales por lo que afecta a la separación de las fases líquidas (Schonewille et al., 1993).

Los gases de salida contienen fundamentalmente SO₂ y N₂, más CO₂ y H₂O y pequeñas cantidades de O₂ y SO₃.

Previo a la descripción del balance de entalpía la temperatura de los componentes que forman la liga (carga sólida), el fundente, el aire de proceso y los productos de la fusión debe ser especificada.

El balance se diseña en función de unas condiciones objetivo de proceso como son:

- Obtener una mata con un determinado porcentaje de cobre.
- Obtener una escoria con una composición determinada definida por la ratio Fe/SiO₂.
- Temperatura de la carga sólida.
- Temperatura de la escoria y de la mata.

En función de estas condiciones las variables de proceso que se obtienen son:

- Coeficiente de oxígeno: que es el oxígeno (Nm³/ton liga) que contiene el aire de proceso para que la reacción de fusión alcance el grado de mata objetivo.
- Enriquecimiento de oxígeno: es la proporción de volumen de oxígeno en el aire de proceso (%vol. O₂) para alcanzar la temperatura de la escoria.
- Adición de fundente: es la masa (Kg/ton liga) necesaria de fundente para alcanzar la ratio Fe/SiO₂ en la escoria.

La clave para una elevada eficiencia en el proceso de fusión reside en el control de estas variables y cómo afecta a los resultados cualquier cambio en las mismas.

El balance de proceso está basado en condiciones de equilibrio, considerando el proceso autotérmico ($\Delta H=0$), y que las reacciones son completadas. En condiciones reales, la cinética de las reacciones y la difusión de los elementos conducen a que el equilibrio no sea alcanzado, por lo que industrialmente los balances son abiertos. El software Process Advisor® desarrollado por Outotec (Pienimäki et al., 2014), permite compensar las limitaciones del balance de masa y energía. Esto significa que, inicialmente el balance es calculado y los resultados obtenidos del proceso real son usados como parámetros de entrada para calcular de nuevo el balance y mejorar los resultados finales. Esta retroalimentación es clave para controlar las variables de proceso en condiciones reales de operación.

BIBLIOGRAFÍA

1. Acuna, C. M., & Sherrington, M. (2005). Slag cleaning processes: A growing concern. In *Materials Science Forum* (Vol. 475, pp. 2745-2752). Trans Tech Publications Ltd. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.475-479.2745>
2. Asaki, Z. (1992). Kinetic studies of copper flash smelting furnace and improvements of its operation in the smelters in Japan. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 11(3), 163-185. <https://doi.org/10.1080/08827509208914210>
3. Ballester, A., Verdeja, L. F., & Sancho, J. (2000). *Metalurgia extractiva: fundamentos*. ISBN: 9788477388029
4. Barker, I. L., Jacobi, J. S., & Wadia, B. H. (1957). Some notes on Oroya copper slags. *JOM*, 9(6), 774-780. <https://doi.org/10.1007/BF03377933>
5. Bellemans, I., De Wilde, E., Claeys, L., De Seranno, T., Campforts, M., Blanpain, B., ... & Verbeken, K. (2017). Investigation of reactive origin for attachment of Cu droplets to solid particles. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 48(5), 2459-2468. <https://doi.org/10.1007/s11663-017-1051-4>
6. Bellemans, I., De Wilde, E., Moelans, N., & Verbeken, K. (2018). Metal losses in pyrometallurgical operations-A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 255, 47-63. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.08.001>
7. Borisov, A., Behrens, H., & Holtz, F. (2017). Effects of strong network modifiers on $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ in silicate melts: an experimental study. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 172(5), 34. <https://doi.org/10.1007/s00410-017-1337-1>
8. Caballero, C., Moyano, A., Rojas, F., Warczok, A., & Font, J. (2009). Efficiency of Copper Recovery from a Slag in the Large Electric Furnace. *Proceeding of Non ferrous Pirometallurgy*.
9. Canet, C., & Camprubi, A. (2006). *Yacimientos minerales: los tesoros de la tierra*. ISBN 978-607-16-0336-4
10. Cardona Valencia, N. D. C. (2011). *Contribución al análisis fisicoquímico de las pérdidas de cobre en escorias* (Doctoral dissertation, Universidad de Concepción. Facultad de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Metalúrgica).
11. Cardona, N., Coursol, P., Mackey, P. J., & Parra, R. (2011). Physical chemistry of copper smelting slags and copper losses at the Paipote smelter Part 1—Thermodynamic modelling. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 50(4), 318-329. <https://doi.org/10.1179/000844311X13112418194761>
12. Chaubal, P. C., Sohn, H. Y., George, D. B., & Bailey, L. K. (1989). Mathematical modeling of minor-element behavior in flash smelting of copper concentrates and flash converting of copper mattes. *Metallurgical Transactions B*, 20(1), 39-51. <https://doi.org/10.1007/BF02670348>
13. Chen, C., & Jahanshahi, S. (2010). Thermodynamics of Arsenic in FeOx-CaO-SiO_2 Slags. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 41(6), 1166-1174. <https://doi.org/10.1007/s11663-010-9430-0>
14. Chen, C., Zhang, L., Wright, S., & Jahanshahi, S. (2006, August). Thermodynamic modelling of minor elements in copper smelting processes. In *Sohn international symposium on advanced processing of metals and materials* (Vol. 1, pp. 335-348).
15. Chen, M., Contreras, L., & Zhao, B. (2016). Comparison of slag chemistry between Teniente Converter and flash smelting furnace. *Copper 2016, Kobe, Japan*, 13-16 November 2016. Kobe, Japan: The Mining and Materials Processing Institute of Japan.
16. Chen, S., Jak, E., & Hayes, P. C. (2005). Effect of Al_2O_3 and Cr_2O_3 on liquidus temperatures in the cristobalite and tridymite primary phase fields of the MgO-FeO-SiO_2 system in equilibrium with metallic iron. *ISIJ international*, 45(6), 798-806. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.45.798>
17. Cheng, X., Cui, Z., Contreras, L., Chen, M., Nguyen, A., & Zhao, B. (2017). Introduction of matte droplets in copper smelting slag. In *8th International symposium on high-*

- temperature metallurgical processing (pp. 385-394). Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-51340-9_37
18. Coursol, P., Tripathi, N., Mackey, P., Leggett, T., & de Friedberg, A. S. (2010). Slag chemistry of the Mitsubishi S and Cl furnaces at the Xstrata Copper-Kidd metallurgical site. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 49(3), 255-262. <https://doi.org/10.1179/cmq.2010.49.3.255>
 19. Davenport, W.G., Jones, D.M., King, M.J., Partelpoeg, E.H. (2003). *Flash smelting: analysis, control and optimization*, second ed. Elsevier, Warrendale, Pennsylvania. ISBN 978-0-87339-577-9.
 20. Davis, J. R. (Ed.). (2001). *Copper and copper alloys*. ASM international. ISBN 0-87170-726-8
 21. De Wilde, E., Bellemans, I., Campforts, M., Guo, M., Vanmeensel, K., Blanpain, B., ... & Verbeke, K. (2017). Study of the effect of spinel composition on metallic copper losses in slags. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 3(2), 416-427. <https://doi.org/10.1007/s40831-016-0106-0>
 22. De Wilde, E., Bellemans, I., Campforts, M., Khaliq, A., Vanmeensel, K., Seveno, D., ... & Moelans, N. (2015). Wetting behaviour of Cu based alloys on spinel substrates in pyrometallurgical context. *Materials science and technology*, 31(15), 1925-1933. <https://doi.org/10.1179/1743284715Y.0000000052>
 23. De Wilde, E., Bellemans, I., Verbeke, K., Vanmeensel, K., & Moelens, N. (2013). Towards a methodology to study the interaction between Cu droplets and spinel particles in slags. In *European Metallurgical Conference* (pp. 161-174).
 24. De Wilde, E., Bellemans, I., Zheng, L., Campforts, M., Guo, M., Blanpain, B., ... & Verbeke, K. (2016). Origin and sedimentation of Cu-droplets sticking to spinel solids in pyrometallurgical slags. *Materials Science and Technology*, 32(18), 1911-1924. <https://doi.org/10.1080/02670836.2016.1151998>
 25. Degel, R., Oterdoom, H., Kunze, J., Warczok, A., & Riveros, G. (2008, October). Latest results of the slag cleaning reactor for copper recovery and its potential for the PGM industry. In *Proc. Conf. Third international platinum conference 'Platinum in Transformation'*, Sun City, South Africa October (pp. 197-202).
 26. Demetrio, S., Ahumada, S. J., Durán, M. Á., Mast, E., Rojas, U., Sanhueza, J., ... & Morales, E. (2000). Slag cleaning: the Chilean copper smelter experience. *JOM*, 52(8), 20-25. <https://doi.org/10.1007/s11837-000-0168-z>
 27. Elliot, B. J. (1978). *The effect of slag composition on copper losses to silica-saturated iron silicate slags* (Doctoral dissertation).
 28. Elliott, J. F., & Mounier, M. (1982). Surface and interfacial tensions in copper matte-slag systems, 1200 C. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 21(4), 415-428. <https://doi.org/10.1179/cmq.1982.21.4.415>
 29. Eric, R. H. (2004). Slag properties and design issues pertinent to matte smelting electric furnaces. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 104(9), 499-510.
 30. Eric, R. H. (2005). Separation, settling and flow phenomena in electric matte smelting of Cu-Ni concentrates. *Scandinavian journal of metallurgy*, 34(2), 158-163. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0692.2005.00738.x>
 31. Fagerlund, K. O., & Jalkanen, H. (1999). Some aspects on matte settling in copper smelting. In *Fourth International Conference Copper 99-Cobre* (Vol. 99, pp. 539-551).
 32. Fagerlund, K. O., & Jalkanen, H. (2000). Microscale simulation of settler processes in copper matte smelting. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 31(3), 439-451. <https://doi.org/10.1007/s11663-000-0150-8>
 33. Fan, Y., Shibata, E., Iizuka, A., & Nakamura, T. (2015). Crystallization behavior of copper smelter slag during molten oxidation. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 46(5), 2158-2164. <https://doi.org/10.1007/s11663-015-0365-3>

34. Furuta, M., Tanaka, S., Hamamoto, M., & Inada, H. (2006). Analysis of copper loss in slag in Tamano type flash smelting furnace. In Sohn International Symposium; Advanced Processing of Metals and Materials Volume 8: International Symposium on Sulfide Smelting 2006 (Vol. 8, pp. 123-133).
35. Genevski, K., & Stefanova, V. (2008). Dispersed matte droplets in industrial slag melts from flash smelting furnace. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 47(1), 51-58. <https://doi.org/10.1179/cmq.2008.47.1.51>
36. Geveci A., Rosenqvist T, (1973). Equilibrium Relations between Liquid Copper, Iron-Copper Matte and Iron Silicate Slag at 1250°C. *Trans.Inst.Min. Metall.*, C82, pp.C193-C201.
37. Guntoro, P. I., Jokilaakso, A., Hellstén, N., & Taskinen, P. (2018). Copper matte-slag reaction sequences and separation processes in matte smelting. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 54(3), 301-311. <https://doi.org/10.2298/JMMB180214021G>
38. Hasegawa N., Tanaka, F. (2000). Viscosity of the copper smelting slag in the Mitsubishi Process. VI Conf. Molten Salts Fluxes and Salts.
39. Hayes, P. C., Okongwu, D. A., & Toguri, J. M. (1995). Some observations of the reactions between molten oxides and solid carbon. *Canadian metallurgical quarterly*, 34(1), 27-36. [https://doi.org/10.1016/0008-4433\(95\)93322-W](https://doi.org/10.1016/0008-4433(95)93322-W)
40. Henao, H. M., Nexhip, C., George-Kennedy, D. P., Hayes, P. C., & Jak, E. (2010). Investigation of Liquidus Temperatures and Phase Equilibria of Copper Smelting Slags in the FeO-Fe₂O₃-SiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃ System at PO₂ 10⁻⁸ atm. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 41(4), 767-779. <https://doi.org/10.1007/s11663-010-9369-1>
41. Hidayat, M., Henao, H. M., Hayes, P. C., & Jak, E. (2010). Experimental study of phase equilibria of silicate slag systems. 7th International Copper-Cobre Conference 2010, Hamburg, Germany, 6-10 June 2010. Hamburg, Germany: GDMM Informationsgesellschaft mbH.
42. Hidayat, T. (2013). Equilibria study of complex silicate-based slag in the copper production [PhD]. Brisbane (Australia): The University of Queensland.
43. Hidayat, T., Hayes, P. C., & Jak, E. (2012). Experimental Study of Ferrous Calcium Silicate Slags: Phase Equilibria at PO₂ Between 10⁻⁵ atm and 10⁻⁷ atm. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 43(1), 14-26. <https://doi.org/10.1007/s11663-011-9569-3>
44. Hidayat, T., Hayes, P.C. & Jak, E. (2012). Experimental Study of Ferrous Calcium Silicate Slags: Phase Equilibria at pO₂ between 10⁻⁸ atm and 10⁻⁹ atm. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 43(1), 27-38.
45. Imris, I., Rebolledo, S., Sanchez, M., Castro, G., Achurra, G., & Hernandez, F. (2000). The copper losses in the slags from the El Teniente process. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 39(3), 281-290. <https://doi.org/10.1179/cmq.2000.39.3.281>
46. Imris, I., Sanchez, M., & Achurra, G. (2005). Copper losses to slags obtained from the El Teniente process. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 114(3), 135-140. <https://doi.org/10.1179/037195505X49769>
47. Ip, S. W., & Toguri, J. M. (1992). Entrainment behavior of copper and copper matte in copper smelting operations. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 23(3), 303-311. <https://doi.org/10.1007/BF02656285>
48. Itagaki, K., & Yazawa, A. (1982). Thermodynamic evaluation of distribution behaviour of arsenic in copper smelting. *Transactions of the Japan institute of metals*, 23(12), 759-767. <https://doi.org/10.2320/matertrans1960.23.759>
49. Jalkanen, H. (1981). Copper and sulphur solubilities in silica saturated iron silicate slags from copper mattes.
50. Jalkanen, H., Vehviläinen, J., & Poijärvi, J. (2003). Copper in solidified copper smelter slags. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 32(2), 65-70. <https://doi.org/10.1034/j.1600-0692.2003.00536.x>

51. Ji, F. Z., Sichen, D., & Seetharaman, S. (1997). Experimental studies of the viscosities in the CaO-Fe_nO-SiO₂ slags. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 28(5), 827-834. <https://doi.org/10.1007/s11663-997-0010-x>
52. Jiang, L. K. (2013). Influence on Concentration of Magnetite with Changing of Fe³⁺/Fe²⁺ in Copper Slag. In *Advanced Materials Research* (Vol. 634, pp. 3080-3083). Trans Tech Publications Ltd. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.634-638.3080>
53. Kaiura, G. H., Toguri, J. M., & Marchant, G. (1977). Viscosity of fayalite-based slags. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 16(1), 156-160. <https://doi.org/10.1179/cm.1977.16.1.156>
54. Kemori, N., Denholm, W. T., & Kurokawa, H. (1989). Reaction mechanism in a copper flash smelting furnace. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 20(3), 327-336. <https://doi.org/10.1007/BF02696985>
55. Kemori, N., Kondo, Y., & Fujita, K. (1998). Flash smelting behavior of various copper concentrates in a pilot scale furnace. *Sulfide Smelting'98: Current and Future Practices*, 113-123.
56. Kemori, N., Shibata, Y., & Tomono, M. (1986). Measurements of oxygen pressure in a copper flash smelting furnace by an EMF method. *Metallurgical Transactions B*, 17(1), 111-117. <https://doi.org/10.1007/BF02670824>
57. Kim, H. G., & Sohn, H. Y. (1998). Effects of CaO, Al₂O₃, and MgO additions on the copper solubility, ferric/ferrous ratio, and minor-element behavior of iron-silicate slags. *Metallurgical and Materials transactions B*, 29(3), 583-590. <https://doi.org/10.1007/s11663-998-0093-z>
58. Kojo, I. V., & Storch, H. (2006). Copper production with Outokumpu flash smelting: An update. *Advanced Processing of Metals and Materials*, 8.
59. Kondratiev, A., & Jak, E. (2001). Modeling of viscosities of the partly crystallized slags in the Al₂O₃-CaO-‘FeO’-SiO₂ system. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 32(6), 1027-1032. <https://doi.org/10.1007/s11663-001-0091-x>
60. Kondratiev, A., & Jak, E. (2005). A quasi-chemical viscosity model for fully liquid slags in the Al₂O₃-CaO-‘FeO’-SiO₂ system. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 36(5), 623-638. <https://doi.org/10.1007/s11663-005-0053-9>
61. Kondratiev, A., Hayes, P. C., & Jak, E. (2006). Development of a Quasi-chemical viscosity model for fully liquid slags in the Al₂O₃-CaO-‘FeO’-MgO-SiO₂ system. Part 1. Description of the model and its application to the MgO, MgO-SiO₂, Al₂O₃-MgO and CaO-MgO sub-systems. *ISIJ international*, 46(3), 359-367. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.46.359>
62. Kondratiev, A., Hayes, P. C., & Jak, E. (2006). Development of a Quasi-chemical viscosity model for fully liquid slags in the Al₂O₃-CaO-‘FeO’-MgO-SiO₂ system. Part 2. A review of the experimental data and the model predictions for the Al₂O₃-CaO-MgO, CaO-MgO-SiO₂ and Al₂O₃-MgO-SiO₂ systems. *ISIJ international*, 46(3), 368-374. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.46.368>
63. Kondratiev, A., Hayes, P. C., & Jak, E. (2006). Development of a Quasi-chemical viscosity model for fully liquid slags in the Al₂O₃-CaO-‘FeO’-MgO-SiO₂ system. Part 3. Summary of the model predictions for the Al₂O₃-CaO-MgO-SiO₂ system and its sub-systems. *ISIJ international*, 46(3), 375-384. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.46.375>
64. Kondratiev, A., Jak, E., & Hayes, P. C. (2002). Predicting slag viscosities in metallurgical systems. *Jom*, 54(11), 41-45. <https://doi.org/10.1007/BF02709749>
65. Kongoli, F., & Yazawa, A. (2001). Liquidus surface of FeO-Fe₂O₃-SiO₂-CaO slag containing Al₂O₃, MgO, and Cu₂O at intermediate oxygen partial pressures. *Metallurgical and materials transactions B*, 32(4), 583-592. <https://doi.org/10.1007/s11663-001-0114-7>
66. Kongoli, F., McBow, I., & Yazawa, A. (2011). Phase relations of ferrous calcium silicate slag and its possible application in the industrial practice. *High Temperature Materials and Processes*, 30(4-5), 491-504. <https://doi.org/10.1515/htmp.2011.072>

67. Kucharski, M., Stubina, N. M., & Toguri, J. M. (1989). Viscosity Measurements of Molten Fe–O–SiO₂, Fe–O–CaO–SiO₂, and Fe–O–MgO–SiO₂ Slags. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 28(1), 7-11. <https://doi.org/10.1179/cmq.1989.28.1.7>
68. Larouche, P., *Minor elements in copper smelting and electrorefining*. 2001, McGill University Libraries.
69. Loos, T., & Lossin, A. (2007). Investigation of the silica slag of Norddeutsche Affinere's Flash Furnace. In the Carlos Diaz Symposium on pyrometallurgy. Cu2007 (Vol. 111, pp. 417-427).
70. Mackey, P. J. (1982). The physical chemistry of copper smelting slags—a review. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 21(3), 221-260. <https://doi.org/10.1179/cmq.1982.21.3.221>
71. Misra, K. (2002). *Understanding mineral deposits*. Springer Science & Business Media. ISBN 978-94-010-5752-3
72. Misra, K. C. (2000). *Understanding mineral deposits*. Springer Science & Business Media, B.V. University of Tennessee, Knoxville, U.S.A. ISBN 978-94-010-5752-3
73. Moskalyk, R. R., & Alfantazi, A. M. (2003). Review of copper pyrometallurgical practice: today and tomorrow. *Minerals Engineering*, 16(10), 893-919. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.08.002>
74. Muan, A. (1955). Phase equilibria in the system FeO-Fe₂O₃-SiO₂. *JOM*, 7(9), 965-976. <https://doi.org/10.1007/BF03377595>
75. Nagamori, M. (1974). Metal loss to slag: Part I. Sulfidic and oxidic dissolution of copper in fayalite slag from low grade matte. *Metallurgical Transactions*, 5(3), 531-538. <https://doi.org/10.1007/BF02644646>
76. Nikolic, S., Hayes, P. C., & Jak, E. (2008). Phase equilibria in ferrous calcium silicate slags: part I. Intermediate oxygen partial pressures in the temperature range 1200 C to 1350 C. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 39(2), 179-188. <https://doi.org/10.1007/s11663-008-9130-1>
77. Nikolic, S., Henao, H., Hayes, P. C., & Jak, E. (2008). Phase equilibria in ferrous calcium silicate slags: part II. Evaluation of experimental data and computer thermodynamic models. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 39(2), 189-199. <https://doi.org/10.1007/s11663-008-9131-0>
78. Pelton, A. D., & Chartrand, P. (2001). The modified quasi-chemical model: Part II. Multicomponent solutions. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 32(6), 1355-1360. <https://doi.org/10.1007/s11661-001-0226-3>
79. Pérez-Tello, M., Parra-Sánchez, V. R., Sánchez-Corrales, V. M., Gómez-Álvarez, A., Brown-Bojórquez, F., Parra-Figueroa, R. A., & Araneda-Hernández, E. A. (2018). Evolution of size and chemical composition of copper concentrate particles oxidized under simulated flash smelting conditions. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 49(2), 627-643. <https://doi.org/10.1007/s11663-018-1183-1>
80. Philpotts, A., & Ague, J. (2009). *Principles of igneous and metamorphic petrology*. Cambridge University Press. ISBN 978-0-521-88006-0
81. Pienimäki, K.; Björklund, P.; Mienttinen, E.; Talvensaari, H.; Vaajamo, I.; Lindroth, B.; Suikkanen, P. (2014). Flash Smelting-Technology overview. In *Proceedings of the 14th IFSC (International Flash Smelting Conference)*, Las Vegas, NV, USA, 16–21 November 2014.
82. Pietrzyk S., Kowalczyk, J., Mroz, W. (2013). Viscosity of copper slags from the process of decoppering in an electric furnace. *Proceeding of Copper*, Santiago, Chile.
83. Poggi, D., Minto, R., & Davenport, W. G. (1969). Mechanisms of metal entrapment in slags. *JOM*, 21(11), 40-45. <https://doi.org/10.1007/BF03378796>
84. Richardson, J. F., & Harker, J. H. *Coulson & Richardson's Chemical Engineering, Vol 2: Particle Technology & Separation Processes*, (2002). ISBN 0750644451

85. Roghani, G., Takeda, Y., Itagaki, K. (2000). Phase equilibrium and minor element distribution between FeOx-SiO₂-MgO-based slag and Cu₂S-FeS matte at 1573 K under high partial pressures of SO₂. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 31(4), 705-712.
86. Roscoe, R. (1952). The viscosity of suspensions of rigid spheres. *British journal of applied physics*, 3(8), 267.
87. Schlegel, H., Schuller, A. (1952). The system copper-iron-sulfur. *Z. Metallkd*, 43, 421-428.
88. Schlesinger, M. E., Sole, K. C., & Davenport, W. G. (2011). *Extractive metallurgy of copper*. Elsevier. ISBN 978-0-08-096789-9
89. Schonewille, R. H., O'Connell, G. J., & Toguri, J. M. (1993). A quantitative method for silica flux evaluation. *Metallurgical Transactions B*, 24(1), 63-73. <https://doi.org/10.1007/BF02657873>
90. Shahrokhi, H., & Shaw, J. M. (2000). Fine drop recovery in batch gas-agitated liquid-liquid systems. *Chemical engineering science*, 55(20), 4719-4735. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00051-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00051-8)
91. Shamsuddin, M. (2016). *Physical chemistry of metallurgical processes*. John Wiley & Sons. ISBN 978-1-119-07833-3
92. Sharma, R. C., & Chang, Y. A. (1980). A thermodynamic analysis of the copper-sulfur system. *Metallurgical Transactions B*, 11(4), 575-583. <https://doi.org/10.1007/BF02670137>
93. Shimpō, R., Goto, S., Ogawa, O., & Asakura, I. (1986). A study on the equilibrium between copper matte and slag. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 25(2), 113-121. <https://doi.org/10.1179/cmq.1986.25.2.113>
94. Spira, P., & Themelis, N. J. (1969). The solubility of copper in slags. *JOM*, 21(4), 35-42. <https://doi.org/10.1007/BF03378784>
95. Sridhar, R., Toguri, J. M., & Simeonov, S. (1997). Copper losses and thermodynamic considerations in copper smelting. *Metallurgical and Materials transactions B*, 28(2), 191-200. <https://doi.org/10.1007/s11663-997-0084-5>
96. Stokes, G. G. (1851). On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums.
97. Sundström, A. W., Eksteen, J. J., & Georgalli, G. A. (2008). A review of the physical properties of base metal mattes. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 108(8), 431-448.
98. Taskinen, P., Seppälä, K., Laulumaa, J., & Pöijärvi, J. (2001). Oxygen pressure in the Outokumpu flash smelting furnace—Part 2: the DON process. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 110(2), 101-108. <https://doi.org/10.1179/mpm.2001.110.2.101>
99. Tavera, F. J., & Davenport, W. G. (1979). Equilibrations of copper matte and fayalite slag under controlled partial pressures of SO₂. *Metallurgical Transactions B*, 10(2), 237-241. <https://doi.org/10.1007/BF02652468>
100. Toguri, J. M., Themelis, N. J., & Jennings, P. H. (1964). A review of recent studies on copper smelting. *Canadian metallurgical quarterly*, 3(3), 197-220. <https://doi.org/10.1179/cmq.1964.3.3.197>
101. Urbain, G. (1987). Viscosity estimation of slags. *Steel research*, 58(3), 111-116. <https://doi.org/10.1002/srin.198701513>
102. Urbain, G., Boiret, M. (1990). Viscosities of liquid silicates. *Ironmaking & Steelmaking*, 17(4), 255-260.
103. USGS. Minerals information: copper.n.d. <https://www.usgs.gov/centers/nmic/copper-statistics-and-information>, Dato acceso: 4 mayo 2019.
104. Utigard, T. A., & Warczok, A. (1995). Density and viscosity of copper/nickel sulphide smelting and converting slags. In *Proceedings of COPPER* (pp. 423-437).
105. Vartiainen, A. (1998). Viscosity of iron-silicate slags at copper smelting conditions. *Sulfide Smelting'98: Current and Future Practices*, 363-371.
106. Warczok, A., & Utigard, T. A. (1995). Settling of copper drops in molten slags. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 26(1), 1165-1173. <https://doi.org/10.1007/BF02654001>

107. Waseda, Y., & Toguri, J. M. (1998). The structure and properties of oxide melts: application of basic science to metallurgical processing. World Scientific. ISBN 981-02-3317-5
108. Weisenberg, I. J., Bakshi, P. S., & Vervaert, A. E. (1979). Arsenic distribution and control in copper smelters. *JOM*, 31(10), 38-44. <https://doi.org/10.1007/BF03354510>
109. White, W. M. (2013). Geochemistry. John Wiley & Sons. ISBN 978-0-470-65667-9
110. Willis, G. M., & Toguri, J. M. (2009). Yazawa's diagram. The AusIMM Metallurgical Society Special Paper., 1e8.
111. Winter, J. D. (2001). An introduction to igneous and metamorphic petrology: Upper Saddle River, New Jersey, Prentice-Hall, 697 p. ISBN 0-13-240342-0
112. Wright, S., & Zhang, L. (2004, January). The influence of Fe³⁺/Fe²⁺ ratio on the viscosity of iron silicate slags. In Proc. VII Int. Conf. on 'Molten slags, fluxes, and salts', Cape Town, South Africa (pp. 231-236).
113. Wright, S., Zhang, L., Sun, S., & Jahanshahi, S. (2000). Viscosity of a CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ melt containing spinel particles at 1646K. Metallurgical and Materials Transactions B, 31(1), 97-104. <https://doi.org/10.1007/s11663-000-0134-8>
114. Xia, J. L., Ahokainen, T., Kankaanpää, T., Järvi, J., & Taskinen, P. (2007). Flow and heat transfer performance of slag and matte in the settler of a copper flash smelting furnace. steel research international, 78(2), 155-159. <https://doi.org/10.1002/srin.200705873>
115. Xia, J. L., Kankaanpää, T., & Ahokainen, T. (2004). Nickel droplet settling behavior in an electric furnace. Metallurgical and Materials Transactions B, 35(5), 839-845. <https://doi.org/10.1007/s11663-004-0078-5>
116. Yannopoulos, J. C. (1971). Control of copper losses in reverberatory slags—a literature review. Canadian Metallurgical Quarterly, 10(4), 291-307. <https://doi.org/10.1179/cmq.1971.10.4.291>
117. Yazawa, A. (1974). Thermodynamic considerations of copper smelting. Canadian Metallurgical Quarterly, 13(3), 443-453. <https://doi.org/10.1179/cmq.1974.13.3.443>
118. Yazawa, A., & Azakami, T. (1969). Thermodynamics of removing impurities during copper smelting. Canadian Metallurgical Quarterly, 8(3), 257-261. <https://doi.org/10.1179/cmq.1969.8.3.257>
119. Yazawa, A., & Kameda, M. (1953). Fundamental Studies on Copper Smelting I: Partial Liquidus Diagram for FeS-FeO-SiO₂ System. The Technology Reports of the Tohoku Univ, 18, 40-58.
120. Yazawa, A., & Kameda, M. (1954). Fundamental Studies on Copper Smelting (II) Solubilities of Constituents of Matte in Slag. Techn. Reports Tohoku University, 19, 1-22.
121. Yazawa, A., & Kameda, M. (1955). Fundamental Studies on Copper Smelting. III. Partial Liquidus Diagram for Cu₂S-FeS-FeO System. Technol. Rep. Tohoku Univ, 19(2), 239-250.
122. Yazawa, A., Nakazawa, S., & Takeda, Y. (1983). 'Distribution behaviour of various elements in copper smelting systems', in 'Advances in sulfide smelting'. 99-117
123. Zhang, L., & Jahanshahi, S. (1998). Review and modeling of viscosity of silicate melts: Part I. Viscosity of binary and ternary silicates containing CaO, MgO, and MnO. Metallurgical and materials transactions B, 29(1), 177-186. <https://doi.org/10.1007/s11663-998-0020-3>
124. Zhao, B., Jak, E., & Hayes, P. C. (1999). The effect of Al₂O₃ on liquidus temperatures of fayalite slags. Metallurgical and materials transactions B, 30(4), 597-605. <https://doi.org/10.1007/s11663-999-0020-y>
125. Živković, Ž., Mitevska, N., Mihajlović, I., & Nikolić, Đ. (2009). The influence of the silicate slag composition on copper losses during smelting of the sulfide concentrates. Journal of Mining and Metallurgy B: Metallurgy, 45(1), 23-34. <https://doi.org/10.2298/JMMB0901023Z>
126. Živković, Ž., Mitevska, N., Mihajlović, I., & Nikolić, Đ. (2010). Copper losses in sulfide concentrate smelting slag are dependent on slag composition. Mining, Metallurgy & Exploration, 27(3), 141-147. <https://doi.org/10.1007/BF03402237>

PROPUESTA DE TESIS

El alcanzar una mayor comprensión de los mecanismos que gobiernan las pérdidas de cobre en las escorias pirometalúrgicas es de gran importancia para las fundiciones de cobre. La cantidad de pérdida de cobre depende de los hornos industriales utilizados. En el caso de los hornos de fusión las escorias contienen entre el 1% y 2% de Cu (Schlesinger et al., 2011). Para mantener la recuperación global de cobre, las fundiciones cuentan con procesos de limpieza en las escorias por vía principalmente pirometalúrgica mediante el uso de los hornos eléctricos.

Obtener alternativas para minimizar las pérdidas de cobre requiere un mayor control del proceso, y para ello es necesario identificar los factores fisicoquímicos relacionados que afectan al desarrollo del proceso pirometalúrgico. Numerosos estudios publicados muestran las variables fisicoquímicas y los mecanismos relacionados con las pérdidas de cobre, pero a nivel operacional, debido a los continuos cambios y ritmos de alimentación y a una básica química analítica de los elementos de interés, se desconoce el efecto de los parámetros de proceso que afectan a la calidad de la escoria y por tanto a la distribución de las pérdidas de cobre.

La ausencia de una relación entre los parámetros de proceso y la fisicoquímica de los fundidos motivó la realización de esta tesis doctoral cuyo principal interés se centra en el desarrollo de una metodología práctica para analizar los procesos, de fusión y de limpieza pirometalúrgica, caracterizar las escorias industriales (fusión y salida del HE), y establecer una herramienta útil para la estimación de la distribución de las pérdidas de cobre (químicas y mecánicas).

2.1. HIPÓTESIS DE TRABAJO

La hipótesis de trabajo de esta investigación considera numerosos factores que afectan al proceso pirometalúrgico y por consiguiente a las pérdidas de cobre. Los principales factores son:

1. Naturaleza química y mineral de los concentrados de cobre, y en consecuencia la de las ligas formadas para el proceso.
2. Naturaleza mineral del fundente.
3. Granulometría de los concentrados y del fundente.
4. Naturaleza química y mineral de los fundidos escoria y mata.
5. Naturaleza química y mineral de los materiales arrastrados por los gases del HF.

6. Naturaleza química y mineral de las acreciones producidas en la salida de gases del HF.
7. Propiedades reológicas de los fundidos escoria y mata, como viscosidad y densidad.

Esta tesis fue realizada en colaboración con la fundición Atlantic Copper S.L.U., ubicada en Huelva (España).

2.2. OBJETIVOS CIENTÍFICOS TECNOLÓGICOS

2.2.1. Objetivo general

Estudiar la interrelación de las variables de proceso de fusión flash con el objeto de aportar conocimiento de los fundidos escoria y mata, que permita comprender los mecanismos de formación de las acreciones en la salida de gases del HF y a las pérdidas de cobre en las escorias generadas en el proceso de fusión y en el proceso de limpieza. Para esto se aplicaron técnicas de caracterización textural y químico-mineral, modelación termodinámica y cálculos de proceso que permitan acercar el conocimiento fundamental a la práctica de la operación industrial.

Para ello, este trabajo se divide en tres grandes bloques:

BLOQUE 1: CARACTERIZACIÓN

Las distintas técnicas de muestreo empleadas en las escorias fundidas en el interior y en el exterior de los hornos flash y eléctrico, y el muestreo de las acreciones formadas en el lugar geométrico de la salida de gases hacia la caldera recuperadora de calor, permitirán caracterizar las relaciones texturales y la química-mineral de cada una de las fases cristalinas y vítreas formadas. Este análisis permitirá hacer valoraciones sobre la historia y condiciones de cristalización del sistema escoria, basado en diagramas de fases experimentales, y del contenido de cobre disuelto en la escoria.

BLOQUE 2: CÁLCULOS TERMOQUÍMICOS

La caracterización de las escorias es complementada con el análisis fisicoquímico de los sistemas fundidos en equilibrio termodinámico bajo condiciones semejantes al proceso en los hornos flash y eléctrico con el fin de evaluar el efecto de las variables fisicoquímicas y parámetros de operación en el liquidus y en la solubilidad del cobre en las escorias. También se desarrollará una metodología de cuantificación de las pérdidas de cobre con el fin de establecer la proporción de pérdidas de cobre distribuidas como pérdidas químicas y pérdidas mecánicas.

Este análisis permitirá evaluar y optimizar el proceso con el objeto de desarrollar estrategias dirigidas a la minimización de las pérdidas de cobre.

BLOQUE 3: CÁLCULOS DE PROCESO

Para el análisis y evaluación del proceso de fusión y el proceso de limpieza se llevan a cabo cálculos de proceso.

Por un lado, a partir de la caracterización de los materiales de entrada en el proceso (alimentación), de las fases fundidas y de la distribución de elementos menores se procede a la cuantificación del proceso de fusión flash mediante un balance de masa y energía en estado estacionario con objeto de:

- a) Describir las formas en las que se pueden producir productos específicos. Como, por ejemplo, mata con un GM=62% y escoria con un 29% SiO₂ a una temperatura de proceso de 1300°C.
- b) Determinar las variables de proceso claves para una elevada eficiencia del proceso, tales como: coeficiente de oxígeno, enriquecimiento de oxígeno y masa de fundente.
- c) Mostrar como el HF puede ser controlado para dar unos productos específicos variando la composición de la alimentación.
- d) Estimar las pérdidas químicas de cobre en la escoria.
- e) Determinar reparto de elementos menores en los productos mediante la incorporación de coeficientes de distribución.

Por otro lado, el proceso de decantación de las gotas de mata de la escoria en el baño del HF y en el HE, fue modelado con el objeto de analizar el comportamiento de las gotas en la escoria líquida y la distribución del contenido de cobre a lo largo de la altura de la capa de escoria tanto en un horno como en el otro.

2.2.2. Objetivos específicos

- Establecer una metodología de muestreo que preserve las características de los fundidos en su punto de muestreo, tanto en el interior como en el exterior de los hornos flash y eléctrico.
- Caracterización química-mineral y textural del material arrastrado por los gases de salida del horno flash.
- Caracterización química-mineral y textural de las escorias y matas obtenidas en los hornos flash y eléctrico.
- Caracterización mineralógica y textural de las acreciones formadas en la salida de gases del horno flash.
- Caracterización química-mineral y granulométrica de los concentrados polimetálicos.
- Caracterización mineralógica y granulométrica del fundente.
- Realización de una modelación termodinámica del fundido escoria con el objeto de evaluar las variables físico-químicas relacionadas con las pérdidas químicas de cobre, utilizando como herramienta la computación termodinámica basada en FactSage™.
- Desarrollo y aplicación de una metodología de cuantificación de las pérdidas químicas y mecánicas de cobre.

- Desarrollo y aplicación de una metodología de balance de proceso a diferentes ligas con el objeto de determinar los factores que gobiernan los parámetros de proceso, reparto de elementos menores y estimación de las pérdidas químicas de cobre.
- Modelación del proceso de decantación de las gotas de mata en el reposador de los hornos flash y eléctrico a partir del cálculo de las propiedades reológicas de la escoria y mata con apoyo del software FactSage™.
- Proponer pautas para una mayor optimización en el proceso de fusión y de limpieza para minimizar las pérdidas de cobre.

METODOLOGÍA DE MUESTREO Y TÉCNICAS ANALÍTICAS

En este capítulo se describen la metodología de muestreo llevada a cabo en la fundición Atlantic Copper de los materiales de estudio en los hornos flash y eléctrico, y la preparación de las distintas muestras para su caracterización químico-mineral. También se presentan las técnicas analíticas utilizadas.

3.1. TÉCNICAS DE MUESTREO

3.1.1. Muestreo de escoria y mata en el exterior y en el interior del HF y HE

Se procedió a la toma de muestras de escoria y mata en las canales durante el tiempo de sangrado mediante un cucharón semiesférico de acero (157cc), **Figura 3.1**. Éste es introducido en la canal cortando el flujo transversalmente. Una vez llenado el toma-muestras se expuso al aire hasta su solidificación completa al cabo de unos 30-45 minutos.



Figura 3.1. Muestreo de la escoria y mata en el HF y HE.

Con objeto de caracterizar el fundido escoria en una sección longitudinal en el interior de los hornos, se llevó a cabo un muestreo mediante la introducción y rápida extracción de una barra de acero fría de sección circular de 4 cm de diámetro y 3.5 m de longitud.

En el HF, la barra está situada en el techo del reposador junto a la cámara de reacción, **Figura 3.2(a)**, y en el HE la barra es introducida en una apertura que posee en la bóveda suspendida, **Figura 3.2(b)**.

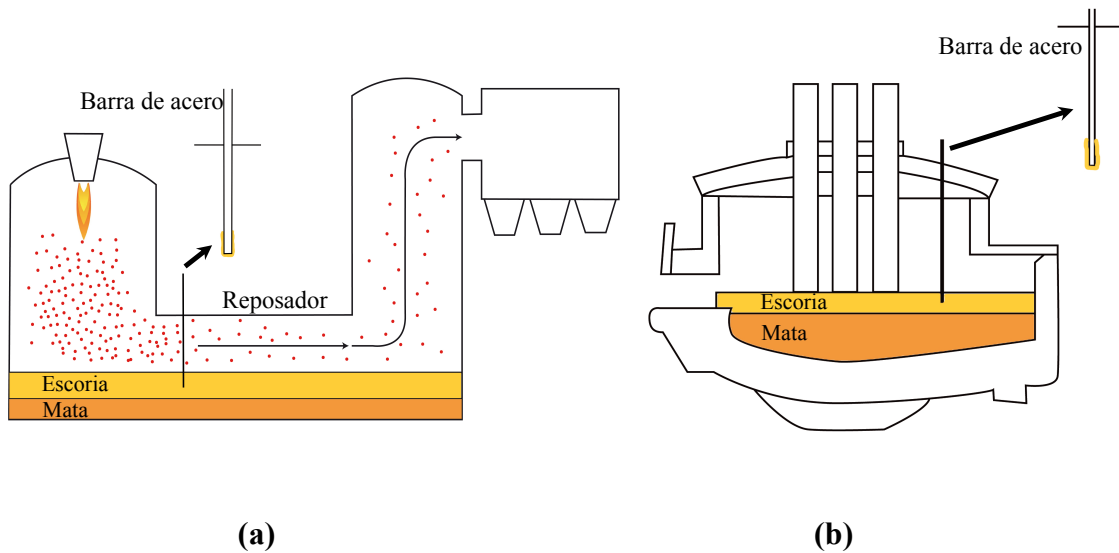


Figura 3.2. (a): Localización de la barra de acero utilizada de toma-muestras en el techo del reposador del HF. **(b):** Localización de la barra de acero utilizada de toma-muestras en la bóveda suspendida del HE.

Se procede a introducir el extremo inferior de la barra, unos 25 cm en la capa de escoria, de manera que la barra no se caliente en toda su longitud y se produzca el máximo enfriamiento posible en el extremo de la barra. La solidificación del líquido adherido a la barra y en contacto con el aire se produce en pocos minutos, **Figura 3.3.**

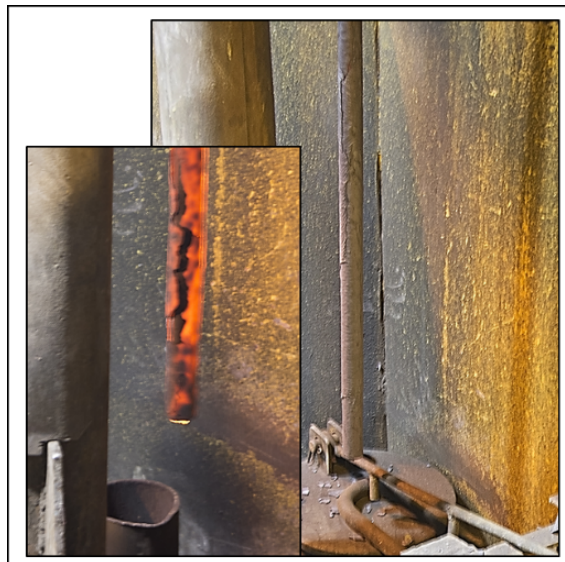


Figura 3.3. Muestreo de escoria con la barra de acero en el interior de los hornos.

El mismo procedimiento de muestreo se llevó a cabo en los canales de escoria del HF, **Figura 3.4**, que alimentan al HE.

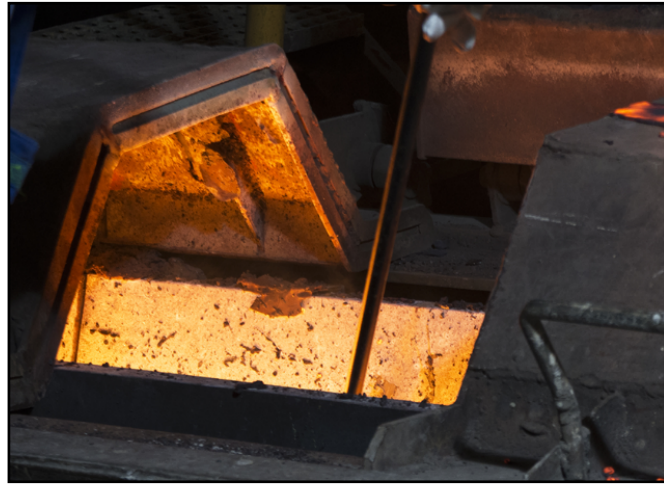


Figura 3.4. Muestreo de escoria con la barra de acero en el canal del HF.

3.1.2. Muestreo de los materiales arrastrados por los gases del HF y muestreo de acreciones

La toma de muestra de estos materiales se llevó a cabo con la misma barra utilizada para el muestreo de las escorias. En este caso, la barra se introduce hasta el piso o fondo del horno atravesando los fundidos en el baño permaneciendo durante unos segundos en el interior donde el material fundido, que es transportado por la corriente de los gases, colisiona con la barra quedándose adherido a ella.

Las acreciones formadas en la salida de gases del HF junto a la caldera recuperadora de calor, también fueron objeto de estudio, y su muestreo se llevó a cabo durante los periodos de parada del HF. Mediante el uso de un martillo hidráulico las acreciones son retiradas de la zona de acumulación. Los fragmentos recogidos fueron seleccionados para la obtención de las muestras de estudio, **Figura 3.5.**

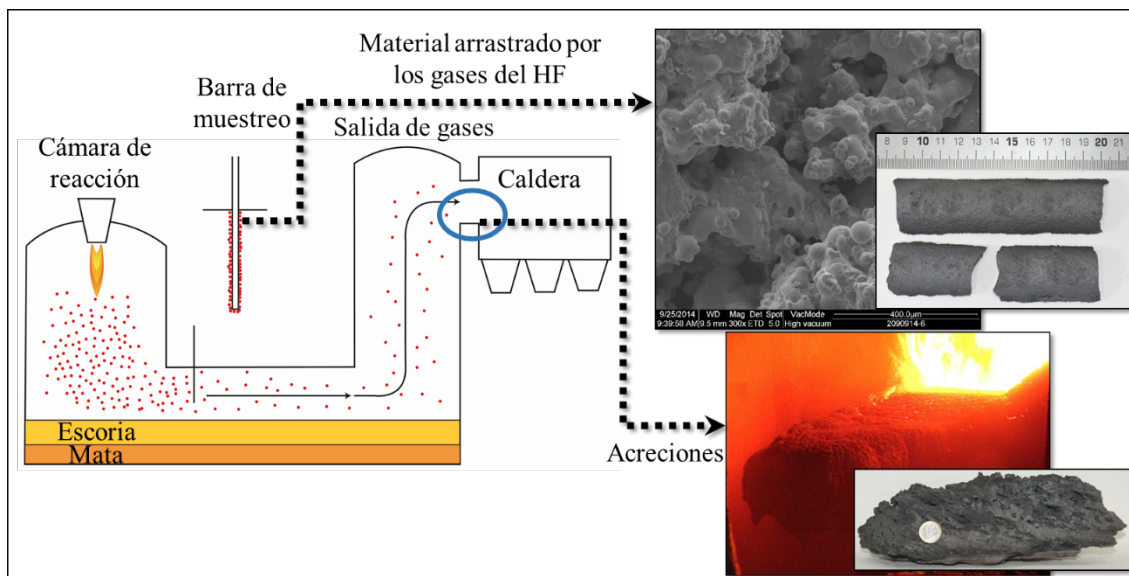


Figura 3.5. Muestro del material arrastrado por los gases del HF y muestreo de las acreciones formadas en la unión de la salida de gases y la caldera recuperadora de calor.

3.1.3. Muestreo de concentrados, fundente, polvo recirculante, polvo circulante, escoria de convertidores y materiales secundarios

La toma de muestras de los concentrados polimetálicos se realizó directamente en la planta de muestras de la fundición. De manera automática y con el uso de un toma-muestras, las muestras son recogidas directamente de la caja del camión en varios puntos diferentes. Una vez tomadas son depositadas en bandejas para su pesaje y posterior secado.

De estas bandejas se toman 500gr de muestra las cuales son debidamente referenciadas y etiquetadas.

Las muestras de fundente, polvo recirculante, polvo circulante, escoria de convertidores y materiales secundarios, fueron tomadas en sus silos correspondientes e igualmente referenciadas y etiquetadas.

3.2. PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Las muestras fueron caracterizadas desde el punto de vista químico y mineralógico. Para ello, y en función de la técnica analítica a utilizar, el procedimiento de preparación de las muestras fue diferente.

Para el análisis químico, las muestras fueron molidas en un molino vibratorio de disco RS100 y tamizadas para la preparación de pastillas.

Para el estudio mineralógico y microanalítico, empleando técnicas de microscopía y de difracción de rayos-X, se procedió a la fabricación de probetas y láminas pulidas, para obtener superficies planas y especulares, y a la preparación de muestras no orientadas en láminas portaobjetos.

3.2.1. Fabricación de probetas pulidas

El primer paso para la fabricación de probetas pulidas fue cortar las muestras de escoria, mata y materiales arrastrados por los gases del HF con una cortadora de precisión (Buehler®), eligiendo el mejor accesorio de corte en función del tamaño y forma de la muestra. Una vez cortadas, las muestras fueron embutidas en resina epoxi en moldes de polipropileno. A continuación, las probetas fueron sometidas al desbaste utilizando papel de esmerilado de carburo de silicio de diferentes granos y paños de diamante de 6, 3 y 1 μ m para el pulido final en una pulidora Struers®. La limpieza en todos los pasos se realizó con agua en un baño de ultrasonidos, y el control del desbaste y el pulido en un microscopio óptico. En función del tipo de muestras los tiempos de desbaste y pulido fueron diferentes.

Antes del corte de las muestras, la superficie de estudio era seleccionada, de manera que, para las muestras tomadas con cucharón, se seleccionaba la parte de la muestra más alejada de las paredes del mismo, para así evitar los microcristales (<1-5 μ m) formados por el enfriamiento rápido que se produce cuando la muestra entra en contacto con el toma-muestras, **Figura 3.6**. Cabe destacar que para la obtención de buenos resultados microanalíticos con una microsonda electrónica el tamaño medio de los cristales debe ser superior a 3 μ m.

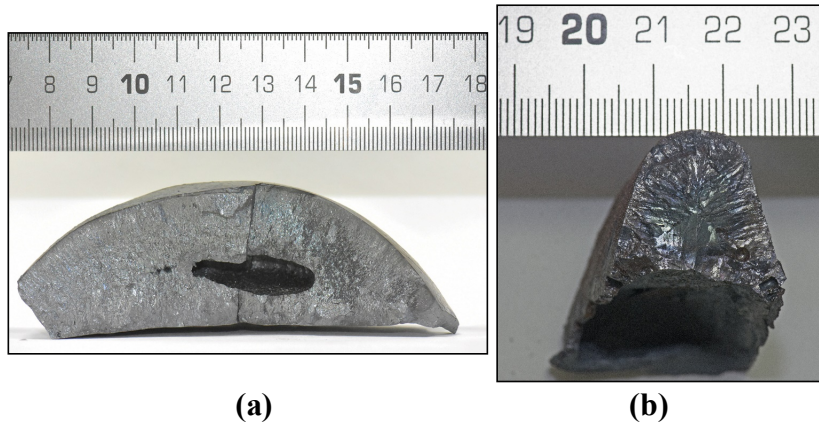


Figura 3.6. Superficies de corte para el estudio microanalítico. **(a):** Muestra de escoria. **(b):** Muestra de mata.

Respecto al objetivo del muestreo de la escoria con la barra de acero, éste era conseguir un fundido escoria sobre-enfriado de manera que los fragmentos de escorias, a modo de costras, se cortaron transversalmente respecto a su eje mayor obteniendo las muestras en forma de semianillo, siendo la cara superior de éste la superficie de estudio.

Una vez obtenida las muestras, las superficies de estudio eran pegadas sobre un disco de papel de 3 cm de diámetro y se introducían en los moldes para su embutición en resina, **Figura 3.7.**

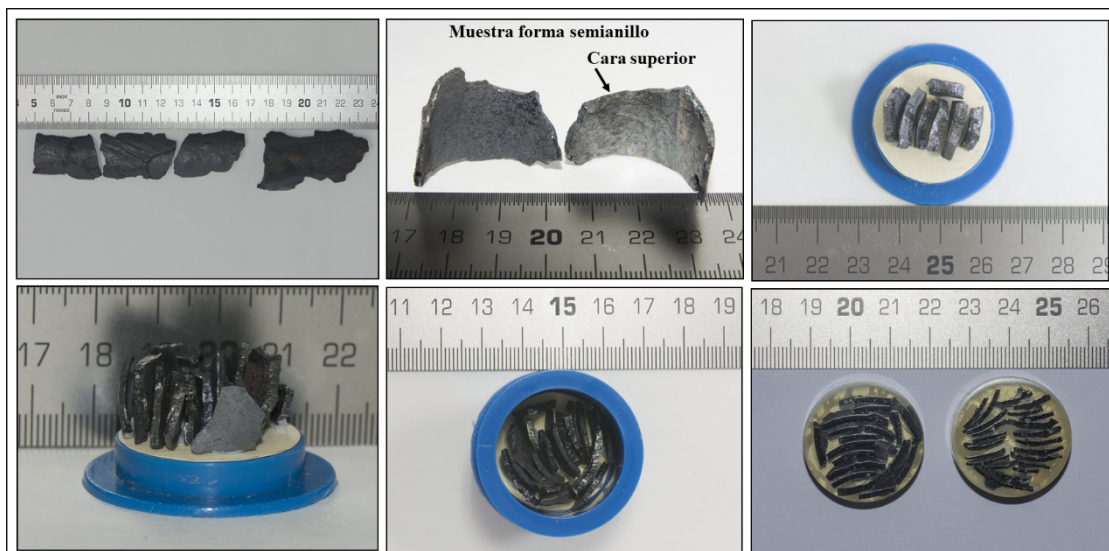


Figura 3.7. Preparación de muestras de escorias muestreadas con la barra de acero.

Para el estudio de las muestras de material arrastrado por los gases del HF también tomadas con la barra de acero, se prepararon las superficies opuestas al interior de la barra con el objeto de estudiar directamente la superficie granular que a simple vista se observa en las muestras, **Figura 3.8.**

Debido a la forma curvada de la muestra cuando se extrae de la barra, se seleccionaron aquellos fragmentos más planos, una vez cortados, para obtener mayor superficie de estudio.



Figura 3.8. Preparación de muestras del material arrastrado por los gases del HF muestreadas con la barra de acero.

Las muestras de concentrados polimetálicos fueron secadas a 60°C. Una vez secas y bien disgregadas se hizo uso del equipo de vacío Cast N' Vac 1000 de Buehler®, para su embutición en resina. A continuación, se procedió al desbaste y pulido, **Figura 3.9**.

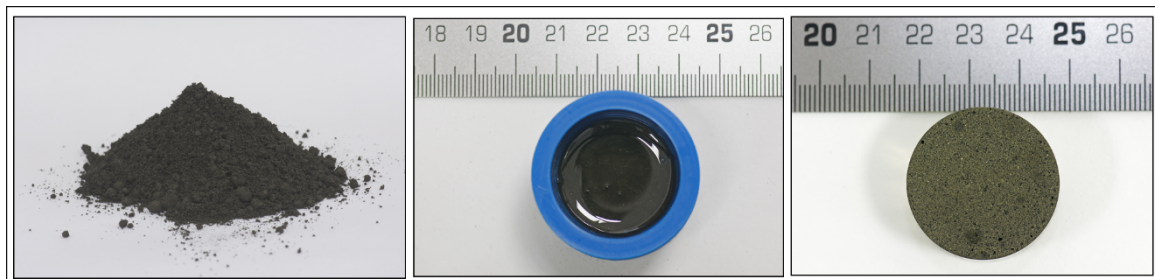


Figura 3.9. Preparación de muestras de concentrados

3.2.2. Preparación de láminas pulidas

Las muestras de acreciones fueron montadas en láminas pulidas. En primer lugar, las muestras son cortadas en prismas rectangulares (o tacos) de una dimensión aproximada de 4x3x1cm. Una de las caras del taco y la lámina, fue desbastada con carburo de silicio de grano 230 y 400 para el taco y de 600 para la lámina, con el objeto de obtener dos superficies rugosas y así facilitar su unión. Tras este desbaste, fueron lavados y secados en estufa. Sobre la cara desbastada del taco se pega la lámina con un adhesivo compuesto por una resina de poliéster y endurecedor. Una vez pegados, el taco fue cortado en la cortadora y posteriormente pasado por la rectificadora hasta llegar a un espesor aproximadamente de 70 μ m. A continuación, se procedió al desbaste manual por los carburos de silíceo reduciendo el espesor hasta 30 μ m. Por último, las láminas fueron pulidas con pasta de diamante, **Figura 3.10**.

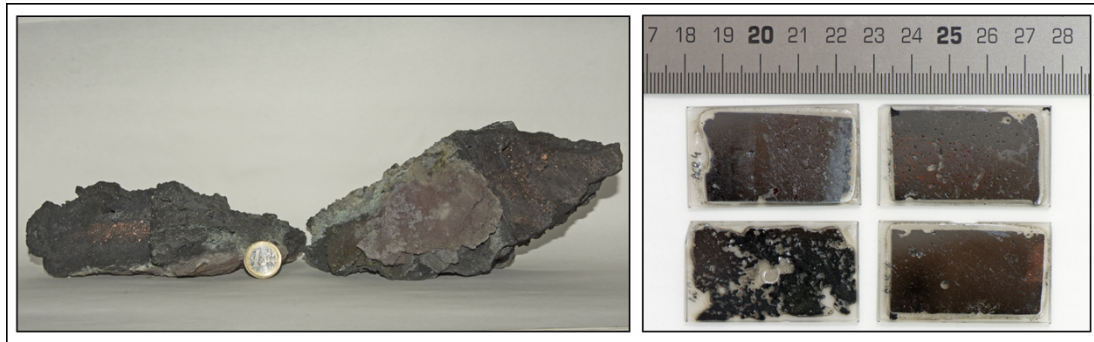


Figura 3.10. Preparación de muestras de acreciones.

3.2.3. Preparación de muestras no orientadas en láminas portaobjetos

Las muestras de concentrados polimetálicos y fundente fueron estudiadas mediante la técnica de difracción de rayos-X por el método del polvo. Para el empleo de esta técnica las muestras se pulverizaron en un mortero de ágata y tamizadas a un tamaño de $0.063\mu\text{m}$. Para evitar una orientación forzada de las partículas cristalinas de filosilicatos (silicatos laminares) y sulfuros con estructura laminar presente en estas muestras, las muestras fueron pulverizadas sobre láminas portaobjetos cubiertas por una fina película de vaselina, **Figura 3.11**.

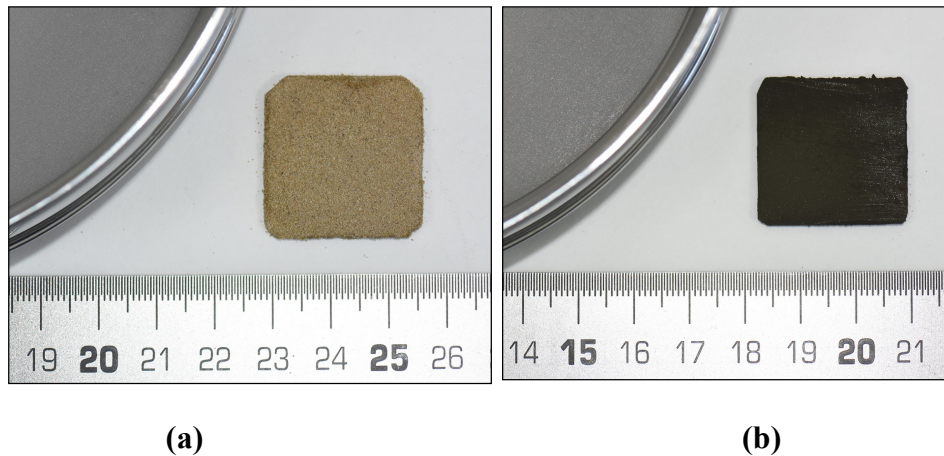


Figura 3.11. (a): Muestra de fundente en lámina portaobjeto. (b): Muestra de concentrado de cobre en lámina portaobjeto.

3.2.4. Preparación de muestras en disolución

Se realizaron las granulometrías de los concentrados de cobre y de fundente silíceo por vía húmeda. Las muestras fueron sometidas a agitación durante 40 minutos, 10 minutos en agitador ultrasónico y 30 minutos en un agitador magnético, en una suspensión compuesta por 10 gr de muestra en 500ml de agua destilada y 10 ml de solución dispersante IGEPAL CA-630.

3.3. TÉCNICAS ANALÍTICAS

3.3.1. Análisis químico

Los análisis químicos fueron realizados en los laboratorios de la fundición Atlantic Copper S.L.U. Se empleó la técnica de fluorescencia de rayos-X (FRX) (Bekhoff et al., 2007, Tsuji et al., 2005) con un espectrómetro modelo ARL 9900 IntelliPower 1200 (ThermoFisher). Esta técnica permite identificar los elementos presentes en la muestra analizada a partir del espectro de emisión de rayos-X característicos de cada elemento.

3.3.2. Análisis granulométrico

La granulometría de las muestras se ha obtenido mediante un analizador de tamaño de partículas modular con tecnología de difracción láser, diseñado para la medida de la distribución de tamaño de partículas de muestras en dispersión líquida. Está basada en la teoría de difracción de Fraunhofer (1817) y la teoría de dispersión de Mie (1908) (Black et al., 1996, Mühlenweg et al., 1998, Blott et al., 2004, De Boer et al., 1987). Ambos métodos calculan que tipo de patrones de distribución de intensidad de luz son producidos por partículas de varios tamaños.

El equipo, propiedad de los Servicios de Investigación de la Universidad de Huelva, Mastersizer 2000 de Malvern Instruments, **Figura 3.12**, consta de: una unidad óptica, que es la zona de medición donde el haz laser incide sobre las partículas, unidades de dispersión, que son las que controlan la entrada de las partículas en la unidad óptica en una concentración correcta y en un estado adecuado y estable de dispersión y, el software del equipo, que controla el sistema durante el proceso de medición y análisis de los datos para calcular el tamaño de partícula.



Figura 3.12. Contador de partículas MasterSizer 2000-Malvern Instrument. Propiedad de la Universidad de Huelva.

3.3.3. Análisis mineralógico y caracterización microanalítica

3.3.3.1. Análisis por Difracción de rayos-X (DRX); método de polvo cristalino

Este es un método de análisis estructural que permite identificar los minerales por su estructura cristalina e indirectamente estimar la composición de la muestra analizada con una buena aproximación del contenido en elementos mayoritarios.

El difractómetro de polvo utilizado es de tipo BRUKER D8 Advance, en geometría Bragg-Brentano, usando radiación $K\alpha$ del cobre ($K\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$) excitada por una corriente de 30 mA de intensidad y 40 kV de tensión, **Figura 3.13**. Las condiciones de trabajo fueron; intervalo de exploración: 3 a 65° de 2Θ , el incremento de paso de ángulo fue de $0,2^\circ$ de 2Θ y el tiempo de exposición por paso fue de 0,6 s.

El tratamiento y evaluación de datos difractométricos se realiza mediante el software DIFFRACplus. El difractograma obtenido es un gráfico que en abscisas indica el ángulo de difracción y en ordenadas la intensidad correspondiente. Los picos de intensidad corresponden a reflexiones producidas por una familia de planos cristalográficos cuyo espaciado interplanar (d_{hkl}) satisface la ley de Bragg ($\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$).

Para la identificación de las fases se utilizó los datos de difracción del mineral (espaciado interplanar e intensidad relativa) y la base de datos AMSCD (American Mineralogist Crystal Structure Database). El software utilizado ha sido X Powder.12.

Los análisis DRX se realizaron en los Servicios de Investigación de la Universidad de Huelva.

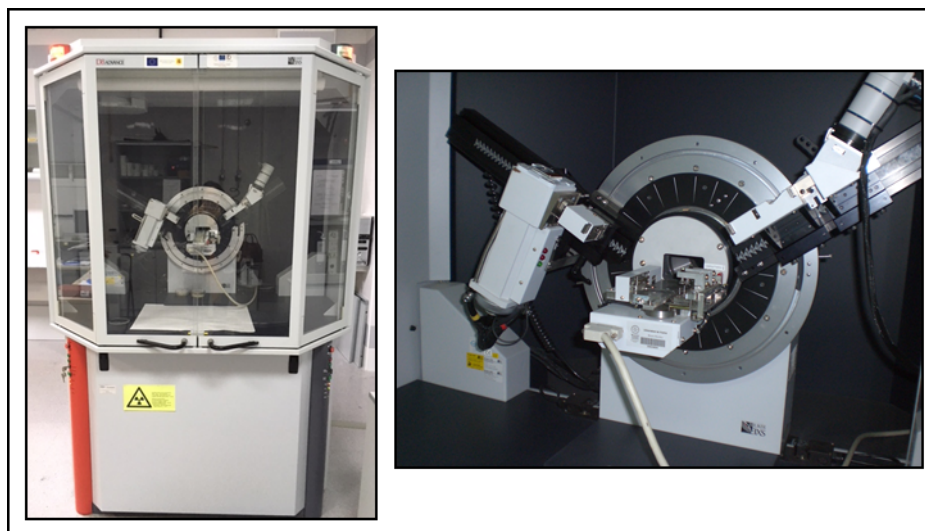


Figura 3.13. Difractómetro de polvo BRUKER D8 Advance. Propiedad de la Universidad de Huelva.

3.3.3.2. Microscopio electrónico de barrido con analizador de energía (SEM) y Microsonda electrónica (EPMA)

Se utilizaron técnicas de microscopía para la caracterización microanalítica de las muestras (escoria, mata, acreciones y concentrados de cobre) (Goldstein et al., 2017, Severin, 2004, Caride, 1996). El fundamento de estas técnicas consiste en el envío de un haz de electrones sobre una muestra, registrándose en un detector el resultado de esta interacción en forma de imagen. Los tipos de señales que dan lugar a la imagen son electrones retrodispersados (backscattered electrons, BSE), electrones secundarios (secondary electrons, SE) y Rayos-X. Para el análisis de las muestras es necesario que sean conductoras, por lo que las muestras fueron metalizadas por la técnica de evaporación empleando como material para recubrir la muestra el carbono por su bajo número atómico, que lo hace prácticamente transparentes a los rayos-X emitidos por la muestra.

Para la adquisición de imágenes de gran resolución y análisis semicuantitativos obtenidos por un espectrómetro de energía dispersiva (Energy Dispersive Spectrometer, EDS), se utilizó un microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM) FEI modelo QUANTA 200, propiedad de la Universidad de Huelva, **Figura 3.14(a)**.

Las condiciones analíticas fueron de alto vacío, con 20 kV de voltaje de aceleración, y una distancia de trabajo de 10 mm.

Los análisis cuantitativos (químico puntual) de los minerales se llevó a cabo con una microsonda de electrones (Electron Probe Microanalyzer, EPMA) JEOL modelo JXA-8200 SuperProbe, **Figura 3.14(b)**, equipada con cuatro espectrómetros de dispersión de longitud de onda (WDS, wavelength-dispersive spectrometer), un espectrómetro de dispersión de energías (EDS), y detectores de electrones secundarios (SE) y retrodispersados (BSE).

Los espectrómetros WDS están diseñados especialmente para el análisis cuantitativo y su función principal es separar las radiaciones X características por su longitud de onda mediante unos cristales analizadores, de estructura conocida, según la Ley de Bragg.

El detector mide las cuentas de radiación X que recibe, y una vez cuantificada esta intensidad de radiación, se compara con la generada por un patrón de composición conocida de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\frac{I_m}{I_p} = C_m/C_p[ZAF(C_m)] \quad [58]$$

Donde I_m es la intensidad de la radiación X generada por la muestra, I_p es la intensidad de la radiación X generada por el patrón de composición conocida, C_m es la concentración del elemento problema en la muestra, C_p es la concentración del mismo elemento en el patrón y ZAF es la corrección por efecto matriz teniendo en cuenta las diferencias de número atómico (Z), absorción (A) y fluorescencia (F) entre muestra y patrón. La composición en el punto analizado es calculada a partir de las intensidades.

El espectrómetro WDS permite analizar de forma secuencial elementos mayoritarios, minoritarios y trazas, con un límite de detección de 0.01% en peso.

Las condiciones de trabajo han sido diferentes, según las fases a analizar. En el caso de las fases minerales, se ha utilizado un voltaje de aceleración de 15 kV y una corriente de 20 nA de intensidad de haz. Se ha seleccionado un diámetro de haz de electrones comprendido entre 1 y 5 μm , en función del tamaño de los cristales analizados.

Para el vidrio se ha utilizado un voltaje de aceleración de 15 kV con una corriente de 10 nA de intensidad de haz, y un análisis de barrido de ventana de 12 x 17 μm con un spot de 1 μm a una magnitud de x7.000.

Los patrones de calibración para la escoria y acreciones han sido los siguientes minerales, elementos metálicos y materiales sintéticos: wollastonita (SiO_2 , CaO), fayalita (FeO), feldespato potásico (Na_2O , Al_2O_3 , K_2O), CoO (CoO), As_2O_5 (Zn_3As_2), forsterita (MgO), PbO (PbTe), NiO (NiO), Cr_2O_3 (CrO), pirita (SO_3), CuO (Cu), V_2O_3 (VCaO), Sb_2O_5 (Sb), ZnO (ZnO), rutilo (TiO_2), MnO (MnO).

Los patrones de calibración utilizados para la mata y concentrados polimetálicos, fueron los siguientes minerales, elementos metálicos y materiales sintéticos: pirita (S y Fe), calcopirita (Cu), esfalerita (Zn), galena (Pb), estibina (Sb), Mo (Mo°), Ag (Ag°), Ni (Ni°), Au (Au°), As (Zn_3As_2), Se (SnSe), Bi(Bi_2S_2), Sn(SnSe), Cd (CdTe) y Te (CdTe).



(a)



(b)

Figura 3.14. (a): Microscopio electrónico de barrido FEI modelo QUANTA 200. Propiedad de la Universidad de Huelva. **(b):** Microsonda electrónica JEOL modelo JXA-8200 SuperProbe. Propiedad de la Universidad de Huelva.

3.3.4. Analizador magnético SATMAGAN

Para determinar el contenido de magnetita (Fe_3O_4) en las escorias, se utilizó la balanza Satmagan (Saturación Magnetic Analyzer) (Chatterjee, 1993) en los laboratorios de la fundición Atlantic Copper S.L.U. El principio de funcionamiento de esta técnica consiste en la medida de la fuerza actuando en la muestra en un campo magnético ($m=VM_{\text{sat}}$), con un gradiente espacial ($F/G=[m(dH/dz)]/gm_{\text{tot}}$). El campo magnético es suficientemente fuerte como para saturar el componente magnético en la muestra. El porcentaje de magnetita de la muestra es obtenido de la siguiente manera:

$$100 \cdot m_{\text{sat}}/m_{\text{tot}} = 100 \cdot (\rho g) / [M_{\text{sat}}(dH/dz)] \cdot F/G \quad [59]$$

m = momento magnético

V = volumen del componente magnético en la muestra.

m_{sat} = saturación magnética del componente magnético en la muestra.

m_{tot} = masa total de la muestra.

ρ = densidad del componente magnético.

g = constante gravitacional (9.8 m/s^2).

dH/dz = constante instrumental.

F = fuerza magnética.

G = fuerza gravitacional.

Esta técnica tiene un tiempo de medición de aproximadamente un minuto y una precisión del 0.4% en peso.

3.4. ANÁLISIS DE IMAGEN

El análisis de imagen es un conjunto de técnicas que permite obtener información cuantitativa de una imagen (Grau, 2003). La aplicación de estas técnicas en muestras metalúrgicas permite cuantificar la proporción de las distintas fases. Estas técnicas fueron empleadas en las escorias muestreadas en las canales de sangrado de los hornos flash y eléctrico.

La relación de los parámetros tridimensionales que definen las partículas a partir de medidas bidimensionales de la propia partícula es definida por los principios de la estereología y fue el primer estudio de Delesse en 1847 (Delesse, 1847), el que relaciona la proporción volumétrica de cada fase mineral con el porcentaje de superficie que presenta dicho mineral en una superficie plana. $P_p = A_a = V_v$; donde (P_p) es la fracción puntual, (A_a) es la fracción de área y (V_v), es la fracción de volumen.

Una imagen es una matriz tridimensional de números representando píxeles con coordenadas espaciales (x e y) y niveles de intensidad de grises. Los píxeles son elementos cuadrados cuyo tamaño depende de la resolución de la imagen, y el nivel de gris está relacionado con la cantidad de fotones de luz que llega al detector de la cámara y definidos como 6,8,12 y 16 bit, (Grande, 2012, Friel, 2000).

Las imágenes fueron adquiridas mediante el microscopio electrónico de barrido, que permite una adecuada definición de la imagen al utilizar el espectro de tonos de gris con variación de 0 a 255. La variación de tonos de grises viene asociada a la frecuencia de reflexión de los electrones en la superficie de la muestra y depende de la composición de las fases, del brillo y del contraste utilizado a la hora de tomar la imagen.

Las imágenes fueron procesadas con el programa ImageJ 1.5, desarrollado por National Institutes of Health (NIH) de EE. UU, no está sujeto a protección por derechos de autor, es de carácter público y opera en ambiente Windows™.

BIBLIOGRAFÍA

1. Beckhoff, B., Kanngießer, B., Langhoff, N., Wedell, R., & Wolff, H. (Eds.). (2007). Handbook of practical X-ray fluorescence analysis. Springer Science & Business Media. ISBN 10 3-540-28603-9
2. Black, D. L., McQuay, M. Q., & Bonin, M. P. (1996). Laser-based techniques for particle-size measurement: a review of sizing methods and their industrial applications. *Progress in energy and combustion science*, 22(3), 267-306. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(96\)00008-1](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(96)00008-1)
3. Blott, S. J., Croft, D. J., Pye, K., Saye, S. E., & Wilson, H. E. (2004). Particle size analysis by laser diffraction. Geological Society, London, Special Publications, 232(1), 63-73. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2004.232.01.08>
4. Caride MA. Microscopía electrónica de barrido y microanálisis por rayos X: Consejo Superior de Investigaciones Científicas; 1996. ISBN 847207948
5. Chatterjee, A. (1993). Beyond the blast furnace. Appendix 3A. CRC Press. ISBN 0-8493-6676-3
6. De Boer, G. B., de Weerd, C., Thoenes, D., & Goossens, H. W. (1987). Laser diffraction spectrometry: Fraunhofer diffraction versus Mie scattering. *Particle & Particle Systems Characterization*, 4(1-4), 14-19. <https://doi.org/10.1002/ppsc.19870040104>
7. Delesse, M. A. (1847). Procédé mécanique pour déterminer la composition des roches. *CR Acad. Sci. Paris*, 25, 544-545.
8. Friel, J. J. (2000). Practical guide to image analysis. ASM international. ISBN 0-87170-688-1
9. Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2017). Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. Springer. ISBN 978-1-4939-6674-5
10. Grande, J. C. (2012). Principles of image analysis. *Metallography, Microstructure, and Analysis*, 1(5), 227-243. <https://doi.org/10.1007/s13632-012-0037-5>
11. Grau, J. F. P. (2003). Técnicas de análisis de imagen: Aplicaciones en Biología (Vol. 65). Universitat de València. ISBN 84-370-5667-5
12. Mühlenweg, H., & Hirleman, E. D. (1998). Laser diffraction spectroscopy: influence of particle shape and a shape adaptation technique. *Particle & Particle Systems Characterization: Measurement and Description of Particle Properties and Behavior in Powders and Other Disperse Systems*, 15(4), 163-169. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4117\(199808\)15:4<163::AID-PPSC163>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4117(199808)15:4<163::AID-PPSC163>3.0.CO;2-8)
13. Severin, K. P. (2004). Energy dispersive spectrometry of common rock forming minerals (p. 19). Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic. ISBN 1-4020-2840-7
14. Tsuji, K., Injuk, J., & Van Grieken, R. (Eds.). (2005). X-ray spectrometry: recent technological advances. John Wiley & Sons. ISBN 0-471-48640-X

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este capítulo se divide en tres bloques que corresponden a los resultados obtenidos de los objetivos marcados en este proyecto de investigación.

- 4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DEL PROCESO DE FUSIÓN FLASH.
- 4.2. CÁLCULOS TERMOQUÍMICOS.
- 4.3. CÁLCULOS DE PROCESO.

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

En este primer bloque se presentan y se discuten los resultados obtenidos de la caracterización textural, químico y mineral de los materiales del proceso de fusión flash. Además, se muestran las características de los materiales arrastrados por los gases del HF, las acreciones producidas en la salida de gases del horno y las escorias en el interior y exterior de los hornos flash y eléctrico.

4.1.1. Caracterización del material arrastrado por los gases del HF

4.1.1.1. Textura aglomerada de gotas

Como se ha explicado en el capítulo de metodología, se llevó a cabo un muestreo del fundido que es arrastrado por la corriente de los gases en el interior del HF. Estos materiales, que se adhieren a la barra de muestreo, están formados por gotas complejas de fundido formando texturas aglomeradas. Las gotas al colisionar sobre la barra se solapan unas a otras formando series de solapamiento observándose varias secuencias de gotas, **Figura 4.1**. En la **Figura 4.1(a)**, se muestra una secuencia de gotas de la más nueva a la más antigua, enumerada de 1 a 13, y en la **Figura 1(b)**, de 1 a 10.

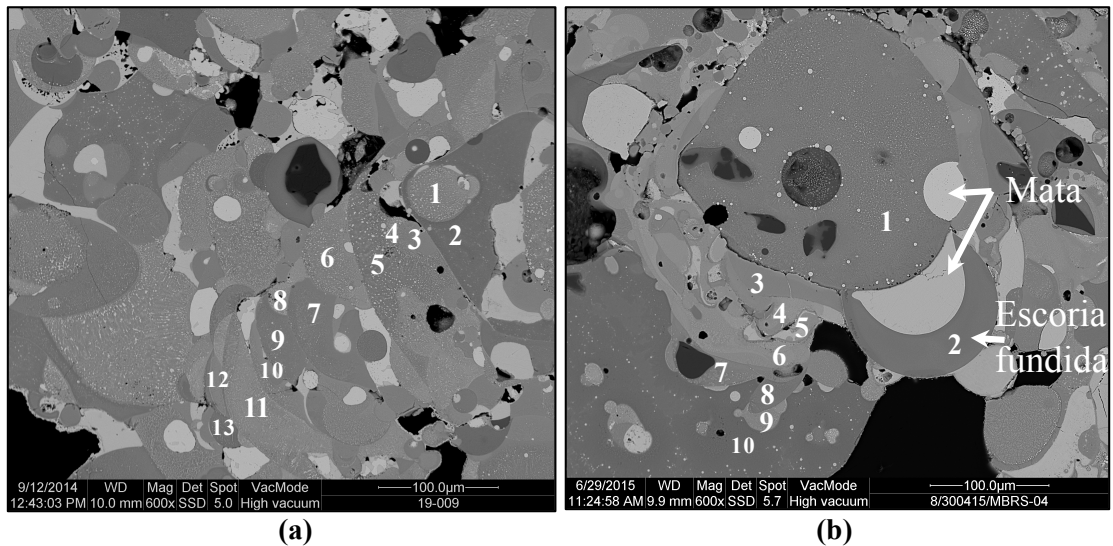


Figura 4.1. Imágenes BSE (a) y (b) del solapamiento de las gotas de fundido muestreadas con la barra en el interior del HF dando lugar a una textura aglomerada.

Cada gota presenta un grado de cristalización variable por lo que reflejan diferentes temperaturas.

Una temperatura liquidus representa el límite de saturación de una fase concreta, de manera que por debajo de esta temperatura la fase puede cristalizar, y justamente por encima, esta fase debe estar completamente fundida. Una temperatura solidus indica la temperatura a la cual cristaliza el último sólido, de manera que por debajo de esta temperatura el sistema está completamente sólido. Entre el liquidus y el solidus coexisten cristales y líquido (Philpotts et al., 2009).

Muchas gotas de mata y escoria aparecen como vidrio indicando que estaban completamente fundidas, es decir, que ambos sistemas se encontraban por encima del liquidus hasta el momento en que se produce la colisión con la barra de muestreo produciéndose un proceso de sobreenfriamiento. La temperatura cae bruscamente por debajo de la temperatura liquidus, las moléculas del fundido no tienen tiempo de organizarse para formar cristales y el fundido se transforma en vidrio, **Figura 4.1**. Este tipo de gotas muestra, por tanto, un sobrecalentamiento del fundido.

Por otro lado, hay gotas de fundido que se presentan parcialmente cristalizadas, pero con vidrio intersticial, indicando que su temperatura estaba por debajo del liquidus, pero por encima del solidus en el momento de colisionar con la barra de muestreo. **Figura 4.2**.

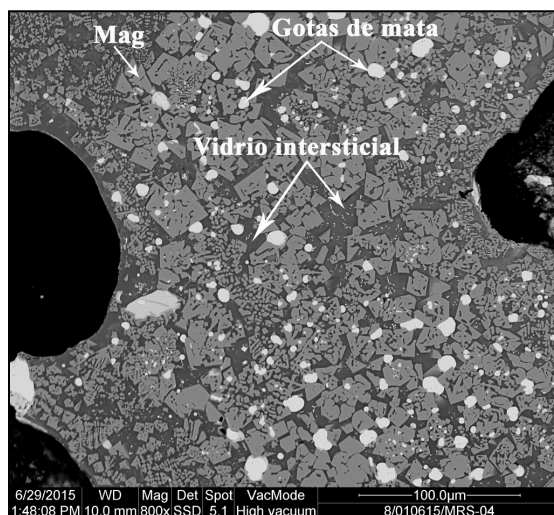


Figura 4.2. Imagen BSE de una gota parcialmente cristalizada. Vidrio intersticial, gotas de mata y magnetita (Mag).

4.1.1.2. Solvus escoria-mata

Como se muestra en la **Figura 4.1**, cada gota de fundido está formada por dos líquidos inmiscibles que se generan en el proceso de fusión flash: escoria y mata. Las gotas claras corresponden al fundido mata y las gotas más oscuras al fundido escoria, **Figura 4.1(b)**.

Mediante cálculos termoquímicos con FactSage™, se estudió el equilibrio químico del fundido escoria-mata por encima de su temperatura liquidus para mostrar el proceso de exsolución (o desmezcla) del fundido marcado por una curva solvus (Yazawa y Kameda (1953) en Schlesinger et al., 2011). En la **Figura 4.3** se muestra la curva solvus que representa la temperatura por debajo de la cual el fundido original deja de ser estable. Cuando el fundido original alcanza la curva solvus, al bajar la temperatura, la exsolución o desmezcla comenzará a producirse, en la cual una fase pobre en Cu_2S (escoria) y una fase rica en Cu_2S (mata) se exsolverá del fundido original. A medida que la temperatura disminuye la fase escoria y la fase mata serán cada vez más puras en sus composiciones extremas diferenciándose cada vez más desde el punto de vista composicional.

Este proceso queda reflejado en las gotas de fundido tal y como se observa en la **Figura 4.3**. La composición de estos dos líquidos dependerá de la temperatura.

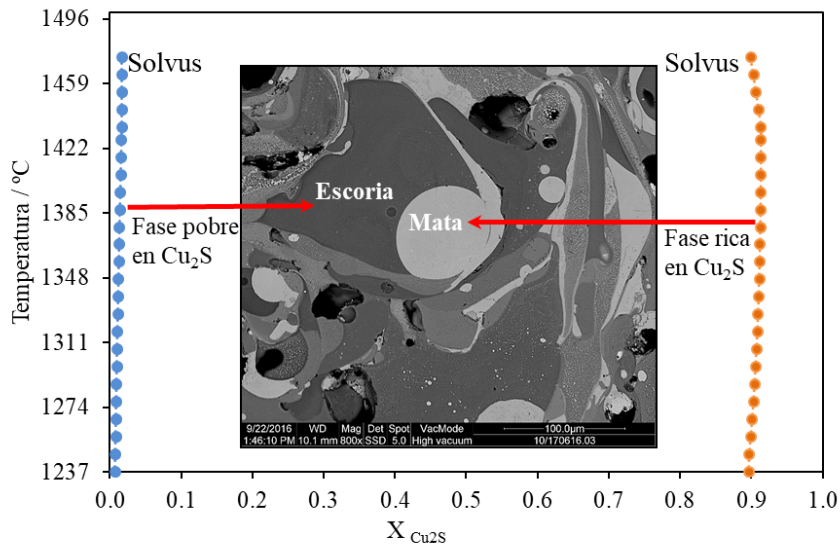


Figura 4.3. Solvus de dos líquidos inmiscibles: escoria-mata. X_{Cu_2S} : fracción molar de Cu_2S .

4.1.1.3. Tipos de sistemas escoria-mata: Tipo I y Tipo II

La composición mineral de las gotas parcialmente cristalizadas, a partir de análisis EDS, permite clasificar las escorias en dos tipos. Escorias de Tipo I, con una asociación mineral compuesta por magnetita ($Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$), delafosita ($CuFeO_2$), cuprita (Cu_2O), cobre metálico (Cu^0) y vidrio, y escorias de Tipo II compuestas por magnetita ($Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$), fayalita (Fe_2SiO_4), mata (Cu^0-Cu_2S) y vidrio.

1) Escorias de Tipo I: En la **Figura 4.4**, se muestra una imagen BSE de la escoria Tipo I y en la **Figura 4.5** los espectros EDS de las fases minerales identificadas. Los análisis semicuantitativos se presentan en el **ANEXO 1**.

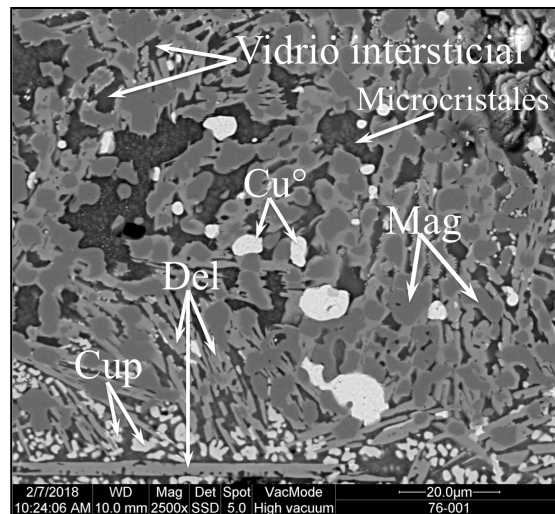


Figura 4.4. Imagen BSE de una gota de Tipo I parcialmente cristalizada. Abreviatura de las fases: Mag = magnetita, Del = delafosita, Cup = Cuprita, Cu^0 = cobre metálico (Whitney y Evans, 2010).

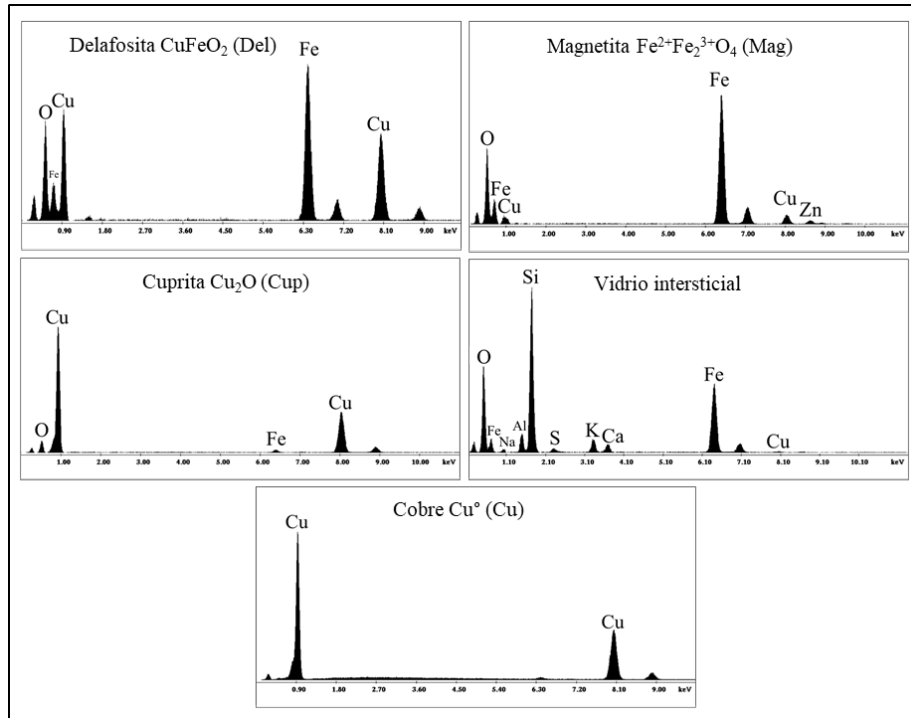


Figura 4.5. Espectros EDS (Energy Dispersive Spectrometer) de las fases minerales identificadas en una gota de Tipo I.

Desde el punto de vista textural, estas escorias se caracterizan por presentar una textura porfídica, que consiste en cristales grandes (delafosita) incrustados en una matriz microcristalina y con vidrio intersticial. Entre los cristales de delafosita o microlitos se encuentra vidrio y microcristales relleno los intersticios junto con cristales de cuprita, con textura vermicular (en forma de dedos o gusanos), y cobre metálico.

Lo más característico de estas escorias es la textura en corona o borde de reacción que presentan los cristales de magnetita. Como se observa en la **Figura 4.4**, los cristales de magnetita con formas irregulares (forma xenomorfa o anhedral), sin límites de bordes rectilíneos, se encuentran rodeados de delafosita. El origen de esta textura coronítica se debe a que la magnetita reacciona con el líquido residual dando lugar la delafosita durante el proceso de cristalización.

2) Escorias de Tipo II: En la **Figura 4.6** se muestran imágenes BSE de la escoria Tipo II y en la **Figura 4.7** los espectros EDS de las fases minerales identificadas. Los análisis semicuantitativos se presentan en el **ANEXO 2**.

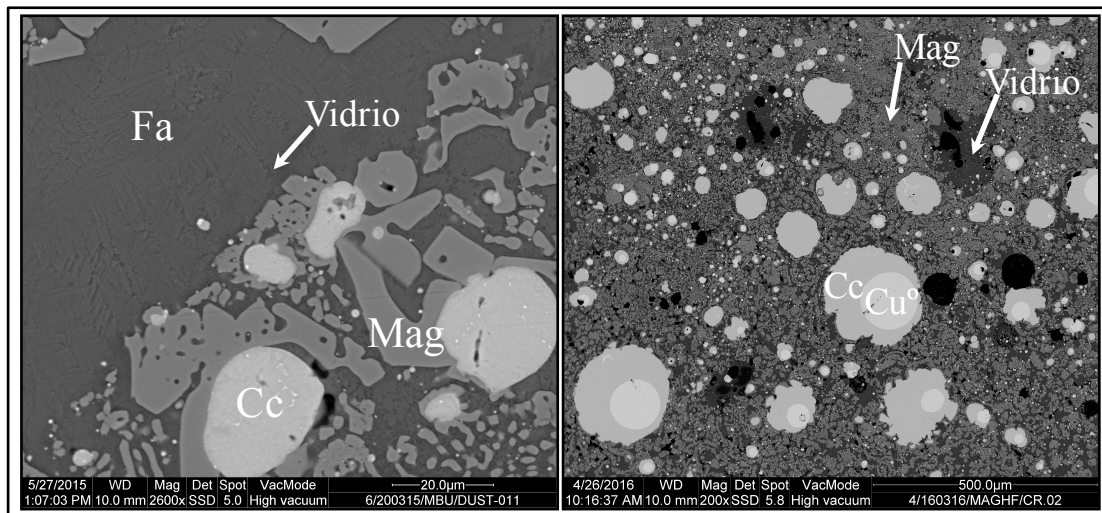


Figura 4.6. Imágenes BSE de gotas de Tipo II parcialmente cristalizadas. Abreviatura de las fases: Fa = Fayalita, Mag = magnetita, Cc = calcosina, Cu° = cobre.

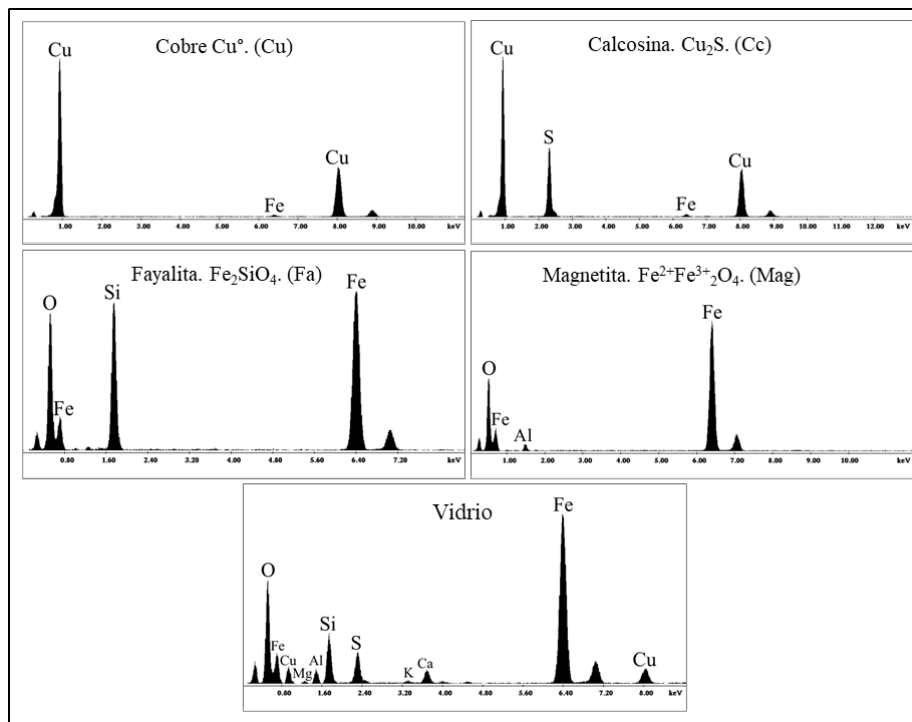


Figura 4.7. Espectros EDS de las fases minerales identificadas en gotas de Tipo II.

Las escorias de Tipo II presentan una textura microporfídica, formada por cristales de magnetita en una matriz con finos cristales de fayalita y vidrio intersticial. Los cristales de magnetita, a diferencia de los de las escorias de Tipo I, tienen parte de sus bordes algo más rectilíneos (forma subidiomorfa) y con hábito esquelético.

Las morfologías esqueléticas en los cristales se deben a situaciones de sobreenfriamiento o condiciones de velocidad de enfriamiento elevada. Una caída brusca de temperatura es la causa principal e inmediata del sobreenfriamiento. La huella

del proceso de sobreenfriamiento queda registrada en la morfología de los cristales y en la fracción líquida del sistema escoria-mata que se consolida formando vidrio.

Los cristales con hábito esqueletal tienen un crecimiento preferente en las esquinas englobando líquido en su interior. En la **Figura 4.6** se muestra como los cristales de magnetita engloban a cristales de fayalita, y la fayalita a vidrio intersticial.

Otra de las fases que se observan entre los cristales de magnetita es el sistema de doble gota de mata compuesto por cobre y calcosina. Las gotas son abundantes (8-17%), se distribuyen aleatoriamente y los tamaños son variables.

Las relaciones texturales descritas sugieren que el fundido experimenta un enfriamiento muy elevado durante su transporte hacia la salida de gases del horno y hacia el reposador. No obstante, la temperatura siempre es superior a la del solidus.

4.1.1.4. Secuencia de cristalización de las escorias de Tipo I y Tipo II

A partir de las relaciones texturales del fundido escoria, en los Tipos de escorias I y II una vez solidificado según imágenes BSE, las secuencias de cristalización pueden ser descritas a partir de diagramas de fases experimentales.

1) Escoria de Tipo I.

La historia de cristalización de este tipo de escoria puede ser descrita por el plano de proyección {"Cu₂O- SiO₂- "Fe₂O₃"}} del espacio composicional del sistema {Cu-Fe-O-Si} (Hidayat et al., 2012). En la **Figura 4.8** se muestra el diagrama y una imagen BSE de escoria de Tipo I.

El fundido escoria comienza con la cristalización de la magnetita (Mag) en un primer estadio que va de 0 a L1. En el siguiente estadio, de L1 a L2, la magnetita se desestabiliza y reacciona con el fundido residual, dando lugar a una corona de reacción formada por delafosita (Del). Obsérvese que los cristales de magnetita se presentan como núcleos con bordes irregulares (borde de reacción) y rodeados de cristales de delafosita, dando lugar a una textura coronítica. Esta reacción no llega a completarse sobre la denominada curva de reacción (marcada con doble flecha), debido a que el sistema evoluciona hacia el siguiente estadio de L2 a L3. El líquido residual abandona la curva de reacción y la delafosita comienza a cristalizar sobre su superficie liquidus dando lugar a grandes cristales alargados con hábito esqueletal (margen superior izquierda de la imagen BSE, **Figura 4.8**).

Cuando el líquido residual alcanza el cotéctico delafosita-cuprita, estadio que va de L3 a L4, ambas fases cristalizan juntas en los espacios intersticiales.

En los espacios intersticiales se encuentra vidrio, lo que significa que la escoria sufrió sobreenfriamiento no completando su cristalización hacia el eutéctico ternario {Cup-Del-Trd}. Esto implicaría la presencia de cristales de tridimita, los cuales no son detectados. Por este motivo, la cristalización finaliza en el punto L4 sobre el cotéctico delafosita-cuprita.

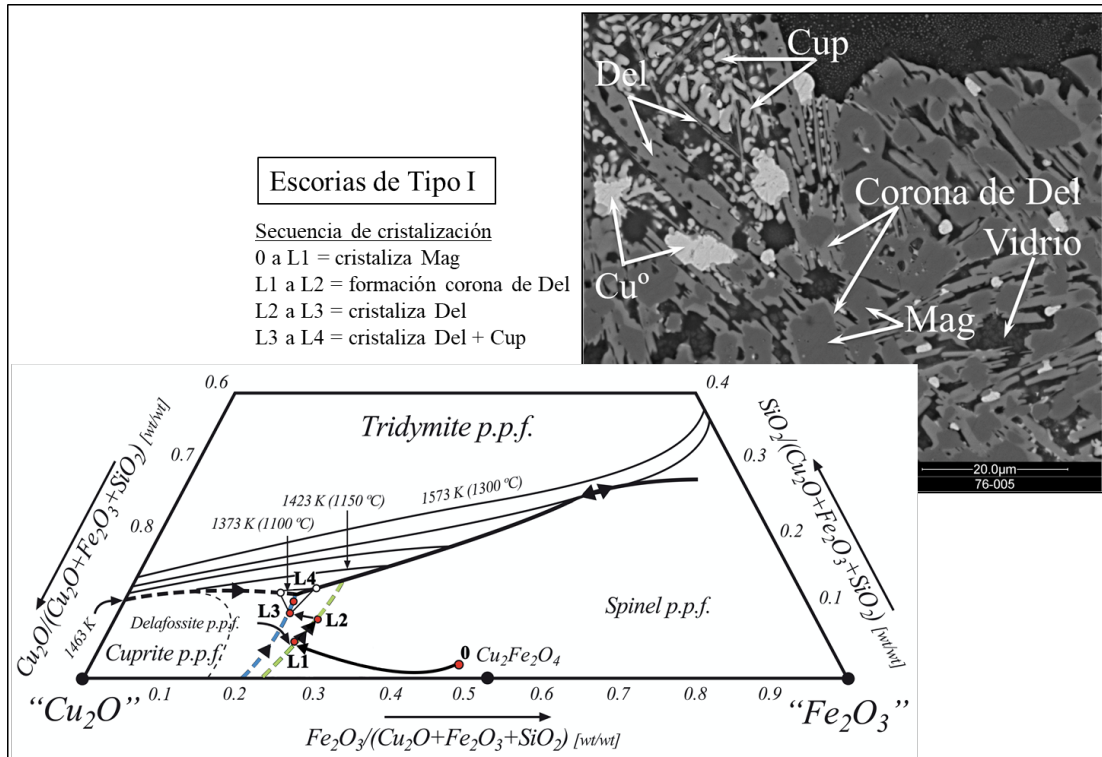


Figura 4.8. Imagen BSE de una gota parcialmente cristalizada y diagrama basado en el diagrama de fases de Hidayat et al., (2012), el cual permite describir las gotas de escoria de Tipo I. Abreviaturas de las fases: Magnetita = Mag, delafosita = Del, cuprita = Cup, cobre metálico = Cu°.

2) Escoria de Tipo II.

Las escorias de Tipo II presentan una secuencia de cristalización que puede ser descrita a partir del diagrama de fases experimental $\{FeO-SiO_2-Fe_2O_3\}$ de Muan (1955), **Figura 4.9.**

El sistema escoria comienza con la cristalización de la magnetita en el estadio que va de L1 a L2. En la siguiente fase de cristalización el líquido residual alcanza el cotéctico fayalita-magnetita donde comienza a cristalizar fayalita. A partir de L2, el sistema puede evolucionar hacia el estadio L2 a P (peritético ternario) o de L2 a E (eutético ternario), y esto va a depender de la composición del líquido residual (en sí de la composición de la escoria), pero en ambos magnetita y fayalita cristalizan al mismo tiempo.

Si el sistema evolucionase de L2 a P, cristalizaría magnetita y fayalita y al llegar al punto P la magnetita (Fe_3O_4) reaccionaría con el líquido residual dando lugar a la formación de wustita (FeO). Este tipo de reacciones son de tipo peritético o incongruentes. En este caso la wustita no ha sido detectada debido a que el líquido residual sufrió sobreenfriamiento no alcanzando el punto P.

Si el sistema evoluciona de L2 a L3, cristalizaría magnetita y fayalita y al llegar al punto E, el líquido residual saturado en SiO₂ comenzaría a cristalizar dando lugar a tridimita. De nuevo, esta fase no ha sido encontrada por lo que debido al sobreenfriamiento que se produce en la muestra en el momento del muestreo la cristalización finaliza en L3 y el líquido residual se transforma en vidrio antes de llegar a E.

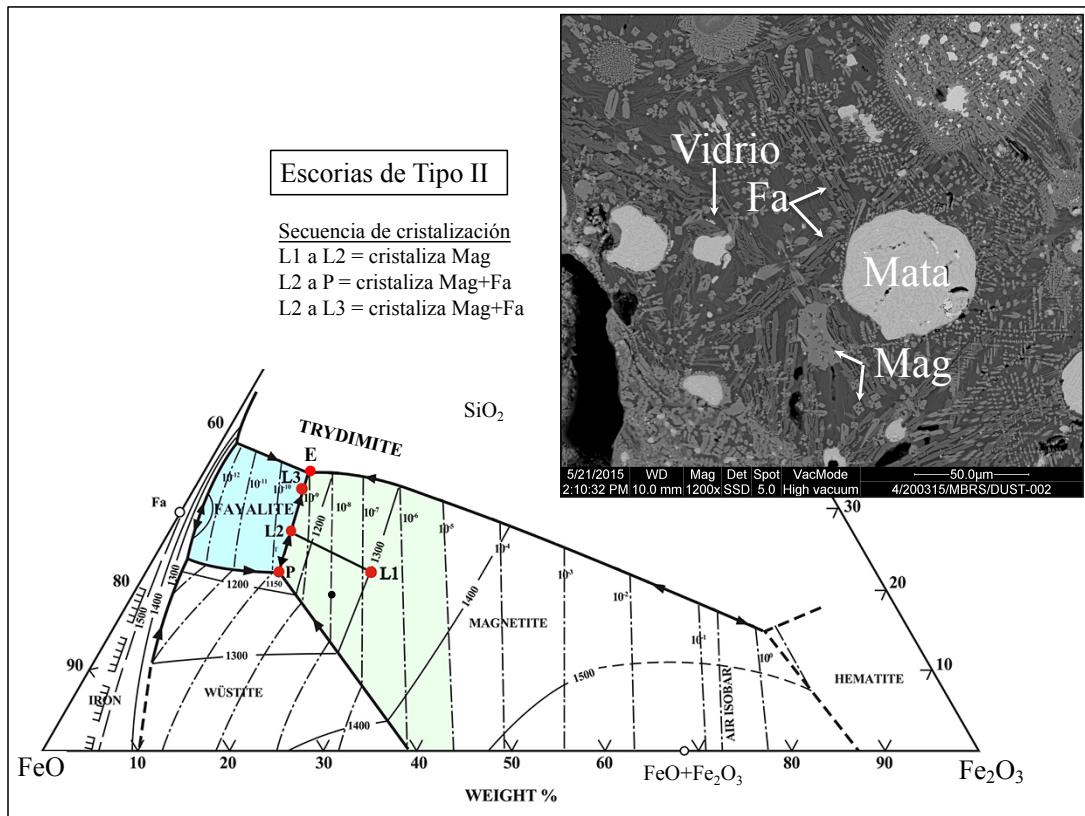


Figura 4.9. Imagen BSE de una gota parcialmente cristalizada y diagrama basado en el diagrama de fases de Muan (1955), el cual permite describir las gotas de escoria de Tipo II. Magnetita (Mag), fayalita (Fa).

4.1.1.5. Gotas FS (Fayalite Slag) y MS (Magnetite Slag)

Se observan dos subtipos de escorias de Tipo II completamente fundidos en los materiales arrastrados por los gases del HF. Estos subtipos denominados escorias MS (Magnetite Slag) y escorias FS (Fayalite Slag) se muestran en la **Figura 4.10**. Los espectros EDS característicos que definen la composición de estas gotas se presentan en la **Figura 4.11**.

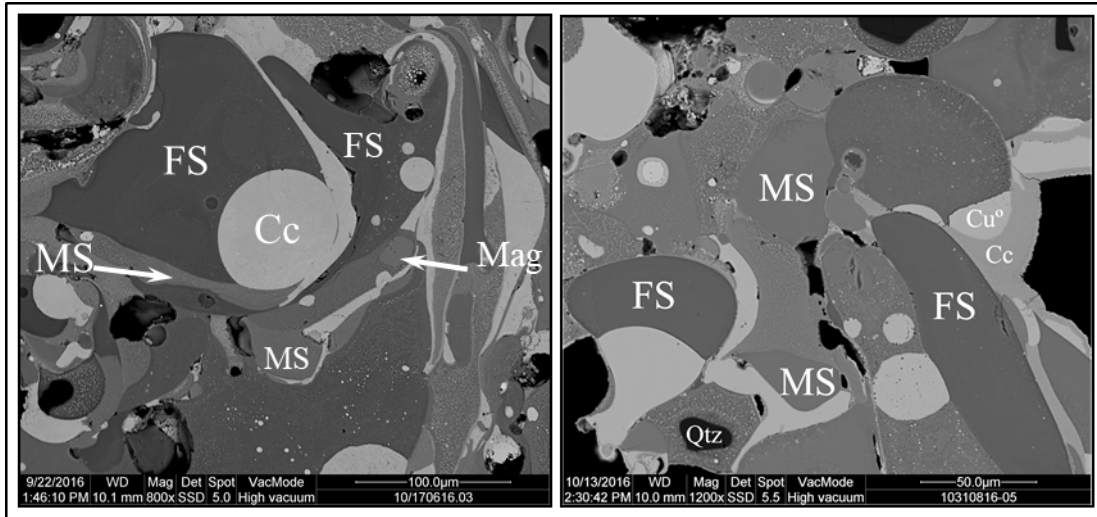


Figura 4.10. Imágenes BSE de las gotas de fundido MS (magnetite slag) y FS (fayalite slag). Subtipos de gotas de escoria Tipo II. Abreviatura de las fases: Magnetita = Mag, cuarzo = Qtz y Cc = calcosina, cobre metálico = Cu⁰.

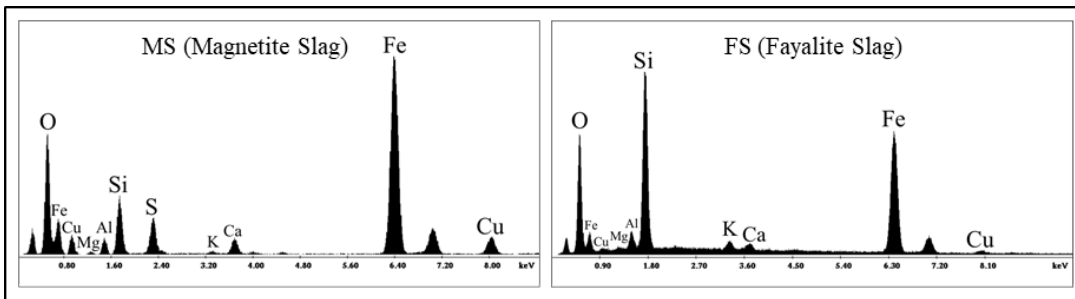


Figura 4.11. Espectros EDS de los subtipos de gotas de escoria de Tipo II. Gotas MS (Magnetite Slag) y gotas FS (Fayalite Slag).

La composición de los elementos mayoritarios de las gotas MS varían en rangos de 23.21-29.78% en peso de O y entre un 30.81 y 60.94% en peso de Fe. Las gotas FS contienen mayoritariamente oxígeno en un rango de 27.82-33.525% en peso, 12.75-25.87% en peso de Si y 11.95-41.86% en peso de Fe.

La diferencia de composición entre ambas gotas radica en la presión parcial de oxígeno (pO_2). Como muestra el diagrama experimental FeO-SiO₂-Fe₂O₃ de Muan (Muan, 1955), **Figura 4.9**, para pO_2 menores de 10^{-9} atm, la fase que satura el fundido-escoria es la fayalita originando las escorias tipo FS. A pO_2 superiores ($>10^{-9}$ atm) se originan las escorias MS.

Las fluctuaciones en la pO_2 que reflejan este tipo de gotas es un indicativo de la heterogeneidad en las reacciones de fusión en la cámara de reacción del HF.

Los análisis semicuantitativos de las gotas FS y MS se muestran en el **ANEXO 3**.

4.1.1.6. Sistema doble de gota de mata

Las gotas de mata en las escorias de Tipo I y II son diferentes composicionalmente. En la escoria de Tipo I están formadas por cobre metálico (Cu^0), **Figura 4.12(a)**, y en las escorias de tipo II están formadas por dos líquidos inmiscibles, cobre y calcosina ($\text{Cu}^0 - \text{Cc} (\text{Cu}_2\text{S})$), **Figura 4.12(b)**. En la **Figura 4.13** se muestran las composiciones de cada tipo de gota de mata analizadas mediante EDS.

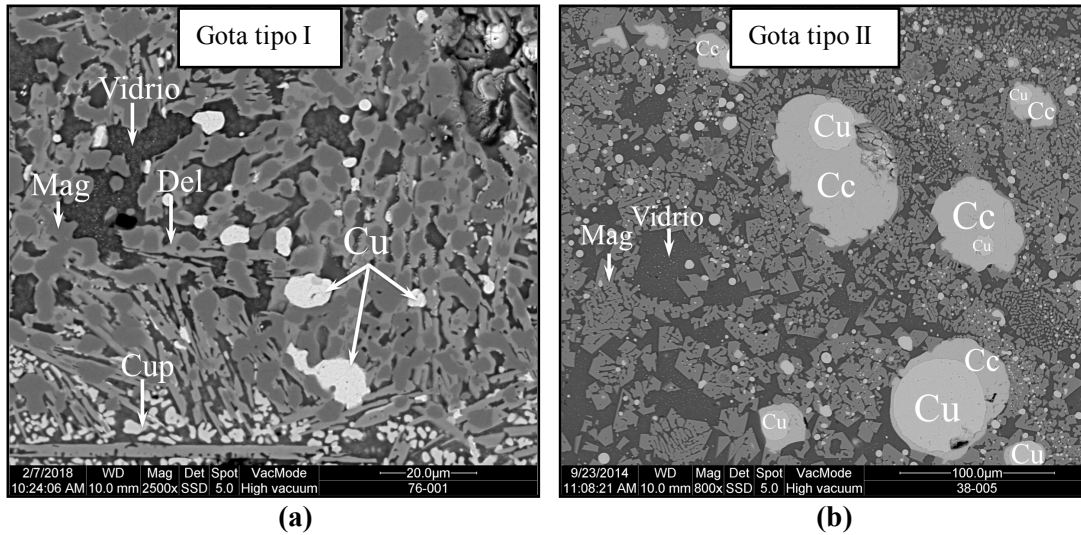


Figura 4.12. Imágenes BSE de gotas de mata de diferente composición en las escorias de Tipo I **(a)** y Tipo II **(b)**. **(a):** Abreviatura de las fases: Cobre metálico = Cu^0 , magnetita = Mag, delafosita = Del, cuprita = Cu; **(b):** Cobre metálico = Cu, calcosina = Cc, magnetita = Mag.

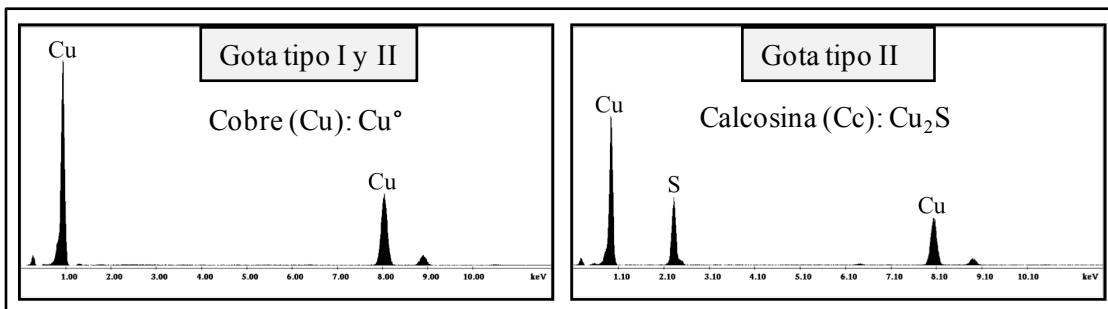


Figura 4.13. Composición de las gotas de mata en las escorias Tipo I y Tipo II. Abreviatura de las fases: Cobre metálico = Cu^0 , calcosina = Cc.

En las gotas de mata, igualmente que las gotas de escorias, también presentan una variación composicional, siendo por tanto un indicativo de diferentes condiciones en la presión parcial de oxígeno.

El diagrama de predominancia del sistema Cu-S-O a 1300°C construido con FactSage™, en función de la presión parcial de SO_2 ($p\text{SO}_2$) y de la presión parcial de oxígeno ($p\text{O}_2$), muestra los campos o áreas de estabilidad termodinámica de las fases Cu líquido (Cu(l)) y Cu_2S líquido ($\text{Cu}_2\text{S(l)}$). Las líneas que delimitan las áreas describen el equilibrio entre las fases, **Figura 4.14**.

A 1 atm de presión total (línea de cruces), la presión parcial de oxígeno a la cual las gotas de mata de las escorias de Tipo I se producen se encuentra en un rango comprendido entre $10^{-5.52}$ y $10^{-3.51}$ atm. Las gotas de mata en las escorias de Tipo II, sistema $\text{Cu}^0\text{-Cu}_2\text{S}$, se producen a una p_{O_2} de $10^{-5.52}$ atm.

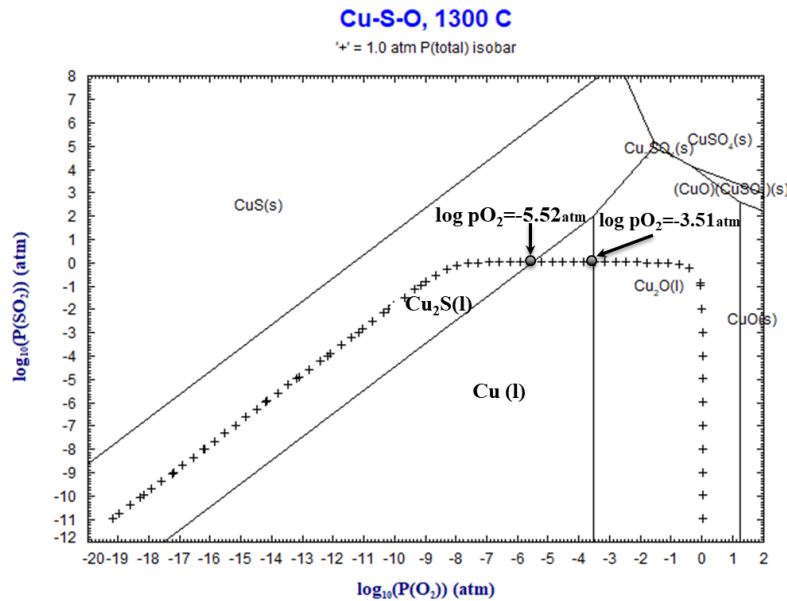


Figura 4.14. Diagrama de preponderancia del sistema Cu-S-O construido con FactSage™ a 1300°C y a 1 atm de presión.

La coexistencia de las gotas ($\text{Cu}^0\text{-Cu}_2\text{S}$) de las escorias de Tipo II es debida a un hueco de inmiscibilidad de dos líquidos ($\text{Cu}^0\text{-Cu}_2\text{S}$) producido a una temperatura por encima de 1105°C, según el diagrama binario Cu-S (Sharma et al., 1980, Chakrabarti et al., 1983), **Figura 4.15**.

Este hueco de inmiscibilidad permite la presencia de estos dos líquidos en un amplio rango composicional en función del contenido de S, entre 0.8 y 19.7%.

El proceso de conversión a cobre Blíster es explicado a partir del análisis de este diagrama binario Cu-S. Cuando el aire es soplado a una temperatura de operación de 1200°C, el Cu_2S pierde azufre formando SO_2 y cuando el contenido de S disminuye por debajo del 19.7% el sistema entra en el hueco de inmiscibilidad donde coexisten dos líquidos, L1 (Cu o cobre Blíster) y L2 (Cu_2S o metal blanco). Si la oxidación continúa el sistema evoluciona eliminando progresivamente el azufre hasta alcanzar una composición en la región L1.

Como se ha comentado anteriormente, la presencia de Cu^0 en las escorias de Tipo I y de $\text{Cu}^0\text{-Cu}_2\text{S}$ en las escorias de Tipo II es debido a elevados potenciales de oxidación, por lo que muestran que bajo la cámara de reacción existe también la posibilidad de que se produzcan reacciones de oxidación del Cu_2S .

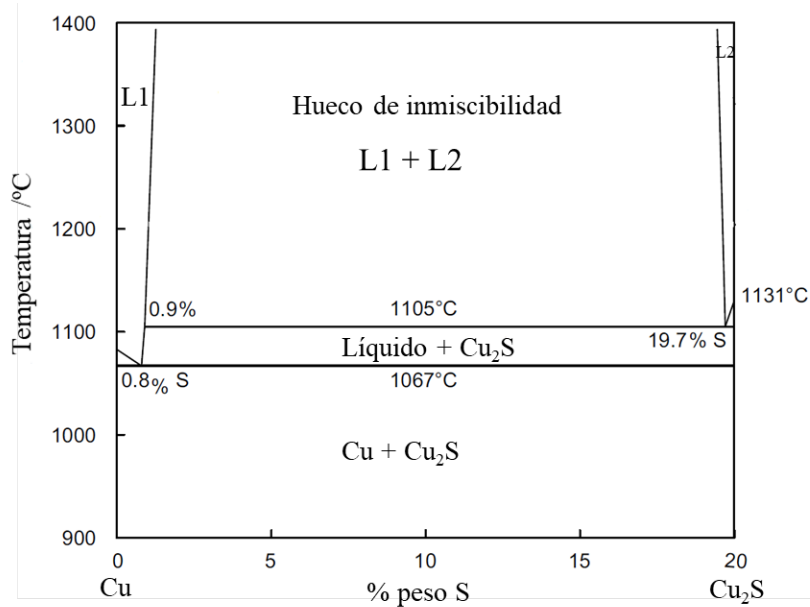


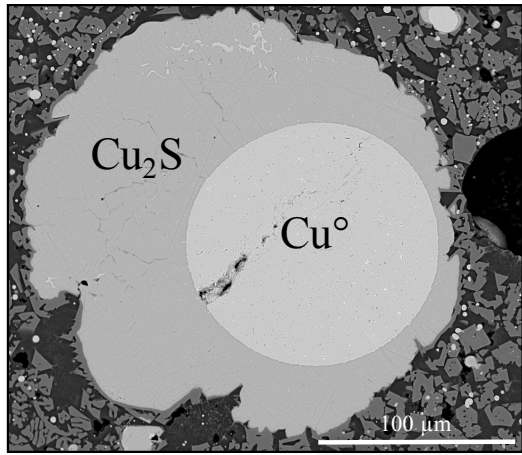
Figura 4.15. Diagrama de fases modificado del sistema Cu-S, mostrando el hueco de inmiscibilidad de dos líquidos (Cu +Cu₂S) (Sharma et al., 1980, Chakrabarti et al., 1983).

Otro aspecto observado son las fluctuaciones térmicas en las gotas de fundido que son reflejadas en la geometría del sistema doble gota de mata en las escorias de Tipo II.

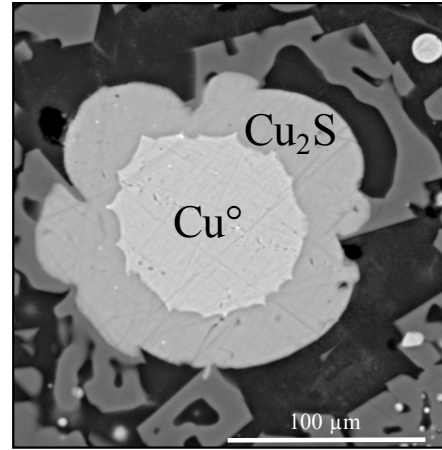
Tres tipos de geometría son observados en la interfase (Cu-Cu₂S).

- 1) “Esférica”: indica que la viscosidad del Cu^o (l) es mucho mayor que la del Cu₂S (l), **Figura 4.16(a)**.
- 2) “Estrellada”: indica que la viscosidad del Cu^o (l) es inferior a la del Cu₂S (l), **Figura 4.16(b)**.
- 3) “Globosa”: indica que la viscosidad del Cu^o (l) es superior a la del Cu₂S (l), **Figura 16(c)**.

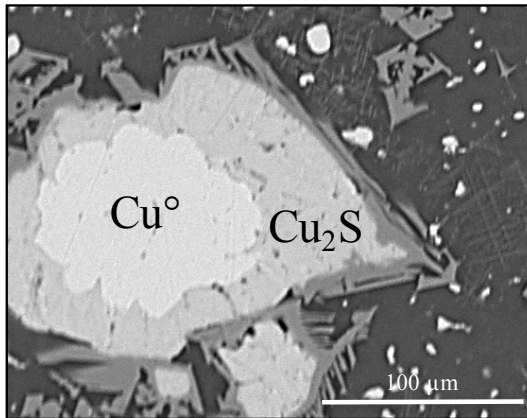
La viscosidad de los líquidos inmiscibles Cu^o y Cu₂S depende de la temperatura y ha sido estudiada experimentalmente (Assael et al., 2010, Sundström et al., 2008). La **Figura 4.16(d)** muestra la relación inversa de la viscosidad de ambos líquidos en el rango de temperatura del solvus donde, de manera aproximada, el límite térmico a partir de la cual el tipo de interfase cambia de estrellada a globosa podría ser de 1150°C.



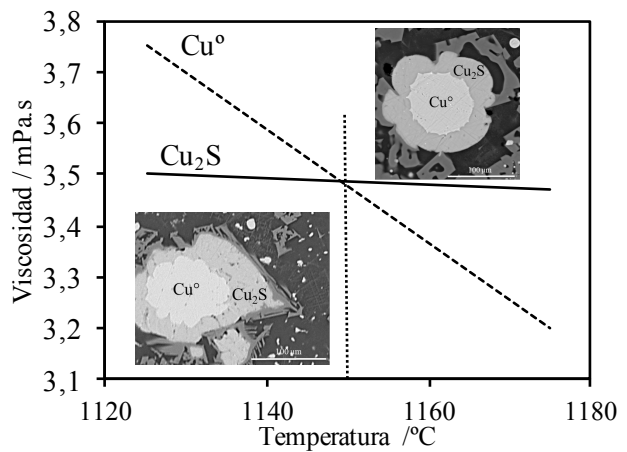
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.16. (a), (b) y (c): Imágenes BSE de la interfase (Cu⁰-Cu₂S) en las gotas de mata incluidas en las escorias de Tipo II. (d): diagrama de viscosidad /mPa.s vs Temperatura /°C del Cu⁰ y Cu₂S.

El estudio de las relaciones texturales y composicionales del fundido que es arrastrado por los gases del HF una vez solidificados mediante imágenes BSE y análisis semicuantitativos EDS, han mostrado que los procesos que ocurren en estos fundidos tienen lugar a distintas condiciones térmicas con fluctuaciones de la presión parcial de oxígeno, dando lugar a distintas composiciones y distintos grados de cristalización.

Estas observaciones indican que la dimensión real del espacio reactivo del proceso de fusión flash en la cámara de reacción, bajo el quemador del HF, tiene escala de gota.

4.1.2. Acreciones

4.1.2.1. Caracterización: relaciones texturales y composición química-mineral

Los análisis de las muestras mostraron dos tipos de acreciones en base a la composición mineral.

- 1) Las acreciones de Tipo I están formadas por magnetita ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$), delafosita (CuFeO_2), cuprita (Cu_2O), cobre metálico (Cu°) y vidrio intersticial.
 - 2) Las acreciones de Tipo II están compuestas por magnetita ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$), fayalita (Fe_2SiO_4), mata ($\text{Cu}^\circ\text{-Cu}_2\text{S}$) y vidrio intersticial.
- 1) Acreciones de Tipo I: son las más abundantes y pueden ser divididas en dos subtipos, Ia y Ib, basado en sus características texturales. La **Figura 4.17** muestra las imágenes BSE de las acreciones de Tipo I.

- a. Subtipo Ia (**Figura 4.17(a)**): consiste en cristales elongados y aleatoriamente orientados de delafosita, con una longitud variable de hasta $500\mu\text{m}$. Estos cristales de delafosita, denominados por estas características como microlitos, presentan un hábito esquelético, ya que presentan bien desarrollada su parte externa englobando material vítreo en el núcleo (**Figura 4.17(b)**). Los cristales de delafosita aparecen rodeando a los cristales de magnetita mostrando un borde o corona de reacción. Esta textura indica que la delafosita reemplaza, no en su totalidad, a los cristales preexistentes de magnetita. Los espacios intersticiales entre los microlitos están rellenos de vidrio englobando cristales vermiculares de cuprita (en forma de dedos o gusanos), y gotas de cobre metálico.

Esta distribución de tamaños de cristales observada, microlitos (delafosita) y matriz (espacios intersticiales), permiten a este subtipo de acreción mostrar una peculiar textura microlítica porfídica.

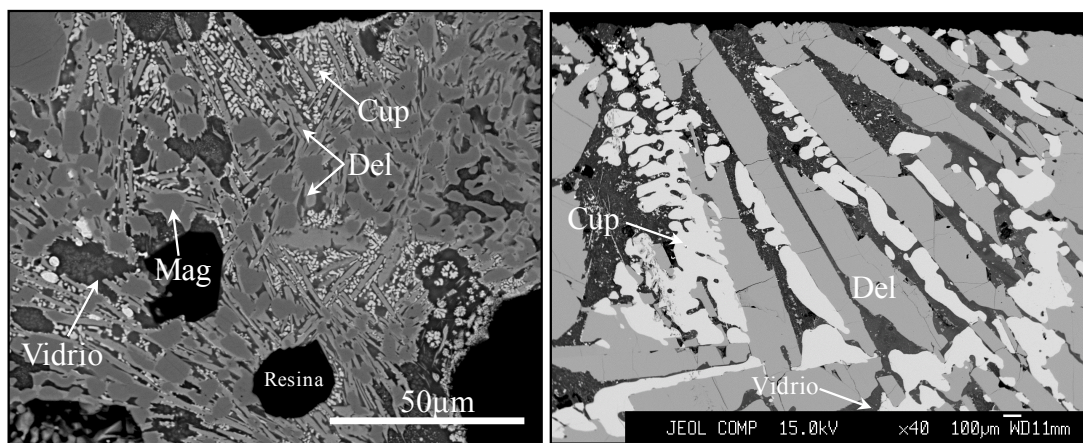
- b. Subtipo Ib (**Figura 4.17(c)**): este subtipo se compone de magnetita masiva en cuyos intersticios, relleno de la porosidad entre los cristales de magnetita, hay vidrio englobando cristales euédricos de delafosita y cristales vermiculares de cuprita **Figura 4.17(d)**. Estas relaciones intergranulares de tamaños y forma de los cristales definen las denominadas texturas acumuladas. Este tipo de texturas se originan por un proceso de separación o diferenciación gravitatoria entre los cristales y el líquido. Los cristales o cumulus de magnetita son acumulados por efecto de la gravedad dejando huecos que es ocupado por el líquido residual el cual cristaliza dando lugar a los cristales de delafosita y cuprita, denominados en este caso minerales intercumulus. Como mineral intercumulus también se encuentran pequeños cristales de tridimita, tal y como se observa en la **Figura 4.17(e)**. La presencia de tridimita indica que el sistema alcanza el eutéctico a temperaturas cercanas a 1100°C .

Otras fases menores fueron detectadas en los microanálisis realizados con microsonda electrónica como son CaSO_4 y una fase rica en Pb, asociada a PbSO_4 **Figura 4.17(f)**. El cristal de anhidrita de algo más de $100\mu\text{m}$ de diámetro tiene una composición de 39.86%CaO y 51.17% SO_3 . La composición de las fases de PbSO_4 no fue cuantificada por su pequeño tamaño, fue analizada cualitativamente mediante el espectrómetro de dispersión de rayos-X.

Las acreciones de Tipo I son similares en composición mineral a las acreciones formadas en la caldera recuperadora de calor estudiadas por Stefanova y colaboradores, (Stefanova et al.,2012).

ACRECCIONES TIPO I

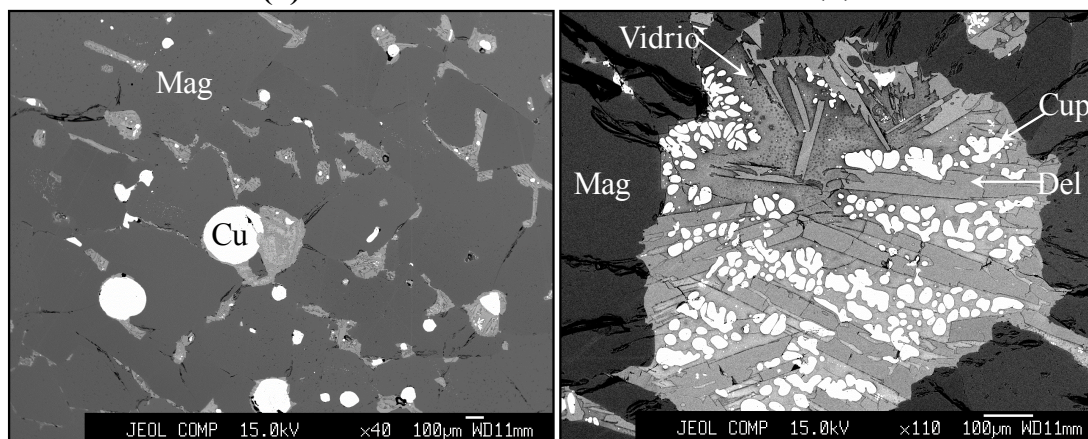
SUBTIPO Ia



(a)

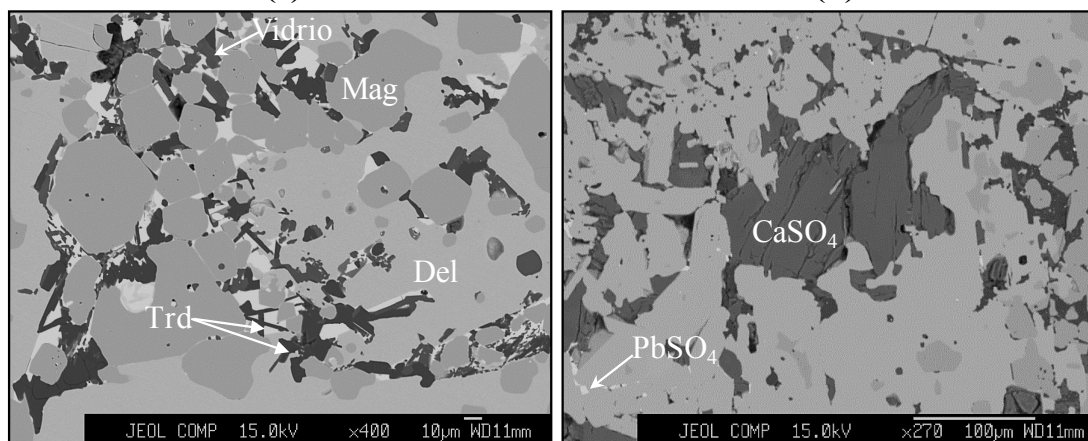
SUBTIPO Ib

(b)



(c)

(d)



(e)

(f)

Figura 4.17. Imágenes BSE de las acrecciones de Tipo I, mostrando las relaciones texturales de las fases minerales que la componen. **(a)** y **(b)**: Acrecciones subtipo Ia; **(c)**, **(d)**, **(e)** y **(f)**: Acrecciones subtipo Ib. Abreviatura de las fases: Mag (magnetita), Del (delafosita), Cup (cuprita), Cu (cobre), Trd (tridimita).

- 2) Acreciones de Tipo II: muestran una textura microporfídica con cristales de magnetita y gotas de mata en una matriz fayalítica, **Figura 4.18(a) y 4.18(b)**. Los cristales de magnetita, se presentan en general bien formados, pero con huecos en su interior rellenos de líquido residual (vidrio o fayalita). El crecimiento preferente de las esquinas del cristal hace que el líquido residual quede atrapado en su interior, dándole una apariencia esquelética. Las gotas de mata en este tipo de acreciones difieren de las encontradas en las acreciones de Tipo I. Se muestra un sistema de dos líquidos inmiscibles distribuidas aleatoriamente en la matriz. Las gotas se componen de un núcleo de forma casi esférica de cobre metálico rodeado por un borde de forma irregular formado por calcosina (Cu_2S), **Figura 4.18(b)**. La inmiscibilidad de estos dos líquidos no siempre se muestra, tal y como se observa en la **Figura 4.18(a)**.

Los espacios intersticiales entre los cristales de magnetita y las gotas de $\text{Cu}^\circ\text{-Cu}_2\text{S}$, aparecen rellenos de finos cristales de fayalita, **Figura 4.18(a)** y de vidrio, **Figura 4.18(b)**.

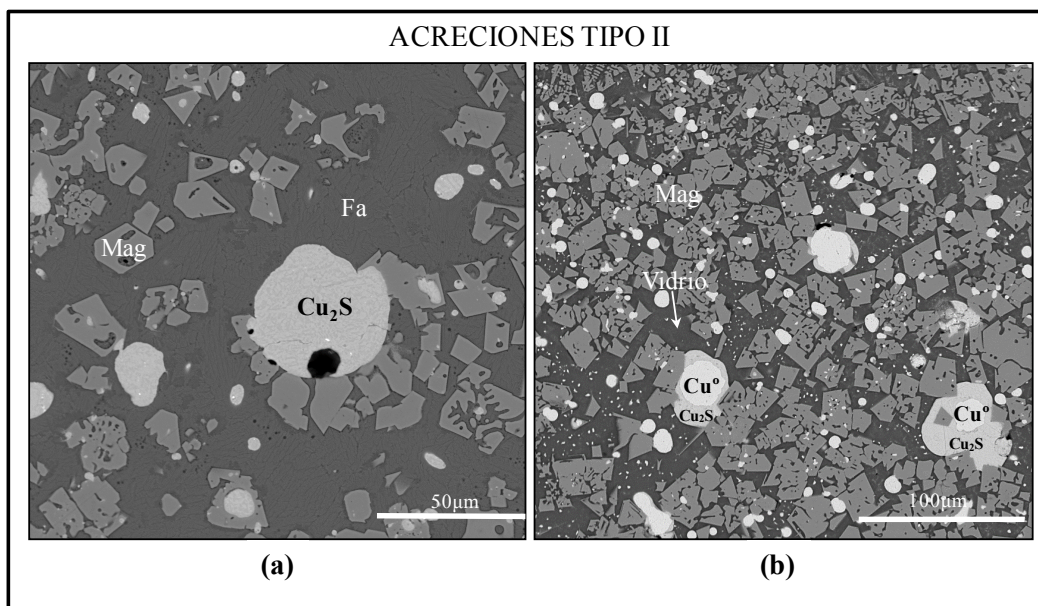


Figura 4.18. Imágenes BSE de las acreciones de Tipo II, mostrando las relaciones texturales de las fases minerales que la componen. Abreviación de las fases: Mag (magnetita), Fa (fayalita), Cu° (cobre).

- La composición química-mineral de las distintas fases se presentan en el **ANEXO 4**.

4.1.2.2. Origen y mecanismo de formación de las acreciones

La composición de las fases y las relaciones texturales de las acreciones formadas durante el proceso de fusión flash son similares a las de los materiales arrastrados por los gases del horno. Las escorias de Tipo I son similares a las acreciones de Tipo I, y las escorias de Tipo II son similares a las acreciones de Tipo II. Esto conduce a que las acreciones son formadas por el aporte y acumulación de gotas de fundido que son arrastradas por el flujo de gases generado en la fusión. Estos son dirigidos hacia la salida de gases del horno o uptake desde donde se dirige hacia la caldera recuperadora de calor y precipitadores electrostáticos para ser enfriados y desempolvados.

La secuencia de cristalización de las acreciones de Tipo I es similar a la secuencia de cristalización de las escorias de Tipo I por lo que en términos de equilibrio de fases pueden ser descritas mediante la sección pseudoternaria {"Cu₂O"-SiO₂-"Fe₂O₃"} de Hidayat et al., (2012) del sistema multicomponente {Cu-Fe-O-Si} mostrado en la **Figura 4.8**.

Una única diferencia existe en la secuencia de cristalización entre las escorias de Tipo I y las acreciones de Tipo I. En las acreciones, el sistema alcanza la temperatura eutéctica (E3, eutéctico ternario) {Cup-Del-Trd} con valores de pO₂ superior a 10⁻⁵atm, donde las fases sólidas {Cup-Del-Trd} coexisten en equilibrio con el líquido residual. En este momento, el sistema sufre sobreenfriamiento y por tanto una rápida solidificación, por lo que el líquido residual se transforma en vidrio no alcanzando, por tanto, la temperatura solidus del sistema. En la **Figura 4.17(e)** se observa los cristales de tridimita (promedio 97%SiO₂±0.6) y vidrio en los intersticios entre los cristales de magnetita y delafosita.

La química mineral y las características texturales de las acreciones de Tipo II sugieren, de igual manera que las escorias de Tipo II, que su origen y secuencia de cristalización puede ser descrito mediante el diagrama de fases del sistema {SiO₂-FeO-Fe₂O₃} de Muan (1955), **Figura 4.9**. En ambas, escorias y acreciones, la cristalización comienza con la formación de magnetita a presiones parciales de oxígeno entre 10⁻⁷ y 10⁻⁸atm. Con un enfriamiento continuado el sistema alcanza el cotéctico {Fa-Mag} (punto L2, **Figura 4.9**), por lo que la pO₂ disminuye entre 10⁻⁹ y 10⁻¹⁰atm. A partir de este punto (L2), el sistema puede evolucionar hacia el eutéctico ternario E3 {Fa-Mag-Trd} o hacia el peritético P.

Como se ha comentado anteriormente, las acreciones de Tipo I son las más abundantes y más concretamente las del subtipo Ib. El tipo de textura que presentan, la textura acumulada, se forma como consecuencia de la separación de cristales y líquido. De manera, que cuando las gotas de fundido alcanzan la unión horno-caldera deben darse las condiciones idóneas para que la velocidad de enfriamiento sea lenta y se formen cristales euhedrales de magnetita. Estos cristales se separan del líquido poco viscoso por diferencia de densidad, y son acumulados formando empaquetamientos poligonales. La efectividad de la separación entre cristales y líquido no es total ya que en los intersticios de los cristales queda líquido que rellena esta porosidad y que finalmente llega a cristalizar. La repetición de este aporte de gotas y su posterior cristalización produce capas de escoria con una importante cantidad de gotas de cobre formando una acreción en el espacio geométrico ubicado en la unión horno-caldera.

En la **Figura 4.19** se muestra un esquema simple de la estructura del HF donde se representa el proceso de formación de las acreciones basado en las texturas observadas.

En el esquema 1, se muestra la carga de gotas de fundido que es arrastrado por la corriente de gases del horno flash durante el proceso de fusión.

En el esquema 2, las gotas de fundido alcanzan el lugar geométrico de la unión horno-caldera.

En el esquema 3, las gotas de fundido se depositan comenzando la formación incipiente de la acreción.

En el esquema 4, se muestra las diferentes capas de escoria que forman finalmente la acreción. Cada capa sirve de superficie para la acumulación de fundido.

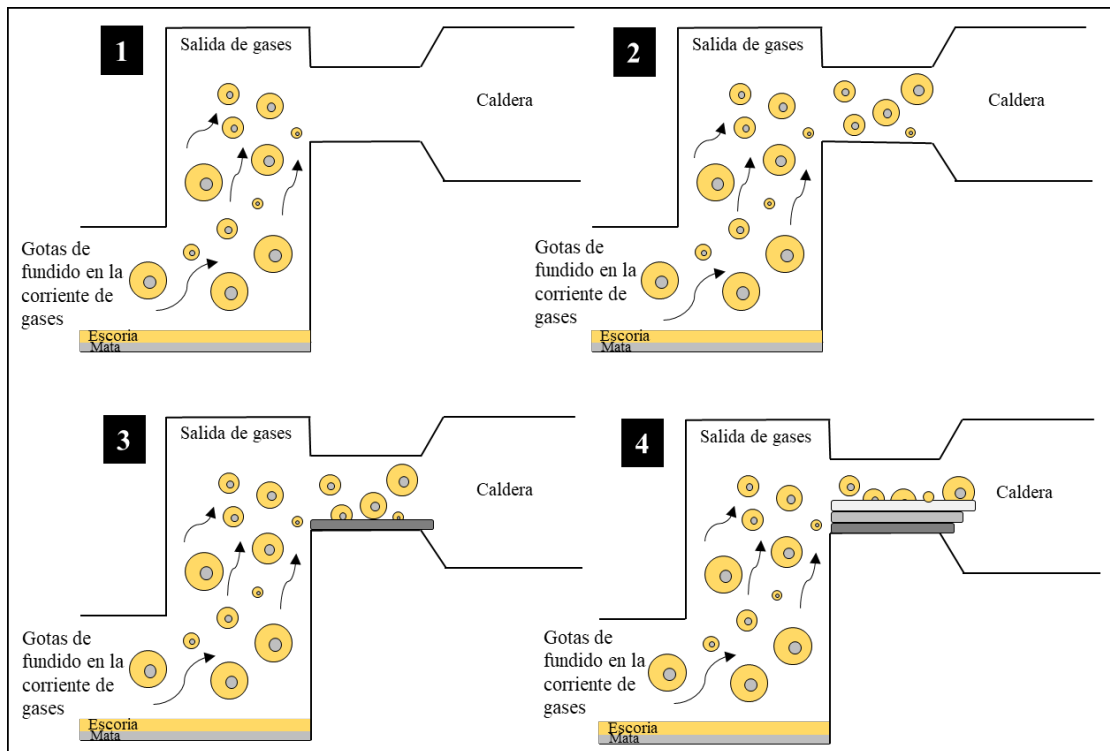


Figura 4.19. Esquema simple de parte de la estructura del HF, concretamente la unión de la salida de gases con la caldera recuperadora de calor. En él se representan las gotas de fundido que son arrastradas por la corriente de gases producto del proceso de fusión flash hasta alcanzar la unión horno-caldera donde se forman las acreciones.

En la siguiente figura se muestran dos imágenes de las acreciones formadas entre la salida de gases del HF y la caldera recuperadora de calor de AC.

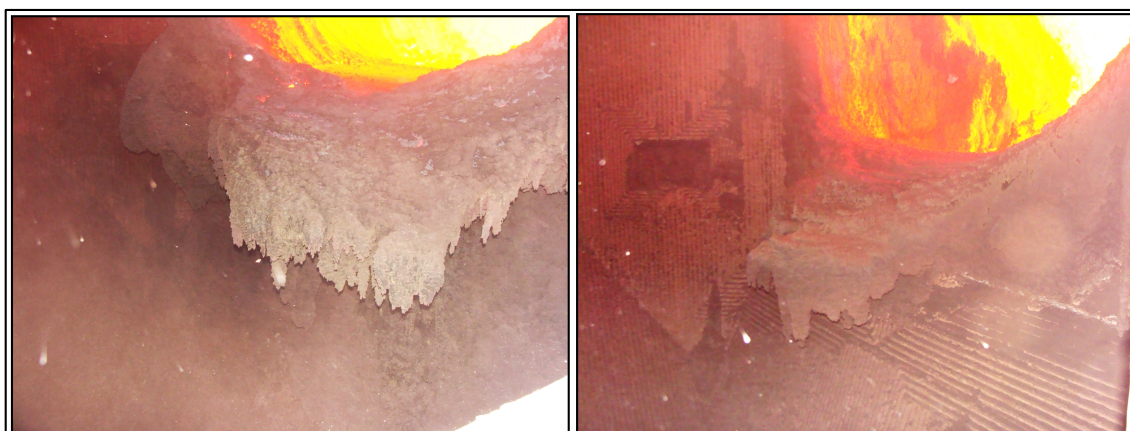


Figura 4.20. Acreciones entre la salida de gases del HF y caldera de AC.

4.1.3. Escoria muestreada en el interior del HF y del HE

4.1.3.1. Caracterización: relaciones texturales y composición química

El resultado del muestreo realizado en el interior de los hornos con la barra de acero, descrito en el Capítulo 3, se observa en la imagen BSE realizada en la muestra de escoria obtenida, **Figura 4.21**.

Las texturas observadas permiten interpretar la tasa de enfriamiento del fundido, bajo la cual dependerá la tasa de nucleación y la tasa de crecimiento de los cristales. El resultado textural de la cristalización del fundido escoria se puede entender mediante el gráfico que muestra las curvas de nucleación y crecimiento de cristales en un fundido para tres temperaturas de enfriamiento T_a , T_b y T_c (Winter, 2001) en la **Figura 4.21(a)**. Junto al gráfico se muestra la imagen BSE de la escoria solidificada donde se relaciona ésta con las temperaturas T_a , T_b y T_c , **Figura 4.21(b)**.

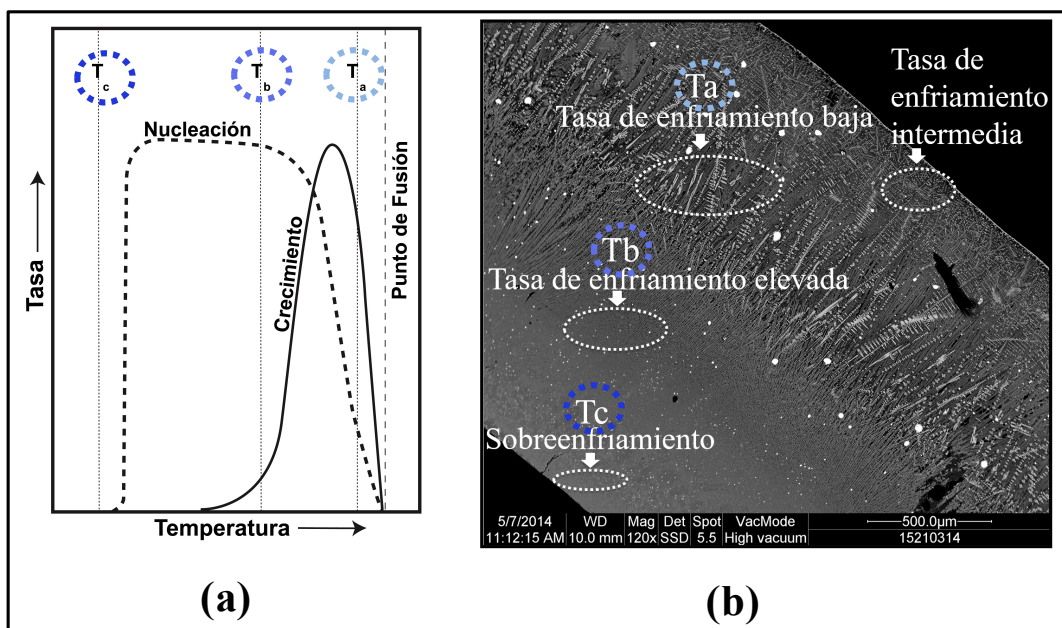


Figura 4.21. (a): Diagrama tasa de nucleación y crecimiento de cristales en función de la temperatura (Winter, 2001); (b): Imagen BSE de la escoria solidificada en forma de costra que muestra las texturas resultantes del muestreo con la barra de acero.

En el momento que la escoria entra en contacto con la barra fría se produce un sobreenfriamiento del fundido en la parte adherida a la barra produciéndose vidrio debido al descenso instantáneo de la temperatura, caso T_c . En este punto, tanto la tasa de nucleación como la tasa de crecimiento son nula, por lo que en esta zona no se forman cristales, pero si gotas de mata producto de la exsolución a partir del fundido escoria (Jalkanen et al., 2003). Esto hace indicar que la escoria en el interior del horno, concretamente en la zona central se encuentra totalmente fundida.

A continuación, hacia el exterior, la temperatura aumenta hasta T_b donde la tasa de crecimiento es pequeña pero una tasa de nucleación alta, dando lugar a la formación de cristales pequeños.

El siguiente episodio muestra que la temperatura aumenta hasta T_a , donde la tasa de nucleación será baja y la tasa de crecimiento es alta dando lugar a cristales relativamente grandes.

En la parte más externa de la costra que se adhiere a la barra hay una zona donde el tamaño de los cristales y de las gotas es menor que los formados en la zona correspondiente a la temperatura T_a . Esto puede indicar que, al estar en contacto con el fundido, esta parte sufre recalentamiento por lo que los cristales y las gotas volverían a fundirse y formar parte de la escoria fundida, por lo que la tasa de enfriamiento podría ser considerada intermedia, respecto a las anteriores descritas. Este estadio se situaría justo antes de llegar a la curva del punto de fusión que sería la temperatura liquidus del fundido, por encima de la cual el fundido está totalmente líquido.

En la zona de sobreenfriamiento (temperatura T_c) **Figura 4.22**, se realizaron análisis microquímicos en ventana con la microsonda electrónica con el objeto de caracterizar químicamente la escoria fundida.

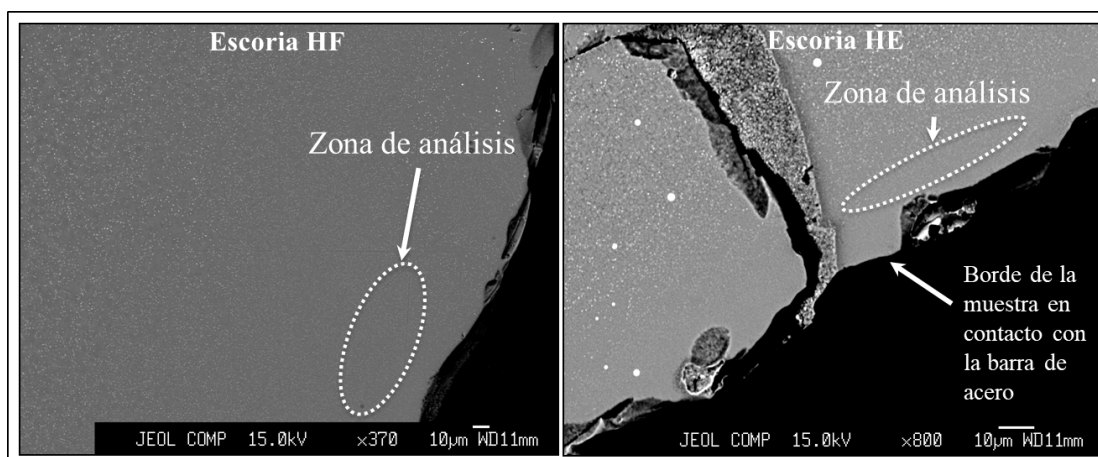


Figura 4.22. Zona de análisis en las muestras de escorias sobreenfriadas muestreadas en el interior del HF y del HE.

En el **ANEXO 5** se presentan los resultados de los microanálisis. La escoria líquida del HF contiene de Cu y S disueltos 1.0 ± 0.3 y 0.83 ± 0.2 porcentaje en peso, respectivamente. La ratio Fe/SiO_2 está entre 1.2 y 1.8 siendo la ratio media de 1.5. Estos valores se encuentran dentro de los valores típicos de operación del HF (**Tabla 1.1, apartado 1.1.4.1**). Respecto a los óxidos menores el Al_2O_3 y el CaO son los más abundantes. El contenido medio de Al_2O_3 está en torno al 3.75% en peso y de CaO en 1.44% en peso. El resto de óxidos tales como Na_2O , K_2O , CoO, MgO, PbO, NiO, ZnO se encuentran igual o por debajo del 1.0%.

Las escorias líquidas del HE contienen menor porcentaje de S disueltos que de Cu, un 0.72% respecto al 0.80%, respectivamente. La ratio media Fe/SiO_2 varía entre 1.2 a 1.6. Los contenidos de óxidos menores tales como Al_2O_3 y CaO son similares a los de la escoria líquida del HF, 3.39% y 1.37% en peso, respectivamente. Destaca el contenido de ZnO 1.25 ± 0.5 % en peso. El contenido del resto de óxidos también se encuentra por debajo del 1.0%.

4.1.4. Escoria muestreada en el exterior del HF y del HE

4.1.4.1. Caracterización: relaciones texturales y composición química-mineral

Las fases minerales identificadas en las escorias de ambos hornos son fayalita (Fe_2SiO_4), magnetita ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$), vidrio intersticial y gotas de mata, **Figura 4.22 (a), (b), (c) y (d)**.

Estas escorias se caracterizan en general por presentar una textura de tipo spinifex que consiste en el desarrollo de cristales esqueléticos y con formas prismáticas alargadas de fayalita entrecruzados entre sí. Este tipo de texturas son indicativas de un proceso rápido de cristalización debido a un enfriamiento brusco del fundido.

Los cristales de magnetita también presentan formas de crecimiento que indican procesos de rápida cristalización. Estas formas dan lugar a cristales esqueléticos formados por un crecimiento preferente de las esquinas quedando líquido atrapado en su interior. En las escorias del HF se presentan preferentemente orientados formando característicos enrejados sobre los cristales de fayalita. En las escorias del HE se presentan aislados en los intersticios de los cristales de fayalita y son de menor tamaño ($<10\mu\text{m}$).

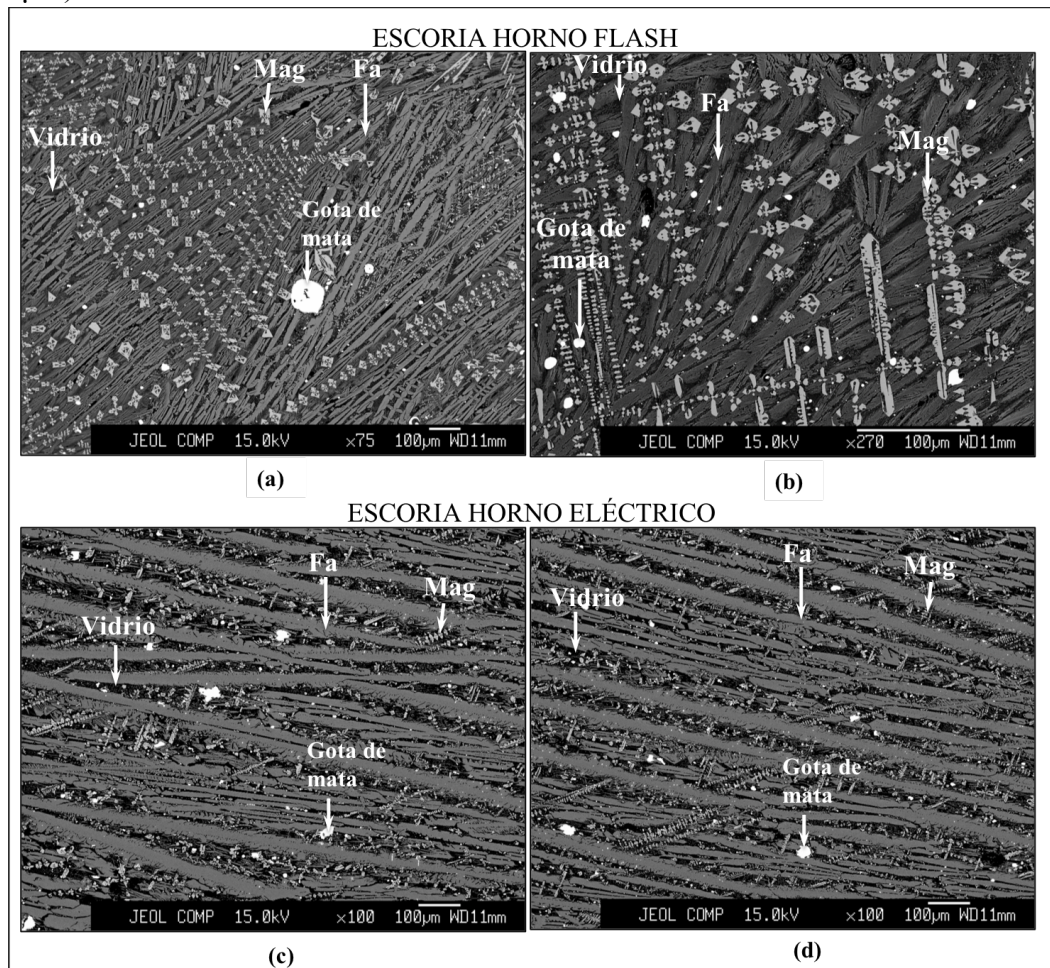


Figura 4.23. Imágenes BSE de las texturas de las escorias del HF y HE muestreadas con cucharón en las canales de sangrado. **(a)** y **(b)**: Escoria HF; **(c)** y **(d)**: Escoria HE. Abreviaturas de las fases: Fa (fayalita), Mag (magnetita).

Los cristales de fayalita presentan un contenido medio de 29.58 % de SiO₂ y 66.61% de FeO con bajas proporciones de MgO (concentración media 1.51%). La relación FeO/FeO+MgO es superior a 0.90 por lo que los cristales se encuentran dentro del campo composicional de la fayalita.

Las magnetitas se caracterizan por altos contenidos en Fe³⁺, en un rango entre 1.79 a 2.00 átomos por fórmula unidad (apfu), y valores de Fe²⁺ entre 0.55 a 0.96 apfu, respondiendo a una fórmula estructural media de ^T(Fe₁)^M(Fe_{0,93})₂ O₄. Esto responde a una concentración media de Fe₂O₃ de 59.76% y 31.79% de FeO. La concentración media de Al₂O₃ y TiO₂, es significativa, 3.16% y 1.25%, respectivamente. Estos elementos sustituyen a Fe³⁺ en los huecos tetraédricos de la estructura de las magnetitas.

El vidrio intersticial tiene una composición silicatada (49.18% de SiO₂ HF, 49.28% HE), un alto porcentaje de FeO (22.94%HF, 18.95%HE) y contenidos apreciables de Al₂O₃ (12.06% HF, 14.42%HE), CaO (5.75%HF, 6.29%HE) y K₂O (2.71%HF, 3.77%HE). La concentración media de Cu disuelto es baja, 0.21% en el HF y de 0.11% en el HE.

Las gotas de mata analizadas en las escorias del HF son sulfuros metálicos con unos contenidos medios en torno a 74% de Cu, 21% de S y 3% de Fe, con una fórmula estructural media de Cu_{1.67}S, por lo que su composición química se aproxima a la composición química teórica de la calcosina (Cu₂S).

Las gotas de mata analizadas en las escorias del HE tienen un contenido algo menor en Cu y mayor en Fe. Los valores medios se encuentran en torno a 69%Cu, 23%S y 8%Fe con una fórmula estructural media de Cu_{5.67}Fe_{0.89}S_{4.00}. En este caso se aproximan a la composición química teórica de la bornita (Cu₅FeS₄).

Los resultados de los microanálisis de cada una de las fases se presentan en los **ANEXOS 6 y 7**. Para el cálculo de Fe₂O₃ de la magnetita se empleó el método de Droop (Droop, 1987).

Desde el punto de vista químico, las escorias se caracterizan por un amplio rango en el contenido de cobre, entre un 0.97 y 2.48% en peso en las escorias del HF y un 0.92 a 1.68% en peso en las escorias del HE. El contenido en magnetita, obtenido por la balanza Satmagan, varía entre 9.00 y 18.00% en el HF y entre 5.00 y 12.00% en el HE, y la ratio Fe/SiO₂, varía entre 1.4-1.7 en ambas escorias. En cuanto al contenido de elementos minoritarios, son el Al y el Ca los más abundantes, en este orden. En la siguiente tabla, **Tabla 4.1**, se presentan los rangos de composición química de las escorias del HF y del HE.

Tabla 4.1. Composición química de las muestras de escoria recogidas en las canales de sangrado en el HF y en el HE. Análisis químico por FRX.

Elem./óxido	Escoria HF			Escoria HE			
	% en peso	Rango	Promedio	Desviación	Rango	Promedio	Desviación
Cu		0.97-2.48	1.37	±0.29	0.92-1.68	1.12	±0.14
Fe		42.13-45.09	43.70	±0.76	42.88-47.00	44.63	±0.76
Al		1.25-1.89	1.63	±0.14	1.03-1.78	1.48	±0.14
Ca		0.56-1.68	1.06	±0.24	0.51-1.32	0.83	±0.18
K		0.36-0.62	0.55	±0.05	0.35-0.56	0.47	±0.05
Mg		0.26-0.52	0.41	±0.05	0.27-0.78	0.35	±0.07
Na		0.06-0.16	0.09	±0.02	0.04-0.19	0.11	±0.04
SiO ₂		27.26-30.27	29.03	±0.76	27.21-31.37	29.41	±0.96
Fe ₃ O ₄ (SAT)		9.00-18.00	12.68	±1.63	5.00-12.00	9.02	±1.62
Fe/SiO ₂		1.4-1.7	1.5		1.4-1.7	1.5	

Se estimó la moda mineral de las escorias mediante técnicas de análisis de imagen realizadas con ImageJ v. 1.50g sobre imágenes BSE de las escorias de canal. Esta estimación se realiza en base al porcentaje de superficie ocupado por cada mineral en la imagen. Dado que existen algunas variaciones composicionales entre las muestras de escoria (**Tabla 4.1**) y también existen fluctuaciones en la temperatura de las escorias de canal en el momento del muestreo, el porcentaje de vidrio y los porcentajes de las fases cristalizadas a partir del fundido-escoria son variables, **Tabla 4.2**. El porcentaje de gotas de mata incluidas en la escoria es también variable.

Tabla 4.2. Moda mineral de la escoria del HF y del HE

Fase mineral	HF	HE
	%Superficie	%Superficie
Fayalita	78.93-86.81	62.58-81.79
Magnetita	4.03-12.27	2.31-8.27
Vidrio	3.72-9.86	12.74-30.99
Gotas de mata	0.45-1.95	0.40-0.91

4.1.4.2. Contenido de cobre en la escoria fundida muestreada en el interior y en el exterior del HF y del HE

Los resultados del microanálisis de la escoria fundida realizado en las muestras sobreenfriadas obtenidas en el interior y en el exterior (canales de sangrado) de los hornos, mostraron que la diferencia en el contenido de cobre disuelto es baja, por lo que esto puede ser un indicativo de que las fluctuaciones de la pO₂ en el reposador del HF (Taskinen et al., 2001) y en el HE son bajas. En la **Tabla 4.3** se presentan los valores medios.

Tabla 4.3. Contenido de Cu disuelto en la escoria líquida del HF y del HE

Elemento/ %	HF		HE	
	Interior	Exterior	Interior	Exterior
\bar{X}_{Cu} disuelto	1.00 ± 0.3	0.92 ± 0.1	0.80 ± 0.1	0.71 ± 0.2

El contenido de cobre disuelto se considera alto para los niveles aportados en la literatura (Yazawa, 1974, Mackey, 1982, Schlesinger et al., 2011) en escorias operadas con grados de mata entre 60 y 65%.

En la **Figura 4.24** y en la **Figura 4.25** se muestran las imágenes BSE de las muestras de escoria sobreenfriada en el interior y en el exterior de los hornos. En ambas, se observa que las escorias se encuentran sobrecalentadas por lo que su temperatura se encuentra por encima del liquidus. La escoria del HF que entra en el HE para su proceso de limpieza no contiene cristales.

La diferencia entre ambas escorias líquidas se observa en el contenido de gotas en la zona donde se formó vidrio. En las muestras del interior del horno la presencia de gotas es prácticamente inexistente, si observándose gotas producidas por exsolución (Jalkanen et al., 2003). En las muestras del exterior (canal de sangrado), la zona vítrea se encuentra cargada de gotas diferenciándose de la zona de microcristales y gotas de mata producidas por exsolución. Estas gotas presentes en la escoria líquida que sale de ambos hornos pueden ser atribuidas a las gotas que no llegan a decantar y quedan atrapadas en la escoria en suspensión.

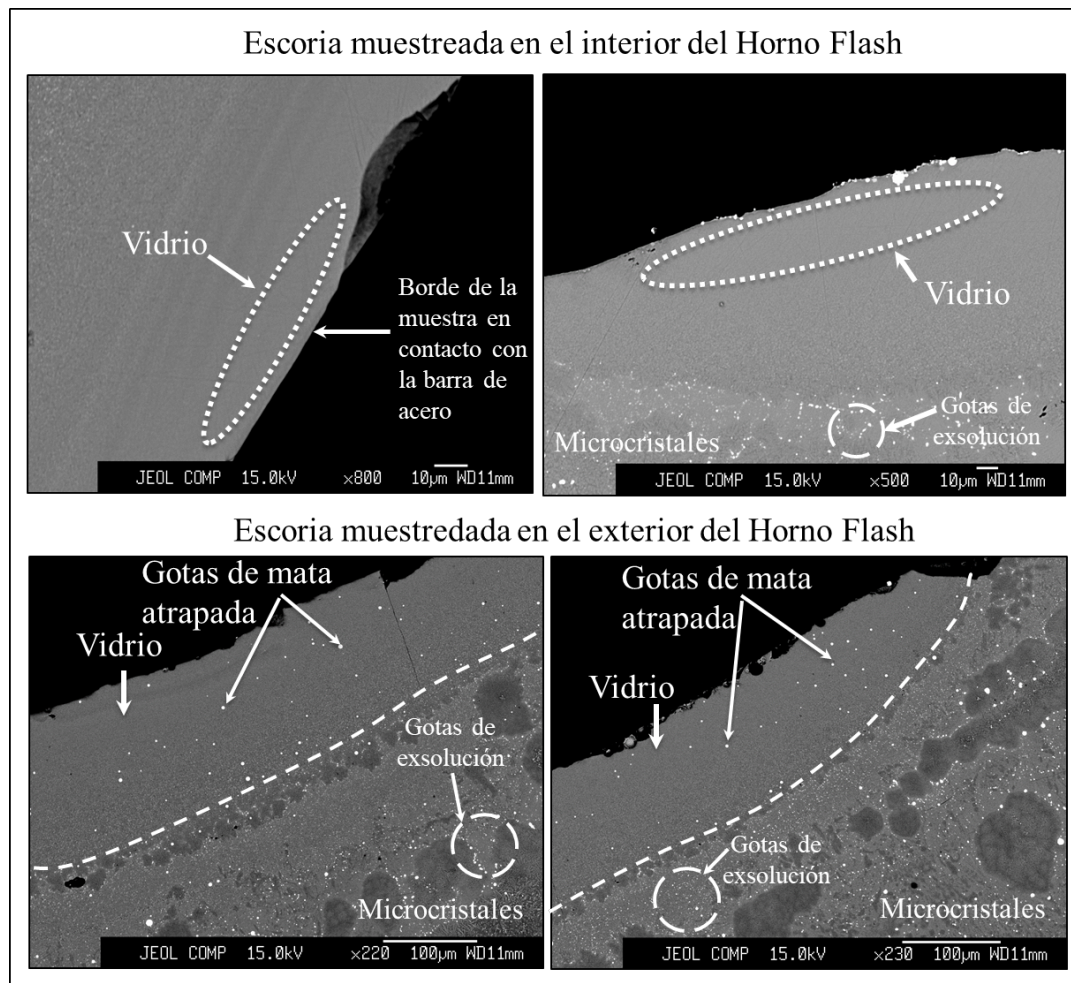


Figura 4.24. Imagen BSE de la escoria líquida del HF muestreada en el interior y en el exterior del horno.

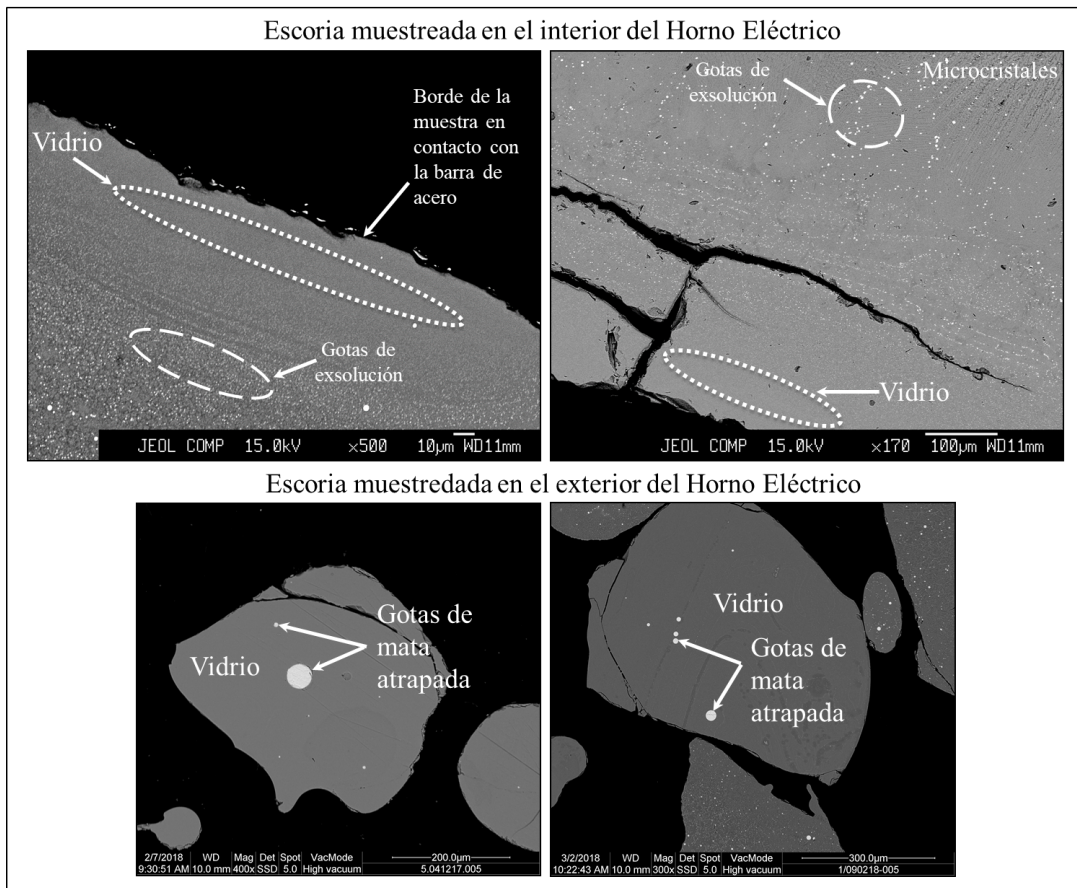


Figura 4.25. Imagen BSE de la escoria líquida del HE muestreada en el interior y en el exterior del horno.

BIBLIOGRAFÍA

1. Assael, M. J., Kalyva, A. E., Antoniadis, K. D., Michael Banish, R., Egry, I., Wu, J., & Wakeham, W. A. (2010). Reference data for the density and viscosity of liquid copper and liquid tin. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 39(3), 033105. <https://doi.org/10.1063/1.3467496>
2. Chakrabarti, D. J., & Laughlin, D. E. (1983). The Cu-S (copper-sulfur) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 4(3), 254-271. <https://doi.org/10.1007/BF02868665>
3. Droop, G. T. R. (1987). A general equation for estimating Fe^{3+} concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria. *Mineralogical magazine*, 51(361), 431-435. <https://doi.org/10.1180/minmag.1987.051.361.10>
4. Hidayat, T., Henao, H. M., Hayes, P. C., & Jak, E. (2012). Phase equilibria studies of the Cu-Fe-O-Si system in equilibrium with air and with metallic copper. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 43(5), 1034-1045. <https://doi.org/10.1007/s11663-012-9683-x>
5. Jalkanen, H., Vehviläinen, J., & Poijärvi, J. (2003). Copper in solidified copper smelter slags. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 32(2), 65-70. <https://doi.org/10.1034/j.1600-0692.2003.00536.x>
6. Mackey, P. J. (1982). The physical chemistry of copper smelting slags—a review. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 21(3), 221-260. <https://doi.org/10.1179/cmq.1982.21.3.221>
7. Muan, A. (1955). Phase equilibria in the system FeO-Fe₂O₃-SiO₂. *JOM*, 7(9), 965-976.
8. Philpotts, A., & Ague, J. (2009). *Principles of igneous and metamorphic petrology*. Cambridge University Press.
9. Schlesinger, M. E., Sole, K. C., & Davenport, W. G. (2011). *Extractive metallurgy of copper*. Elsevier.
10. Sharma, R. C., & Chang, Y. A. (1980). A thermodynamic analysis of the copper-sulfur system. *Metallurgical Transactions B*, 11(4), 575-583. <https://doi.org/10.1007/BF02670137>
11. Stefanova, V., Shentov, D., Mihailova, I., & Iliev, P. (2012). Investigation of the phase composition of accretions formed into WHB under flash smelting of copper concentrate. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 53(1), 26-32. <https://doi.org/10.3103/S106782121201021X>
12. Sundström, A. W., Eksteen, J. J., & Georgalli, G. A. (2008). A review of the physical properties of base metal mattes. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 108(8), 431-448. ISSN 2225-6253
13. Taskinen, P., Seppälä, K., Laulumaa, J., & Poijärvi, J. (2001). Oxygen pressure in the Outokumpu flash smelting furnace—Part 2: the DON process. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 110(2), 101-108. <https://doi.org/10.1179/mpm.2001.110.2.101>
14. Whitney, D. L., & Evans, B. W. (2010). Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American mineralogist*, 95(1), 185-187. <https://doi.org/10.2138/am.2010.3371>
15. Winter, J. D. (2001). *An introduction to igneous and metamorphic petrology: Upper Saddle River, New Jersey*, Prentice-Hall, 697 p. ISBN 0-13-240342-0
16. Yazawa, A. (1974). Thermodynamic considerations of copper smelting. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 13(3), 443-453. <https://doi.org/10.1179/cmq.1974.13.3.443>
17. Yazawa, A., & Kameda, M. (1953). Fundamental Studies on Copper Smelting I: Partial Liquidus Diagram for FeS-FeO-SiO₂ System. *The Technology Reports of the Tohoku Univ*, 18, 40-58.

4.2. CÁLCULOS TERMOQUÍMICOS

En este apartado se presenta y se discute el análisis termoquímico del sistema escoria, del HF y del HE, con el objeto de caracterizar la escoria líquida en equilibrio termodinámico bajo condiciones semejantes a la de proceso en ambos hornos. En primer lugar, se realiza una breve introducción a la modelación termodinámica y al programa de cómputo termodinámico utilizado en esta tesis para el cálculo del equilibrio complejo de sistemas multicomponentes. A continuación, se define la composición del sistema escoria, del HF y del HE, así como las temperaturas para los cálculos de entrada en el programa. Se presentan y se discuten gráficos de temperatura liquidus y solubilidad del cobre en función de varios indicadores. En el HE se estudia y se discute el proceso de reducción por la adición de antracita. Finalmente, se muestran y se presentan los resultados de la metodología utilizada para realizar la cuantificación estimada de las pérdidas químicas y mecánicas de cobre en las escorias fundidas en el HF y en el HE.

4.2.1. Modelación termodinámica: FactSage™

La termodinámica computacional es una poderosa herramienta de simulación, basada en el método CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams), para el conocimiento del comportamiento de los materiales a partir del desarrollo de bases de datos termodinámicos (Spencer, 2008). Las bases de datos contienen los parámetros necesarios para el cálculo de la energía libre de Gibbs de todos los componentes de un sistema y de todas las soluciones en función de la temperatura, presión y composición.

El cálculo de estos parámetros está basado en modelos de soluciones líquidas y sólidas. EL modelo de soluciones líquidas que mejor describe los fundidos escoria y mata es el modelo cuasi-químico modificado de ordenamiento de corto alcance (Pelton et al., 2000, 2001). Éste es una modificación del modelo cuasi-químico de Fowler y Guggenheim (Pelton et al., 2000) para poder ser aplicado a fundidos silicatados. En estos fundidos la entalpía de la mezcla tiende a un mínimo cuando la composición es $X_{\text{SiO}_2}=1/3$ (X_{SiO_2} , fracción molar) y no de 0.5 como en sistemas binarios. Este máximo ordenamiento es debido a la composición Me_2SiO_4 . Los átomos de Si están enlazados a cuatro O^{2-} formando una estructura en forma de tetraedro SiO_4^{4-} y en función de los enlaces del oxígeno, la estructura se caracteriza por tener oxígenos libres O^{2-} , si separa un par Me-Me, oxígeno enlazados O^0 cuando separa un par Si-Si y oxígenos no enlazados O^- cuando separa un par Me-Si. Un incremento en el contenido de Si los tetraedros SiO_4^{4-} comienzan a polimerizarse formando una red de SiO_2 caracterizando la estructura en especies Q^i (Mysen, 2003), siendo i el número de oxígenos y Q el átomo de Si.

El modelo cuasi-químico modificado calcula la concentración de oxígenos libres, enlazados y no enlazados de los pares Me-Me, Si-Si y Me-Si, considerados como pares de vecinos secundarios más cercanos, en función de la temperatura y la composición.

Este modelo ha sido extendido a sistemas ternarios y soluciones multicomponentes (Pelton et al., 1986, Degterov et al., 1999, Pelton, 2006).

El paquete software/bases de datos utilizado como herramienta computacional para el estudio de los cálculos de equilibrio termodinámico de los fundidos escoria y mata ha sido el software FactSage™ 7.2 (www.factsage.com). FactSage™ nació en 2001 por la fusión de los software FACT-Win y ChemSage en el campo de la simulación termodinámica y hoy en día tiene aplicaciones en los campos de la metalurgia, combustión, corrosión, cerámica, geología, etc (Bale et al., 2002, 2009, 2016). El software es ejecutado bajo el sistema operativo Windows e incluye bases de datos de termodinámica de sustancias puras y soluciones (F.A.C.T y SGPS). Para las soluciones líquidas: escoria y mata incorpora el modelo cuasi-químico modificado para ordenamiento de corto alcance. El menú principal del software está formado por varios módulos. Los utilizados en este estudio son los módulos de “*Compound*”, “*Predom*”, “*Equilib*” y “*Viscosity*”.

El módulo “*Compound*” ha sido utilizado para el cálculo de las entalpías de formación a 25°C y 1300°C de todas las fases minerales en estado sólido y líquido que intervienen en el balance de proceso (**apartado 4.3.1**).

Con el módulo “*Predom*” se ha calculado el diagrama de predominancia $\log_{10}(p\text{SO}_2)$ frente $\log_{10}(p\text{O}_2)$ para el sistema Cu-S-O a 1300°C.

Para la caracterización de las relaciones de fases de los fundidos mata y escoria se ha hecho uso del módulo “*Equilib*”, el cual permite calcular el equilibrio termodinámico minimizando la energía libre de Gibbs que consiste en la búsqueda de la masa y composición de las fases que tienen la mínima energía libre de Gibbs del sistema (Decterov et al., 1999, Bale et al., 2002). Las bases de datos utilizadas han sido del grupo FACT, concretamente FactPs, FToxid y FTmisc (Bale et al., 2016) y las soluciones empleadas han sido FToxid-SLAGA, FToxid-SPINA, FToxid-Oliva y FTmisc-MATT.

Para el cálculo de las viscosidades se ha hecho uso del módulo “*Viscosity*” basado en el modelo cuasi-químico modificado (Decterov et al., 2007, 2009) que relaciona la viscosidad con la estructura del fundido. La base de datos utilizada ha sido Melts, basada en medidas realizadas por encima de la temperatura liquidus de las escorias. Los componentes de esta base de datos son Al_2O_3 - B_2O_3 - CaO - FeO - Fe_2O_3 - K_2O - MgO - MnO - Na_2O - NiO - PbO - SiO_2 - TiO_2 - Ti_2O_3 - ZnO -F (Bale et al., 2009).

4.2.2. Definición de la composición del sistema para cálculos termodinámicos

Para los cálculos de equilibrio termodinámico (temperatura liquidus y solubilidad de los componentes (Cu, Fe_3O_4)), hay que definir el sistema escoria-mata. Los datos analíticos de escoria y mata, determinados por la fundición de AC mediante FRX, fueron analizados estadísticamente. Las composiciones representativas de las escorias en los hornos flash y eléctrico fueron definidas en base al promedio del contenido en SiO_2 (*HF*: $\bar{X}_{\text{SiO}_2} = 29.08\% \pm 1.34, n = 487$), (*HE*: $\bar{X}_{\text{SiO}_2} = 29.30\% \pm 1.10, n = 550$). Las composiciones más cercanas al promedio de SiO_2 fueron las consideradas para los cálculos termoquímicos.

A partir de estas composiciones elementales, se calculó la composición del sistema escoria-mata con el uso del grado de la mata (GM), de la mata generada junto con la escoria de estudio, y el contenido de magnetita en la escoria analizada por la balanza Satmagan. Con el grado de la mata, se calculó la composición de la mata (Cu₂S-FeS) y la ratio Cu/Fe de la mata. Con esta ratio, se calculó la componente mata (Cu₂S-FeS) en la escoria y con el contenido en magnetita se añadió el oxígeno al sistema determinando el FeO y el Fe₂O₃ de la escoria. El resto de los óxidos menores en la escoria se calcularon a partir de sus composiciones elementales. En la **Tabla 4.4** se presenta las composiciones de los sistemas escoria-mata del HF y del HE utilizados para los cálculos termoquímicos partiendo de los datos obtenidos de la caracterización en el laboratorio de la escoria y mata.

Tabla 4.4. Composición del sistema escoria-mata para cálculos termodinámicos

Fases	Composición del sistema	HF/% en peso	HE/% en peso
Escoria	Cu ₂ S	1.73	1.37
	FeS	0.39	0.07
	FeO	49.53	49.31
	Fe ₂ O ₃	8.97	6.21
	SiO ₂	29.34	29.94
	Al ₂ O ₃	3.17	2.48
	MgO	0.50	0.50
	CaO	1.25	1.30
	Na ₂ O	0.07	0.27
	K ₂ O	0.59	0.36
	Fe/SiO ₂	1.5	1.4
Mata	Cu ₂ S	81.41	94.81
	FeS	18.59	5.19
Gas	pSO ₂ (atm)	0.50	-

La escoria del HF fue equilibrada con la mata del fondo del baño correspondiente al mismo proceso de fusión, en este caso con un grado de mata del 65% y con una presión parcial de SO₂ de 0.50atm (enriquecimiento de oxígeno =54% (v/v)), correspondiente al promedio obtenido en el balance de proceso de las ligas desarrollado en el **apartado 4.3.1**. En el caso del HE, se utilizó la mata decantada a partir de la escoria reducida, con un contenido en cobre del 70%.

Se consideraron todas las fases sólidas que podrían formarse en los sistemas de escoria del HF y del HE; espinela, fayalita y tridimita.

Las temperaturas consideradas para los equilibrios termodinámicos en ambos hornos corresponden a los valores más frecuentes. El estudio estadístico del registro de datos industriales en el periodo comprendido entre los años 2015 y 2017, muestra que los valores medios y los valores más frecuentes de temperatura se mantienen prácticamente constantes, **Figura 4.26(a)** y **(b)**. En la **Tabla 4.5**, se presenta las medidas estadísticas de la temperatura de la escoria del conjunto de datos industriales. La temperatura más frecuente del HF es de 1300°C y la del HE de 1270°C.

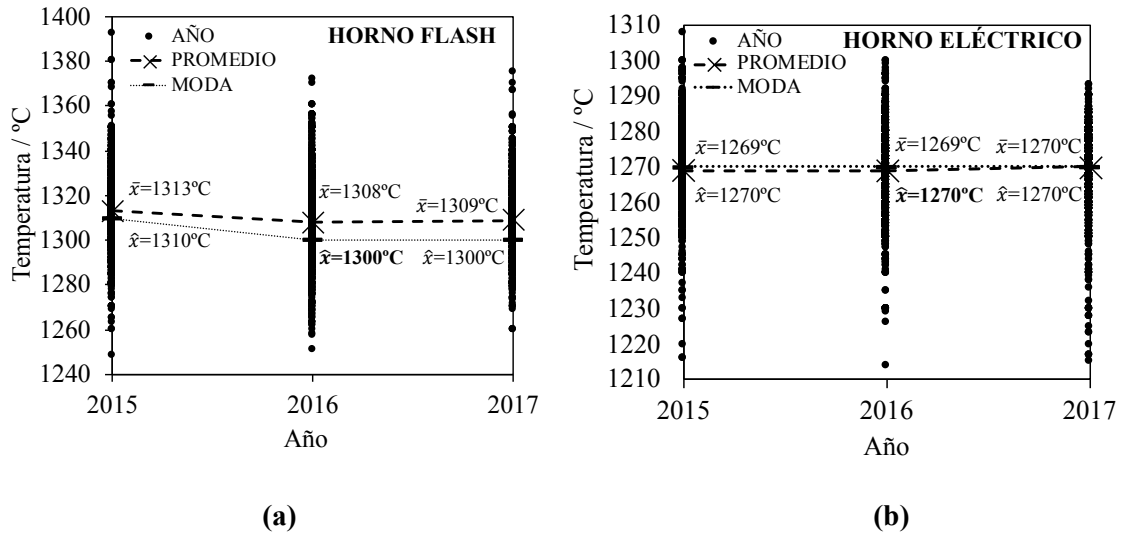


Figura 4.26. Registro de datos industriales de temperaturas de los hornos flash **(a)** y eléctrico **(b)** de los años 2015, 2016 y 2017. Medidas estadísticas: promedio (\bar{X}) y moda (\hat{X}).

Tabla 4.5. Medidas estadísticas de la temperatura de la escoria en los hornos flash y eléctrico: (\bar{x}) media aritmética, (DS) desviación estándar, (Min) valor mínimo, (Max) valor máximo, (\hat{x}) moda, (n) número de datos.

Medidas estadísticas	Temperatura /°C	
	HF	HE
$\bar{X} \pm DS$	1310 \pm 15.92	1269 \pm 10.84
Min	1248	1214
Max	1392	1308
\hat{x}	1300	1270
n	5499	4976

El estudio de modelación del proceso de reducción de la escoria en el HE, presentado y discutido en el apartado 4.2.4.1, se realizó con la composición de la escoria de los convertidores Peirce Smith, con la del HF y con la composición de la mezcla resultante de ambas escorias. Las composiciones normalizadas se presentan en la **Tabla 4.6**. Los contenidos de elementos menores en la escoria del CPS no computan en la composición mezcla debido a la ausencia de los análisis en el registro analítico.

Tabla 4.6. Composición de escoria del CPS, del HF y composición de la mezcla del CPS y HF que ingresan en el HE para el proceso de reducción.

Fase	Composición del sistema	CPS %	HF %	Mezcla CPS (14%) + HF (86%)
	Cu ₂ S	9.74	1.52	2.63
	FeS	0.01	0.47	0.41
	FeO	35.18	52.89	50.41
	Fe ₂ O ₃	25.99	7.45	10.05
	SiO ₂	29.37	31.87	31.52
Escoria	Al ₂ O ₃	-	2.65	2.28
	MgO	-	0.99	0.85
	CaO	-	1.54	1.33
	Na ₂ O	-	0.26	0.22
	K ₂ O	-	0.35	0.30
	Fe/SiO ₂	1.6	1.5	1.5

4.2.3. HORNO FLASH

4.2.3.1. Liquidus de la escoria

- Efecto de la ratio Fe/SiO₂

El control de la temperatura en la escoria es fundamental para el control de la formación de sólidos en el reposador del HF, por este motivo, la temperatura liquidus de la escoria fue calculada para una ratio Fe/SiO₂ comprendida entre 1.1 y 1.9. Este parámetro fue evaluado estableciendo el equilibrio entre la escoria líquida y la mata del fondo del baño con un 65% de Cu y a una pSO₂ de 0.50atm. El potencial de oxidación correspondiente a un grado de mata del 65% es de 10^{-7.4} atm, calculado con FactSageTM.

La **Figura 4.27** muestra la curva liquidus de la magnetita y de la tridimita, cuyo cotéctico se sitúa en una ratio Fe/SiO₂ de 1.2. El liquidus de la magnetita incrementa entre 13°C y 14°C con un incremento de 0.1 en la ratio Fe/SiO₂.

Se han representado las condiciones de operación en la fundición de AC más frecuentes, temperatura de la escoria obtenida en el momento de su sangrado (1300°C) y la composición definida por la ratio Fe/SiO₂ (1.5) de la escoria en el HF sobre el gráfico (triángulo relleno), mostrando de esta manera que la escoria se encuentra completamente fundida y lejos del límite de solubilidad de la magnetita, 109°C por encima. Esta diferencia disminuye a medida que la ratio se acerca al cotéctico {magnetita-tridimita}.

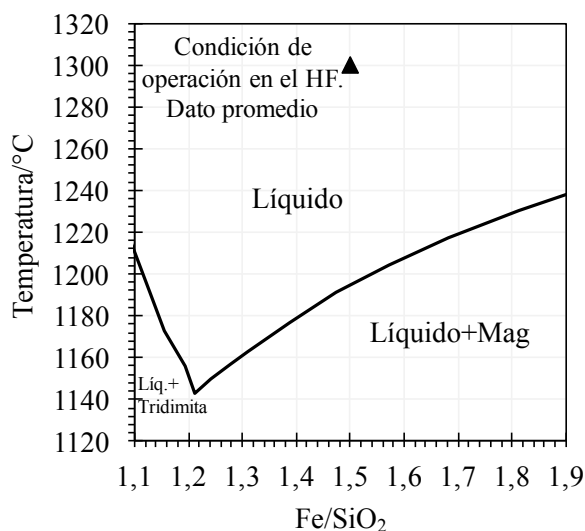


Figura 4.27. Efecto de la ratio Fe/SiO₂ en la temperatura liquidus de la escoria del HF. Escoria en equilibrio con mata de 65%Cu y una pSO₂ de 0.50 atm. Abreviatura de las fases minerales: Mag (magnetita), Trd (tridimita). El triángulo indica el valor más frecuente de temperatura y composición de la escoria (condiciones de operación) en el HF. T=1300°C, Fe/SiO₂=1.5

- Efecto de los óxidos menores

Se ha estudiado el efecto de los óxidos Al₂O₃ y CaO en la temperatura liquidus de la escoria del HF en función de la ratio Fe/SiO₂. Según los análisis de muestras de escorias en planta, el contenido de estos óxidos varía entre 1.4 y 3.6 % en peso en el caso de Al₂O₃ y de 0.8 a 2.3% en peso para CaO, por lo que se establecieron los siguientes rangos; entre 0 y 5% en peso para Al₂O₃ y, entre 0 y 3% para el CaO. El equilibrio se calculó fijando la pSO₂ en 0.50 atm y equilibrando la escoria con una mata de un 65% de Cu. Todos los óxidos se mantienen fijos excepto el óxido de estudio en cada caso.

El efecto de ambos óxidos conduce a un aumento del liquidus de la magnetita (Kongoli et al., 2001, Henao et al., 2010) y una disminución del liquidus de la tridimita (Chen et al., 2005, Henao et al., 2010) cuando aumentan el contenido de los mismos. Como se observa en las **Figuras 4.28 (a) y (b)**, el efecto de estos óxidos es más destacado en el liquidus de la tridimita. El límite de solubilidad de la magnetita más bajo se obtiene cuando estos óxidos no están presentes.

Para una ratio Fe/SiO₂ de 1.5 el liquidus aumenta 9°C y 10°C por cada aumento del 1% en peso de Al₂O₃ y CaO, respectivamente.

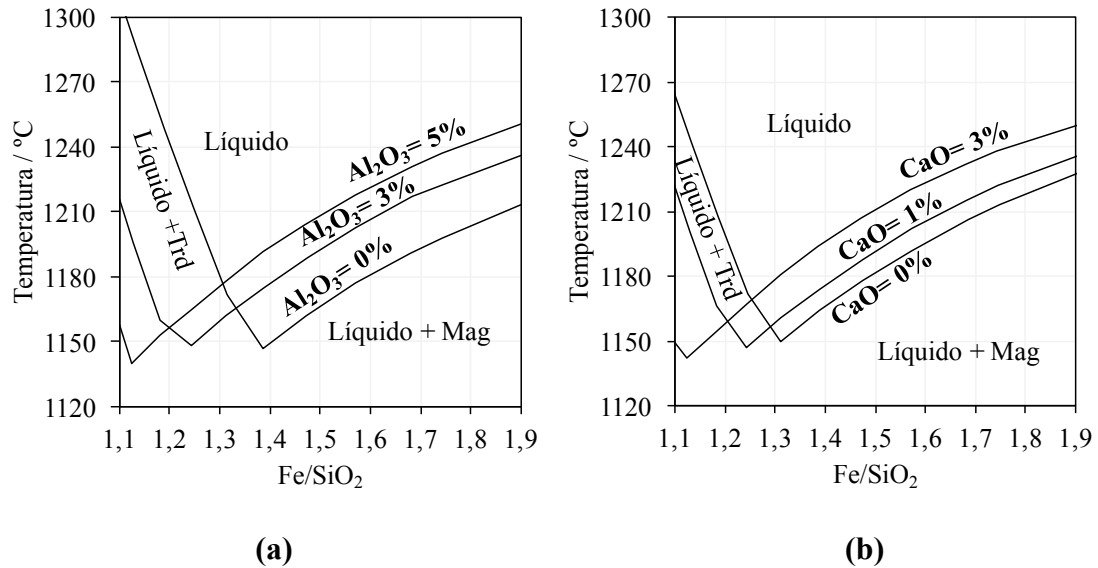


Figura 4.28. (a). Efecto de Al_2O_3 en la temperatura liquidus de la escoria del HF en función de la ratio Fe/SiO_2 . **(b).** Efecto de CaO en la temperatura liquidus de la escoria del HF en función de la ratio Fe/SiO_2 . Abreviatura de las fases minerales Mag (magnetita), Trd (tridimita).

- Efecto de la presión parcial de oxígeno ($p\text{O}_2$)

El efecto de la presión parcial de oxígeno sobre la temperatura liquidus de la escoria es mostrado en la **Figura 4.29**. Se representa el límite de solubilidad de la magnetita en el rango de presiones parciales de oxígeno de $10^{-9.5}$ atm y $10^{-5.5}$ atm y el límite de solubilidad de la fayalita entre $10^{-9.5}$ atm y $10^{-12.5}$ atm. A $p\text{O}_2$ de $10^{-9.5}$ atm, magnetita y fayalita coexisten con el líquido residual. Este punto corresponde a la línea cotéctica {magnetita-fayalita} del diagrama de fases $\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ de Muan (1955) (**Figura 4.9**).

El liquidus de la magnetita aumenta con el aumento de la $p\text{O}_2$ (Hidayat et al., 2010, 2011 y 2011) entre 21°C y 24°C cada $p\text{O}_2=10^{-1}$ atm, mientras que el liquidus de la fayalita aumenta entre 2°C y 6°C .

El sistema de entrada en el cálculo de la temperatura liquidus fue la composición de la escoria con su componente mata y ratio $\text{Fe}/\text{SiO}_2=1.5$ (**Tabla 4.4**) a distintas $p\text{O}_2$.

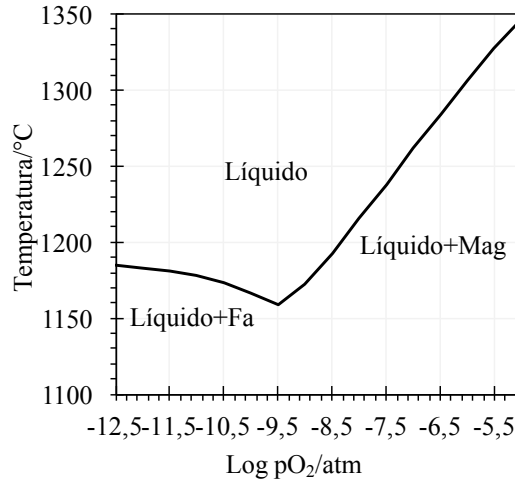


Figura 4.29. Efecto de la presión parcial de oxígeno en la temperatura liquidus de la escoria del HF. Abreviatura de las fases minerales: Mag (magnetita), Fa (fayalita).

4.2.3.2. Contenido de *magnetita líquida* en la escoria fundida

Como se ha mostrado en la **Figura 4.27**, la escoria del HF se encuentra totalmente fundida y lejos de la saturación de la magnetita. Esto significa que todo el Fe está disuelto, como iones Fe^{3+} y Fe^{2+} , y distribuido como FeO y Fe_2O_3 . El potencial de oxidación ($p\text{O}_2$) determina la ratio $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ y por lo tanto la proporción de estos óxidos, que a su vez condiciona la cristalización de la magnetita. El FeO es inestable en presencia de oxígeno y tiende a formar Fe_3O_4 , sin embargo, la presencia de SiO_2 , mediante una determinada ratio Fe/SiO_2 tiende a estabilizar el FeO para formar Fe_2SiO_4 (fayalita), por lo que la formación de magnetita va a depender fundamentalmente del contenido de Fe_2O_3 .

Como se describió anteriormente, estos óxidos de Fe presentes en la escoria coinciden en el campo composicional de la magnetita, por lo que en este estudio el contenido de Fe_2O_3 en la escoria líquida, calculada en equilibrio, correspondería al contenido de magnetita ($\text{Fe}^{3+}_2\text{Fe}^{2+}\text{O}_4$) que pudiera tener la escoria una vez solidificada. Esta consideración permite comparar el contenido de *magnetita líquida*, calculada para una determinada condición de equilibrio, con el contenido de magnetita sólida determinada en las escorias de proceso.

En la **Figura 4.30** se muestra el contenido de *magnetita líquida* en la escoria en función de la ratio Fe/SiO_2 a distintas temperaturas. La *magnetita líquida* aumenta 0.8% a 1.0% por cada incremento de 0.1 en la ratio Fe/SiO_2 y disminuye con la temperatura.

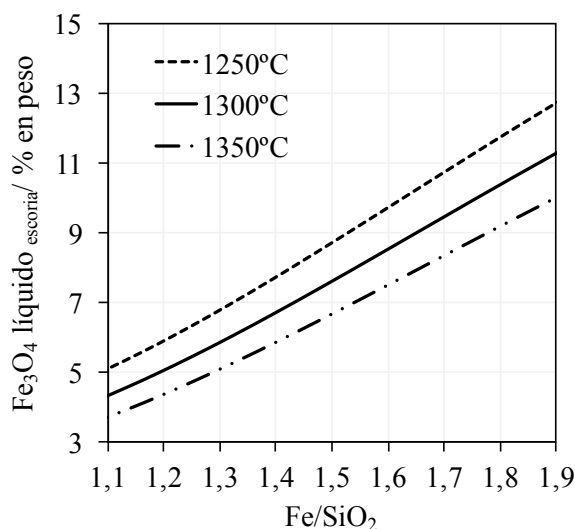


Figura 4.30. Efecto de la ratio Fe/SiO₂ y de la temperatura en el contenido de *magnetita líquida* en la escoria del HF equilibrada con una mata de GM= 65%Cu, una pSO₂=0.50 atm, en el rango de temperaturas comprendido entre 1250°C y 1350°C.

Para esta condición de equilibrio el contenido de *magnetita líquida* a 1300°C y para una ratio de Fe/SiO₂ de 1.5, es del 7.47% en peso, valor muy bajo respecto al valor promedio de magnetita sólida analizada en la balanza Satmagan, 12.68% (**Tabla 4.1, apartado. 4.1.4.1.**). Esto indicaría que una condición de equilibrio no es habitual en la operación del HF.

No obstante, hay que tener en cuenta que el contenido de magnetita sólida depende de la tasa de enfriamiento, y éste del método de muestreo (Mariscal y Herrera, 2009).

4.2.3.3. Solubilidad del cobre: Indicadores

- Ratio Fe/SiO₂

Altas temperaturas y ratios Fe/SiO₂ bajas son favorables para minimizar el contenido de magnetita en la escoria, pero estas condiciones afectarían directamente a la pérdida química de cobre, ya que conduciría a composiciones cercanas a la saturación de la tridimita afectando a la viscosidad de la escoria y, por tanto, dificultando las condiciones de decantación de las gotas de mata (Coursol et al., 2010). Por otro lado, también afectaría al escoriado que protege al refractario de las paredes del horno (Schlesinger et al., 2011). En el caso de incrementos en la ratio Fe/SiO₂, el cobre disuelto en la escoria es menos sensible que al aumento de la temperatura, tal y como se observa en la **Figura 4.31**.

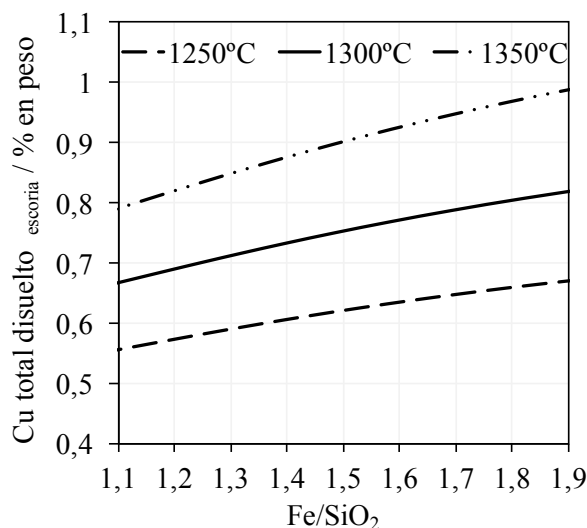


Figura 4.31. Efecto de la ratio Fe/SiO₂ en el contenido de Cu disuelto (pérdida química) en la escoria del HF equilibrada con una mata de GM= 65%Cu, una pSO₂=0.50 atm, en el rango de temperaturas comprendido entre 1250°C y 1350°C.

El cobre disuelto varía un 0.3% en el rango de temperatura de 1250°C a 1350°C para una ratio Fe/SiO₂ de 1.5, en una escoria equilibrada con mata de 65% de Cu.

- Contenido de Fe en la mata

La **Figura 4.32** muestra el contenido de cobre disuelto en la escoria líquida en función del porcentaje de Fe en la mata en el rango de temperaturas comprendido entre 1250°C y 1300°C. En este cálculo, se fijó el porcentaje de Fe de la mata (se asume un fundido binario Cu₂S-FeS) recalculando la composición del sistema escoria – mata.

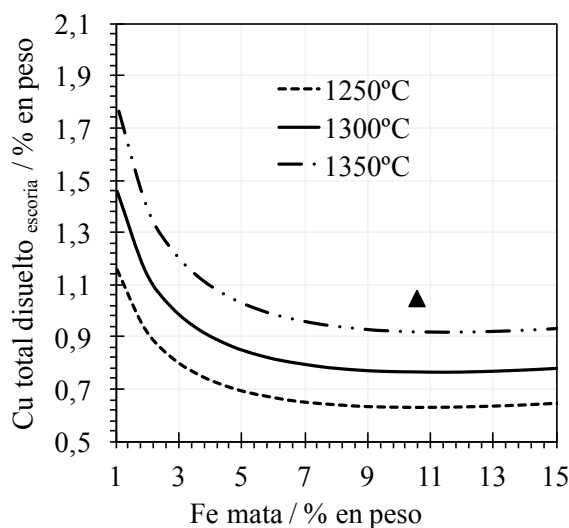


Figura 4.32. Contenido de cobre total disuelto en la escoria en función del porcentaje de Fe en la mata en el rango de temperaturas comprendido entre 1250°C y 1300°C. Fe/SiO₂=1.5. Triángulo: promedio de cobre disuelto en la escoria líquida analizado por EPMA en las muestras de escoria del interior del HF.

De acuerdo con la **Figura 4.32**, el contenido de cobre disuelto en la escoria disminuye a medida que el contenido de Fe en la mata aumenta, disminuyendo por tanto el grado de mata. Para matas con un 12% en Fe (correspondiente a un grado de mata de 65%), el cobre disuelto varía un 0.3% para el rango de temperaturas de 1250°C a 1350°C. Es decir, se muestra en esta figura la sensibilidad de la solubilidad del cobre ante las variaciones en la temperatura.

El contenido de cobre en la escoria aumenta drásticamente para bajos porcentajes de Fe (<3% en peso, grado de mata superior al 75%).

Se representa en la **Figura 4.32** el valor promedio (1.00% en peso ± 0.29) del contenido de cobre disuelto analizado con EPMA en las muestras de escorias muestreadas en el interior del horno, en la zona de sobreenfriamiento, con ratios Fe/SiO₂ entre 1.2 y 1.8. Las matas asociadas a estas escorias en el momento del muestreo, presentan un promedio en el contenido de Fe del 10.72% en peso ± 0.80 . Estos valores representados sobre la escoria equilibrada a 1300°C, muestran que los niveles de cobre en la escoria del horno se alejan de los niveles de cobre en condiciones de equilibrio, indicando que el estado de oxidación de la escoria es alto favoreciendo por tanto la solubilidad del cobre en la escoria fundida.

El contenido de Fe en la mata es un indicador del alcance de la oxidación del Fe en la escoria y por tanto de la presión parcial de oxígeno (Sridhar et al., 1997), influyendo consecuentemente en la solubilidad del cobre en la escoria (Yannopoulos 1971, Kucharski, 1979, Ripley et al., 1995). En la **Figura 4.33** se muestra como el contenido de cobre disuelto aumenta con el incremento de la presión parcial de oxígeno.

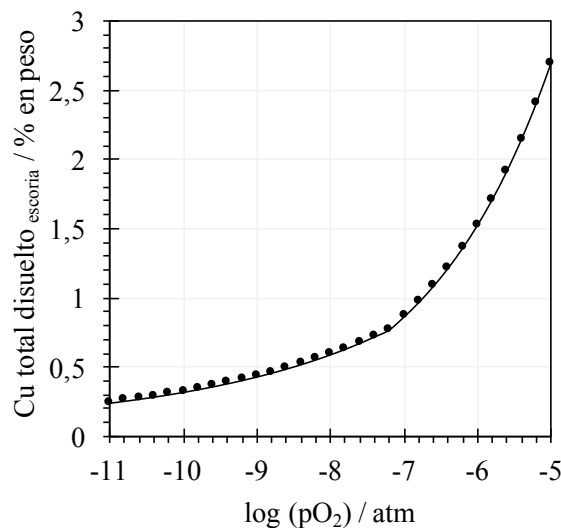


Figura 4.33. Contenido de cobre total disuelto en la escoria en función de la presión parcial de oxígeno (log (pO₂) / atm).

La formación de magnetita está determinada por las condiciones de oxidación y de temperatura en el proceso, por lo que, si el tiempo de oxidación aumenta, la ratio Fe^{3+}/Fe^{2+} incrementa afectando a la solubilidad del cobre disuelto en la escoria debido al aumento en el grado de la mata. El contenido de magnetita en la escoria es una medida indirecta del grado de oxidación de la escoria (Sridhar et al., 1997, Kim and Sohn, 1998), por lo que su contenido, relacionado con el cobre disuelto en la escoria y en función del grado de la mata a 1300°C, es mostrado en la **Figura 4.34**.

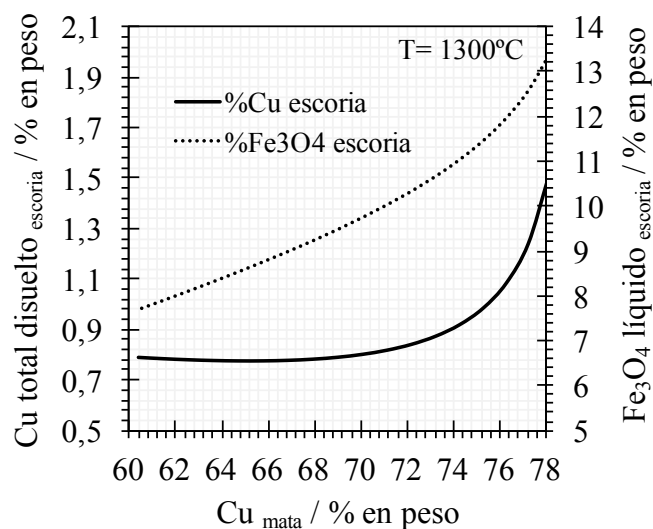


Figura 4.34. Contenido de cobre total disuelto y *magnetita líquida* en la escoria fundida en función del grado de la mata a 1300°C.

En condiciones de equilibrio termodinámico a 1300°C el contenido de cobre disuelto en la escoria líquida para grados de mata entre el 61 y 65% es de aproximadamente de un 0,8% con un contenido de *magnetita líquida* entre 7,9 y 8,5% en peso.

Otro indicador que evidencia el grado de sobreoxidación de la escoria y por lo tanto cuan lejos la escoria del HF de AC está del equilibrio termodinámico con la mata del fondo del baño son las gotas de mata atrapadas en la escoria. Los análisis realizados, muestran un contenido promedio en cobre de un 74% en peso ± 2 , valor muy alejado del grado de la mata del fondo del baño (64%Cu) (Fagerlund et al., 2000).

- Óxidos menores: Al₂O₃ y CaO

El efecto de los óxidos menores en la solubilidad del cobre a distintas temperaturas se presenta en la **Figura 4.35 (a) y (b)**. Los resultados del equilibrio muestran que la solubilidad del cobre disminuye con el incremento de Al₂O₃ y CaO (Elliot, 1978, Kim and Sohn, 1998, Mackey, 1982). El contenido de cobre disminuye en torno al 0,03% por cada incremento del 1% de Al₂O₃ y un 0,02% por cada incremento del 1% de CaO. El efecto en este caso, entre un óxido y otro, sobre la solubilidad del cobre es poco significativo.

Si es notable el efecto de la temperatura en función del contenido de estos óxidos. El cobre disuelto en la escoria varía de 0.28% a 0.30% para el rango de temperaturas de 1250° C a 1350°C.

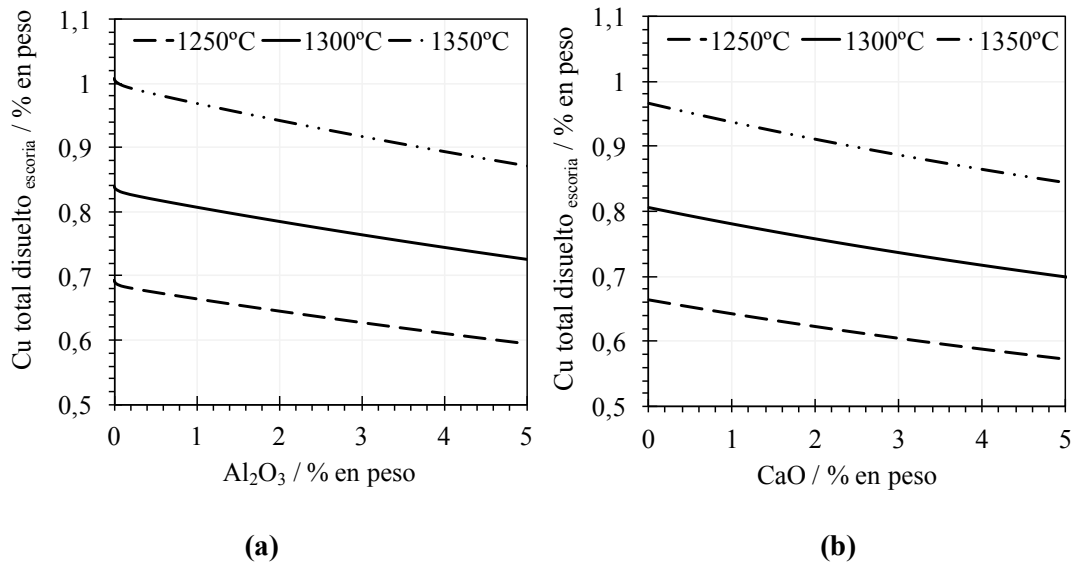
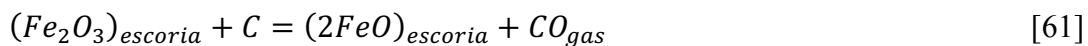
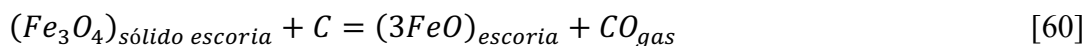


Figura 4.35. (a). Efecto de Al_2O_3 en el contenido de Cu total disuelto en la escoria del HF; (b): Efecto de CaO en el contenido de Cu total disuelto en la escoria del HF. Rango de temperatura comprendido entre 1250°C y 1350°C. Escoria equilibrada con mata de un GM=65% y una $pSO_2=0.50$ atm.

4.2.4. HORNO ELÉCTRICO

4.2.4.1. Proceso de reducción

Como se ha explicado con anterioridad, la reducción de la escoria tiene lugar en una serie de reacciones directas e indirectas de los óxidos con agentes reductores para formar fases metálicas y gases. Con la presencia de carbono, como agente reductor directo, las siguientes reacciones tienen lugar (Reddy et al., 2003, Friedrich et al., 2018):



El proceso de reducción con carbono fue estudiado en las escorias del HE mediante cálculos termoquímicos, con el objeto de evaluar la reducción de las fases sólidas y líquidas según las reacciones anteriores.

El HE trata con las escorias procedentes de los convertidores CPS y del HF. Las escorias del HF son descargadas directamente desde el propio horno a través de las canales de sangrado. Las escorias de los convertidores son descargadas en el HE mediante cubas. Como se ha mostrado anteriormente, las escorias del HF se encuentran por encima de su temperatura liquidus por lo que su ingreso en el HE tiene lugar a temperaturas del orden de 1300°C (valor más frecuente), por lo que hay ausencia de cristales. En el caso de las escorias de convertidores, la temperatura en el momento del ingreso al HE es relativamente baja ($\hat{X}_{T^{\circ}\text{CPS}}=1226^{\circ}\text{C}$), por lo que la presencia de cristales es importante.

Ante esto, se plantearon tres escenarios diferentes: 1) Reducción directa de la escoria de convertidores. 2) Reducción directa de la escoria del HF y, 3) Reducción directa de la escoria resultante de la mezcla de ambas escorias (escoria HF + escoria CPS). La composición de la escoria correspondiente a la mezcla fue calculada a partir de las composiciones de las escorias de ambos hornos procesadas en el HE el mismo día. Para ello, se calculó la entrada total diaria de escoria al HE en base a la producción diaria de escoria procedente del CPS y del HF. A continuación, se calculó la proporción en porcentaje de cada una de ellas. La escoria resultante de la mezcla de ambas escorias está compuesta de un 14% de escoria de CPS y de un 86% de escoria del HF. Con estos porcentajes se calculó la composición de la escoria resultante de la mezcla.

La composición de las escorias de entrada en los cálculos se ha presentado en el apartado **4.2.2, Tabla 4.6**.

El proceso de reducción fue llevado a cabo usando varias cantidades de carbono. Se calculó el porcentaje de carbono en función del contenido de oxígeno del sistema escoria para formar CO. La cantidad de carbono total fue dosificada hasta la reducción total de los distintos óxidos.

El efecto de la temperatura también es mostrado, y corresponden a las temperaturas de la escoria de ambos hornos según datos de operación. La temperatura de la escoria resultante de ambos hornos se calculó en base a las temperaturas más frecuentes de operación y en base a la proporción de cada una de ellas en la mezcla (escoria mezcla= 14% escoria CPS*T°+86% escoria HF*T°). Se consideró el mismo calor específico para ambas escorias (0.18 cal/g °C) (Mihajlovic et al., 2015). La temperatura de la escoria mezcla resultó ser de 1290°C, valor próximo a la temperatura de operación del HE ($\hat{X}_{T^{\circ}\text{HE}}=1270^{\circ}\text{C}$).

1) Reducción de la escoria de convertidor

La **Figura 4.36** muestra como la magnetita sólida disminuye significativamente con la adición de carbono (Zhou, et al., 2018). El contenido de cristales en la escoria líquida va a depender de la temperatura. Como se observa en el gráfico a menor temperatura mayor contenido de cristales (Fe₃O₄ sólido) y mayor cantidad de carbono es necesaria para una reducción efectiva.

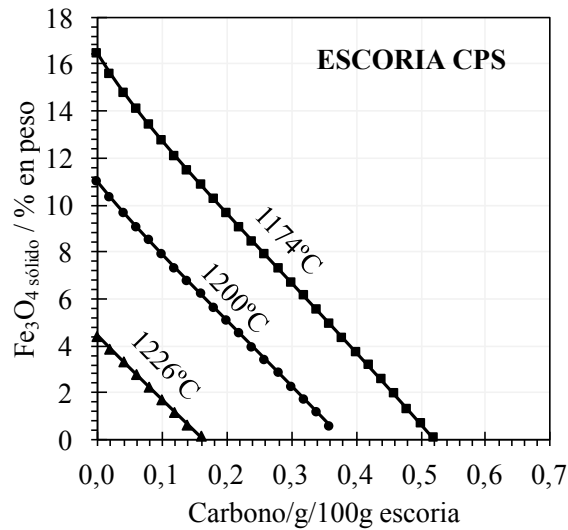


Figura 4.36. Reducción progresiva con carbono de magnetita sólida en la escoria de convertidores a distintas temperaturas.

La fracción de sólidos en la escoria líquida residual afecta a la viscosidad y su dependencia es descrita por la ecuación de la viscosidad efectiva formulada por Einstein-Roscoe (Roscoe, 1952). Con el objeto de evaluar la viscosidad efectiva de la escoria durante su reducción, se calculó la viscosidad de la escoria líquida en equilibrio con FactSage™ y la fracción de sólidos. El efecto de la reducción de la escoria en la viscosidad efectiva se muestra en la **Figura 4.37**.

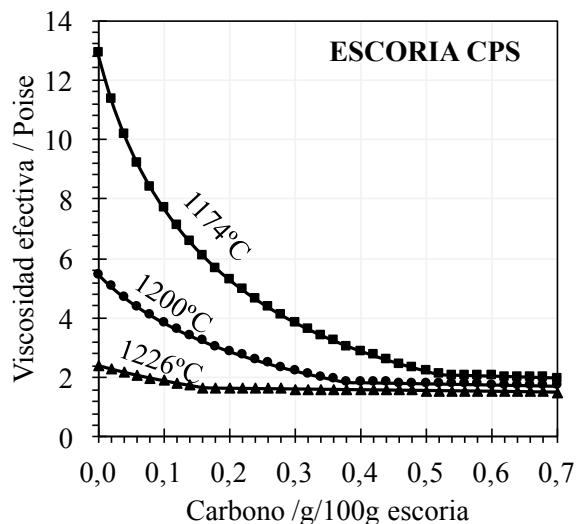


Figura 4.37. Viscosidad efectiva de la escoria de CPS durante su reducción a distintas temperaturas.

A medida que la reducción progresa con la adición de carbono, la viscosidad disminuye hasta alcanzar un valor constante cuando la magnetita sólida se reduce a cero (Zhou et al., 2018).

A menor viscosidad, mayor coalescencia de las gotas de mata favoreciendo su decantación (Eric, 2004).

El contenido de Cu_2O disuelto en la escoria de convertidores con la adición de carbono disminuye significativamente. Los contenidos iniciales son elevados ya que dependen de la temperatura, y disminuyen hasta mantenerse estables, **Figura 4.38**.

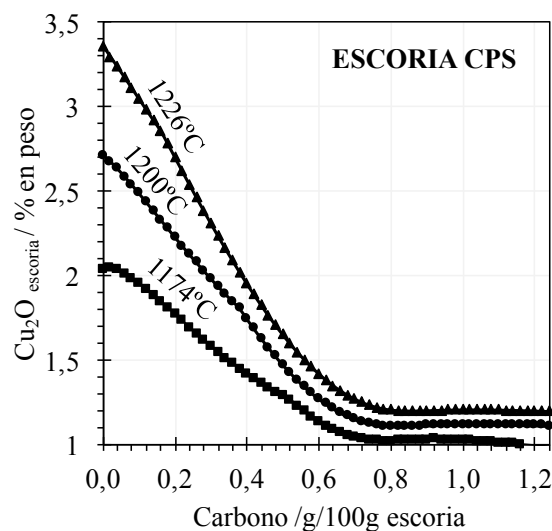


Figura 4.38. Reducción progresiva con carbono de Cu_2O disuelto en la escoria de CPS a distintas temperaturas.

2) Reducción de la escoria del horno flash

La reducción del Fe_2O_3 en la escoria líquida del HF con carbono es muy significativa, **Figura 4.39**. El contenido inicial, según los resultados de equilibrio, están en torno al 7%. A medida que el Fe_2O_3 se reduce el contenido de FeO en la escoria aumenta, como es indicado en la reacción [61]. A una determinada dosificación de carbono el FeO comienza a disminuir y el Fe_2O_3 se mantiene constante sin llegar a una reducción total. Esto es debido a la formación de Fe metálico tal y como muestra la reacción [62]. Cuando el FeO alcanza una determinada concentración y en contacto con el carbono comienza su reducción hacia Fe metálico.

No obstante, aunque la formación de Fe metálico en el proceso de reducción es pronosticada en los cálculos termoquímicos, en el estudio microscópico de las escorias del HE no se ha observado esta fase metálica.

La reducción del Fe_2O_3 a FeO es independiente al cambio de temperatura.

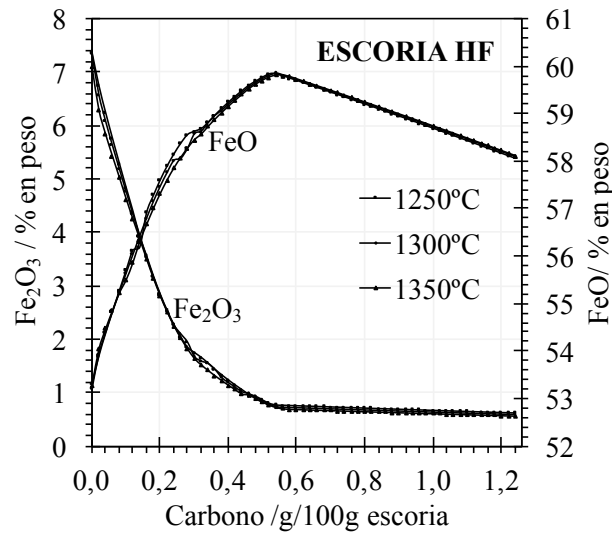


Figura 4.39. Reducción progresiva con carbono de Fe₂O₃ y FeO en la escoria del HF a distintas temperaturas.

La viscosidad en la escoria líquida disminuye levemente cuando el Fe₂O₃ es reducido, **Figura 4.40**. Durante este proceso, la composición de la escoria en equilibrio es definida por una ratio Fe/SiO₂ de 1.5. Cuando el contenido de Fe₂O₃ se estabiliza en la reducción y el FeO comienza a disminuir, se produce un aumento brusco en la viscosidad de la escoria debido a un cambio en la composición de la escoria (Vartiainen, 1998). La ratio Fe/SiO₂ disminuye de 1.5 a 1.3.

El descenso de la viscosidad en la escoria líquida es más acusado con el aumento de la temperatura que en el proceso de reducción.

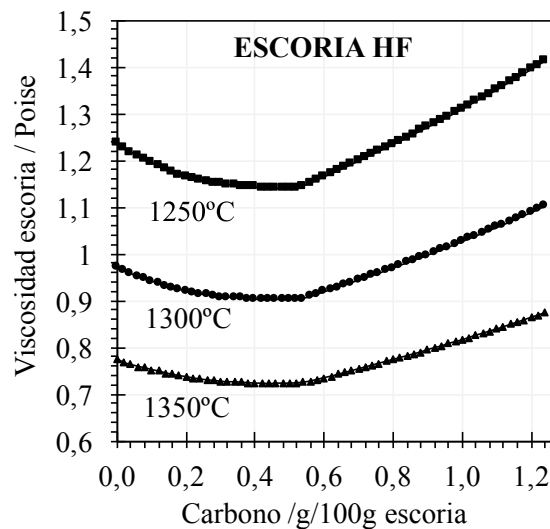


Figura 4.40. Viscosidad de la escoria del HF durante su reducción a distintas temperaturas.

La reducción directa del Cu_2O en la escoria líquida del HF no es simultánea a la reducción del Fe_2O_3 . El resultado de los cálculos termoquímicos muestra que solamente el Fe_2O_3 es reducido directamente con la adición de carbono, y hasta un determinado grado de reducción del Fe_2O_3 ($\approx 1.7\%$) el Cu_2O no comienza a ser reducido, disminuyendo hasta valores en torno al 0.54% . Durante la reducción del Cu_2O , el Fe_2O_3 es reducido de manera simultánea hasta que ambos óxidos se estabilizan a partir de una determinada dosificación de carbono, **Figura 4.41**.

Se observa por tanto que la reducción del Cu_2O disuelto en la escoria depende del grado de reducción del Fe_2O_3 en la escoria (Vartiainen, 1983 en Firdu, 2009).

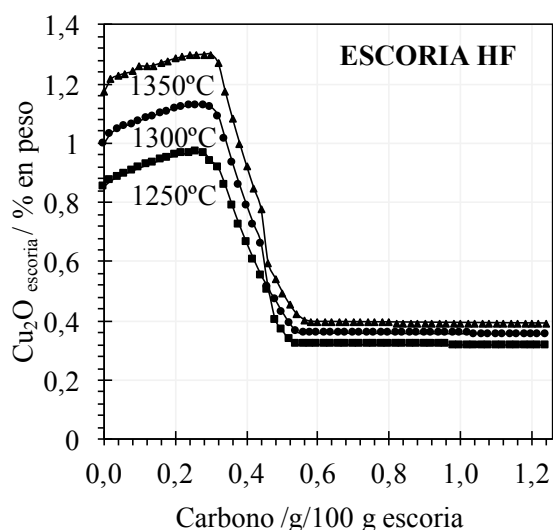
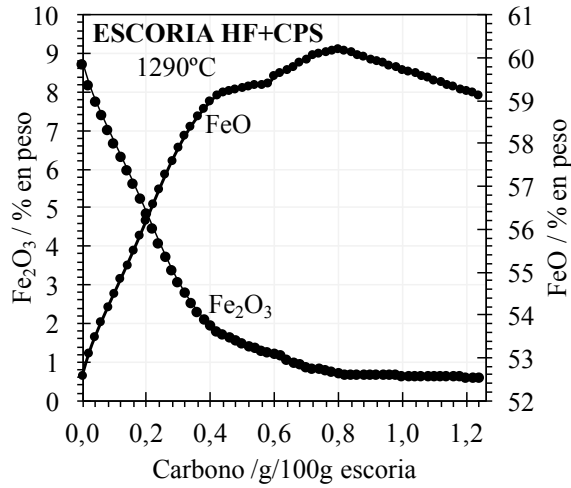


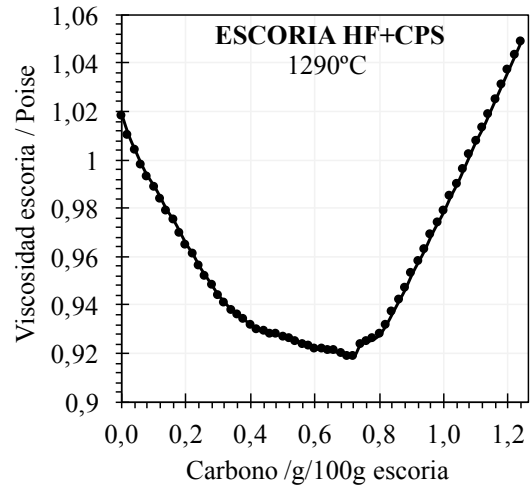
Figura 4.41. Reducción progresiva con carbono de Cu_2O disuelto en la escoria del HF a distintas temperaturas.

3) Reducción de la escoria resultante de la mezcla de escoria de CPS y escoria del HF

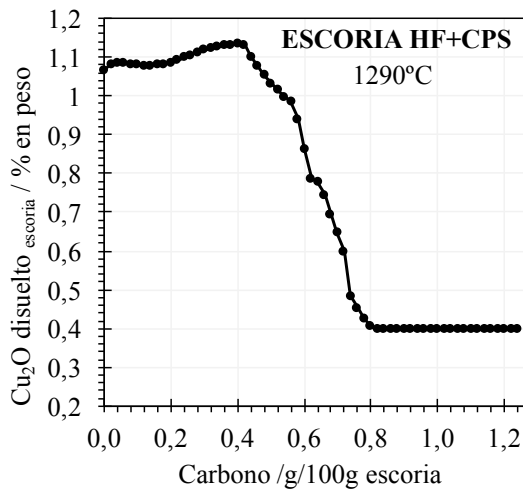
Como se ha comentado anteriormente, la temperatura a la cual se ha realizado el modelo de reducción de la escoria resultante de la mezcla (14% escoria CPS+86% escoria HF), es de 1290°C . A esta temperatura, la escoria se encuentra totalmente fundida, es decir, sin presencia de cristales (Fe_3O_4). Ante esta premisa, los resultados de la reducción, según los cálculos de equilibrio, muestran el mismo patrón de comportamiento que las escorias del HF. En este caso, solo se ha estudiado la reducción para la temperatura de 1290°C , **Figura 4.42**.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.42. Proceso de reducción de la escoria (mezcla de escoria procedente del CPS y de la escoria del HF) en el HE a 1290°C (temperatura de la mezcla). **(a):** Reducción progresiva con carbono del Fe₂O₃ y del FeO de la escoria líquida; **(b):** Efecto de la reducción sobre la viscosidad de la escoria; **(c):** Reducción progresiva con carbono del Cu₂O disuelto en la escoria.

Se observa como el Fe₂O₃, con una concentración inicial de un 8.7% en peso, disminuye hasta estabilizarse, llegando a valores por debajo del 1%. El FeO aumenta hasta que empieza a disminuir por la precipitación del Fe metálico, por lo que la composición química de la escoria es modificada afectando a la viscosidad. No obstante, el efecto de la reducción en la viscosidad de la escoria líquida es bajo, en este caso disminuye un 0.1Poise desde el valor inicial (1.02 Poise) al valor final (0.92 Poise) (valor final referido a la reducción completa de Fe₂O₃), siendo por tanto la temperatura el factor principal, tal y como se ha mostrado en la **Figura 4.40**.

La reducción del Cu_2O disuelto en la escoria líquida es importante, de 1.1% al 0.4% cuando el Fe_2O_3 se estabiliza.

En base a los resultados obtenidos bajo condiciones de equilibrio, el proceso de reducción que tiene lugar en el HE para la limpieza de las escorias muestra ciertas diferencias en escorias parcialmente fundidas (presencia de cristales) y en escorias totalmente fundidas. Respecto a la recuperación de la pérdida química de cobre (principalmente como Cu_2O), es más efectiva en escorias parcialmente fundidas. La reducción es simultánea al Fe_3O_4 y con la misma dosificación de carbono. En el caso de escorias fundidas, la pérdida química de cobre no se produce hasta una cierta reducción del Fe_2O_3 que va a depender de la dosificación del agente reductor.

La viscosidad de la escoria parcialmente cristalizada disminuye gradualmente y es favorecida a mayor temperatura, por lo que favorecerá a la decantación de las gotas de mata. En escorias fundidas, la viscosidad disminuye levemente, y es favorecida a elevadas temperaturas y con la dosificación de carbono.

4.2.4.2. Liquidus de la escoria

- Efecto de la ratio Fe/SiO_2

Las escorias del HE tienen una ratio Fe/SiO_2 (1.4-1.7, $\bar{X}_{\text{Fe}/\text{SiO}_2}=1.5$) similar a las escorias que alimentan al horno. En la **Figura 4.43** se muestra la relación entre la temperatura liquidus y la ratio Fe/SiO_2 de la escoria reducida. El liquidus de la tridimita aumenta rápidamente para ratios inferiores a 1.2. El liquidus de la fayalita está comprendido entre 1146°C y 1155°C en un rango Fe/SiO_2 de 1.2 a 1.4, y es poco afectada por aumentos en la ratio Fe/SiO_2 . El sistema alcanza el cotéctico fayalita-magnetita a 1156°C con una ratio Fe/SiO_2 de 1.48. A partir de esta ratio, la precipitación de la magnetita es favorecida con un aumento del liquidus algo más acusado que la curva liquidus de la fayalita.

En la **Figura 4.43** se representan las condiciones de operación del HE según valores promedios de los datos de registro de AC. Como se observa, la escoria se sitúa por encima del límite de solubilidad del punto cotéctico fayalita-magnetita. Esta situación indica, por un lado, un sobrecalentamiento de 114°C, por lo que la escoria se encuentra totalmente fundida en el interior del horno y lejos de la formación de sólidos en el baño. Por otro lado, esta condición conduce a la cristalización de fayalita y magnetita al mismo tiempo cuando se alcanza la temperatura liquidus.

La escoria completamente fundida es contrastada con imágenes BSE de las muestras recogidas con la barra vertical en el interior del horno, **Figura 4.25**.

El amplio rango en la ratio Fe/SiO_2 que la escoria presenta (1.4 a 1.7. (**Tabla 4.1**)), sitúa la escoria del horno eléctrico entre la curva liquidus de la fayalita y la curva liquidus de la magnetita, esto significa que las condiciones reductoras del HE no son estables. Ratios (>1.5) sobre la saturación de la curva liquidus de la magnetita indican que no se han alcanzado las condiciones reductoras idóneas.

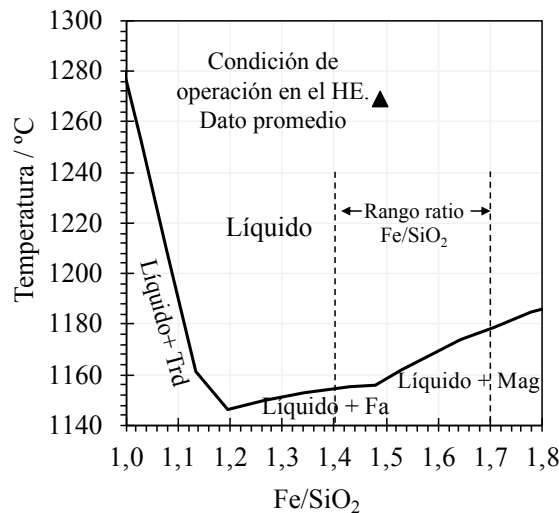


Figura 4.43. Efecto de la ratio Fe/SiO₂ en la temperatura liquidus de la escoria del HE. Abreviaturas de las fases minerales: Fa: Fayalita; Trd: Tridimita. El triángulo indica las condiciones de operación más frecuentes del HE (Fe/SiO₂=1.5, T=1270°C). Escoria equilibrada con mata de GM=76%. Se indica el rango en la ratio Fe/SiO₂ de la escoria del HE.

- Efecto de los óxidos menores: Al₂O₃ y CaO

Se estudió el efecto de los óxidos, Al₂O₃ y CaO sobre el liquidus de la escoria del HE. En función de los datos analíticos, el porcentaje de Al₂O₃ está comprendido entre el 2% y el 4% en peso. En el caso del CaO, el porcentaje en peso está entre el 0% y el 2%. El efecto de estas concentraciones en los cálculos se realizó manteniendo fijo la concentración de los demás óxidos del sistema.

Como se observa en las **Figuras 4.44(a)** y **4.44(b)**, la adición de estos óxidos disminuye la temperatura liquidus de la fayalita (Kongoli y Yazawa, 2001, Zhao et al., 1999, Chen et al., 2005) e incrementa la temperatura liquidus de la magnetita (Kongoli, 1999, Zhao et al., 2013, Hidayat et al., 2019).

Para una escoria con ratio Fe/SiO₂ de 1.5, su temperatura liquidus se situaría sobre la curva líquido+fayalita para contenidos de Al₂O₃ de un 2% en peso. Para mayores adiciones favorecería la precipitación de magnetita. En el caso del CaO, el liquidus de la escoria se situaría bajo la saturación de la fayalita para contenidos del 0% y del 1% en peso, y es disminuida en muy baja proporción con la adición de CaO.

Cuando las concentraciones de Al₂O₃ y CaO son iguales o superiores al 4% y al 2%, respectivamente, es necesario ajustar la ratio Fe/SiO₂ para desplazar el sistema hacia la superficie liquidus de la fayalita.

En las condiciones en las que opera el HE, las escorias presentan un amplio rango de ratio Fe/SiO₂, y con los niveles de Al₂O₃ y CaO que contienen favorecerían la precipitación de sólidos en el baño tanto de fayalita como de magnetita, según los resultados de la modelación (**Figuras 4.44(a) y (b)**). No obstante, y tal como se ha comentado anteriormente, la escoria del HE se encuentra totalmente fundida en el interior del horno y lejos de la saturación de la fayalita y de la magnetita (**Figura 4.43**).

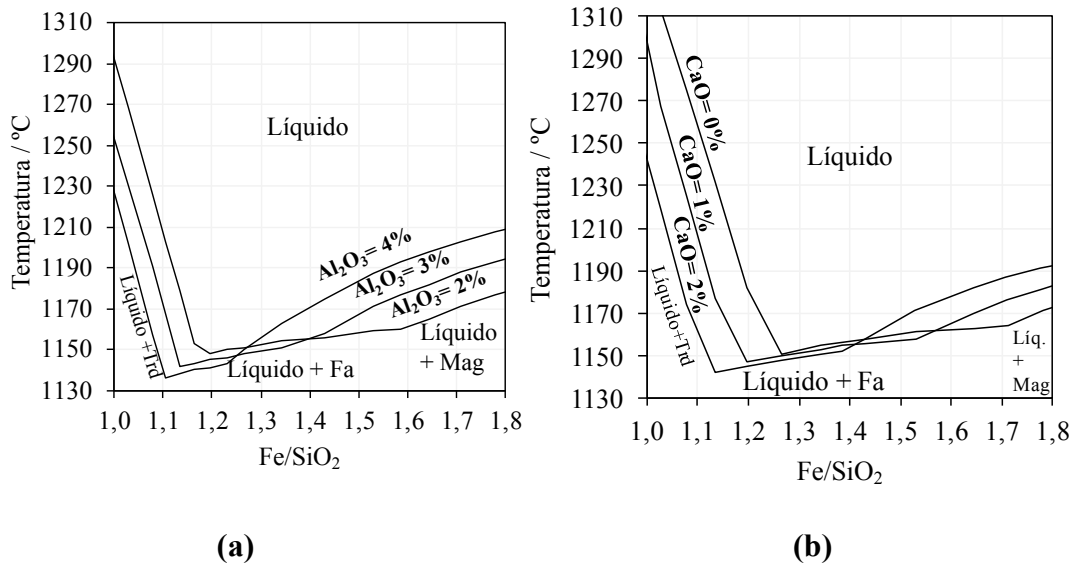


Figura 4.44. (a): Efecto de Al₂O₃ en la temperatura liquidus de la escoria del HE; (b): Efecto de CaO en la temperatura liquidus de la escoria del HE. Abreviatura de las fases: Fa: Fayalita, Trd: Tridimita. Liq: Líquido. Escoria equilibrada con mata de GM=76%.

4.2.4.3 Contenido de magnetita líquida en la escoria fundida

La escoria en el HE se encuentra totalmente fundida, tal y como se ha mostrado en la **Figura 4.43**, y en condiciones reductoras la actividad del Fe₂O₃ disminuye aumentando la actividad del FeO de la escoria, la cual está controlada por la ratio Fe/SiO₂. Si la ratio Fe/SiO₂ aumenta, favorece la actividad del Fe₂O₃ para formar magnetita disuelta (Cardona et al., 2011).

En la **Figura 4.45** se muestra el efecto de la ratio Fe/SiO₂ en el contenido de magnetita disuelta en la escoria reducida. El equilibrio termodinámico se realizó en el rango de temperaturas de proceso del HE (1240°C-1300°C). El contenido de magnetita disuelta fue calculado a partir de la concentración de Fe₂O₃ disuelto en la escoria líquida.

La magnetita disuelta aumenta entre un 0.6 y 0.7% por cada incremento de 0.1 en la ratio Fe/SiO₂. Para ratios constantes la temperatura no afecta a la solubilidad de la magnetita disuelta.

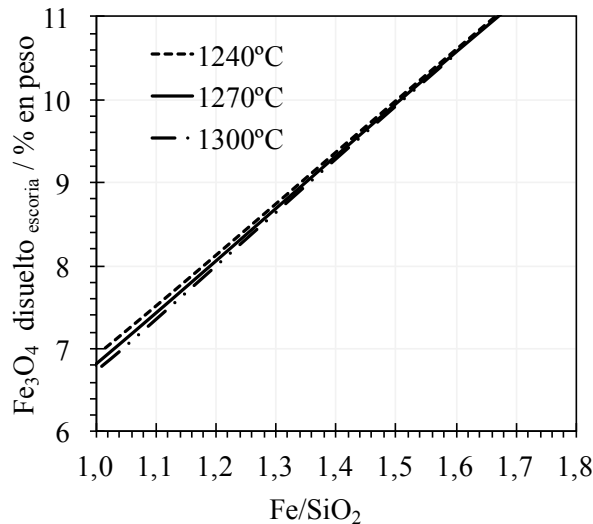


Figura 4.45. Contenido de *magnetita líquida* en la escoria del HE equilibrada con una mata de GM=76%, en función de la ratio Fe/SiO₂ y en función de la temperatura.

Las condiciones de equilibrio indican que la magnetita que podría formarse en la escoria para una ratio Fe/SiO₂ de 1.5 a 1270°C es de 9.8% en peso. El valor promedio de magnetita sólida analizada en la balanza Satmagan es de 9.0±1.7 ($\bar{X}_{\text{Fe/SiO}_2}=1.5$). Valor cercano al resultado obtenido en equilibrio termodinámico.

Los resultados obtenidos en el estudio de reducción de la escoria resultante de la mezcla de escoria de CPS y escoria del HF, muestran un contenido de Fe₂O₃ de un 8.7% en peso (12.6% en peso de Fe₃O₄) en el inicio del proceso, es decir, sin adición de carbono (**Figura 4.42 (a)**). Si este contenido de Fe₂O₃ (o *magnetita disuelta*) se compara con los análisis de magnetita sólida, obtenidos en la rutina del proceso de la escoria del HE (muestreada a su salida) (9.0% en peso ±1.7), se observa que el grado de reducción en la escoria es muy bajo. Estos resultados plantean la hipótesis de que el proceso de reducción en el HE no se desarrolla de manera efectiva.

Una vez más, hay que tener en cuenta que el contenido de magnetita sólida depende de la tasa de enfriamiento, y éste del método de muestreo (Mariscal y Herrera, 2009).

4.2.4.4. Solubilidad del cobre: Indicadores

- Ratio Fe/SiO₂

Como se ha mostrado en la **Figura 4.42(c)**, la reducción efectiva del Cu₂O en la escoria líquida depende del grado de reducción del Fe₂O₃. En la escoria del HE la relación entre el cobre disuelto y la ratio Fe/SiO₂ en el rango de temperaturas de operación se muestra en la **Figura 4.46**. El porcentaje de cobre disuelto es referido al contenido de cobre total en la escoria.

De acuerdo con los resultados de equilibrio, la solubilidad del cobre en la escoria del HE es afectada principalmente por la temperatura y en menor medida por la ratio Fe/SiO₂, debido a la estabilidad de la pO₂ (10⁻⁹ atm) (Cardona et al., 2011).

Para una ratio promedio de 1.5 el contenido de cobre aumenta de 0.84 a 1.05% de 1240°C a 1300°C.

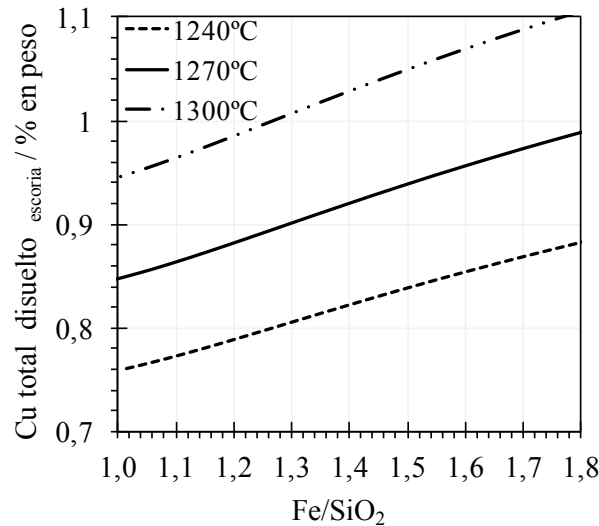


Figura 4.46. Contenido de cobre disuelto (cobre total) en la escoria del HE equilibrada con un GM=76% en función de la ratio Fe/SiO₂.

- Contenido de Fe en la mata

El contenido de Fe de la mata decantada en el HE, se encuentra en un amplio rango comprendido entre el 0.55 y 12.15% en peso (valor $\bar{X}_{Fe} = 2.5 \pm 1.9$). Cambios en el porcentaje de Fe en la mata implica un cierto rango en el grado de mata favoreciendo una mayor solubilidad del cobre en forma sulfídica (Nagamori, 1974). Esto es debido a una mayor disolución de S en la escoria (en forma de FeS). El cobre disuelto en la escoria, mayoritariamente como Cu₂O, puede reaccionar con el S disuelto en la escoria favoreciendo la formación de mata (Cu₂S), aumentando la solubilidad del cobre en la escoria.

En la **Figura 4.47**, se muestra la relación entre el contenido de Fe en la mata y el cobre disuelto como Cu₂O y Cu₂S en la escoria del HE a 1270°C. El Cu₂O disminuye con el aumento en el contenido de Fe en la mata. Para porcentajes por debajo del 5%, la solubilidad del cobre, como Cu₂O, aumenta hasta valores del 1.47% en peso. Por encima del 5%, el Cu₂O se mantiene en valores constantes, en torno al 0.78%. El efecto contrario lo muestra el Cu₂S, la disolución aumenta con el contenido de Fe en la mata, debido al aumento del S (como FeS) en la escoria líquida.

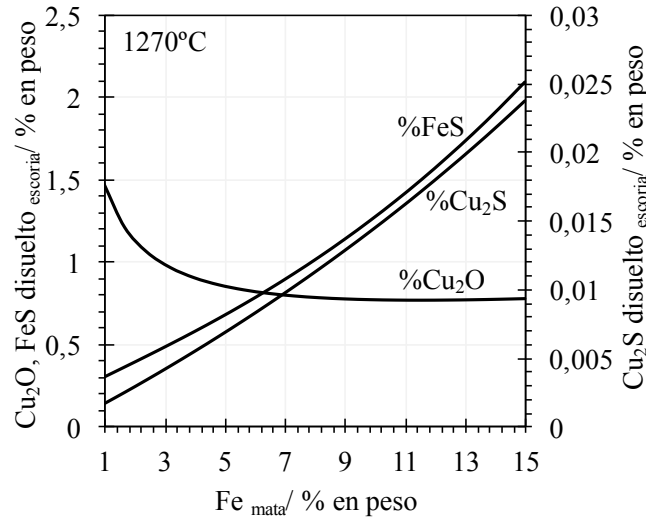


Figura 4.47. Contenido de Cu_2O , Cu_2S y FeS en la escoria líquida del HE en función del porcentaje de Fe en la mata a la temperatura promedio de proceso (1270°C).

El efecto del contenido de Fe en la mata y la solubilidad del cobre total, en el rango de temperatura de proceso, se muestra en la **Figura 4.48**. En la figura se ha representado el promedio del contenido de cobre disuelto en la escoria líquida muestreada y analizada por EPMA (0.80% en peso ± 0.13), y el promedio del contenido de Fe analizado en las gotas de mata atrapada en la escoria del HE (7.75% en peso ± 1.57) (símbolo triángulo). Los resultados obtenidos indican que los valores de Cu disuelto en la escoria se encuentran muy próximos a los valores óptimos de equilibrio, concretamente para valores de solubilidad del Cu a 1300°C . Algo más alejados quedan de la solubilidad del Cu a 1270°C (0.72% en peso). Una menor pérdida química de cobre se alcanzaría a temperaturas por debajo de 1270°C .

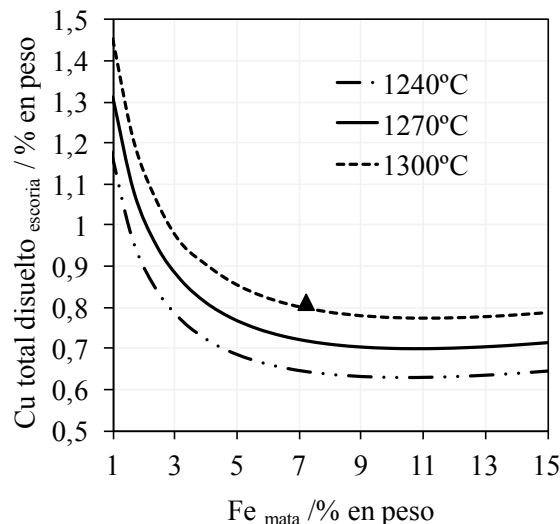


Figura 4.48. Contenido de cobre total disuelto en la escoria líquida del HE en función del porcentaje de Fe en la mata en el rango de temperatura de proceso (1240°C - 1300°C). El triángulo representa los contenidos medios de cobre total disuelto en la escoria líquida y Fe en las gotas de mata atrapada en la escoria líquida muestreada en el horno.

Los resultados de equilibrio sugieren, para una escoria de ratio Fe/SiO₂ de 1.4, que el nivel de cobre disuelto más bajo en condiciones de equilibrio termodinámico se da para contenidos de Fe en la mata del 9% en peso (GM=69%). Por otro lado, el cobre aumenta en la escoria (>0.7%) para bajos porcentajes de Fe en la mata (<4%) al aumentar la temperatura.

- Óxidos menores: Al₂O₃ y CaO

El efecto del Al₂O₃ y del CaO en la solubilidad del cobre de la escoria reducida del HE se presenta en las **Figuras 4.49 (a)** y **(b)**. Las concentraciones de estos óxidos en la escoria se encuentran entre 1.94% y 3.36% en el caso del Al₂O₃, y entre 0.72% y 1.84% en el caso del CaO. En los cálculos de equilibrio, las concentraciones de los óxidos se mantienen fijos excepto el óxido en estudio. Estos óxidos menores disminuyen la solubilidad del cobre. El efecto del CaO es mayor que el de Al₂O₃. Los resultados muestran que el incremento del 1% de estos óxidos conduce a una disminución del 0.04% en peso de Cu disuelto. No se muestra una diferencia significativa entre el efecto de un óxido u otro a una temperatura determinada. En el rango de temperatura de proceso (1240°C a 1300°C), el cobre disuelto aumenta un 0.21% y un 0.20% para contenidos de Al₂O₃ y CaO de un 2% en peso, respectivamente.

Se muestra, por tanto, que las concentraciones presentes de estos óxidos en la escoria no contribuyen fuertemente a una disminución en la solubilidad del cobre.

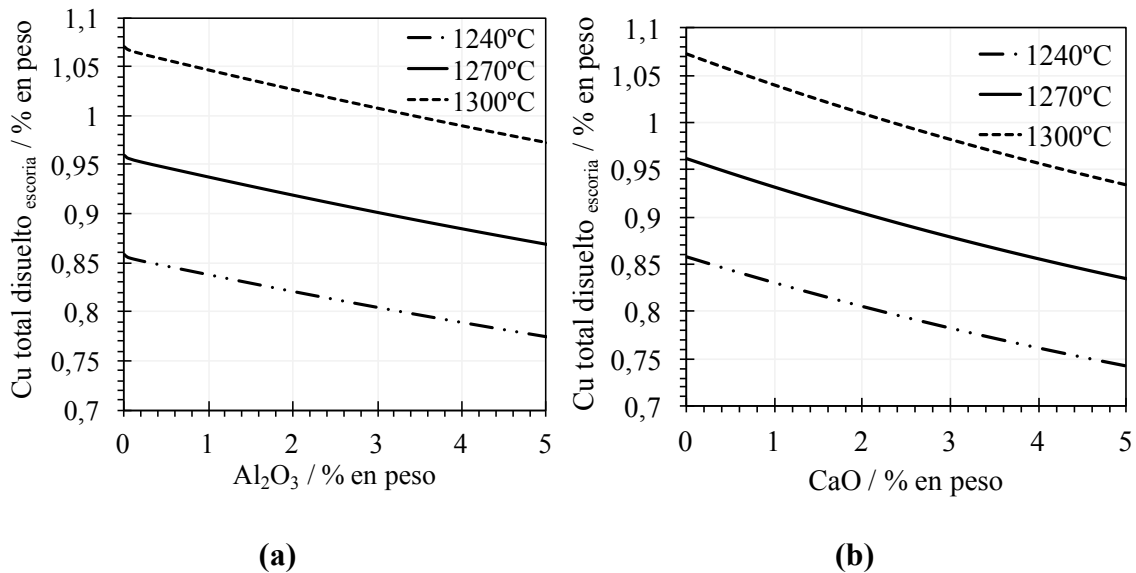


Figura 4.49. (a): Contenido de cobre total disuelto en la escoria reducida del HE en función del contenido de Al₂O₃ (% en peso); **(b):** Contenido de cobre total disuelto en la escoria del HE en función del contenido de CaO (% en peso). (GM=76%, Fe/SiO₂=1.4)

4.2.5. CUANTIFICACIÓN DE LAS PÉRDIDAS DE COBRE: Química y Mecánica

Las pérdidas de cobre se definen como el contenido de cobre total en la escoria una vez solidificada. Para conocer este parámetro las escorias son sistemáticamente analizadas mediante FRX.

Como se ha comentado anteriormente, las escorias del HF y del HE cuando son sangradas se encuentran totalmente fundidas conteniendo gotas de mata que no han llegado a decantar (pérdidas mecánicas). Cuando la escoria se enfría, nuevas gotas de mata se exsuelven a partir de la escoria constituyendo nuevas generaciones de gotas de mata. Es decir, que parte del cobre disuelto en la escoria fundida es transferido a nuevas gotas durante el enfriamiento (Jalkanen et al., 2003, Genevski and Stefanova, 2008).

Para el cálculo de las pérdidas químicas de cobre, el sistema escoria-mata se construyó a partir de la composición elemental de la escoria del HF y del HE calculando los componentes Cu_2S y FeS de la mata en la escoria (**apartado 4.2.2**). En el caso del HF, los resultados del equilibrio muestran una escoria en equilibrio con un contenido de Cu en la mata comprendido entre 74% y 77% en peso, valores comprendidos a los contenidos en las gotas de mata atrapada (71%-77% en peso). En el HE, los resultados muestran una escoria en equilibrio con una mata con un contenido de Cu comprendido entre 75% y 77% en peso, valores comprendidos a los contenidos en las gotas de mata atrapada (64%-78% en peso). Esto hace suponer que la escoria del HF y del HE está en equilibrio con las gotas de mata atrapada.

Teniendo en cuenta lo expuesto, las pérdidas químicas se definen como la cantidad de cobre disuelto en la escoria y su estimación es posible determinando la siguiente ratio a una temperatura por encima del liquidus:

$$\frac{Cu_{escoria\ líquida}}{Cu_{Total\ sistema}} = \frac{\%Cu_{escoria\ líquida} * Masa_{escoria\ líquida}}{(\%Cu_{mata} * Masa_{mata} + \%Cu_{escoria\ líquida} * Masa_{escoria\ líquida})} \quad [64]$$

Esta ratio es calculada mediante cálculos termoquímicos con FactSage™ y equivale a:

$$Pérdida\ química / Cu_{Total\ sistema} \quad [65]$$

Por lo que,

$$Pérdida\ química = ratio * Cu_{Total\ analítico} \quad [66]$$

Consiguientemente la estimación de las pérdidas mecánicas se puede cuantificar como:

$$Pérdida\ mecánica = Cu_{Total\ analítico} - Pérdida\ química \quad [67]$$

Los cálculos de equilibrio fueron realizados a un total de 50 muestras en cada uno de los hornos a las temperaturas de proceso. En el HF a 1300°C y en el HE a 1270°C.

La proporción de pérdidas de cobre en la escoria del HF y del HE se presentan en las **Figuras 4.50 y 4.51** y en la **Tabla 4.7**.

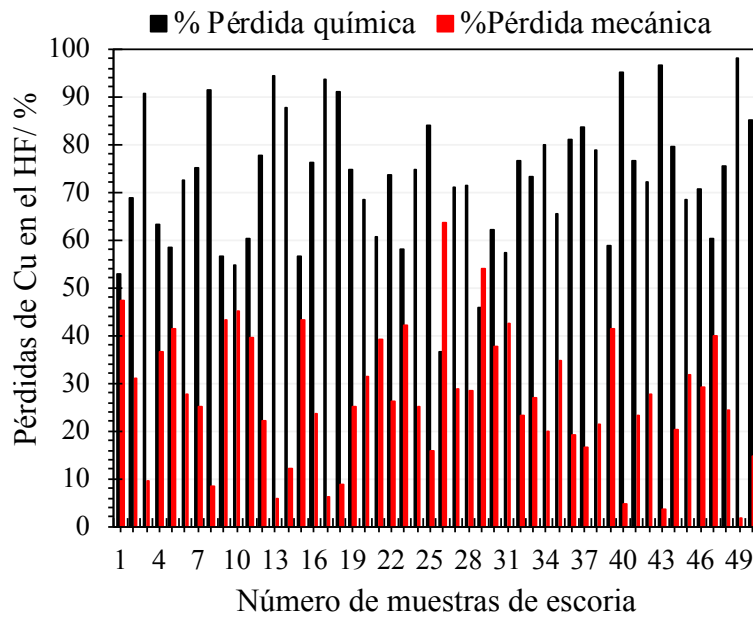


Figura 4.50. Proporción de pérdidas de Cu en la escoria del HF.

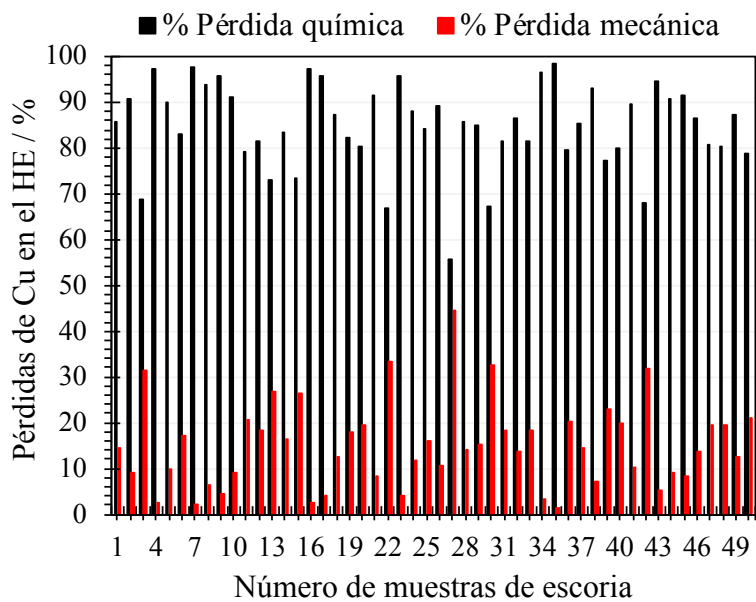


Figura 4.51. Proporción de pérdidas de Cu en la escoria del HE.

Tabla 4.7. Pérdidas de Cu en escorias muestreadas en el exterior del HF y del HE

Contenido Cu Total analítico (% en peso)(n=50)				% Pérdida química	%Pérdida mecánica
Horno	Rango	Promedio	Desviación		
HF	0.97-2.48	1.37	±0.29	72.73	27.27
HE	0.96-1.68	1.12	±0.14	84.93	15.07

Según los resultados obtenidos, la pérdida química es la predominante en ambos hornos.

Los datos analíticos de la escoria solidificada, según registro de AC, muestran un amplio rango en el contenido de cobre total, entre el 0.93% y el 3.95% con un promedio del 1.49%. El contenido de cobre analizado en la escoria líquida muestreada en el exterior del HF es de $\bar{X}_{Cu} = 1.00\%$, (**Tabla 4.3, apartado 4.1.4.2**), por lo que el 67% del cobre total en la escoria del HF está disuelto. Esta estimación se encuentra próxima a los resultados obtenidos como pérdida química (73%). El resto se encuentra como cobre atrapado.

En el caso del HE, el promedio del contenido de Cu total analizado en la escoria solidificada es de 1.06% (rango 0.63%-1.85%, según registro de AC). El cobre analizado en la escoria líquida es de $\bar{X}_{Cu} = 0.80\%$ (**Tabla 4.3, apartado 4.1.4.2**). Las pérdidas químicas se estiman en un 75%, algo inferior a los resultados obtenidos como pérdida química (85%).

BIBLIOGRAFÍA

1. Bale, C. W., Bélisle, E., Chartrand, P., Decterov, S. A., Eriksson, G., Hack, K., & Robelin, C. (2009). FactSage thermochemical software and databases—recent developments. *Calphad*, 33(2), 295-311. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2008.09.009>
2. Bale, C. W., Bélisle, E., Chartrand, P., Decterov, S. A., Eriksson, G., Gheribi, A. E., & Pelton, A. D. (2016). Reprint of: FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016. *Calphad*, 55, 1-19. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2016.07.004>
3. Bale, C. W., Chartrand, P., Decterov, S. A., Eriksson, G., Hack, K., Mahfoud, R. B., & Petersen, S. (2002). FactSage thermochemical software and databases. *Calphad*, 26(2), 189-228. [https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(02\)00035-4](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(02)00035-4)
4. Cardona, N., Coursol, P., Mackey, P. J., & Parra, R. (2011). Physical chemistry of copper smelting slags and copper losses at the Paipote smelter Part 1—Thermodynamic modelling. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 50(4), 318-329. <https://doi.org/10.1179/000844311X13112418194761>
5. Chen, S., Jak, E., & Hayes, P. C. (2005). Effect of Al₂O₃ and Cr₂O₃ on liquidus temperatures in the cristobalite and tridymite primary phase fields of the MgO-“FeO”-SiO₂ system in equilibrium with metallic iron. *ISIJ international*, 45(6), 798-806. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.45.798>
6. Coursol, P., Tripathi, N., Mackey, P., Leggett, T., & de Friedberg, A. S. (2010). Slag chemistry of the Mitsubishi S and Cl furnaces at the Xstrata Copper-Kidd metallurgical site. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 49(3), 255-262. <https://doi.org/10.1179/cmq.2010.49.3.255>
7. Decterov, S. A., et al. (2007). Modeling the viscosity of aluminosilicate melts. AIP Conference Proceedings, AIP. <https://doi.org/10.1063/1.2836097>
8. Decterov, S., et al. (2009). A model and database for the viscosity of molten slags. Proc. VIII Int’l Conf. on Molten Slags, Fluxes and Salts, Santiago, Chile.
9. Decterov, S. A., & Pelton, A. D. (1999). Thermodynamic modeling of lead distribution among matte, slag, and liquid copper. *Metallurgical and materials transactions B*, 30(6), 1033-1044. <https://doi.org/10.1007/s11663-999-0109-3>
10. Elliot B. J., See J. B., and Rankin W. J. (1978) Effects of slag composition on copper losses to silica saturated iron silicate slags. *Transaction of the Institutions of Mining and Metallurgy: Section C*, 87, C204 –C211.
11. Eric, R. H. (2004). Slag properties and design issues pertinent to matte smelting electric furnaces. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 104(9), 499-510.
12. FactSage, Montreal, Canada: www.factsage.com
13. Fagerlund, K. O., & Jalkanen, H. (2000). Microscale simulation of settler processes in copper matte smelting. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 31(3), 439-451. <https://doi.org/10.1007/s11663-000-0150-8>
14. Firdu, F. T. (2009). Kinetics of copper reduction from molten slags. Master of Science Engineering Thesis, Helsinki University of Technology.
15. Friedrich, B., Kalisch, M., Friedmann, D., Degel, R., Kaußen, F., & Böhlke, J. (2018). The Submerged Arc Furnace (SAF): State-of-the-Art Metal Recovery from Nonferrous Slags. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 4(1), 77-94. <https://doi.org/10.1007/s40831-017-0153-1>
16. Genevski, K., & Stefanova, V. (2008). Dispersed matte droplets in industrial slag melts from flash smelting furnace. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 47(1), 51-58. <https://doi.org/10.1179/cmq.2008.47.1.51>
17. Henao, H. M., Nexhip, C., George-Kennedy, D. P., Hayes, P. C., & Jak, E. (2010). Investigation of Liquidus Temperatures and Phase Equilibria of Copper Smelting Slags in the FeO-Fe₂O₃-SiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃ System at PO₂ 10⁻⁸ atm. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 41(4), 767-779. <https://doi.org/10.1007/s11663-010-9369-1>

18. Hidayat, M. Phil T., Henao, H. M., Hayes, P. C., and Jak, E. (2010). Experimental study of phase equilibria of silicate slag systems. 7th International Copper-Cobre Conference 2010, Hamburg, Germany, 6-10 June 2010. Hamburg, Germany: GDMB Informationsgesellschaft mbH. ISBN 9783940276261
19. Hidayat, T., Hayes, P. C., & Jak, E. (2011). Experimental Study of Ferrous Calcium Silicate Slags: Phase Equilibria at P_{O_2} between 10^{-5} atm and 10^{-7} atm. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 43(1), 27-38. <https://doi.org/10.1007/s11663-011-9569-3>
20. Hidayat, T., Hayes, P. C., & Jak, E. (2011). Experimental Study of Ferrous Calcium Silicate Slags: Phase Equilibria at P_{O_2} between 10^{-8} atm and 10^{-9} atm. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 43(1), 14-26. DOI: [10.1007/s11663-011-9572-8](https://doi.org/10.1007/s11663-011-9572-8)
21. Hidayat, T., Hayes, P. C., & Jak, E. (2019). Characterisation of the Effect of Al_2O_3 on the Liquidus Temperatures of Copper Cleaning Furnace Slags Using Experimental and Modelling Approach. *Materials transactions*, 60(7), 1377-1383. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2018373>
22. Jalkanen, H., Vehviläinen, J., & Poijärvi, J. (2003). Copper in solidified copper smelter slags. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 32(2), 65-70. <https://doi.org/10.1034/j.1600-0692.2003.00536.x>
23. Kim, H. G., & Sohn, H. Y. (1998). Effects of CaO , Al_2O_3 , and MgO additions on the copper solubility, ferric/ferrous ratio, and minor-element behavior of iron-silicate slags. *Metallurgical and Materials transactions B*, 29(3), 583-590. <https://doi.org/10.1007/s11663-998-0093-z>
24. Kongoli, F., & McBow, I. (1999). The Effect of Minor Components and Flux Additions on the Liquidus Temperatures of Multicomponent Iron Silicate Slags, *Copper 99*, Vol. VI: Smelting, Technology Development, Process Modeling and Fundamentals. C. Diaz, C. Landolt and T. Utigard Eds., The Minerals. Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA, 613-625.
25. Kongoli, F., & Yazawa, A. (2001). Liquidus surface of $FeO-Fe_2O_3-SiO_2-CaO$ slag containing Al_2O_3 , MgO , and Cu_2O at intermediate oxygen partial pressures. *Metallurgical and materials transactions B*, 32(4), 583-592. <https://doi.org/10.1007/s11663-001-0114-7>
26. Kucharski, M. (1979). Solubility of copper in Outokumpu slag. *Metals Technology*, 6(1), 354-356. <https://doi.org/10.1179/030716979803276327>
27. Mackey, P. J. (1982). The physical chemistry of copper smelting slags—a review. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 21(3), 221-260. <https://doi.org/10.1179/cmq.1982.21.3.221>
28. Mariscal, L., & Herrera, E. (2009). Isasmelt Tm Slag Chemistry and Copper Losses in the Rotary Holding Furnaces Slag At Ilo Smelter.
29. Mihajlovic, A., Kamberovic, Z., Korac, M., Gavrilovski, M., & Jovanovic, N. (2015). The Effect of Cooling Rate of Slag from Primary Copper Production in the Valorization of Copper in the Flotation Process. *Metallurgical & Materials Engineering-Association of Metallurgical Engineers of Serbia*, 21(2), 127-141.
30. Muan, A. (1955). Phase equilibria in the system $FeO-Fe_2O_3-SiO_2$. *JOM*, 7(9), 965-976. <https://doi.org/10.1007/BF03377595>
31. Mysen, B. (2003). Physics and chemistry of silicate glasses and melts. *European Journal of Mineralogy*, 15(5), 781-802. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2003/0015-0781>
32. Nagamori, M. (1974). Metal loss to slag: Part I. Sulfidic and oxidic dissolution of copper in fayalite slag from low grade matte. *Metallurgical Transactions*, 5(3), 531-538. <https://doi.org/10.1007/BF02644646>
33. Pelton, A. D. (2006). Thermodynamic database development—modeling and phase diagram calculations in oxide systems. *Rare Metals*, 25(5), 473-480. [https://doi.org/10.1016/S1001-0521\(06\)60087-9](https://doi.org/10.1016/S1001-0521(06)60087-9)
34. Pelton, A. D., & Blander, M. (1986). Thermodynamic analysis of ordered liquid solutions by a modified quasichemical approach—application to silicate slags. *Metallurgical Transactions B*, 17(4), 805-815. <https://doi.org/10.1007/BF02657144>

35. Pelton, A. D., & Chartrand, P. (2001). The modified quasi-chemical model: Part II. Multicomponent solutions. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 32(6), 1355-1360. <https://doi.org/10.1007/s11661-001-0226-3>
36. Pelton, A. D., Degerov, S. A., Eriksson, G., Robelin, C., & Dessureault, Y. (2000). The modified quasichemical model I—binary solutions. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 31(4), 651-659. <https://doi.org/10.1007/s11663-000-0103-2>
37. Reddy, R. G., Prabhu, V. L., & Mantha, D. (2003). Kinetics of reduction of copper oxide from liquid slag using carbon. *High Temperature Materials and Processes*, 22(1), 25-34. <https://doi.org/10.1515/HTMP.2003.22.1.25>
38. Ripley, E. M., & Brophy, J. G. (1995). Solubility of copper in a sulfur-free mafic melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(23), 5027-5030. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00387-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00387-8)
39. Roscoe, R. (1952). The viscosity of suspensions of rigid spheres. *British journal of applied physics*, 3(8), 267.
40. Schlesinger, M. E., Sole, K. C., & Davenport, W. G. (2011). *Extractive metallurgy of copper*. Elsevier. ISBN 978-0-08-096789-9
41. Spencer, P. J. (2008). A brief history of CALPHAD. *Calphad*, 32(1), 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2007.10.001>
42. Sridhar, R., Toguri, J. M., & Simeonov, S. (1997). Copper losses and thermodynamic considerations in copper smelting. *Metallurgical and Materials transactions B*, 28(2), 191-200. <https://doi.org/10.1007/s11663-997-0084-5>
43. Vartiainen, A. (1998). Viscosity of iron-silicate slags at copper smelting conditions. *Sulfide Smelting'98: Current and Future Practices*, 363-371.
44. Yannopoulos, J. C. (1971). Control of copper losses in reverberatory slags—a literature review. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 10(4), 291-307. <https://doi.org/10.1179/cmq.1971.10.4.291>
45. Zhao, B., Hayes, P., & Jak, E. (2013). Effects of CaO, Al₂O₃ and MgO on liquidus temperatures of copper smelting and converting slags under controlled oxygen partial pressures. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 49(2), 153-159. <https://doi.org/10.2298/JMMB120812009Z>
46. Zhao, B., Jak, E., & Hayes, P. C. (1999). The effect of Al₂O₃ on liquidus temperatures of fayalite slags. *Metallurgical and materials transactions B*, 30(4), 597-605. <https://doi.org/10.1007/s11663-999-0020-y>
47. Zhou, S., Wei, Y., Shi, Y., Li, B., & Wang, H. (2018). Characterization and Recovery of Copper from Converter Copper Slag Via Smelting Separation. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 49(5), 2458-2468. <https://doi.org/10.1007/s11663-018-1364-y>

4.3. CÁLCULOS DE PROCESO

Este apartado consta de dos sub-apartados relacionados con el proceso industrial.

El primer sub-apartado presenta un análisis para el control del proceso de fusión flash basado en un modelo de balance y energía. Este modelo, tomado de la literatura, fue modificado y adaptado al proceso de fusión de AC. Un análisis químico y mineralógico de los concentrados y de las ligas es utilizado para optimizar el balance de energía, y coeficientes de distribución y ratios moleculares fueron introducidos para analizar el reparto del Cu, Zn y Pb en los fundidos escoria y mata. A continuación, se muestra un análisis comparativo de los resultados del modelo con los datos operacionales de AC y con los datos analíticos de los elementos menores, Zn y Pb, en la escoria y en la mata. Finalmente se presentan y se describen algunas observaciones realizadas a partir de las relaciones texturales y composicionales del fundido solidificado que evidencian aspectos relacionados con la eficiencia del proceso de fusión.

El segundo sub-apartado presenta un modelo teórico de decantación de gotas de mata en el baño del HF y del HE desarrollado a partir del cálculo de la velocidad terminal de las gotas, partiendo de las propiedades reológicas del fundido escoria-mata, viscosidad y densidad, los tamaños de gota, y el tiempo de residencia y alturas de la capa de escoria obtenidas a partir de los datos de registro operacional de la fundición.

4.3.1. BALANCE DE PROCESO DEL HORNO FLASH

4.3.1.1. Cálculo de balance: Masa y Energía

Las ecuaciones de balance de masa y energía descritas en el **apartado 1.4**, ecuaciones [56] y [57], (Davenport et al., 2004), fueron adaptadas a unas condiciones concretas del proceso de fusión en el HF de AC, como son la alimentación del horno, las condiciones térmicas del horno y los productos obtenidos del mismo.

La alimentación del horno consiste en una liga compuesta por diferentes tipos de concentrados, concretamente en este estudio, un 84.58% del total de la liga. El 15.42% restante corresponde a los materiales recirculantes que consisten en: 1) Polvo recirculante. Es el polvo generado en el HF y es conducido hacia la caldera y los electrofiltros. La masa de este material en el proceso es aportada en un porcentaje respecto al total de la alimentación (t/h). En este estudio, la masa de este polvo es incluido en la formación de la liga. 2) Polvo circulante. Es el polvo procedente de los restos de barreduras de los puntos de limpieza en la planta metalúrgica. 3) Materiales secundarios. Son los procedentes de restos de cuba de mata, derrame de cubetos y restos de canales por donde discurre la mata al salir del horno. 4) Escoria de convertidores. Es la escoria procedente del primer soplado a escoria del proceso de conversión en los hornos convertidores. Estos dos últimos tipos de materiales son triturados a tamaño inferior a 1.5mm.

Estos materiales que forman parte de la alimentación del horno, se utilizan fundamentalmente como refrigerantes en el proceso, además de recuperar el alto contenido en cobre que contienen.

Los concentrados y los materiales recirculantes fueron analizados para conocer su composición química y mineralógica.

La tasa de alimentación específica en este estudio fue de 160t liga/h.

Los productos del proceso de fusión flash: escoria, mata y gas de salida fueron definidos químicamente en función de los componentes aportados por la alimentación.

A partir de la caracterización realizada de la escoria del horno flash (**apartados 4.1.3 y 4.1.4**), la composición de la escoria fue descrita por sus componentes principales FeO y SiO₂. Otro grupo de elementos minoritarios, como Cu, Zn y Pb aportados por los sulfuros de los concentrados, son definidos en la composición de la escoria cuya especiación fue determinada a partir del equilibrio químico del sistema escoria realizado con FactSage™.

La composición de la mata, como fundido rico en sulfuros, fue definida a partir de la caracterización química realizada con microsonda electrónica. El porcentaje de Cu en la mata se encuentra entre el 62% y el 67%, equivalente a un 78% y 84% de Cu₂S. El porcentaje de Fe se encuentra entre el 9% y el 11%, equivalente a un 14% y 18% de FeS. Mineralógicamente contiene Fe₃O₄ y cristales ricos en Zn y Pb. Los microanálisis y las imágenes BSE de las superficies pulidas de la mata del HF se muestran en el **ANEXO 8**.

Respecto a la composición de los gases, la especiación de los distintos elementos fue basada en los cálculos termoquímicos del proceso de fusión flash realizado con FactSage™.

Las condiciones térmicas del proceso vienen marcadas por las temperaturas de los sólidos que alimentan al horno, del aire de proceso enriquecido y de los productos obtenidos.

En la **Tabla 4.8** se muestran las especificaciones consideradas para la resolución del balance de proceso de fusión flash.

Tabla 4.8. Especificaciones para el modelo de balance de masa y energía. Input de entrada para el cálculo y variables output.

Input	Output
Composición química y mineral de los concentrados y ligas	Masa de O ₂ y N ₂ en el aire de proceso
Grado de mata (62%Cu, 1300°C)	Masa de fundente (SiO ₂)
SiO ₂ en la escoria (29%, 1300°C)	Masa de Cu ₂ S, FeS, ZnS y PbS en la mata
Gas de salida (1300°C)	Masa de mata
Pérdidas de calor del horno (33900MJ/h)	Masa de FeO, SiO ₂ , ZnO, ZnS, PbO, PbS, Cu ₂ O y Cu ₂ S en la escoria
Ritmo de alimentación (160t/h)	Masa de escoria
Aire de proceso (227°C)	Masa de SO ₂ , N ₂ , Zn, PbS, PbO, SO ₃ y O ₂ en el gas de salida
Coefficientes de distribución	Coefficiente de oxígeno en el aire de proceso
Ratios especies moleculares	Enriquecimiento de oxígeno en el aire de proceso
Entalpía de los minerales y componentes	Ratio Fe/SiO ₂ en la escoria

Como se muestra en la **Tabla 4.8** la masa de O₂ y de N₂ en el aire de proceso son incógnitas a resolver. En el balance no se define la composición del aire de proceso enriquecido.

La proporción de fundente (SiO₂) aportado en el proceso industrial es respecto al total de la alimentación. En este estudio de balance, no se aporta fundente. El fundente es una variable a determinar y su masa dependerá de la que entra en el sistema a partir del contenido de SiO₂ que contengan las ligas.

Las especificaciones mostradas en la **Tabla 4.8** desarrollan un modelo de balance con 24 ecuaciones.

A) Ecuaciones de balance de masa

La ecuación de balance de masa (ecuación [56], **apartado 1.4**) fue aplicada para cada uno de los elementos aportados en la alimentación al HF. Estos elementos son: Cu, Fe, S, Pb, Zn y O, de manera que:

$$M_i^{reactivos} = \left(\sum_{j=1}^n C_i^j \times m_j \right)^{productos} \quad [68]$$

Donde,

M_i = masa del elemento i en el proceso por tonelada de alimentación

C_i^j = concentración del elemento i en la especie j , (Cu₂S, FeS, ZnS y PbS) en la mata, (FeO, SiO₂, ZnO, ZnS, PbO, PbS, Cu₂O y Cu₂S) en la escoria y (SO₂, PbS, PbO, SO₃ y O₂) en el gas.

m_j = masa de la especie j en la fase escoria, mata y gas.

Para las especies químicas que se conservan como N₂ y el SiO₂, se aplica ecuaciones de balance de manera similar:

$$M_{N2}^{aire\ de\ proceso} = M_{N2}^{gas} \quad [69]$$

$$M_{SiO2}^{fundente} + M_{SiO2}^{liga} = M_{SiO2}^{escoria} \quad [70]$$

B) Ecuaciones de balance de masa de los elementos i (Cu, Pb y Zn) usando coeficientes de distribución ($D_i^{\alpha/\beta}$) entre las fases α y β .

Otro grupo de ecuaciones fueron usadas en el balance de proceso para estudiar la distribución del Cu, Pb y Zn en la mata, en la escoria y en el gas, a partir de los coeficientes de distribución. Éstos fueron calculados mediante la ecuación [12] (**apartado 1.2.5**). Las masas de los elementos fueron obtenidas mediante cálculos termoquímicos realizados con FactSage™. La composición mineral de las ligas fue utilizada como dato de entrada junto con el aire enriquecido y fundente (SiO₂). Las condiciones de equilibrio fueron a 1300°C de temperatura y a 1 atm de presión, con una

mata objetivo del 62%Cu y una escoria con un 29% de SiO₂. Para alcanzar estas condiciones en la composición de la mata y de la escoria, la masa de oxígeno en el aire y la masa de fundente (SiO₂) fueron modificadas mediante prueba y error hasta obtener los objetivos establecidos.

Los coeficientes de distribución fueron introducidos en el balance mediante la siguiente ecuación de balance de masa; caso del Cu:

$$0 = D_{Cu}^{mata/escoria} \times Cu_2S^{mata} \times \frac{Cu \text{ wt\% en } Cu_2S^{mata}}{100} - Cu_2S^{escoria} \times \frac{Cu \text{ wt\% en } Cu_2S}{100} - Cu_2O^{escoria} \times \frac{Cu \text{ wt\% en } Cu_2O}{100} \quad [71]$$

C) Ecuaciones de balance de masa para ratios moleculares (PbO/PbS y ZnO/ZnS en la escoria, PbS/PbO y SO₂/SO₃ en el gas de salida).

Las ratios moleculares fueron calculadas a partir de la química de la escoria, mata y gas de salida en equilibrio a 1300°C. Las ecuaciones de balance de masas de este tipo se ejemplifican para SO₂/SO₃ en el gas:

$$0 = -SO_2^{gas} + \left(\frac{SO_2}{SO_3}\right)^{gas} \times SO_3^{gas} \quad [72]$$

La ecuación de balance de masa basada en la ratio molecular Cu₂S_{mata}/Cu₂S_{escoria} se utilizó para mostrar el equilibrio entre los líquidos inmiscible escoria y mata. La ratio fue calculada con una metodología similar a los coeficientes de distribución.

D) Ecuaciones específicas: composición de la escoria y grado de la mata

Un grupo de ecuaciones específicas fueron desarrolladas para definir la composición de la escoria y la mata objetivo.

- Escoria:

Se especifica en el balance que la escoria debe tener un 29% de SiO₂. La ecuación de balance de masa para el SiO₂ se define como:

$$(masa \ SiO_2)_{escoria} = 0.29 \times masa \ escoria \quad [73]$$

- Mata:

El grado de mata objetivo en el balance es del 62% Cu. Esta especificación implica la siguiente ecuación:

$$masa \ Cu \ mata = masa \ mata \times \frac{62\% \ Cu \ en \ la \ mata}{100} \quad [74]$$

El Cu en la mata se encuentra como Cu₂S, por lo que:

$$masa \ Cu \ mata = masa \ Cu_2S \ en \ mata \times \frac{80\% \ Cu \ en \ Cu_2S}{100} \quad [75]$$

Si las ecuaciones [74] y [75] se restan, la ecuación que define el grado de la mata es la siguiente:

$$0 = \text{masa mata} \times \frac{62\% \text{Cu en mata}}{100} - \text{masa Cu}_2\text{S en mata} \times \frac{80\% \text{Cu en Cu}_2\text{S}}{100} \quad [76]$$

La ecuación [76] genera una nueva variable a determinar *masa mata* y es definida por la siguiente ecuación:

$$\text{masa mata} = \text{masa Cu}_2\text{S en mata} + \text{masa FeS en mata} + \text{masa ZnS en mata} + \text{masa PbS en mata} \quad [77]$$

E) Ecuaciones de balance de energía

La ley de la conservación de la energía aplicada en la reacción de fusión flash es definida a través de la ecuación de balance de energía, la cual expresa que la energía que entra debe ser igual a la energía que sale. Hay que tener en cuenta las pérdidas de calor del horno en la cual la reacción de fusión tiene lugar. Los reactivos de la reacción consisten en los concentrados, el fundente y el aire de proceso.

Las entalpías de los productos, mata, escoria y gases de salida a 1300°C, fueron calculadas a partir de su composición química descrita en términos de Cu₂S, FeS, ZnS y PbS para la mata; SiO₂, ZnO, ZnS, PbO, PbS, Cu₂O y Cu₂S para la escoria; SO₂, N₂, Zn, PbS, PbO, SO₃ y O₂ para el gas.

Las entalpías en J/mol fueron obtenidas de la base de datos FactPS de FactSage™ a las temperaturas de 25° para los concentrados y el fundente, 227°C para el aire de proceso (N₂ y O₂) y 1300°C para los productos. En el **ANEXO 9** se expone una tabla con las entalpías utilizadas.

Las pérdidas de calor son específicas de cada horno. En los hornos industriales las pérdidas de calor se encuentran en el rango comprendido entre 200 y 600 MJ/t de concentrado (Davenport et al., 2004). Las pérdidas de calor del HF de AC se encuentran en el rango comprendido entre los 33000 y 37000 MJ/h. En este estudio, el valor específico de las pérdidas de calor fue estimado para alcanzar el porcentaje en volumen de enriquecimiento de oxígeno según los datos operacionales de AC para un grado de mata de 64%. El valor específico fue de 33900MJ/h (206MJ/t), y fue usado en todas las ligas estudiadas.

Para el balance de energía la siguiente ecuación fue usada:

$$\left[\sum_{k=1}^n H_{K,25^\circ\text{C}}^{\text{concentrado}} \times m_k^{\text{concentrado}} + \sum_{c=1}^2 m_c^{\text{aire de proceso}} + H_{\text{SiO}_2,25^\circ\text{C}}^{\text{fundente}} \times m_{\text{SiO}_2}^{\text{fundente}} \right]_{\text{Reactivos}} \times \left[\frac{\text{Pérdidas de calor del horno}}{\text{(MJ/t alimentación)}} \right] + \left[\sum_{j=1}^4 H_{j,1300^\circ\text{C}}^{\text{mata}} \times m_j^{\text{mata}} + \sum_{i=1}^8 H_{i,1300^\circ\text{C}}^{\text{escoria}} \times m_i^{\text{escoria}} + \sum_{h=1}^7 H_{h,1300^\circ\text{C}}^{\text{gas de salida}} \times m_h^{\text{gas de salida}} \right]_{\text{productos}} \times \left[\frac{\text{(MJ/t alimentación)}}{\text{(MJ/t alimentación)}} \right] = \quad [78]$$

Donde,

- $H_{K,25^{\circ}C}^{concentrado}$ (MJ/Kg) es la entalpía a 25°C (H°/MW) del mineral K en el concentrado.
- $m_k^{concentrado}$ es la masa del mineral K en el concentrado (Kg/t de alimentación).
- $H_{C,227^{\circ}C}^{aire\ de\ proceso}$ (MJ/Kg) es la entalpía a 227°C (H°/MW) del componente C en el aire de proceso.
- $m_C^{aire\ de\ proceso}$ es la masa del componente C del aire de proceso (Kg/t de alimentación).
- $H_{SiO_2,25^{\circ}C}^{fundente}$ (MJ/Kg) es la entalpía a 25°C (H°/MW) del SiO₂ en el fundente.
- $m_{SiO_2}^{fundente}$ es la masa de SiO₂ en el fundente (Kg/t de alimentación).
- $H_{j,1300^{\circ}C}^{mata}$ (MJ/Kg) es la entalpía a 1300°C (H°/MW) del componente j en la mata.
- m_j^{mata} es la masa del componente j en la mata (Kg/t de alimentación).
- $H_{i,1300^{\circ}C}^{escoria}$ (MJ/Kg) es la entalpía a 1300°C (H°/MW) del componente i en la escoria.
- $m_i^{escoria}$ es la masa del componente i en la escoria (Kg/t de alimentación).
- $H_{h,1300^{\circ}C}^{gas\ de\ salida}$ (MJ/Kg) es la entalpía a 1300°C (H°/MW) del componente h en el gas.
- $m_h^{gas\ de\ salida}$ es la masa del componente h en el gas (Kg/t de alimentación).

Todo el sistema de ecuaciones generado es resuelto de forma matricial. La matriz contiene 24 ecuaciones y 24 variables con un único valor, de manera que:

$$C \times X=R \quad [79]$$

Es decir,

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1n} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2n} \\ C_{31} & C_{32} & \cdots & C_{3n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{m1} & C_{m2} & \cdots & C_{mn} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ \vdots \\ \vdots \\ X_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \\ \vdots \\ \vdots \\ R_m \end{pmatrix} \quad [80]$$

Donde,

C= matriz de coeficientes. Son los coeficientes que multiplican las masas de los componentes de las fases reactivos (aire de proceso enriquecido y fundente) y de las fases productos (escoria, mata y gas) por determinar.

X= variables a determinar. Son las masas de las fases reactivos y fases productos.

R= términos numéricos que hacen referencia a las masas de los elementos y óxidos en Kg/t alimentación y a las entalpías en MJ/t de alimentación.

Para resolver algebraicamente este sistema de 24 ecuaciones se multiplica en ambos miembros de la ecuación [79] por la inversa de la matriz de coeficientes C, de manera que:

$$C^{-1} \times C \times X = R \times C^{-1} \quad [81]$$

Como,

$$C \times C^{-1} = C^{-1} \times C = In$$

In= matriz identidad

Entonces,

$$\begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ \vdots \\ X_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1n} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2n} \\ C_{31} & C_{32} & \cdots & C_{3n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{m1} & C_{m2} & \cdots & C_{mn} \end{pmatrix}^{-1} \times \begin{pmatrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \\ \vdots \\ R_m \end{pmatrix} \quad [82]$$

En el **ANEXO 10** se muestra la matriz cuadrada de orden 24. La matriz fue resuelta en Microsoft Excel mediante la función MMULT(MINVERSA(C₁₁:C_{mn});(R₁:R_m)).

La resolución de esta matriz de balance aporta los valores del conjunto de variables (X_m) a determinar ya mostradas en la **Tabla 4.8**.

4.3.1.2. Caracterización química - mineral de los concentrados

Doce muestras de concentrados de sulfuros polimetálicos tratados en la fundición de AC fueron caracterizadas. Se determinó:

- Composición química mediante análisis de fluorescencia de rayos – X.
- Composición mineralógica mediante análisis por microsonda electrónica.
- La abundancia relativa de los sulfuros. Moda mineral.

La **Tabla 4.9** presenta el rango composicional de los concentrados analizados. La composición química por FRX de cada concentrado se presenta en el **ANEXO 11**.

Tabla 4.9. Rango composicional de los concentrados analizados por FRX.

Elem. /Óxid. / % en peso	Rango composicional
Cu	22.17 - 38.21
Fe	21.10 - 31.34
S	27.42 - 38.13
Pb	0.00 - 0.15
Zn	0.10 - 2.61
SiO ₂	0.46 - 10.40
As /g/t	10 - 3343
Bi /g/t	10 - 239
Se / g/t	30 - 789
Sb / g/t	0 - 804
Cd /g/t	10 - 89
Ni / g/t	10 - 5832
Hg /g/t	1 - 81
Te /g/t	27 - 98

Los sulfuros identificados por microanálisis se muestran en las imágenes BSE de la **Figura 4.52** y el rango composicional de cada uno de ellos en la **Tabla 4.10**. En el **ANEXO 12** se presentan los análisis EPMA.

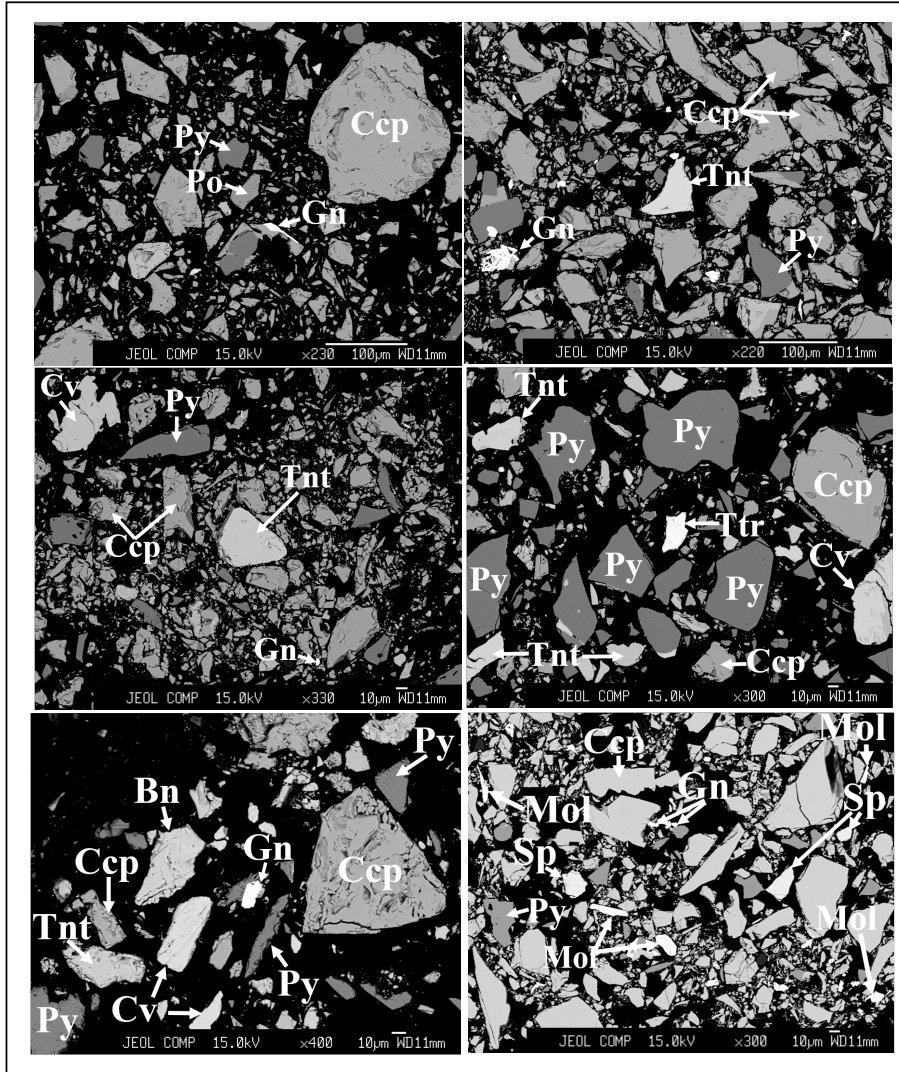


Figura 4.52. Imágenes BSE de los sulfuros identificados en los concentrados polimetálicos. Abreviatura de los minerales: Calcopirita (Ccp), pirita (Py), pirrotita (Po), galena (Gn), tennantita (Tnt), covellina (Cv), tetraedrita (Ttr), bornita (Bn), molibdenita (Mol) y esfalerita (Sp).

Tabla 4.10. Rango composicional de los sulfuros identificados en los concentrados de sulfuros polimetálicos analizados con EPMA.

Elto. % en peso	Calcopirita (Ccp)	Pirita (Py)	Molibdenita (Mol)	Galena (Gn)	Esfalerita (Sp)	Bornita (Bn)
S	34.47-35.48	52.68-53.72	39.33-40.18	12.76-13.38	31.95-33.92	25.90-28.75
Au	0.01-0.03	0.004-0.04	0.03-0.13	-	-	0.02-0.03
Fe	30.24-30.88	45.95-46.31	0.25-0.65	0.05-1.31	1.22-4.04	10.39-13.20
As	0.01-0.07	0.01-0.07	0.00-0.05	-	0.05-0.07	0.01-0.07
Mo	-	-	55.45-58.57	-	-	-
Pb	-	-	-	83.75-86.46	-	-
Ni	0.02-0.08	0.02-0.06	0.01-0.04	0.01-0.02	-	0.01-0.04
Se	0.03-0.06	0.02-0.07	0.02-0.05	0.02-0.42	0.03-0.05	0.06-0.12
Sn	0.01-0.04	0.01-0.08	0.06-0.08	-	0.09-0.09	-
Bi	0.01-0.06	0.02-0.08	-	-	0.02-0.07	0.02-0.05
Cu	33.35-34.52	0.09-0.53	0.31-0.97	0.17-1.99	0.54-1.07	56.84-64.01
Ag	0.05-0.09	0.01-0.14	-	-	0.01-0.10	-
Cd	0.01-0.02	0.03-0.10	0.02-0.07	-	0.18-0.62	0.02-0.07
Zn	0.03-0.16	0.03-0.07	0.03-0.04	0.04-0.20	61.36-64.57	-
Sb	0.00-0.02	0.01-0.02	0.04-0.04	0.00-0.26	0.01-0.05	-
Te	0.04-0.07	0.02-0.09	0.01-0.07	-	0.04-0.04	0.01-0.06

Continuación **Tabla 4.10.**

Elto. % en peso	Covellina (Cv)	Calcosina (Cct)	Tennantita (Tnt)	Tetrahedrita (Ttr)	Pirrotita (Po)
S	25.87-33.31	22.91-23.76	28.38-28.92	25.52-27.32	38.67-38.97
Au	0.00-0.05	0.00-0.09	0.01-0.02	0.02-0.02	-
Fe	0.55-1.62	0.79-1.95	1.12-7.69	0.70-0.34	60.55-60.90
As	0.00-0.07	0.02-0.04	16.52-19.29	2.99-10.51	0.01-0.04
Mo	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-
Ni	0.06-0.06	-	0.00-0.05	0.01-0.03	0.03-0.04
Se	0.00-0.07	0.04-0.06	0.03-0.20	0.01-0.05	0.06-0.07
Sn	0.02-0.06	-	0.02-0.02	0.07-0.16	0.01-0.01
Bi	0.02-0.06	-	0.00-0.28	-	-
Cu	65.61-73.23	73.93-76.78	42.15-43.64	37.57-40.08	0.23-0.28
Ag	0.01-0.20	-	0.15-0.18	0.08-0.79	-
Cd	0.01-0.07	0.01-0.03	0.01-0.05	0.03-0.09	0.06-0.06
Zn	-	-	0.12-7.84	4.61-8.10	0.01-0.01
Sb	-	0.01-0.03	0.04-1.75	13.35-24.05	-
Te	0.01-0.08	-	0.09-0.16	-	-

A partir de los microanálisis puntuales por microsonda electrónica de cada uno de los sulfuros y el análisis químico total por FRX de los concentrados, se realizó una estimación modal de las fases minerales de sulfuros por balance de masas con ajuste al Cu, Fe y S de cada uno de los concentrados. De esta manera, se estimó la abundancia relativa de los sulfuros que contiene cada concentrado.

En la **Tabla 4.11**, se presenta la moda mineral de los sulfuros de cada uno de los concentrados y el porcentaje de ganga estimado. También se calculó el porcentaje de Cu, Fe y S que cada sulfuro aporta al conjunto del concentrado. Y a modo de comprobación, se estimó la composición química, referente al Cu, Fe y S, de cada uno de los concentrados a partir de la moda obtenida. Los resultados muestran una suficiente aproximación a la composición química obtenida mediante FRX, por lo que garantizaba la identificación, prácticamente completa, de los minerales de sulfuros que contenía cada concentrado mediante su estudio con EPMA.

Tabla 4.11 Moda mineral de los sulfuros, porcentaje de ganga, contribución de Cu, Fe y S de cada sulfuro y composición química de Cu, Fe y S estimada de cada concentrado.

Concentrado	Moda mineral sulfuros		%peso	Contribución de cada mineral		
				%Cu	%Fe	%S
CDO.1	Sulfuros	Calcopirita	83.84	100	86.74	83.96
		Pirita	8.30	0.00	12.81	12.79
		Esfalerita	3.34	0.00	0.00	3.22
		Galena	0.06	0.00	0.44	0.02
	Total sulfuros		95.54	100.00	100.00	100.00
	Total ganga		4.46			
	Composición química estimada			28.59	29.17	35.67
Composición química de FRX			28.59	29.17	34.05	
Concentrado	Moda mineral sulfuros		%peso	Contribución de cada mineral		
				%Cu	%Fe	%S
CDO.2	Sulfuros	Calcopirita	52.48	76.37	61.55	54.85
		Pirita	21.83	0.20	38.18	35.13
		Covellina	7.40	21.12	0.15	7.07
		Esfalerita	1.88	0.07	0.07	1.89
		Tennantita	1.23	2.24	0.05	1.05
	Total sulfuros		84.83	100.00	100.00	100.00
	Total ganga		15.17			
Composición química estimada			23.90	26.34	33.49	
Composición química de FRX			23.90	26.34	33.49	
Concentrado	Moda mineral sulfuros		%peso	Contribución de cada mineral		
				%Cu	%Fe	%S
CDO.3	Sulfuros	Calcopirita	48.10	68.92	55.31	49.62
		Pirita	25.18	0.30	44.00	39.72
		Covellina	10.76	29.69	0.62	10.11
		Tennantita	0.46	0.83	0.05	0.39
		Tetraedrita	0.16	0.27	0.01	0.12
		Galena	0.10	0.01	0.00	0.04
	Total sulfuros		84.77	100.00	100.00	100.00
Total ganga		15.23				
Composición química estimada			23.79	26.82	33.83	
Composición química de FRX			23.79	26.82	33.83	
Concentrado	Moda mineral sulfuros		%peso	Contribución de cada mineral		
				%Cu	%Fe	%S
CDO.4	Sulfuros	Pirita	41.22	0.00	71.57	63.47
		Calcopirita	24.83	38.57	28.43	24.96
		Calcosina	17.70	61.43	0.00	11.57
		Esfalerita	0.00	0.00	0.00	0.00
	Total sulfuros		83.75	100.00	100.00	100.00
	Total ganga		16.25			
Composición química estimada			22.17	26.33	35.25	
Composición química de FRX			22.17	26.33	35.25	

Continuación **Tabla 4.11.**

Concentrado	Moda mineral sulfuros		%peso	Contribución de cada mineral		
				%Cu	%Fe	%S
CDO.5	Sulfuros	Calcopirita	76.30	100.00	92.84	92.55
		Pirita	3.97	0.00	7.16	7.45
	Total sulfuros		80.28	100.00	100.00	100.00
	Total ganga		19.72			
	Composición química estimada			25.95	24.98	29.33
	Composición química de FRX			25.95	26.55	27.42
Concentrado	Moda mineral sulfuros		%peso	Contribución de cada mineral		
				%Cu	%Fe	%S
CDO.6	Sulfuros	Pirita	35.33	0.37	56.23	51.25
		Calcopirita	31.64	40.78	33.15	29.56
		Bornita	25.07	57.47	10.62	18.22
		Tennantita	0.83	1.38	0.19	0.65
		Galena	0.02	0.00	0.00	0.01
	Total sulfuros		92.90	100.00	100.00	100.00
	Total ganga		7.1			
	Composición química estimada			26.67	29.25	36.80
Composición química de FRX			26.67	29.30	36.80	
Concentrado	Moda mineral sulfuros		%peso	Contribución de cada mineral		
				%Cu	%Fe	%S
CDO.7	Sulfuros	Calcopirita	63.13	61.94	87.33	75.63
		Pirita	5.64	0.04	11.88	10.38
		Calcosina	17.75	38.02	0.00	13.99
	Total sulfuros		86.52	100.00	100.00	100.00
	Total ganga		13.48			
	Composición química estimada			35.31	21.90	29.28
Composición química de FRX			35.31	21.90	29.28	
Concentrado	Moda mineral sulfuros		%peso	Contribución de cada mineral		
				%Cu	%Fe	%S
CDO.8	Sulfuros	Calcopirita	59.83	87.42	58.05	56.23
		Pirita	26.51	0.37	39.40	38.13
		Estannita	4.93	8.91	2.15	3.98
		Tennantita	1.60	2.82	0.32	1.25
		Galena	0.69	0.06	0.04	0.23
	Tetraedrita	0.28	0.43	0.04	0.19	
	Total sulfuros		93.84	100.00	100.00	100.00
	Total ganga		6.16			
Composición química estimada			23.84	31.32	36.81	
Composición química de FRX			23.84	31.32	36.81	
Concentrado	Moda mineral sulfuros		%peso	Contribución de cada mineral		
				%Cu	%Fe	%S
CDO.9	Sulfuros	Calcopirita	56.28	80.75	54.88	50.88
		Pirita	30.57	0.11	45.07	43.01
		Covellina	6.93	19.13	0.03	5.86
		Galena	0.30	0.00	0.01	0.10
		Esfalerita	0.17	0.00	0.01	0.15
	Total sulfuros		94.26	100.00	100.00	100.00
	Total ganga		5.74			
	Composición química estimada			24.02	31.34	38.13
Composición química de FRX			24.02	31.34	38.13	

Continuación **Tabla 4.11.**

Concentrado	Moda mineral sulfuros		%peso	Contribución de cada mineral		
				%Cu	%Fe	%S
CDO.10	Sulfuros	Bornita	45.01	72.97	25.60	38.68
		Calcopirita	25.67	23.45	36.43	29.23
		Pirita	17.44	0.25	37.85	30.53
		Covellina	1.79	3.33	0.12	1.57
	Total sulfuros		89.91	100.00	100.00	100.00
	Total ganga		10.09			
	Composición química estimada			38.21	21.1	30.64
Composición química de FRX			38.21	21.1	30.64	
Concentrado	Moda mineral sulfuros		%peso	Contribución de cada mineral		
				%Cu	%Fe	%S
CDO.11	Sulfuros	Calcopirita	94.11	99.99	89.42	93.94
		Pirrotina	5.58	0.01	10.58	6.05
		Galena	0.01	0.00	0.00	0.00
	Total sulfuros		99.71	100.00	100.00	100.00
	Total ganga		0.29			
	Composición química estimada			31.90	32.02	35.28
	Composición química por FRX			31.90	32.02	35.39
Concentrado	Composición mineral		%peso	Contribución de cada mineral		
				%Cu	%Fe	%S
CDO.12	Sulfuros	Calcopirita	74.86	99.60	75.22	74.81
		Pirita	16.24	0.25	24.77	25.12
		Tetraedrita	0.1	0.15	0.01	0.07
	Total sulfuros		91.20	100.00	100.00	100.00
	Total ganga		8.8			
	Composición química estimada			25.80	30.37	34.78
	Composición química por FRX			25.80	30.37	34.65

Como se observa en la **Tabla 4.11**, la calcopirita (CuFeS_2) y la pirita (FeS_2) son los sulfuros más comunes en los concentrados. Los resultados del cálculo de la moda mineral indican que la calcopirita es el sulfuro más abundante con un porcentaje en peso superior al 48.10%. Como segundo sulfuro más importante se encuentra la pirita.

Hay excepciones, como los concentrados 4 y 6, que contienen como sulfuro principal la pirita en un 41.22 y 35.33% en peso, respectivamente, y el concentrado 10, la bornita en un 45.01%.

Los sulfuros secundarios de cobre serían principalmente bornita (Cu_5FeS_4), calcosina (Cu_2S), covellina (CuS), tennantita $[(\text{Cu}, \text{Fe})_{12} \text{As}_4\text{S}_{13}]$ y tetraedrita $[(\text{Cu}, \text{Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}]$.

La ratio S/Cu de los concentrados analizados varía entre el 0.84 y 1.59.

4.3.1.3. Formación de las ligas de alimentación al HF

Las ligas fueron formadas por ocho tipos de concentrados y materiales recirculantes. La composición mineral de los materiales recirculantes fue determinada mediante DRX. La cuantificación de las fases minerales identificadas, **ANEXO 13**, se realizó mediante la herramienta de cuantificación del software X Powder 12, basada en métodos de mínimos cuadrados no lineales sobre el perfil completo del difractograma experimental frente a diagramas de difracción tomados directamente de las bases de

datos AMSC. Dicha ponderación se consigue mediante el Método RIR (Reference Intensity Ratio) normalizado (Chung, 1974).

La composición de los materiales recirculantes es variable y un control preciso de su composición es casi imposible en la elaboración de las ligas, por lo que es un factor limitante para el balance de masa y energía. En este estudio se aplicó la misma composición a cada una de las ligas.

En la **Tabla 4.12** se muestra el porcentaje de participación de cada concentrado y material recirculante en cada una de las ligas.

Tabla 4.12. Porcentaje de participación de cada concentrado y material recirculante en cada una de las ligas formadas.

Concentrado + Recirculantes	Liga 1	Liga 2	Liga 3	Liga 4
Concentrado 1	22.43	0	38.32	24.30
Concentrado 2	2.80	0	2.80	2.80
Concentrado 3	9.35	24.76	9.35	9.35
Concentrado 4	14.02	14.02	7.48	7.48
Concentrado 5	9.81	9.35	9.81	0
Concentrado 6	9.35	0	9.35	9.35
Concentrado 7	14.02	0	0	9.35
Concentrado 8	2.80	2.80	2.80	2.80
Concentrado 9	0	14.95	0	0
Concentrado 10	0	18.59	0	0
Concentrado 11	0	0	4.67	0
Concentrado 12	0	0	0	19.16
Escoria convertidores	4.67	4.67	4.67	4.67
Polvo circulante	1.40	1.40	1.40	1.40
Polvo recirculante	6.54	6.54	6.54	6.54
Secundarios	2.80	2.80	2.80	2.80
Total	100	100	100	100

En función del porcentaje de participación de cada concentrado y del material recirculante en las ligas se calculó la composición química y mineral de cada una de las ligas, **Tablas 4.13 y 4.14**, para el cálculo de las ecuaciones de balance de masa y energía [68] y [78].

Tabla 4.13. Composición química de las ligas

Liga	%Cu	%Fe	%S	%Pb	%Zn	%SiO₂
Liga 1	25.58	26.70	29.00	0.27	1.95	7.32
Liga 2	25.36	26.39	28.67	0.28	1.53	9.56
Liga 3	25.63	28.03	28.77	0.29	2.28	6.30
Liga 4	25.35	26.63	28.98	0.29	2.04	5.91

Tabla 4.14. Composición mineral de las ligas

Especie % en peso	Fórmula	Liga 1	Liga 2	Liga 3	Liga 4
Calcopiria	CuFeS ₂	49.22	37.42	56.47	53.07
Pirita	FeS ₂	15.83	20.95	13.66	15.75
Tennantita	Cu ₁₁ FeAs ₄ S ₁₃	0.20	0.16	0.20	0.20
Galena	PbS	0.04	0.09	0.05	0.05
Estannita	Cu ₂ FeSnS ₄	0.14	0.14	0.14	0.14
Tetrahedrita	Cu ₉ Fe ₃ Sb ₄ S ₁₃	0.02	0.05	0.02	0.04
Bornita	Cu ₅ FeS ₄	2.34	8.41	2.34	2.34
Calcosina	Cu ₂ S	5.41	2.92	1.77	3.42
Covellina	CuS	1.21	4.04	1.21	1.21
Esfalerita	ZnS	0.80	0.03	1.33	0.86
Pirrotina	FeS	0.00	0.00	0.26	0.00
Fayalita	Fe ₂ SiO ₄	2.85	2.85	2.85	2.85
Magnetita	Fe ₃ O ₄	3.80	3.80	3.80	3.80
Cobre	Cu	0.03	0.03	0.03	0.03
Calcocianita	CuSO ₄	0.85	0.85	0.85	0.85
Zinkosita	ZnSO ₄	2.86	2.86	2.86	2.86
Delafosita	CuFeO ₂	0.76	0.76	0.76	0.76
Dolerofanita	Cu ₂ (SO ₄)O	1.16	1.16	1.16	1.16
Anglesita	PbSO ₄	0.22	0.22	0.22	0.22
Cuprita	Cu ₂ O	0.24	0.24	0.24	0.24
Cuarzo	SiO ₂	7.32	9.56	6.30	5.91

4.3.1.4 Distribución de elementos menores: coeficientes

El estudio de la distribución de los elementos minoritarios aportados por los concentrados ha sido de gran interés por causar problemas en la operación industrial (Yazawa et al., 1969). Por ejemplo, el Hg promueve la contaminación del ácido sulfúrico, y el As, Sb, Bi y Ni, entre otros, causa ineficiencias en la refinería electrolítica. Schmidl et al., (2011) muestra que el aumento de estas impurezas en la alimentación conduce a una mayor concentración en los productos del proceso de fusión.

Elementos como Ag, Zn, Pb y Sb son fácilmente volátiles y se condensan en partículas cuando los gases del proceso de fusión son enfriados en la caldera de recuperación de calor, formando polvo. Este polvo reacciona con la atmósfera rica en SO₂ en la sección de radiación de la caldera, y si la operación del proceso no es correcta, el polvo se deposita en las paredes de la caldera formando acumulación o acreciones reduciendo la transferencia de calor de la caldera causando problemas en el sistema de tratamiento de gases (Miettinen, 2008).

En este estudio, algunos sulfuros identificados en los concentrados aportan Pb y Zn como son la galena y la esfalerita, respectivamente. La distribución de estos elementos en la mata, en la escoria y en los gases fue estudiado a partir del cálculo de los coeficientes de distribución ($D_i^{\alpha-\beta}$) y ratios moleculares ($P_{MO/MS}^{\alpha}$). Para ello, se calculó el equilibrio termodinámico de cada una de las ligas y concentrados (individualmente) con FactSage™ a partir de sus composiciones mineralógicas.

Los resultados de las concentraciones de estos elementos en cada una de las fases (escoria, mata y gas) en equilibrio permitieron establecer las siguientes relaciones: Pb escoria/mata, Pb mata/gas, Zn escoria/mata, Zn mata/gas, PbO/PbS escoria, PbS/PbO gas, ZnO/ZnS escoria, SO₂/SO₃ gas y Cu₂S_{mata}/Cu₂S_{escoria}.

Una vez establecidas estas relaciones se calcularon los coeficientes de distribución ($D_i^{\alpha-\beta}$) y las ratios moleculares ($P_{MO/MS}^\alpha$). En las **Tablas 4.15 y 4.16** se muestran los resultados.

Tabla 4.15. Coeficientes de distribución ($D_i^{\alpha/\beta}$) de Pb, Zn y Cu calculado con FactSage™ en cada una de las ligas. Condiciones de equilibrio: 1300°C, grado de mata del 62% y 29% de SiO₂ en la escoria.

Elem.	Coeficientes de distribución $D_i^{\alpha-\beta}$				
	Pb escoria/mata	Pb mata/gas	Zn escoria/mata	Zn mata/gas	Cu mata/escoria
Liga 1	0.18	1.25	1.95	5.63	63.45
Liga 2	0.18	1.21	1.92	5.73	64.58
Liga 3	0.18	1.26	1.98	5.54	62.92
Liga 4	0.18	1.24	1.95	5.61	63.48

Tabla 4.16. Ratios moleculares P_M^α de Pb, Zn y Cu calculado con FactSage™ en cada una de las ligas. Condiciones de equilibrio: 1300°C, grado de mata del 62% y 29% de SiO₂ en la escoria.

Elem.	Ratios moleculares P_M^α					
	PbO/PbS escoria	PbS/PbO gas	ZnO/ZnS escoria	SO ₂ /SO ₃ gas	O ₂ gas/aire de proceso	Cu ₂ S _{mata} /Cu ₂ S _{escoria}
Liga 1	27.01	123.89	24.18	188923.74	9.74E-08	1900.28
Liga 2	27.30	125.34	24.44	189059.51	9.57E-08	1954.08
Liga 3	27.01	121.84	24.18	188476.09	9.16E-08	1884,39
Liga 4	27.02	123.71	24.19	189182.30	9.16E-08	1902.20

4.3.1.5. Balance de masa y energía: resultados

En la **Tabla 4.17** se muestran los resultados del balance de proceso de cada una de las ligas. Masa de aire enriquecido, masa de fundente, masa de las distintas especies que contiene la mata, masa de las distintas especies que contiene la escoria y masa de las distintas especies que componen los gases de salida.

En la **Tabla 4.18** se muestran los resultados de los parámetros de coeficiente de oxígeno y enriquecimiento de oxígeno calculados, y el resultado de la demanda de fundente. Estas variables de proceso son las requeridas para establecer la operación del HF y representan las cantidades exactas que son necesarias para obtener una escoria con un 29% de SiO₂ y una mata con un 62% de Cu a 1300°C.

Tabla 4.17. Resultados del balance de proceso en cada liga

Masa / kg/t de alimentación	LIGA 1	LIGA 2	LIGA 3	LIGA 4
Masa O ₂ en aire de proceso	224.30	220.04	226.47	225.17
Masa N ₂ en aire de proceso	163.19	164.04	143.76	147.38
Masa de fundente SiO ₂	48.36	22.49	67.04	62.74
Masa Cu ₂ S en la mata	315.32	312.79	315.91	312.59
Masa FeS en la mata	80.65	81.83	79.30	79.36
Masa de mata	406.86	403.60	407.62	403.34
Masa de ZnS en la mata	9.29	7.37	10.74	9.68
Masa de PbS en la mata	1.61	1.62	1.68	1.71
Masa de FeO en la escoria	277.53	272.61	295.84	277.71
Masa de SiO ₂ en la escoria	121.53	118.09	130.09	121.86
Masa de ZnO en la escoria	14.64	11.40	17.15	15.27
Masa de ZnS en la escoria	0.61	0.47	0.71	0.63
Masa de PbO en la escoria	0.26	0.27	0.27	0.28
Masa de PbS en la escoria	0.01	0.01	0.01	0.01
Masa de Cu ₂ O en la escoria	4.32	4.21	4.36	4.28
Masa de Cu ₂ S en la escoria	0.17	0.16	0.17	0.16
Masa de escoria	419.07	407.22	448.60	420.20
Masa de SO ₂ en el gas	387.02	381.98	382.19	388.41
Masa de N ₂ en el gas	163.19	164.04	143.76	147.38
Masa de Zn en el gas	1.11	0.86	1.30	1.16
Masa de PbS en el gas	0.01	0.01	0.01	0.01
Masa de PbO en el gas	1.20	1.23	1.23	1.27
Masa de SO ₃ en el gas	2.05E-03	2.02E-03	2.05E-03	2.05E-03
Masa de O ₂ en el gas	2.19E-05	2.11E-05	2.07E-05	2.06E-05

Tabla 4.18. Variables de proceso: Coeficiente de oxígeno y demanda de fundente.

Variables de proceso	LIGA 1	LIGA 2	LIGA 3	LIGA 4
Coeficiente de oxígeno /(Nm ³ /t alimentación)	157	154	159	158
Enriquecimiento de O ₂ /% (v/v)	55	54	58	57
Demanda de fundente /Kg/t alimentación	48	22	67	63

El balance de proceso demostró que la fusión se puede controlar para obtener los resultados previamente establecidos a pesar de pequeñas variaciones en la composición de la alimentación, permitiendo por tanto conocer dos importantes variables de entrada como son el enriquecimiento de oxígeno y la demanda de fundente, requeridos para mantener estable la operación del HF.

Los resultados del balance mostraron la demanda de fundente necesaria para el proceso en cada una de las ligas, valores comprendidos entre 22 y 67Kg/t de alimentación. Como se observa en la **Figura 4.53**, la Liga 2 es la que demanda menos fundente (22 Kg/t de alimentación, 2.2%). Las Ligas 3 y 4 un 6.7 y 6.3% y la Liga 1 un 4.8%. Este valor depende fundamentalmente del contenido de SiO₂ en las ligas, aportado por los concentrados (Schlesinger et al., 2011).

La masa de escoria generada es directamente proporcional a la cantidad de fundente añadida al proceso, **Figura 4.53**. A mayor cantidad de fundente mayor cantidad de escoria producida (Schlesinger et al., 2011). En este estudio, la Liga 2 es la que demanda menos fundente y es la que menos cantidad de escoria produce (407.22 K/t de alimentación). El caso contrario lo muestra la Liga 3 (6.7% de fundente) generando 448.60K/t de alimentación de escoria.

Si se añade menos fundente (SiO₂) al proceso, la actividad del FeO aumentaría favoreciendo la formación de magnetita (Yazawa, 1974, Schlesinger et al., 2011) modificando por tanto la ratio Fe/SiO₂. En este estudio, cada liga demanda un porcentaje de fundente, tal y como se ha comentado anteriormente, pero la condición de fijar la composición de la escoria mediante la ratio Fe/SiO₂ (SiO₂= 29%), conduce a que la actividad del FeO se mantenga prácticamente estable en todas las ligas (66-67% en peso).

Como se ha mostrado en la **Tabla 4.18**, los resultados del modelo de balance en las ligas muestran que los valores de coeficiente de oxígeno y enriquecimiento de oxígeno son bastante homogéneos. En el caso del coeficiente de oxígeno (**Figura 4.54**, curva 4), la curva es casi paralela a la curva del contenido de S en las ligas (**Figura 4.54**, curva 1), debido a que el principal consumo de oxígeno en el proceso es la de la oxidación de los sulfuros. En la liga 3 el coeficiente de oxígeno es algo mayor que en la liga 2 debido a que el contenido de Fe en la liga 2 es más bajo que la liga 3 (**Figura 4.54**, curvas 4 y 2). Esto implica un consumo algo mayor de oxígeno. El enriquecimiento de oxígeno en el aire de proceso es mayor para los escenarios de las ligas 3 y 4 (58 y 57% (v/v) de O₂ respectivamente), (**Figura 4.54**, curva 8), esto significa que estas ligas generan menos energía en el proceso de fusión siendo necesario el aporte de oxígeno puro al aire de proceso. Debido a esto, la demanda del N₂ como gas inerte es menor (el N₂ actúa como gas refrigerador sobre las reacciones exotérmicas regulando por tanto la temperatura del proceso de fusión), (**Figura 4.54**, curva 7), y como consecuencia la formación de gases en el proceso es menor, tal y como se observa en la curva 3 de la **Figura 4.54** para las ligas 3 y 4, (249 y 254 Nm³/t liga, respectivamente). Los gases de salida se componen fundamentalmente de SO₂ y N₂, tal y como se observa en la **Figura 4.54**, curvas 5 y 7. Las fluctuaciones de la curva del contenido de SiO₂ en la escoria son especulares a la curva de demanda de N₂ (**Figura 4.54**, curvas 6 y 7), debido a que la molécula conservadora de SiO₂ en el proceso de fusión actúa como un componente refrigerante. Debido a esto la curva de enriquecimiento de oxígeno es casi paralela a la curva del SiO₂ en la escoria (**Figura 4.54**, curvas 8 y 6).

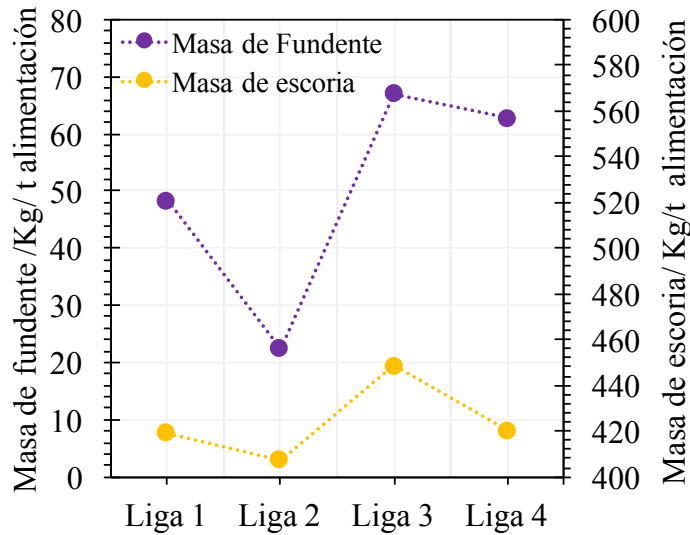


Figura 4.53. Demanda de fundente y masa de escoria generada en cada una de las ligas.

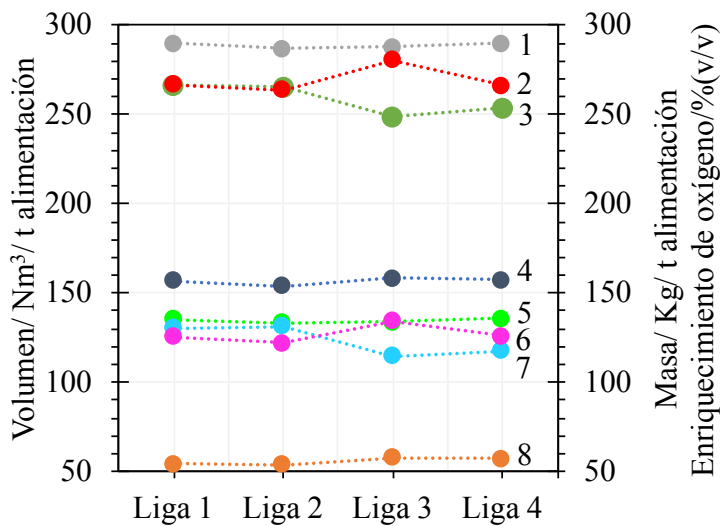


Figura 4.54. 1: Masa de S (Kg/t alimentación); 2: Masa de Fe (Kg/t alimentación); 3: Masa de gases de salida (Nm³/t alimentación); 4: Coeficiente de oxígeno (Nm³/t alimentación); 5: Masa de SO₂ (Nm³/t alimentación); 6: Masa de SiO₂ en la escoria (Kg/t alimentación); 7: Masa de N₂ en el gas (Nm³/t alimentación); 8: Enriquecimiento de oxígeno (%(v/v)).

El enriquecimiento de oxígeno en el aire de proceso disminuye con un aumento en el grado de la mata. Este efecto se muestra en la **Figura 4.55**. Con tan solo un incremento del 1%, el enriquecimiento disminuye entre el 2% y el 3%. Si el grado de la mata aumenta la oxidación del Fe y del S es mayor generando por tanto más calor, siendo necesario por tanto mayor aporte de N₂ (aire) al horno para mantener la temperatura, lo que conlleva a menos enriquecimiento de oxígeno en el aire de proceso (Davenport et al., 2004). Un aumento del grado de la mata conduce a que el contenido de FeS en la mata disminuya, aumentando la formación de FeO en la escoria, aumentando así su masa.

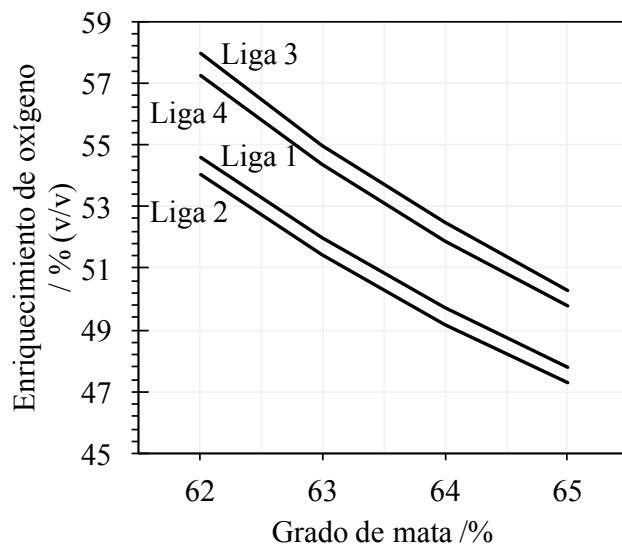


Figura 4.55. Demanda de enriquecimiento de oxígeno en función del grado de mata en cada una de las ligas.

El concepto de pérdidas de cobre es referido al cobre que contiene la escoria del horno flash después de su paso por el HE, implicando las gotas de mata arrastradas (o pérdida mecánica) y el cobre disuelto (o pérdida química) (Genevski and Stefanova, 2008).

El coeficiente de distribución $D_{Cu}^{mata/escoria}$, introducido en la matriz de balance, permitió estimar la solubilidad del cobre en la escoria distribuido como Cu_2O y Cu_2S (Yazawa et al., 1983, Furuta et al., 2006). Como se observa en la **Figura 4.56**, la solubilidad del Cu como Cu_2O en las escorias generadas en las ligas se encuentra entre el 0.97 y 1.03% frente al 0.04% del Cu en forma de Cu_2S . Respecto al contenido de Cu total disuelto, el valor estimado ronda el 1%. La liga 3 es la que muestra el menor porcentaje (0.89%).

Aunque el contenido de cobre en las escorias de las 4 ligas se encuentra prácticamente en el mismo orden, las pequeñas variaciones entre una y otra permite diferenciar que liga sería la que alcanzaría el valor más óptimo de cobre disuelto en la escoria en condiciones de equilibrio.

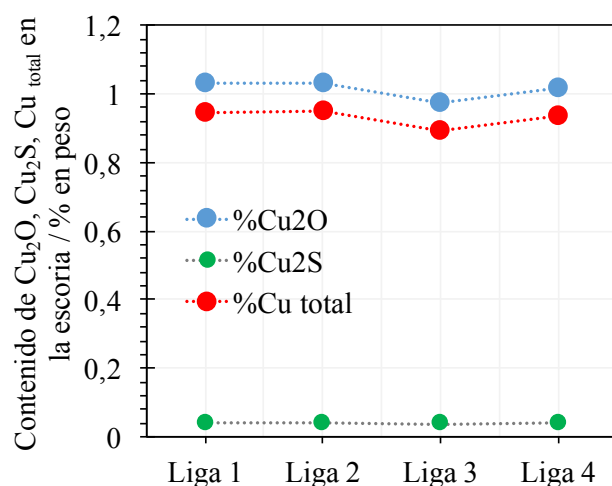


Figura 4.56. Resultados del balance de proceso. Contenido de Cu_2O , Cu_2S y Cu total en las escorias generadas en cada liga.

4.3.1.6. Efecto de las variables: SiO_2 en la escoria; polvo recirculante y escoria de convertidores en el enriquecimiento de oxígeno.

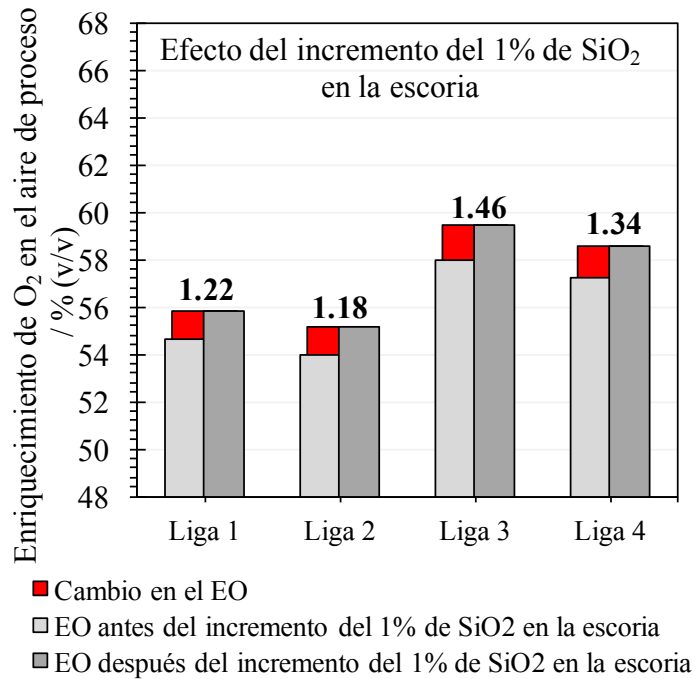
Varios parámetros de la operación del horno fueron modificados en el modelo de balance con el objeto de cuantificar su efecto sobre el enriquecimiento de oxígeno. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 4.57** mediante diagramas de barras, donde se representa el enriquecimiento de oxígeno inicial, que es el obtenido según las condiciones específicas del balance en este estudio (**Tabla 4.18**), el enriquecimiento de oxígeno que se obtiene como consecuencia de la modificación de estos parámetros y el porcentaje de variación del enriquecimiento.

El incremento del 1% de SiO_2 en la escoria reduce el consumo de N_2 en el proceso, por lo que produce un aumento en el enriquecimiento de oxígeno (**Figura 4.57(a)**). Este efecto hace ver que la sílice, al tratarla como una molécula conservadora en el proceso, se comporta como un refrigerante. La reducción de N_2 conlleva a una disminución en el volumen de gases.

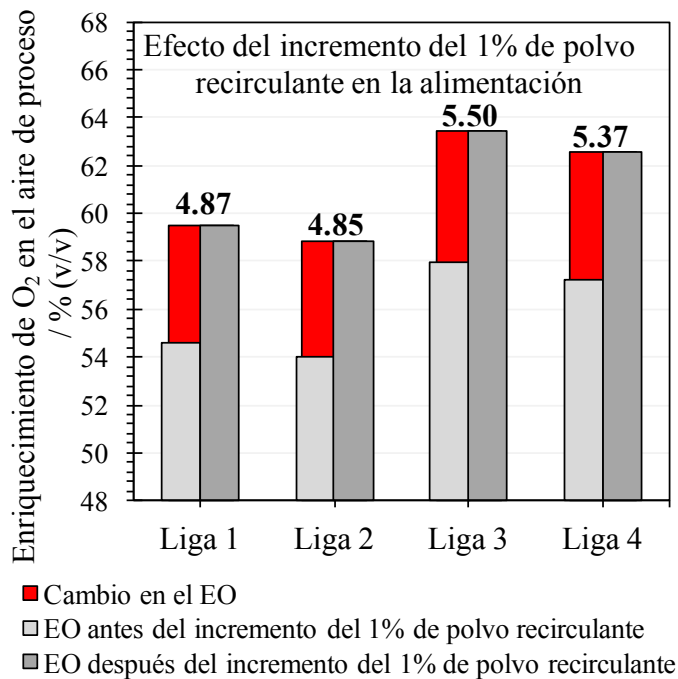
El efecto del polvo recirculante en el proceso es significativo. El incremento del 1%, produce un aumento del enriquecimiento de oxígeno en torno al 5% (**Figura 4.57(b)**) y una disminución en el N_2 . El polvo se compone fundamentalmente de sulfatos de Cu , Zn y Pb . A elevadas temperaturas estos sulfatos son transformados a óxidos. Estas reacciones son endotérmicas y absorben energía (Davenport et al., 2004) por lo que más energía (enriquecimiento de oxígeno) debe ser añadida al proceso para llevar a cabo la fusión. La función principal del polvo es la de ser un material refrigerante.

El efecto de la escoria de convertidores, como parte de los materiales que forman las ligas, también es notable en el balance de energía del proceso. En este estudio se muestra su gran influencia en el enriquecimiento de oxígeno. Como se observa en la **Figura 4.57(c)**, el enriquecimiento aumenta alrededor del 4% cuando se incrementa un 1% el contenido de escorias de convertidores en las cuatro ligas. La escoria de

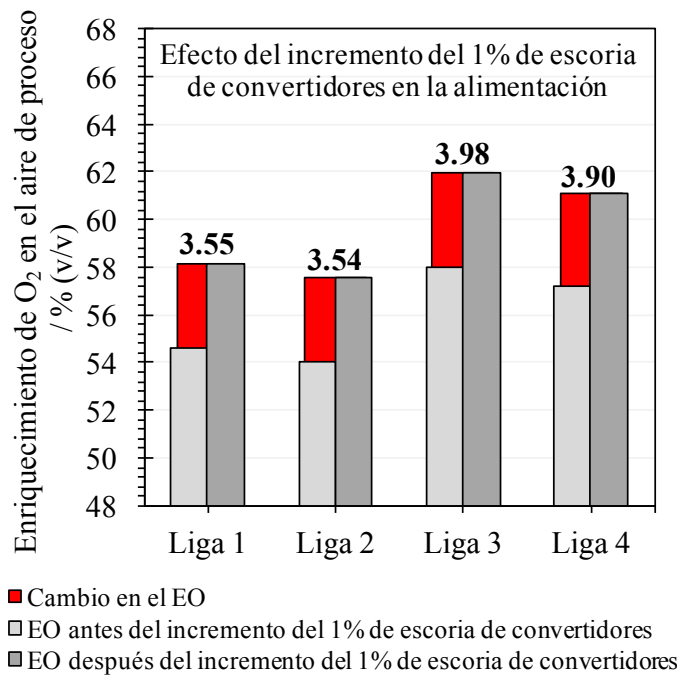
convertidores está formada principalmente por magnetita que no se disuelve en la escoria porque normalmente está saturada en magnetita, su química no cambia (Nikolic et al., 2009). Los diagramas de fases que describen el sistema escoria muestran una amplia región para escorias saturadas en magnetita para diferentes condiciones de temperatura y presión parcial de oxígeno (Hidayat et al., 2012, Muan 1955). La escoria de convertidores es un material que actúa como elemento refrigerante en el proceso, aumentando el enriquecimiento de oxígeno.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.57. Efecto del incremento del 1% en las variables: porcentaje de SiO₂ en la escoria (a), masa del polvo recirculante (b) y masa de escoria de convertidores (c), en el enriquecimiento de oxígeno del aire de proceso.

Los cálculos muestran también que para producir mata y escoria a unas temperaturas y composiciones determinadas es necesario mantener composiciones constantes en la alimentación, mediante determinaciones precisas de la composición de las ligas, y un control en el ritmo de alimentación.

4.3.1.7. Efecto de la liga y de los concentrados en el coeficiente de oxígeno.

Como se ha descrito anteriormente, las ligas están formadas por un conjunto de concentrados y por materiales recirculantes. En este estudio, los concentrados forman el 84.58% de la liga y el resto, el 15.42%, lo forman los materiales recirculantes. Parámetros de proceso, como el coeficiente de oxígeno, son afectados por la composición de las ligas. Para mostrar este efecto, se aplicaron las mismas especificaciones del modelo de balance a cada uno de los concentrados que forman las ligas. Los resultados mostraron que las ligas demandan un coeficiente de oxígeno comprendido entre 154 y 159 Nm³/t liga, mientras que los valores de coeficiente de oxígeno de los concentrados se encuentran en un amplio rango, entre 123 y 189 Nm³/t de alimentación. La reducción en el rango de valores que muestran las ligas frente a los concentrados es consecuencia de la mezcla de concentrados, es decir, de la propia liga, por lo que la formación de ligas en el proceso minimiza las fluctuaciones de las variables de proceso, **Figura 4.58.**

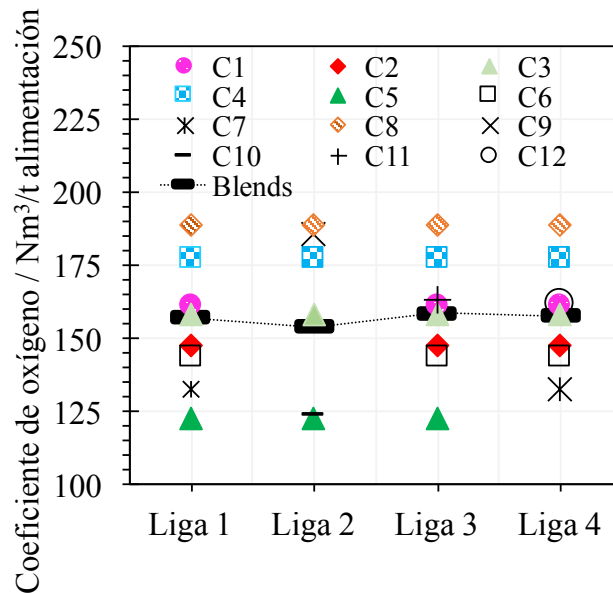


Figura 4.58. Efecto de las ligas y los concentrados con recirculantes en el coeficiente de oxígeno.

Los resultados del balance de proceso de los concentrados con recirculantes se presentan en el ANEXO 14.

4.3.1.8. Comparación de los resultados del modelo de balance con los datos operacionales.

Datos operacionales: Coeficiente de oxígeno, enriquecimiento de oxígeno y demanda de fundente.

El valor de la metodología clásica del balance de masa y energía es definir un conjunto de parámetros operacionales con los que comparar con los resultados industriales. De esta manera, el proceso puede ser evaluado e identificar los factores que pueden ser mejorados.

Este modelo de balance no tiene en cuenta la cinética de la reacción ni la dinámica de fundidos del proceso en el interior del horno, por lo que esta metodología enmarca al proceso en un análisis termodinámico.

Los datos operacionales de las ligas estudiadas fueron analizados con el modelo de balance de masa y energía. El objetivo fue mostrar el grado de incertidumbre que el modelo presenta de las distintas variables de entrada, necesarias para establecer los objetivos de operación deseados. Se calcularon los errores relativos, mediante la expresión “100 x (valores del modelo – valores industriales) / valores industriales”. Para ello, las especificaciones del modelo del balance fueron modificadas en función de los datos operacionales de proceso (**Tabla 4.19**). Los resultados del modelo se presentan en la **Tabla 4.20**.

Los resultados obtenidos muestran algunas diferencias en algunos parámetros. Los valores de coeficiente de oxígeno en el modelo son más bajos que los valores industriales. Los errores relativos se encuentran en el rango comprendido entre -13.01% a -18.06%. Esto indica una ineficiencia de oxígeno en el proceso real.

La demanda de fundente es el parámetro que mayor error presenta ante los valores industriales (-26.59% a -45.96%). Esto sugiere que no todo el fundente empleado en el proceso industrial fue utilizado en el proceso. Esto significa que hubo un exceso de cuarzo en la reacción.

El enriquecimiento utilizado en el proceso real para estas ligas fue inferior que los resultados del modelo para las ligas 1, 2 y 4. El enriquecimiento de oxígeno está relacionado con las pérdidas de calor del horno. En este estudio las pérdidas de calor del horno se han mantenido constantes para las cuatro ligas estudiadas a distintos grados de mata, por lo que las diferencias podrían estar relacionadas con las desviaciones del coeficiente de oxígeno y la demanda de fundente anteriormente comentadas.

Tabla 4.19. Datos operacionales de las ligas

Ligas	L1	L2	L3	L4
VARIABLES DE ENTRADA				
Tasa de alimentación/t/h	165	160	165	155
Coefficiente de oxígeno/Nm ³ /t alimentación	186	188	193	186
Enriquecimiento O ₂ /% (v/v)	50.1	51.0	53.4	53.8
Temperatura aire de proceso/°C	227	227	227	227
Fundente/%	8.26	5.24	10.6	10.0
VARIABLES DE SALIDA				
Grado de mata/%	63.7±1.2	62.7±1.4	66.6±1.0	62.6±0.8
SiO ₂ en la escoria/%	29.0±0.8	28.5±1.0	27.5±1.2	30.0±1.6
PARÁMETROS				
Pérdidas de calor del HF/MJ/h	-205.5	-211.9	-205.5	-218.7

Tabla 4.20. Resultados del balance. Variables de salida y estimación del error relativo (Er). CO (Coeficiente de oxígeno). EO₂ (Enriquecimiento de oxígeno).

Ligas	L1	L2	L3	L4
VARIABLES DE SALIDA (BALANCE)				
Coefficiente de oxígeno/Nm ³ /t	161.8	154.0	163.3	157.6
Enriquecimiento Oxígeno/% (v/v)	50.1	55.1	52.9	59.5
Fundente/%	5.9	2.8	7.8	6.9
Grado de mata/%	63.9	61.9	63.9	61.9
SiO ₂ en la escoria/%	30	30	30	30
ERROR RELATIVO				
Er _(CO) /%	-13.01	-18.06	-15.37	-15.26
Er _(EO₂) /%	0.06	8.10	-0.87	10.60
Er _(Fundente) /%	-28.93	-45.96	-26.59	-31.26

Distribución de elementos menores: Zn y Pb.

El modelo de balance fue aplicado para el estudio de la distribución de 2 elementos menores, Zn y Pb. Para realizar una comparativa con los resultados industriales, concretamente en escorias y matas, se aplicó el balance a 12 ligas mensuales, debido a la disponibilidad de datos analíticos mensuales de estos elementos.

Las ligas mensuales fueron construidas a partir de la base de datos de las ligas fundidas durante un mes en AC. Se calculó la media ponderada del porcentaje de participación de cada concentrado que forma cada liga fundida en función de las horas de fusión de cada liga, y el total de horas de fusión de todas las ligas fundidas en un mes **ANEXO 15**. Con este porcentaje ponderado se calculó la composición química y la composición mineral de cada liga mensual, **ANEXOS 16 y 17**.

Los coeficientes de distribución y ratios moleculares calculados con FactSage™, presentados en el **ANEXO 18**, fueron introducidos en el modelo de balance de proceso, bajo diferentes condiciones de proceso, **Tabla 4.21**. Las condiciones de equilibrio fueron a 1300°C de temperatura, 1 atm de presión y 30% de SiO₂ en la escoria. El grado de mata objetivo fue diferente en cada liga, **Tabla 4.21**.

Tabla 4.21. Condiciones de proceso en el modelo de balance para las ligas mensuales.

Ligas	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	L11	L12
Grado de mata /%	64	63	65	64	65	65	64	65	64	64	64	64
SiO ₂ en la escoria /%	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Temperatura aire p. /°C	50	67	176	186	207	221	214	194	193	209	176	166
Alimentación/t/h	165	150	150	150	150	165	165	150	165	150	150	150

Los resultados del balance presentados en la **Tabla 4.22**, mostraron una tendencia común en la distribución del Zn y del Pb en los productos de cada una de las ligas, escoria, mata y gas. La concentración de uno u otro elemento depende del contenido inicial de éstos en las ligas.

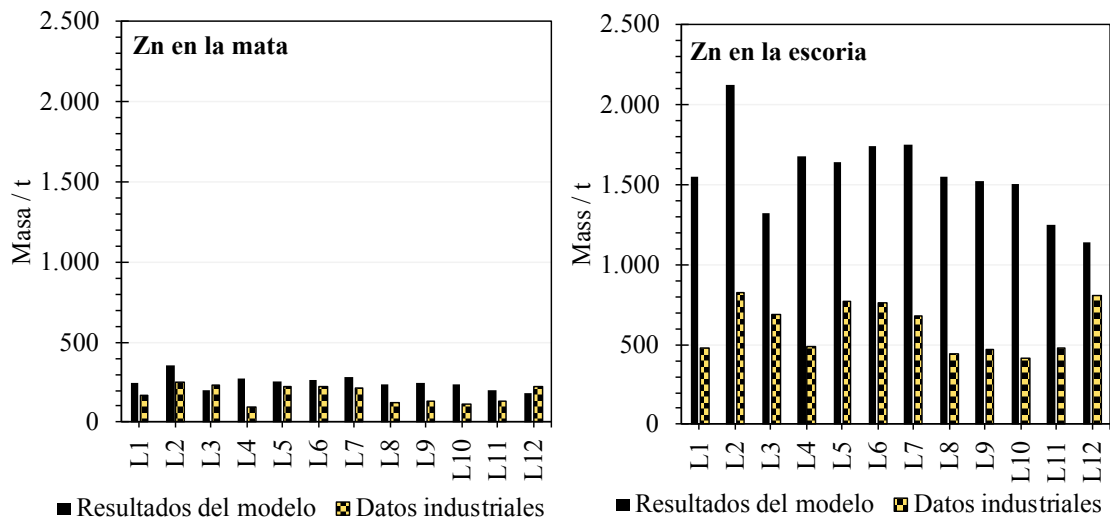
Tabla 4.22. Distribución del Zn y Pb en las fases mata, escoria y gas de cada liga mensual.

Liga	Elemento	Input (%)	% en mata	% en escoria	% en gas
L1	Zn	2.13	12.73	79.88	7.39
	Pb	0.47	54.29	26.14	19.57
L2	Zn	2.84	13.33	79.32	7.35
	Pb	0.40	54.97	25.17	19.86
L3	Zn	2.00	12.29	80.36	7.36
	Pb	0.37	53.81	26.91	19.28
L4	Zn	2.03	12.77	79.78	7.45
	Pb	0.38	54.29	26.03	19.68
L5	Zn	2.05	12.33	80.29	7.38
	Pb	0.35	53.83	26.85	19.33
L6	Zn	2.28	12.33	80.30	7.37
	Pb	0.34	53.85	26.83	19.33
L7	Zn	2.07	12.77	79.81	7.42
	Pb	0.34	54.29	26.05	19.66
L8	Zn	1.98	12.34	80.24	7.42
	Pb	0.27	53.79	26.83	19.38
L9	Zn	2.02	12.78	79.79	7.43
	Pb	0.31	54.31	26.03	19.66
L10	Zn	1.84	12.77	79.78	7.45
	Pb	0.30	54.28	26.04	19.68
L11	Zn	1.53	12.67	79.71	7.62
	Pb	0.45	54.00	26.13	19.87
L12	Zn	1.41	12.70	79.68	7.62
	Pb	0.40	54.02	26.10	19.88

El Zn es distribuido principalmente en la escoria y el Pb en la mata. En el caso del Zn, esta tendencia se debe a la estabilidad de los óxidos durante el proceso de fusión. El ZnS tiende a cambiar a ZnO (Yazawa 1974). El comportamiento del Pb es debido a que los iones Pb^{2+} son muy estables en la mata (Larouche, 2001).

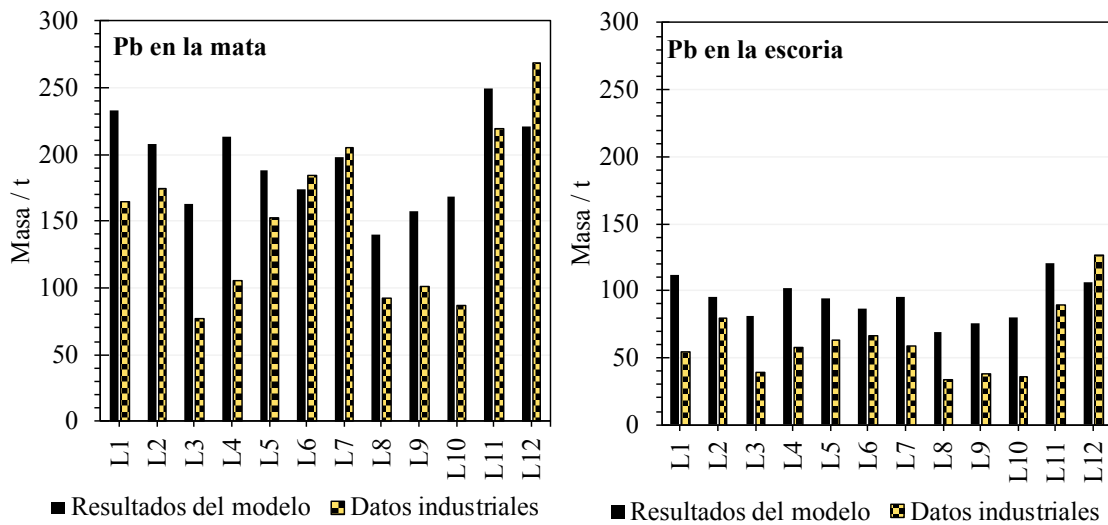
Esta tendencia es similar con los datos industriales tal y como se observa en la **Figura 4.59**, es decir, la distribución del Zn y Pb predicha por el modelo reproduce los resultados industriales. El contenido de Zn estimado en la mata mediante el modelo es algo mayor que los valores industriales (**Figura 4.59(a)**), excepto en las ligas 3 y 12. No obstante, los resultados son bastante próximos. En el caso del Zn en la escoria, **Figura 4.59(b)**, los valores del modelo son más elevados que los datos industriales en todas las ligas. El caso del Pb, **Figura 4.59(c) y (d)**, es opuesto al del Zn. Los resultados del modelo frente a los resultados industriales se ajustan algo mejor en la escoria que en la mata.

La distribución final de estos elementos menores o impurezas en las distintas fases productos del proceso de fusión viene determinado por dos condiciones fisicoquímicas: el potencial de oxígeno y la temperatura (Larouche, 2001). Estos parámetros son muy dinámicos en función de las condiciones operacionales, por lo que con el modelo de balance de masa y energía se puede representar la distribución de estos elementos analizando distintas condiciones operacionales que relacionen estos dos parámetros. El conocimiento de la presencia de estas impurezas en las distintas fases en la primera etapa de fusión es de interés para las sucesivas etapas del proceso.



(a)

(b)



(c)

(d)

Figura 4.59. Comparación de los elementos menores (Zn, Pb). Masa de los elementos menores en toneladas correspondiente a una producción mensual. (a): Zn en la mata; (b): Zn en la escoria; (c): Pb en la mata; (d): Pb en la escoria.

4.3.1.9. Eficiencia del proceso de fusión flash

Los resultados del balance de proceso se realizaron para un estado en equilibrio. En la realidad, las reacciones químicas suceden en condiciones no ideales como consecuencia de factores cinéticos: tamaño de grano o la superficie de contacto entre los reactantes son los factores más limitantes (Asaki 1992, Asaki et al., 2001). Las condiciones ideales de equilibrio ocurren a escala de micro-partícula, pero a escala macro aparecen limitaciones físicas como consecuencia de los fenómenos de transporte.

Se realizaron análisis granulométricos a las muestras de concentrados y fundente. Los concentrados presentan un tamaño de grano variable entre 11.51 y 62.27 micras (valor mediana), y una superficie específica entre 0.397 y 1.120 m²/g. En la **Figura 4.60** se muestran las curvas granulométricas de los concentrados estudiados.

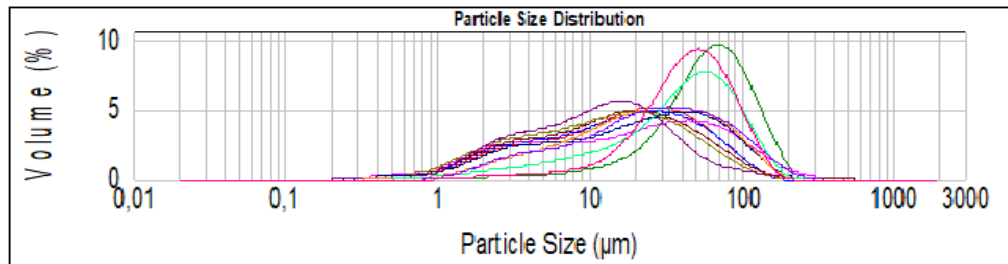


Figura 4.60. Curvas granulométricas. Distribución de tamaño de partícula de los concentrados analizados.

Los valores estadísticos de la distribución de tamaño y los resultados de la superficie específica de cada uno de los concentrados analizados se presentan en el **ANEXO 19**.

Las curvas granulométricas del fundente muestran una distribución normal en el tamaño de grano, pero con marcado dominio de la fracción fina (<50µm), afectando por tanto a la superficie específica. El tamaño de grano está entre 74.35 y 405.31 micras (valores mediana) y una superficie específica de 0.099 a 0.706 m²/g. En la **Figura 4.61** se muestra las curvas granulométricas.

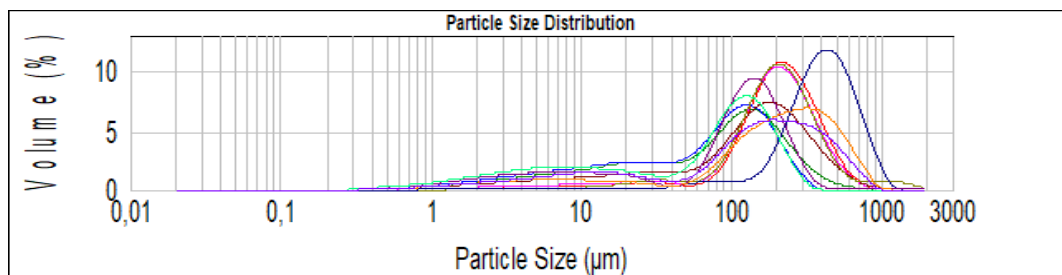


Figura 4.61. Curvas granulométricas. Distribución de tamaño de partícula del fundente analizado.

Los valores estadísticos de la distribución de tamaño y los resultados de la superficie específica de cada una de las muestras de fundente analizadas se presentan en el **ANEXO 20**.

El fundente tiene un tamaño de grano mayor al de los concentrados, por lo que puede ser un factor limitante en la formación de escoria en el proceso de fusión.

Esta limitación en la reacción ha sido mostrada en este trabajo a partir de las relaciones texturales y composicionales del fundido una vez solidificado, muestreado en el interior y en el exterior del HF.

Se observó la presencia de granos de cuarzo, feldespato potásico y plagioclasas en el interior de las gotas del fundido escoria. El hábito irregular no idiomórfico de estos granos sugiere que proceden o bien de la arena que se usa como fundente o bien de la ganga de los concentrados. La mineralogía del fundente (analizada por DRX), se compone principalmente de cuarzo entre un 76.8 y 100% y de feldespato entre un 4.9 y 23.2%. La cantidad de granos es muy variable pero muy significativa. En la **Figura 4.62** se muestra una imagen BSE donde se observan los diferentes granos. Y en las **Figuras 4.63 y 4.64** se muestran los distintos granos identificados mediante análisis EDS.

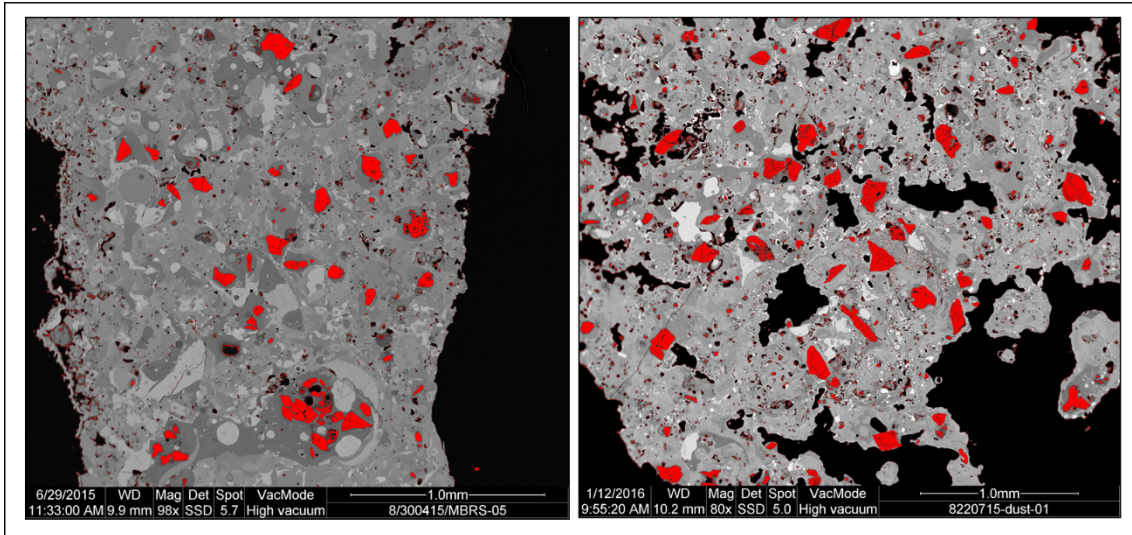


Figura 4.62. Imágenes BSE de una muestra de fundido arrastrado por los gases del HF que muestra la cantidad y distribución de granos de cuarzo, feldespato y plagioclasa procedentes del fundente o de la ganga de los concentrados. Granos coloreados de color rojo.

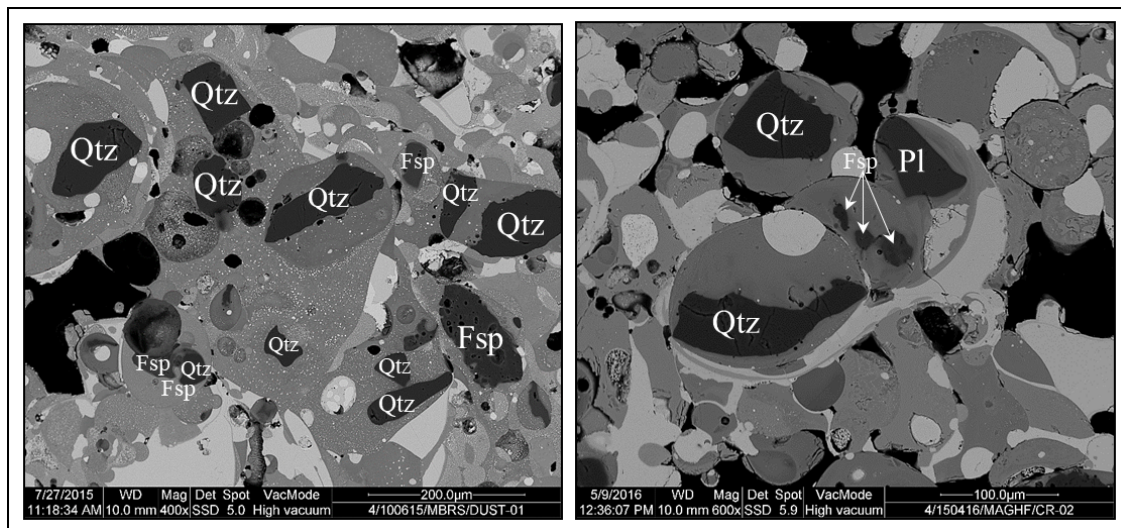


Figura 4.63. Imágenes BSE de una muestra de fundido arrastrado por los gases del HF con granos de cuarzo, feldespato potásico y plagioclasa identificados.

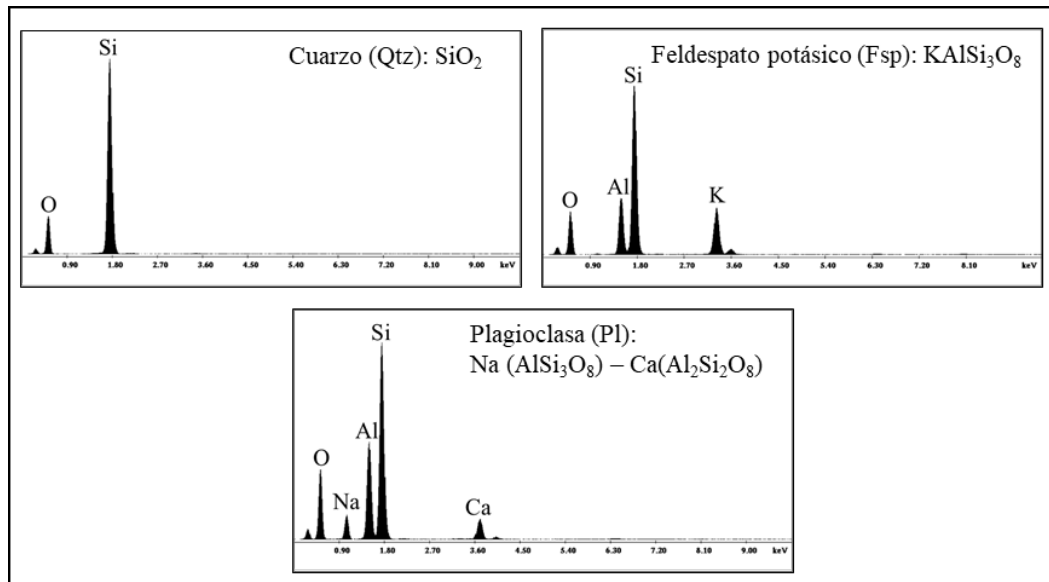
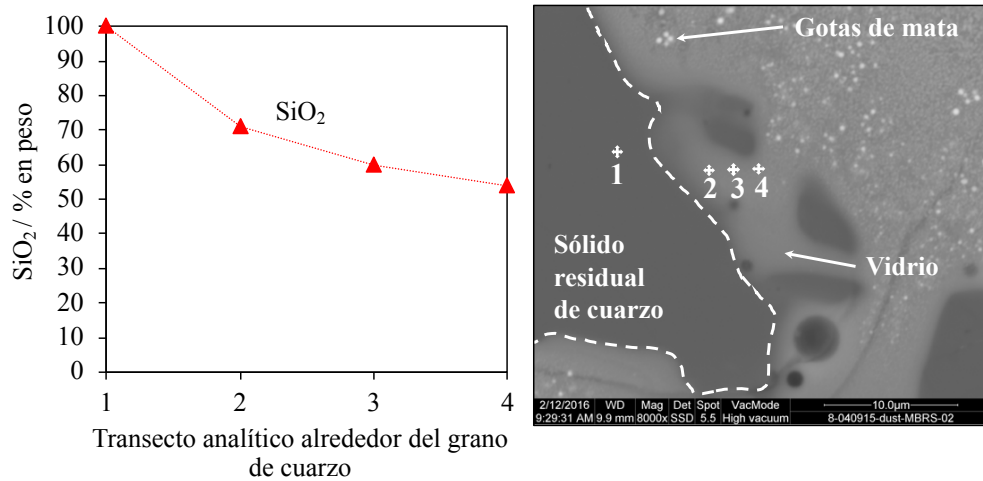


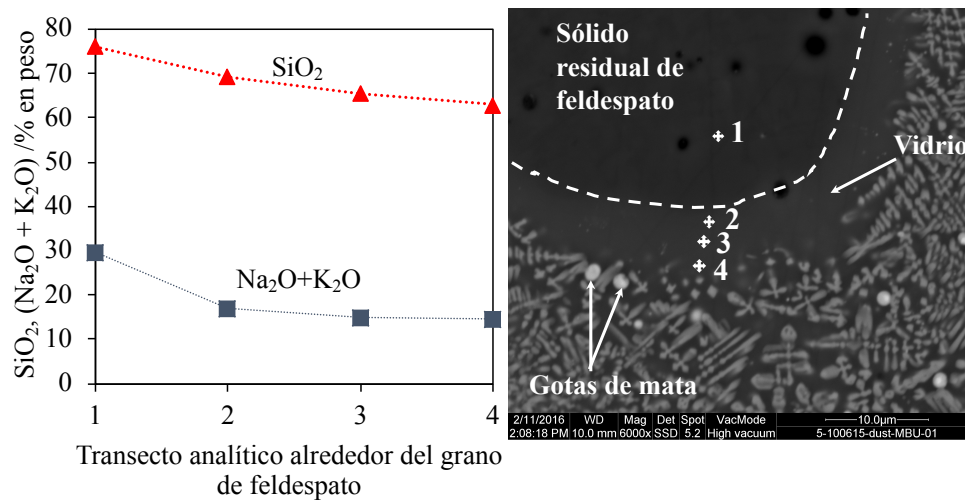
Figura 4.64. Espectros EDS de los granos de cuarzo, feldespato potásico y plagioclasa en el fundido arrastrado por los gases del HF.

La presencia de estos granos, tal y como se observa en las **Figuras 4.65(a) y 4.65(b)**, indica que éstos no se han disuelto completamente en el momento de la reacción, pero sí parcialmente, modificando la composición de la escoria. En la **Figura 4.65(a)** se muestra un grano de cuarzo y una serie de puntos (1, 2, 3 y 4) donde se realizaron análisis EDS. Estos puntos fueron seleccionados, el primero sobre el cuarzo, y los siguientes sobre el vidrio-escoria dispuestos a distintas distancias del grano de cuarzo con objeto de comparar los contenidos de sílice de la escoria. Se muestra que los contenidos de sílice de la escoria disminuyen con la distancia del punto analizado al grano de cuarzo (punto 1) indicando que el grano de cuarzo se estaba disolviendo en el fundido-escoria.

El mismo caso ocurre en los granos de feldespato. En la **Figura 4.65(b)** se observa los puntos de análisis. El primer punto se colocó sobre el feldespato y los siguientes sobre la escoria en posiciones cada vez más distantes al feldespato. Los resultados de estos análisis muestran que el contenido de álcalis de la escoria disminuye al alejarse del grano de feldespato. Esto indica que el feldespato se estaba disolviendo en la escoria. Por lo tanto, la sílice no solo es aportada por el cuarzo sino también por el feldespato potásico.



(a)



(b)

Figura 4.65. Composición del vidrio alrededor del grano de cuarzo (a) y del feldespato alcalino (b) desde dentro del grano, punto 1, hasta el punto más alejado del grano, punto 4.

Los granos de cuarzo también han sido observados en las escorias muestreadas en el exterior del horno como se muestra en la **Figura 4.66**, indicando por tanto que no han participado en el proceso.

La presencia de granos de cuarzo en el fundido indica un exceso de fundente, el cual puede ser arrastrado por los gases del horno y depositarse en el reposador del horno. Esta evidencia es cuantificada en el balance de proceso.

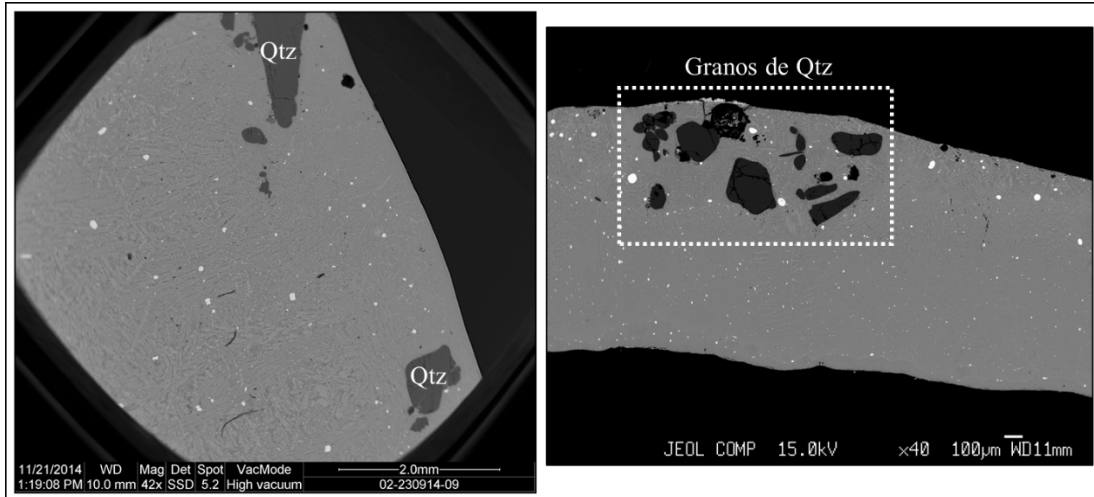


Figura 4.65. Imágenes BSE de escorias de reposadores del HF con granos de cuarzo que no han participado en el proceso.

Respecto a la escoria recirculada procedente de convertidores, (4.67% en peso en este estudio), se han encontrado granos de magnetita sin fundir, tal y como se muestra en las imágenes BSE, **Figura 4.67**. Estos granos están rodeados de una corona de delafosita (Del). Esta textura se desarrolla en la curva de reacción (estadio L1-L2) del diagrama pseudo-ternario $\{\text{Cu}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2\}$ (Hidayat et al., 2012). La magnetita se vuelve inestable y reacciona con el fundido escoria para dar delafosita dando lugar a una textura coronítica. Esta textura muestra que los granos de escoria de convertidores no son estables a presiones parciales de oxígeno por encima de $10^{-5.52}\text{atm}$, y no se disuelven en la escoria fundida debido a que está saturada en magnetita.

En el siguiente estadio, de L2 a L3, cristaliza delafosita. Cuando el líquido residual alcanza el cotéctico cuprita-delafosita, estadio que va de L3 a L4, comienza la cristalización de delafosita y cuprita (Cup). El sistema finaliza en este estadio sin alcanzar el eutéctico ternario $\{\text{Cup-Del-Trd}\}$.

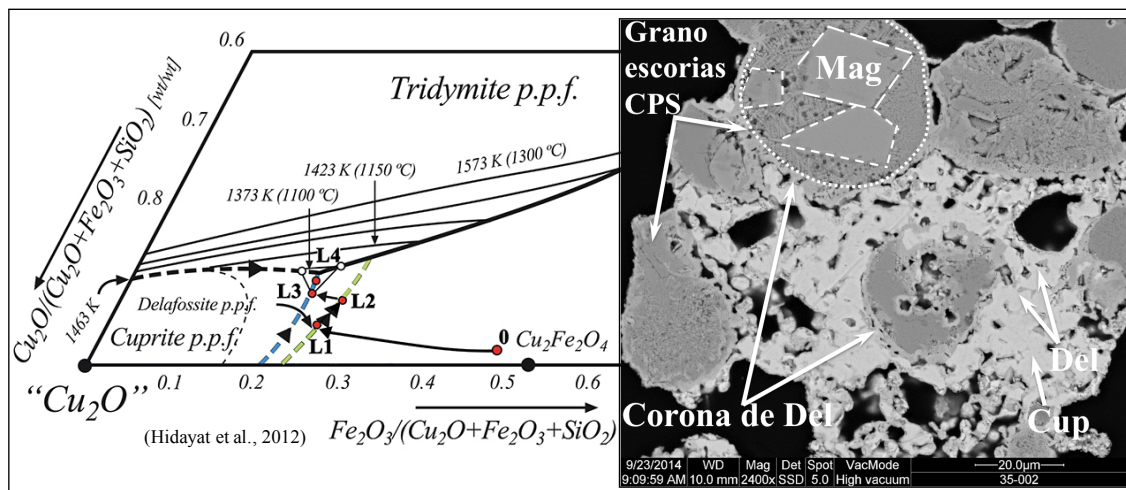


Figura 4.67. A: Imágenes BSE de muestras de fundido arrastrado por los gases del HF con granos de escoria de convertidores. B: Secuencia de cristalización de la escoria a $p\text{O}_2 > 10^{-5.52}\text{atm}$ en el diagrama pseudo-ternario $\{\text{Cu}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2\}$ (Hidayat et al., 2012).

4.3.2 MODELO DE DECANTACIÓN DE GOTAS DE MATA

4.3.2.1. Velocidad terminal de las gotas de mata

La decantación de las gotas de mata a través de la capa de escoria líquida está principalmente influenciada por su velocidad terminal. Esta velocidad constante se alcanza cuando la fuerza de arrastre sea igual al peso de la partícula, de manera que la relación entre la fuerza de arrastre y la velocidad viene dada por el número de Reynolds $Re' (= ud\rho/\mu)$ y el coeficiente de arrastre $R'/\rho u^2$, donde R' es la fuerza por unidad de área proyectada de una partícula en un plano perpendicular a la dirección de movimiento. Para una esfera, el área proyectada es la de un círculo del mismo diámetro que la esfera, de manera que:

$$R' = \frac{F}{(\pi d^2/4)} \quad \text{y} \quad \frac{R'}{\rho u^2} = \frac{4F}{\pi d^2 \rho u^2} \quad [83]$$

La fuerza F viene dada por la ley de Stokes ($F = 3\pi\mu du$), la relación entre el coeficiente de arrastre y el número de Reynolds ($Re' = ud\rho/\mu$) viene dado por:

$$\frac{R'}{\rho u^2} = 12 \frac{\mu}{ud\rho} = 12Re'^{-1} \quad [84]$$

Esta ecuación es aplicada para bajos números de Reynolds ($10^{-4} < Re' < 0.2$) lo cual implica un régimen de flujo laminar o régimen de Stokes. El coeficiente de arrastre es inversamente proporcional a Re' .

La velocidad terminal de una partícula para estas condiciones puede calcularse igualando la fuerza de arrastre F con la fuerza de aceleración debido a la gravedad $= \left(\frac{1}{6}\pi d^3\right)(\rho_s - \rho)g$, ρ_s es la densidad del sólido, de manera que:

$$\left(\frac{1}{6}\pi d^3\right)(\rho_s - \rho)g = 3\pi\mu du \quad \text{y,}$$

$$u = \frac{d^2 g}{18\mu} (\rho_s - \rho) \quad [85]$$

Este método para calcular la velocidad terminal es apropiado siempre y cuando se conozca qué ecuaciones son las adecuadas para el cálculo del coeficiente de arrastre, y cómo se ha mostrado en la ecuación [84], el coeficiente de arrastre en términos del Re' está en función de la velocidad terminal, la cual debe determinarse.

Por lo tanto, el cálculo de la velocidad es resuelto con el uso de grupos adimensionales $(R'/\rho u^2)Re'^2$ que no dependen de la velocidad terminal u .

$$\frac{R'}{\rho u^2} \frac{u^2 d^2 \rho^2}{\mu^2} = \frac{2dg(\rho_s - \rho)}{3\rho u^2} \frac{u^2 d^2 \rho^2}{\mu^2} = \frac{2d^3(\rho_s - \rho)\rho g}{3\mu^2} \quad [86]$$

El grupo $\frac{d^3 \rho (\rho_s - \rho) g}{\mu^2}$ es denominado número de Galileo (Ga), de manera que:

$$\frac{R'}{\rho u^2} Re'^2 = \frac{2}{3} Ga \quad [87]$$

Usando la ecuación [84] para expresar el coeficiente de arrastre $R'/\rho u^2$ en términos de Re' (número de Reynolds):

$$Ga = 18Re' \quad (Ga < 3.6) \quad [88]$$

Por lo que la velocidad terminal u viene dada por,

$$u = \frac{Re' \mu}{\rho d} \quad [89]$$

Donde,

Re' = Número de Reynolds.

d = Diámetro de la gota de mata (m).

ρ_s = Densidad de la mata (Kg/m^3).

ρ = Densidad de la escoria líquida (Kg/m^3).

μ = Viscosidad de la escoria líquida (Kg/ms).

g = Gravedad (m/s^2).

Una vez obtenido Ga, se calculó Re' aplicando la ecuación [88]. Con los valores de Re' se calculó la velocidad terminal con la ecuación [89] (Richardson et al., 2002).

Se muestra la equivalencia con la ecuación [84] que implica un régimen de flujo laminar o régimen de Stokes. Si se sustituye en la ecuación [87] la ecuación [88], se obtiene la equivalencia entre la ecuación [88] y la ecuación [84].

$$\frac{R'}{\rho u^2} Re'^2 = \frac{2}{3} 18 Re' = 12Re' \quad [90]$$

$$\frac{R'}{\rho u^2} Re'^2 = 12Re' \quad [91]$$

$$\frac{R'}{\rho u^2} = 12 \frac{Re'}{Re^2} = 12Re'^{-1} \leftrightarrow \frac{R'}{\rho u^2} = 12Re'^{-1} \quad [92]$$

HORNO FLASH

4.3.2.2. Propiedades reológicas del fundido escoria-mata: Viscosidad y Densidad

La viscosidad y la densidad de la escoria y la de la mata son los parámetros necesarios para determinar la velocidad terminal de las gotas a través de la capa de escoria líquida. Estas propiedades son variables en función de la temperatura.

- Viscosidad de la escoria del HF

La viscosidad de la escoria líquida del HF fue calculada a 1300°C. Se utilizó el módulo “*Viscosity*” del software FactSage 7.1 (**apartado 4.2.1**)

El cálculo de la viscosidad se realizó a las muestras de escorias recogidas a su salida por la canal de sangrado. Estas muestras fueron analizadas por FRX y el contenido de magnetita por la balanza Satmagan. A partir de su composición elemental, se recalculó la composición del sistema escoria-mata (descrito en el **apartado 4.2.2**) para obtener la composición de la escoria líquida en equilibrio mediante cálculos termoquímicos.

Medidas estadísticas de la composición normalizada de la escoria líquida se muestra en la **Tabla 4.23**.

Tabla 4.23. Medidas estadísticas de la composición normalizada de la escoria líquida del HF: (\bar{X}) media aritmética, (DS) desviación estándar, (Min) valor mínimo, (Max) valor máximo, (\hat{X}) moda, (\tilde{X}) mediana, P₄₀ percentil 40, P₆₀ percentil 60.

Composición normalizada escoria líquida HF (1300°C)							
Especies	$\bar{X} \pm DS$	Min	Max	\hat{X}	\tilde{X}	P ₄₀	P ₆₀
SiO ₂	32.39±1.3	29.77	35.98	31.79	32.34	31.89	32.75
Al ₂ O ₃	2.52±0.4	1.46	3.51	2.11	2.59	2.51	2.63
CaO	1.55±0.4	0.87	2.59	1.7	1.52	1.43	1.67
MgO	0.72±0.1	0.41	1.47	0.73	0.73	0.71	0.74
FeO	54.26±1.0	51.00	58.36	54.46	54.28	54.14	54.44
Fe ₂ O ₃	8.52±0.9	6.23	10.8	8.1	8.49	8.27	8.74
Na ₂ O	0.04±0.0	0.01	0.08	0.03	0.03	0.03	0.04
K ₂ O	0.01±0.0	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

La viscosidad pronosticada por FactSage™ se muestra en la **Tabla 4.24**.

Tabla 4.24. Rango de viscosidades de la escoria líquida del HF

Horno Flash	
Temperatura / °C	1300
Rango μ /Poise	0.73-1.63
\bar{X} μ /Poise	0.98±0.16
\hat{X} μ /Poise	1.08

El rango de viscosidades corresponde a escorias con ratios Fe/SiO₂ comprendidas entre 1.2 y 1.7.

- Efecto de la composición y de la temperatura en la viscosidad

Se evaluó el efecto de la composición de la escoria, ratio Fe/SiO₂ y óxidos menores, y la temperatura en la viscosidad. De las muestras analizadas se utilizó para los cálculos una composición con una viscosidad de 1.03 Poise, valor próximo al valor de la moda (**Tabla 4.24**).

Composición escoria: 1.67%Cu₂S, 0.49% FeS, 3.10%Al₂O₃, 48.71% FeO, 8.97%Fe₂O₃, 0.97%CaO, 0.53%MgO, 0.12%Na₂O, 0.54%K₂O. El porcentaje en peso de SiO₂ fue cambiado manteniéndose constante los demás componentes. Los resultados se muestran en la **Figura 4.68**.

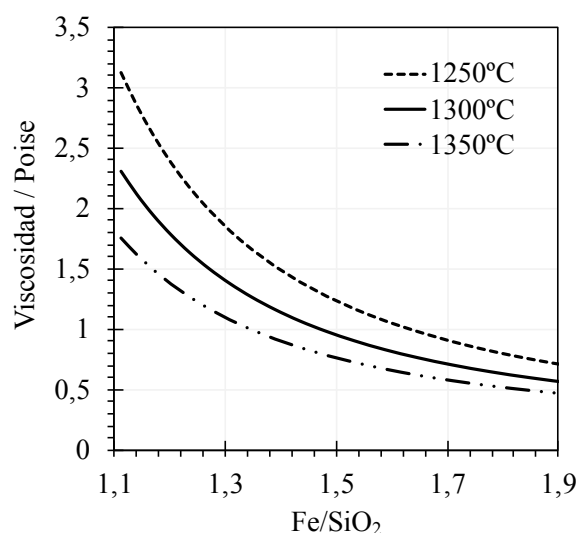


Figura 4.68. Viscosidad de la escoria del HF en función de la ratio Fe/SiO₂ y de la temperatura.

Como muestra la **Figura 4.68**, la viscosidad disminuye con el aumento de la ratio Fe/SiO₂ (bajo contenido en SiO₂) y con el aumento de la temperatura.

El efecto de la ratio Fe/SiO₂ en la viscosidad es más notable para ratios por debajo de 1.4 (47%Fe/33%SiO₂) y más sensible a los cambios de temperatura. La viscosidad disminuye progresivamente para bajos contenidos de SiO₂ (<33%) y luego incrementa rápidamente con el aumento de SiO₂ (>33%).

La viscosidad de la escoria está influenciada por el contenido en sílice (Kucharski et al., 1989, Vartiainen, 1998). La polimerización de los aniones SiO₄⁴⁻ (unidad estructural fundamental en un fundido silicatado) cambia la estructura de la escoria dando lugar a un incremento en la viscosidad (Waseda y Toguri, 1978, Zhang et al., 1998, Schlesinger et al., 2011, Wang et al., 2012). Un aumento de la temperatura, conduce a la desintegración de los polímeros disminuyendo la viscosidad de la escoria (Vartiainen, 1998).

Un aumento de la viscosidad frente al porcentaje de SiO₂ de las escorias del HF se muestra en la **Figura 4.69** a 1300°C.

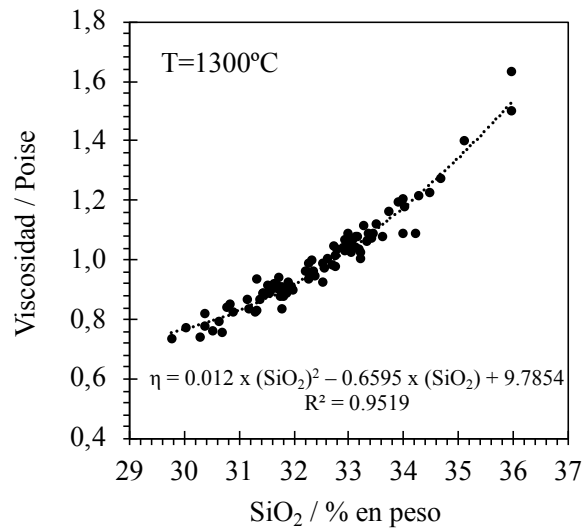


Figura 4.69. Viscosidad de las escorias del HF en función del contenido de SiO_2 a 1300°C .

Los óxidos con mayor variabilidad en las escorias del HF son Al_2O_3 y CaO , y su contenido afecta a la viscosidad. En la **Figura 4.69**, se presentan los resultados obtenidos variando el contenido de Al_2O_3 y CaO de 0% al 9%.

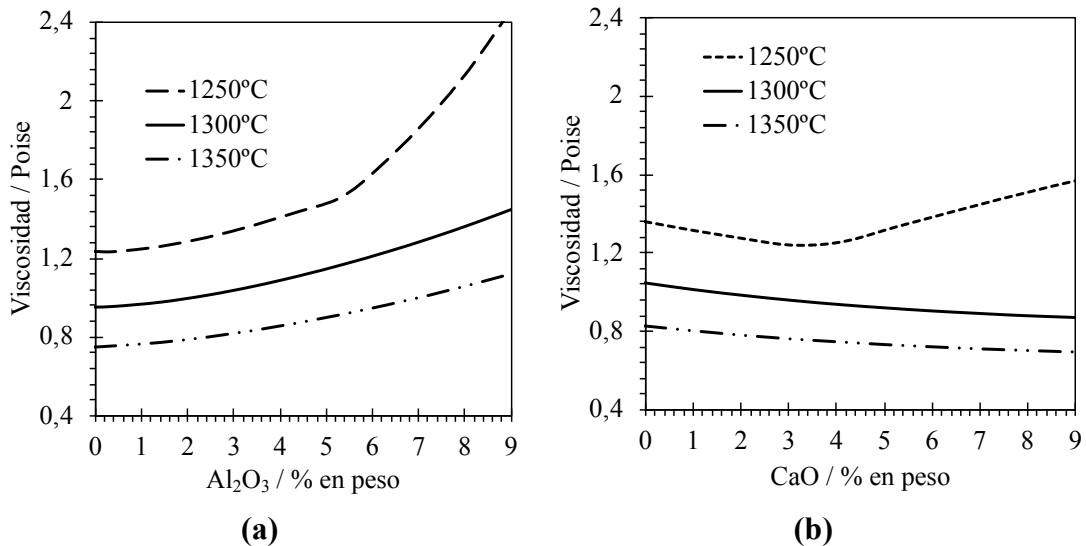


Figura 4.70. (a): Efecto de Al_2O_3 en la viscosidad de la escoria del HF a distintas temperaturas. **(b):** Efecto de CaO en la viscosidad de la escoria del HF a distintas temperaturas

La adición de Al_2O_3 en la escoria contribuye a un aumento de la viscosidad entre 0.1 y 0.2 Poise por cada incremento del 1% en la escoria del HF, **Figura 4.70(a)**. El aumento drástico de la viscosidad a 1250°C a partir de un 5.4% en peso de Al_2O_3 se debe a la precipitación de la magnetita en condiciones de equilibrio.

El comportamiento de la alúmina, similar al SiO₂, se debe a que los cationes Al³⁺ asumen posiciones tetraédricas y reemplazan al Si, actuando como formadores de red, incrementando la viscosidad (Kim et al., 2013). La pérdida de carga es compensada por iones Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ y K⁺ (Urbain et al., 1982, Toplis et al., 2004). Este comportamiento es el llamado efecto de compensación de carga (Mysen, 2003). Este mismo efecto es producido en sistemas SiO₂-FeO con adición de Al₂O₃ (Chen et al., 2013).

El efecto del contenido de CaO en la viscosidad de la escoria en función de la temperatura es mostrado en la **Figura 4.70(b)**. La viscosidad disminuye gradualmente con el incremento del CaO (Kaiura et al., 1977, Kucharski et al., 1989, Shankar et al., 2007, Schlensinger et al., 2011, Huaiwei et al., 2012, Chen et al., 2015). El CaO es un óxido básico y modifica los enlaces Si-O dando lugar a la despolimerización de la red estructural, siendo más acusado con el incremento de la temperatura (Kim et al., 2013, Jiao et al., 2019).

Los resultados obtenidos muestran que la viscosidad de la escoria del HF depende fundamentalmente del contenido de SiO₂, y de la temperatura con la adición de Al₂O₃ y CaO.

Se muestran dos puntos críticos en el comportamiento de la viscosidad a 1250°C a partir de un 5.4% y 4.1% en peso de Al₂O₃ y CaO, respectivamente.

- Densidad de la escoria y de la mata del HF

Los modelos utilizados para el cálculo de la densidad de ambos fundidos están basados en los componentes máxicos. En el caso de la escoria se utilizó la ecuación de Utigard y Warczok (1995), basada en escorias FeO-Fe₂O₃-SiO₂:

$$\rho / \frac{g}{cc} = 5.00 - 0.03(SiO_2 + Fe_2O_3) - 0.02 * (CaO + MgO + Al_2O_3 + Na_2O) + 0.035 * Cr_2O_3 - 0.001 (T(^{\circ}C) - 1200) \quad [93]$$

En el caso de la mata, se utilizó la ecuación lineal resultante de los datos experimentales (Sundström et al., 2008) del sistema {Cu₂S-FeS}:

$$\rho_{Cu_2S-FeS} / \left(\frac{g}{cc}\right) = 3.9732 + 1.3012 * X_{Cu_2S} \quad [94]$$

Las composiciones utilizadas fueron la de la escoria líquida y mata obtenidas en equilibrio a 1300°C.

Las densidades estimadas a 1300°C se muestran en la **Tabla 4.25**.

Tabla 4.25. Densidad de escoria y mata del HF

Temperatura (°C)	Densidad Escoria (g/cc)	Densidad Mata (g/cc)
1300	3.771	4.843

4.3.2.3. Diámetro de gotas de mata

Mediante el análisis de imagen de las microfotografías BSE de las escorias solidificadas se estimaron los diámetros de gotas de mata que quedan atrapadas en la escoria. Las imágenes analizadas se realizaron con una magnificación de X80, el pixelaje mínimo de adquisición fue de $1\mu\text{m}$ y para el cálculo de la estadística de tamaños se utilizó el diámetro de Feret (eje mayor y eje menor que engloba a la partícula). Este dato es obtenido directamente del programa ImageJ. Los resultados de este análisis mostraron que los diámetros de gotas estaban comprendidos entre 1 y $400\mu\text{m}$, y que el 96% de las gotas tenían diámetros entre 1 y $12\mu\text{m}$. La presencia de pequeños tamaños de gotas es consistente en un proceso de decantación con tiempo limitado, no obstante, hay que tener en cuenta que el diámetro de las gotas de mata depende del tipo de enfriamiento (Sarraf et al., 2004, Mihajlovic et al., 2015), debido al mecanismo de exsolución (Jalkanen et al., 2003).

La caracterización realizada al material arrastrado por los gases del HF descrito en el apartado 4.1., muestra que el fundido son gotas dobles, es decir, gotas de escoria con gotas de mata dominado por un solvus. Cuando el fundido cae en el reposador, la escoria cae con gotas de mata de diferentes tamaños. En ese momento, y por diferencia de densidad, la mata decanta hacia el fondo del baño a través de la capa de escoria.

En base a este análisis y al conocimiento de los tamaños de las gotas de mata no decantada, en el modelo de decantación se consideró una distribución plana de tamaños de gotas en un rango comprendido entre 1 y $850\mu\text{m}$.

Un determinado tamaño de gota puede tardar varios minutos u horas en decantar en función de la viscosidad. A modo de resaltar la importancia del factor viscosidad en las escorias, en la **Tabla 4.26** se muestra como el tiempo de decantación aumenta para un mismo diámetro de gota en función de la viscosidad (1300°C). Se calculó la velocidad terminal para estos diámetros con la ecuación [89], considerando un espesor de capa de 33cm .

Tabla 4.26. Velocidad terminal y tiempo de decantación en función de la viscosidad.

Diámetro de gota (μm)	$\mu=0.95\text{Poise (1300}^{\circ}\text{C)}$		$\mu= 1.56\text{Poise (1300}^{\circ}\text{C)}$	
	Velocidad terminal (m/s)	Tiempo de decantación (h)	Velocidad terminal (m/s)	Tiempo de decantación (h)
5	1.15E-07	758	5.76E-08	1513
50	1.15E-05	8	5.76E-06	15
100	4.60E-05	2	2.30E-05	4
150	1.04E-04	1	5.18E-05	2

4.3.2.4. Tiempo de residencia y altura de la capa de escoria en el HF

El tiempo de residencia y la altura de la capa de escoria en el HF de AC fueron estimados en base a los datos de registro diarios de operación de sangrado de la fundición en el periodo comprendido entre 2016 y 2018.

En la fundición de AC la programación de operación para el sangrado de mata y escoria del HF es controlada por el Técnico de Proceso. La medida de los niveles de escoria y mata en el baño es determinante para comenzar una sangría. El objetivo del sangrado de los fundidos se centra en mantener el nivel de mata adecuado para la demanda de los hornos convertidores (1260t/día). Habitualmente las medidas de los niveles se realizan a cada hora y son registradas manualmente en un sistema PI.

Los datos de registro diarios fueron filtrados por ritmo de alimentación, obteniendo un registro final de días completos donde el ritmo de alimentación fue de 165t/h. Ritmo más frecuente.

Los datos de registro diarios de nivel de escoria en el baño del horno dan un promedio de 33 ± 0.1 cm.

El tiempo de residencia (TR) fue definido como:

$$TR = \frac{m_{capa\ esc}(t)}{m_{esc\ producida}(\frac{t}{h})} \quad [95]$$

Donde $m_{capa\ esc}$ es la masa de la capa de escoria (t) y $m_{esc\ producida}$ es la masa de escoria producida (t/h).

A partir de los datos de registro diarios de nivel de escoria se calculó el volumen y la masa de la capa de escoria.

$$V_{capa\ esc} = h * s \quad [96]$$

Donde V es el volumen de la capa de escoria (m^3), h es la altura del nivel de escoria (m), y s el área del horno (m). Los valores de volumen calculados a partir de los datos diarios del nivel de escoria dan un promedio de $51.26 \pm 9.7 m^3$.

A continuación, se calculó la masa de la capa escoria:

$$m_{capa\ esc} = V_{capa\ esc} * \rho_{esc} \quad [97]$$

Donde m es la masa de la capa de escoria (t), V es el volumen de la capa de escoria (m^3) y ρ es el valor promedio de la densidad de la escoria con gotas de mata (t/m^3).

La densidad de la escoria con gotas de mata fue calculada experimentalmente mediante el método del picnómetro con agua destilada como líquido patrón a una temperatura de $18.5^\circ C$. Se realizó sobre 24 muestras sólidas las cuales fueron fragmentadas. Los fragmentos fueron seleccionados escrupulosamente, y lavados en baño de ultrasonido. El valor promedio de la densidad obtenido fue de $3.98 t/m^3$.

Los valores de la masa de la capa de escoria calculados a partir de los valores de volumen dan un promedio de $204.00 \pm 36.08 t$.

Con los datos diarios de masa de escoria calculados y los datos diarios de producción de escoria en el HF (valor promedio calculado $73.29 \pm 9.55 \text{ t/h}$), se calculó el tiempo de residencia correspondiente a cada día de registro, obteniendo un valor promedio de 2.75h (2h45').

4.3.2.5. Esquema del modelo: Alturas de la capa de escoria

En el reposador del horno flash caen las gotas de fundido. El aporte de fundido es continuo debido a que la alimentación al horno es continua, y cuando los niveles de escoria y mata son aceptables se procede a su sangrado. Como se comentó anteriormente, el nivel de mata limita el sangrado de la escoria. Se puede decir, por tanto, que en el reposador hay una "lluvia" continua de gotas de fundido.

Las alturas de los niveles de escoria según datos de registro, para una alimentación de 165 t/h , oscilan entre 17 y 66 cm (promedio 33cm). El nivel mínimo (17cm) es registrado en la canal Norte, situada a 76 cm desde el piso o fondo del horno al eje de la piquera, canal más baja del horno. El nivel máximo (66cm) es registrado en la canal Centro, situada a 112 cm desde el piso del horno al eje de la piquera. Esta canal de sangrado de escoria es la más alta del horno. En una situación intermedia queda la canal Sur, situada a 94 cm desde el piso.

Este modelo de decantación de gotas de mata establece que las gotas de fundido caen al reposador formando capas. De manera que cuando el fundido cae se forma la capa 1 (C1), a continuación, la capa 2 (C2) y así sucesivamente. Cuando no se procede al sangrado, la altura de la capa de escoria aumenta por la formación de capas debido a la "lluvia" de gotas de fundido.

En base a las alturas de los niveles registrados, la altura de la capa de escoria considerado en el modelo está basado en el nivel máximo, 66cm. Esta capa de escoria de 66cm es dividida en capas de 1.00cm de espesor. Se tuvo en cuenta el diámetro de las gotas de mata medido por análisis de imagen para establecer el espesor de las capas.

Las 66 capas de 1.00cm fueron distribuidas en grupos en función del nivel de mata. Según datos de registro el promedio de la altura de la mata en el reposador es de $65.36 \pm 4.13 \text{ cm}$, por lo que, en base a este nivel, y a la altura de la canal más baja del horno, la canal Norte, las capas de escoria fueron distribuidas en tres grupos.

Un primer grupo de capas situado justo sobre el nivel de mata. Estas capas no son sangradas. La escoria no es sangrada en su totalidad por el posible arrastre de mata hacia el HE, por lo que hay un cierto espesor que se queda en el reposador. En base al nivel promedio de mata y la altura de la canal Norte, estas capas de escoria suponen una altura de 5cm.

Un segundo grupo de capas formado por 12 capas situado entre los límites inferior y superior de la apertura de la piquera de la canal Norte. Este grupo junto con el primer grupo suman una altura total de 17 cm. Este espesor corresponde al nivel mínimo registrado en la canal Norte, según datos de registro, y que, en este modelo, es considerado como Nivel base para definir el tercer grupo de capas formado por 49 capas. El límite superior de estas capas es el Nivel máximo, 66cm.

En la **Figura 4.71** se muestra un esquema del horno con los grupos de capas y alturas de los niveles.

El proceso de decantación se ha modelado en el espesor total de escoria definido a partir de C1 hasta la C66.

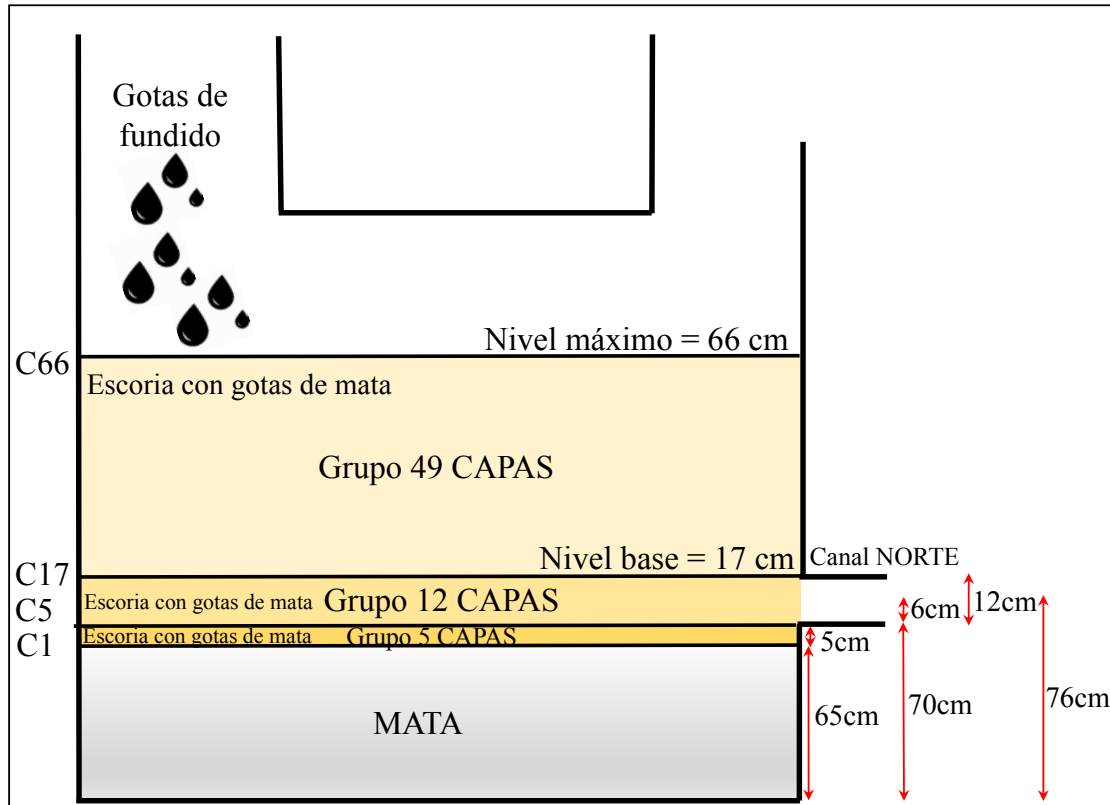


Figura 4.71. Esquema del reposador del HF con los grupos de capas de escoria con gotas en función del nivel de la capa de mata y de la altura de la canal Norte. C1= capa 1, C5= capa 5, C17=capa 17, C66=capa 66.

Como se ha comentado en el **apartado 4.3.2.3.**, la distribución de gotas de mata considerada en el modelo es una distribución plana con un rango de diámetros de gotas comprendido entre 1 y 850 μ m, y esta distribución es aplicada a cada capa de escoria, debido a que cuando el fundido cae en el reposador va formando capas con gotas dobles (escoria y mata) de diferentes tamaños. Con el fin de discretizar la posición de las gotas se consideró como posición inicial el punto medio de cada capa (0.5cm desde la superficie de cada capa). En la **Figura 4.72** se muestra un esquema de la distribución de las gotas en cada capa.

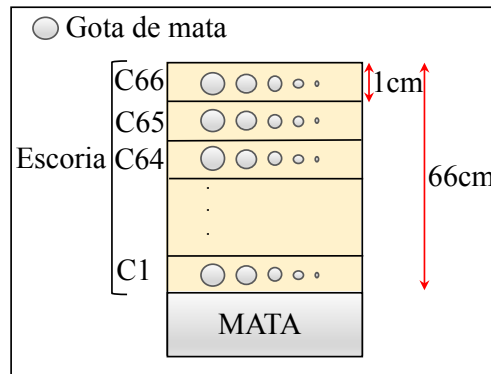


Figura 4.72. Esquema de la distribución plana de gotas de mata en cada capa de escoria que es formada por “lluvia” de fundido. Rango de diámetro entre 1 y 850 μ m.

4.3.2.6. Dinámica del modelo: Efecto de la “lluvia” en la decantación de las gotas de mata

Las gotas de mata tienen una velocidad terminal de caída en función de su diámetro. A mayor diámetro, mayor velocidad. En el momento que las capas de fundido se van formando la decantación de las gotas tiene lugar, viéndose favorecido los diámetros mayores, por lo que las gotas se desplazarán hacia las capas inferiores. Es decir, la C1 se forma y sus gotas decantarán y a la misma vez se forma la C2 y sus gotas decantarán hacia la C1, y así sucesivamente.

Algunas gotas no llegarán a decantar a la capa de mata quedándose en una determinada capa mientras que otras si llegarán a alcanzar la capa de mata.

Dos factores fundamentales en el modelo de decantación de las gotas de mata son el tiempo y la altura de la capa total de escoria. Se considera un tiempo de residencia de 2.75h a todas las capas formadas entre la C1 y C17. La C17 correspondería al Nivel base. Las gotas de estas capas decantarán durante este tiempo.

Sobre el Nivel base, irán formándose capas por la “lluvia” de fundido. A medida que las capas se van formando, las gotas irán desplazándose hacia las capas inferiores, donde algunas alcanzarán la capa de mata y otras quedarán atrapadas en una determinada capa de escoria, y a la misma vez, una capa ya formada recibirá gotas de las capas superiores.

El Nivel máximo de formación de capas por “lluvia” es de 66cm. De manera que la dinámica del modelo consiste en analizar la decantación de las gotas durante la “lluvia” de fundido entre el Nivel base y el Nivel máximo, y cómo ésta afecta a las capas por debajo del Nivel base, que permanecen un TR.

La decantación de las gotas a medida que se van formando las capas es estudiada capa por capa.

Un esquema simple para mostrar el movimiento de las gotas a través de las capas se presenta en la **Figura 4.73**.

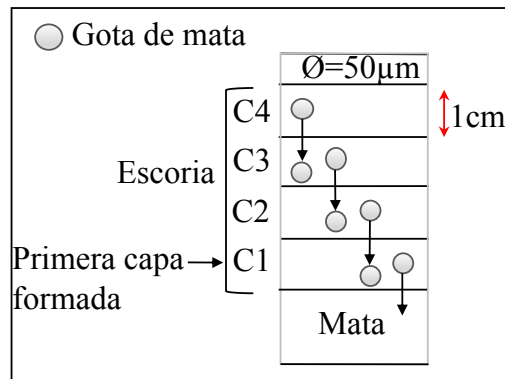


Figura 4.73. Esquema simple del movimiento de una gota de mata de 50µm de diámetro a través de la capa de escoria. Una gota de 50µm de diámetro en la C1 decantará hacia la capa de mata y a la vez recibirá otra gota de la C2.

En este modelo no se ha tenido en cuenta la teoría de colisiones y los mecanismos de coalescencia de las gotas de mata. Estos fenómenos serán estudiados en un posterior trabajo.

La metodología de cálculo llevada a cabo en este modelo de decantación de gotas de mata se presenta en el siguiente apartado.

4.3.2.7. Metodología de cálculo del modelo

Una vez determinada la velocidad terminal de cada una de las gotas por la ecuación [89], se definió:

- 1) Tiempo (s): se calculó el tiempo de permanencia de cada capa en el reposador. Las gotas de fundido caen en el reposador formando capas, de manera que la capa 1 (C1) sería la primera capa en formarse, la C2 sería la segunda capa en formarse y así sucesivamente. Por lo tanto, cada capa tiene distintos tiempos de permanencia.

El modelo de decantación parte del Nivel base, **Figura 4.71**. Esto significa que este espesor de escoria (C1 a C17 (total 17cm)) va a permanecer siempre un TR, en este caso 2.75h=9900s.

A continuación del Nivel base van formándose las capas que caen por la “lluvia”. Estas capas tienen diferentes tiempos de permanencia. La C18 permanecerá más tiempo (9698s) que la C19 (9496s), y la C19 permanecerá más tiempo que la C20 (9294s) y así sucesivamente hasta la C66 que no permanecerá nada de tiempo (0s) debido a que sobre ella no se forman más capas. Estas capas, a su vez, van a tener menos tiempo de permanencia que las capas que se encuentran por debajo del Nivel base.

El tiempo de cada capa de “lluvia” fue definido de la siguiente manera:

$$T_{Ci}(s) = TR - (C_i - C_{TR}) * TF_{Ci} \quad [98]$$

Donde,

TR= Tiempo de residencia (s). 1TR= 2.75h =9900s

C_i= Número de capa

C_{TR}= Número de capas con un tiempo de residencia (17 capas, de la C1 a C17)

TF_{Ci}=Tiempo de formación de la capa (s), definido como:

$$TF_{Ci} = \frac{TR}{C_{i\text{lluvia}}} \quad [99]$$

Donde,

TR= Tiempo de residencia (s)

C_{i lluvia}= Número de capas formadas por la “lluvia” (49 capas)

Por ejemplo,

TF_{C18}=0.06h=202s

- 2) Distancia ($d_{g\phi Ci}$) (m): distancia que recorre cada gota de mata en el tiempo de permanencia de cada capa:

$$d_{g\phi Ci} = u * T \quad [100]$$

Donde,

$u_{g\phi i}$ = velocidad terminal de cada gota (m/s)

T_{Ci}= Tiempo de permanencia de cada capa (s)

- 3) Desplazamiento ($D_{g\phi Ci}$) (cm): desplazamiento de la gota desde la superficie de la capa:

$$D_{g\phi Ci} = d_{g\phi Ci} + p_{g\phi Ci} \quad [101]$$

Donde,

$d_{g\phi Ci}$ = distancia que recorre cada gota de mata (m)

$p_{g\phi Ci}$ = posición de la gota en la capa (cm). Posición inicial de la gota en la capa (0.5cm).

- 4) Capa destino (C_{id}): es la capa donde la gota llega tras su desplazamiento. Se obtiene de resultado el número de la capa a la que llega la gota.

$$C_{id} = C_i - E(D_{g\phi Ci}) \quad [102]$$

Donde,

C_i= Número de capa donde está originalmente la gota

E ($D_{g\phi Ci}$) = es la parte entera del número decimal obtenido en el desplazamiento de la gota desde la superficie de su capa ($D_{g\phi Ci}$).

Ejemplo 1: Una gota de 10 μ m de diámetro en la capa C18 se desplaza 0.9cm desde la superficie de la capa. La capa destino sería siendo la C18.

Ejemplo 2: Una gota de 11 μ m de diámetro en la capa C18 se desplaza 1.0cm desde la superficie de la capa. La capa destino sería la C17.

- 5) Posición en la capa destino (P_{Cid}) (cm): es la posición final que la gota alcanza en la capa destino.

$$P_{Cid} = D(D_{g\phi_{ici}}) \quad [103]$$

Donde,

$D(D_{g\phi_{ici}})$ = es la parte decimal del número decimal obtenido en el desplazamiento de la gota desde la superficie de su capa ($D_{g\phi_{ici}}$).

Ejemplo 1: Una gota de 12 μ m de diámetro en la capa C18 se desplaza 1.1cm desde la superficie de su capa, llegando a la capa C17 como destino y posicionándose a 0.1cm dentro de la capa C17.

Ejemplo 2: Una gota de 13 μ m de diámetro en la capa C18 se desplaza 1.3cm desde la superficie de su capa, llegando a la capa C17 como destino y posicionándose a 0.3cm dentro de la capa C17.

Esta secuencia de cálculo es aplicada a cada diámetro de gota considerado en el modelo.

4.3.2.8. Resultados del modelo

Los resultados del modelo de decantación muestran que las gotas caen hacia las capas inferiores y a la misma vez, esas capas van recibiendo gotas de las capas superiores por lo que las gotas que salen de una capa son renovadas por las de las capas de arriba, pero la renovación no es completa, es parcial, es decir, que el rango de gotas en cada capa no es renovado completamente. En cada capa hay gotas que no decantan y gotas que recibe de las capas superiores, por lo que el número total de gotas al final de un TR en cada capa es variable, tal y como se muestra en la **Figura 4.74**.

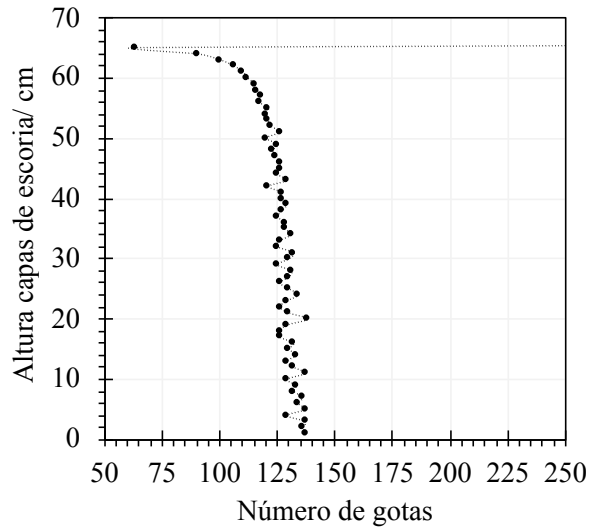


Figura 4.74. Estructura de gotas en las capas de escoria.

En las capas superiores el número de gotas es menor debido a que recibe menos gotas, tienen menor número de capas por encima. La C66 es la última capa que se forma por lo que las gotas no tienen tiempo de decantar y es sangrada con todo su rango de gotas. Lo que muestra por tanto la **Figura 4.74** es que las capas adquieren una estructura de gotas.

El hecho de que el número de gotas sea diferente al final del tiempo de residencia conduce a que las capas no renuevan totalmente los diámetros que pierden, es decir, hay huecos en la estructura final. Estos huecos o saltos en el rango de gotas se deben al diferencial de desplazamiento que una gota tiene por tener 202s más. Se muestra con un ejemplo mediante el siguiente esquema, **Figura 4.75**.

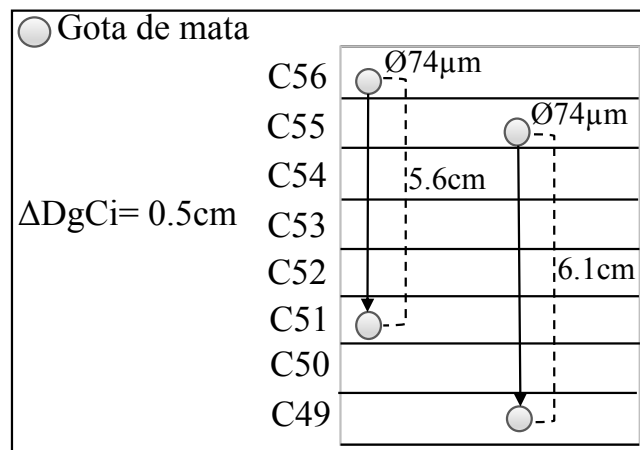


Figura 4.75. Esquema donde se muestra el diferencial de desplazamiento (Δ_{DgCi}) que las gotas tienen por tener diferente tiempo de decantación.

La gota de $\varnothing 74\mu\text{m}$ de la C56 se desplaza a la C51. Este desplazamiento supone 5.6cm desde la superficie de su capa origen (C56). Una gota del mismo diámetro en la C55 se desplaza a la C49, 6.1cm desde la superficie de su capa origen (C55). El diferencial de desplazamiento es de 0.5cm. Como se observa en la **Figura 4.75**, la gota de $\varnothing 74\mu\text{m}$ que sale de la C55 no se queda en la C50, sino que salta la C50 y alcanza la C49. La gota de la C55 tiene más tiempo de decantación, es decir, tiene 202s más. Por lo tanto, en todas las capas hay saltos o huecos que permiten que cada capa tenga un número variable de gotas y que determinados diámetros de gotas no existan. Esto explicaría la forma de la curva de la **Figura 4.74**.

La diferencia en el tiempo de decantación que tiene cada capa favorece que los diámetros mayores decanten más rápido, por lo que, a mayor diámetro de gota, el diferencial de desplazamiento será mayor y el número de huecos que hay en cada capa será mayor. El número de huecos o saltos que hay en cada capa se muestra en la **Figura 4.76**.

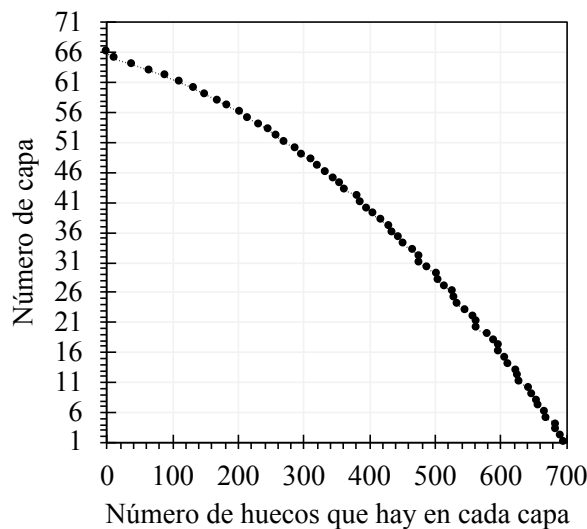


Figura 4.76. Número de saltos o huecos que hay en cada capa y corresponden a diámetros de gotas que no existen en las capas.

Cada una de las capas tiene una gota con un determinado diámetro que alcanzará la capa mata. Este tamaño es denominado *tamaño crítico efectivo de gota* y es mayor hacia las capas más alejadas de la interfase escoria-mata, **Figura 4.77**. Todos los diámetros superiores al *tamaño crítico efectivo* decantarán a la capa mata en el TR.

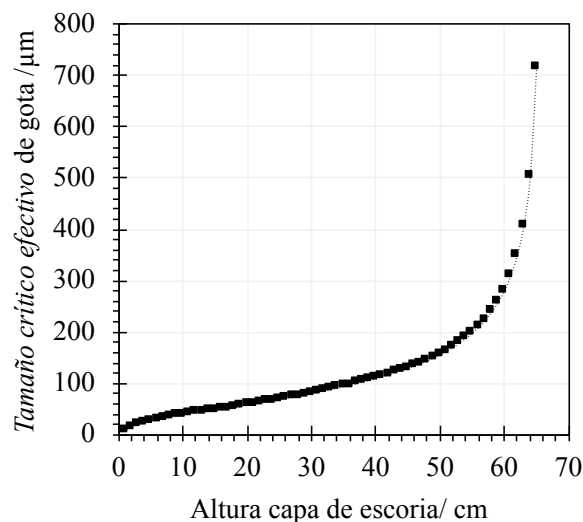


Figura 4.77. *Tamaño crítico efectivo de gota* de cada una de las capas.

La **Figura 4.77** muestra la importancia del espesor de la capa de escoria. A mayor espesor, mayor número de gotas no alcanzarán la capa de mata quedando por tanto atrapadas.

4.3.2.9. Ciclos del modelo

Se realizan 4 ciclos en el modelo con el objeto de evaluar la decantación de las gotas tras aplicarle de nuevo un tiempo de residencia a partir de la posición que ocupan las gotas en las capas de destino.

El mecanismo de un ciclo se describe a continuación, y un esquema del ciclo es mostrado en la **Figura 4.78**.

En el esquema 1 se muestra las alturas de los distintos grupos de capas de escoria donde la distribución de gotas tras un tiempo de residencia es mostrada en la **Figura 4.78**. A partir de aquí el grupo de las 12 capas y parte del grupo de las 49 capas (concretamente 37 capas) son descargadas del reposador por la canal Norte. Esto se muestra en el esquema 2. Justo en este momento del sangrado, las 12 últimas capas formadas por lluvia (C54 a C66 =12capas), ocupan la posición del grupo de las 12 capas, alcanzando de nuevo el Nivel base, tal y como se representa en el esquema 3.

Finalmente, sobre este nivel la “lluvia” de fundido cae formándose de nuevo las capas hasta alcanzar el Nivel máximo (66cm) en un TR de 2.75h, esquema 4.

Los resultados de la distribución de diámetros y posiciones de las gotas en las capas destino en el ciclo 1 son utilizados para realizar un ciclo 2. De nuevo, los resultados del ciclo 2 son utilizados para hacer un ciclo 3 y del mismo modo un ciclo 4.

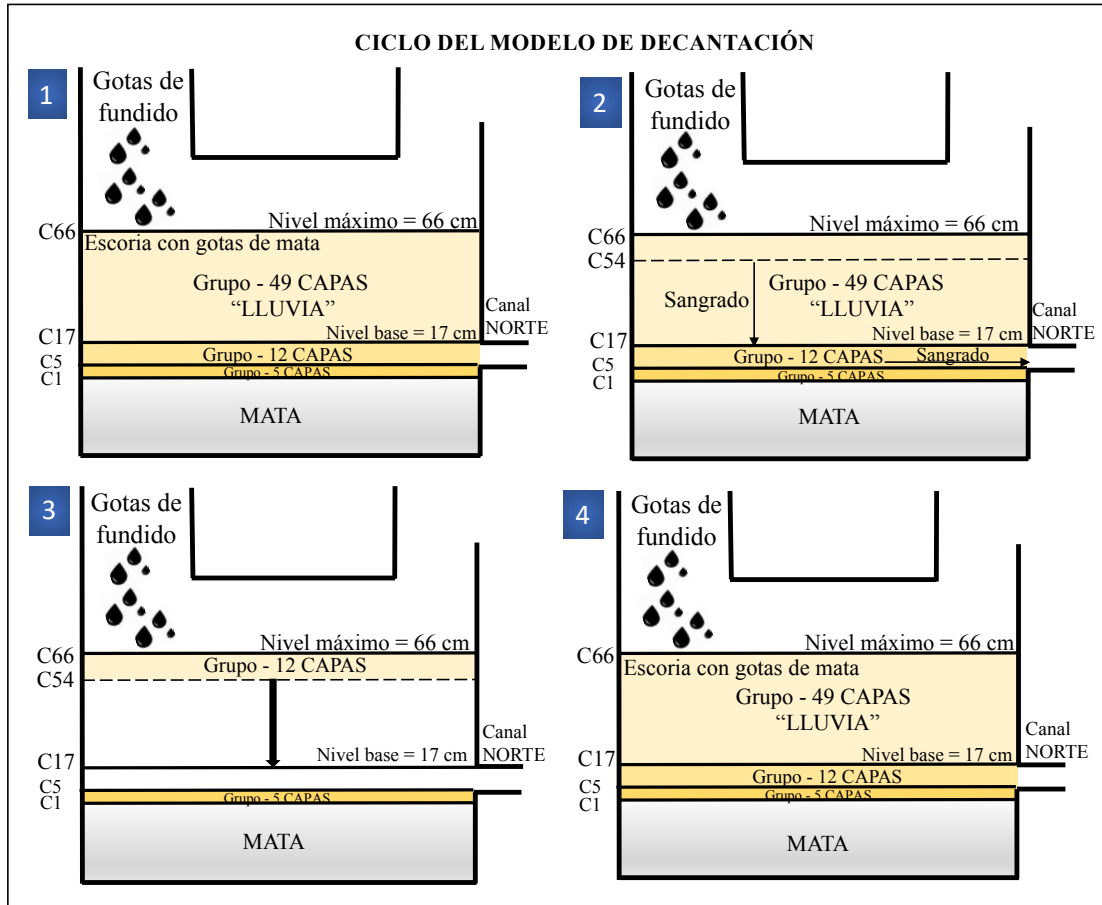


Figura 4.78. Esquema 1, 2, 3 y 4 que describe un ciclo en el modelo de decantación.

Al aplicar 4 ciclos, la estructura de gotas mostrada en la **Figura 4.74** se repite. La **Figura 4.79** muestra como la estructura de gotas se superpone ciclo tras ciclo. Solo en las capas C1 a C5 se observa una ligera diferencia en el número de gotas. Estas capas son las que se encuentran en la interfase escoria-mata, esta capa no es sangrada y es la que recibe mayor número de gotas.

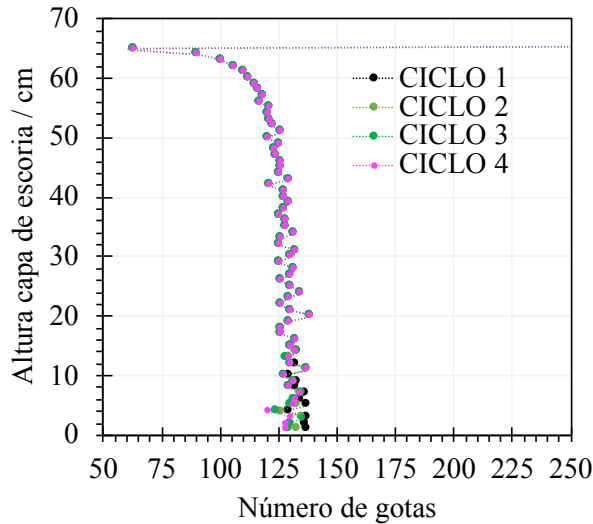


Figura 4.79. Estructura de gotas en la capa total de escoria al aplicar ciclos en el modelo de decantación.

4.3.2.10. Pérdida mecánica de cobre

A partir del número total de gotas que queda en cada capa tras el ciclo 1, se calculó el porcentaje de cobre relativo, que es el porcentaje de cobre que queda respecto al original que entró. Para ello:

Se calculó el volumen ($V_{g\emptyset i C_i}/m^3$) de cada gota de diámetro ($\emptyset i$) por capa (C_i).

$$V_{g\emptyset i C_i} = \frac{4}{3} \pi r_{\emptyset i}^3 \quad [104]$$

Donde,

$r_{\emptyset i}$ = radio de la gota de diámetro ($\emptyset i$) (m).

A continuación, se calculó la masa ($m_{g\emptyset i C_i}/g$) de cada gota de diámetro ($\emptyset i$) por capa (C_i) a partir de la densidad de la mata (**Tabla 4.25**).

$$m_{g\emptyset i C_i} = V_{g\emptyset i C_i} * \rho_{mata} \quad [105]$$

Donde,

$V_{g\emptyset i C_i}$ = volumen de cada gota (m^3)

ρ_{mata} = densidad de la mata (Kg/m^3)

A partir del rango total de diámetros de gotas considerado en el modelo se calculó el volumen y la masa total de gotas. Con esta masa total y para un grado de mata de 62% se calculó la masa de cobre total (m_{CuT}) de entrada en el modelo.

Con la masa de cobre total de entrada se calculó el porcentaje de cobre relativo de cada capa.

$$\%Cu\ relativo_{Ci} = \left(\left(\frac{GM}{100} \right) * \sum_{i=1}^n m_{g\theta i Ci} \right) / m_{CuT} * 100 \quad [106]$$

Donde,

GM= Grado de mata (%)

$m_{g\theta i Ci}$ = masa de cada gota de diámetro (θi) por capa (Ci) (g)

m_{CuT} =masa de cobre total de entrada en el modelo (g)

Los resultados se muestran en la **Figura 4.80**.

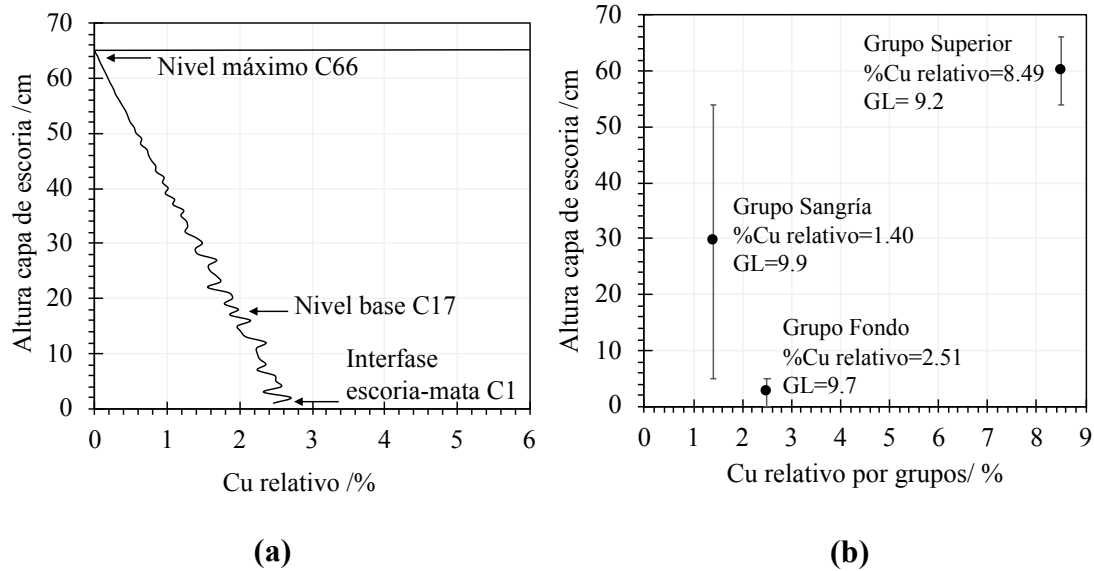


Figura 4.80. (a): Porcentaje de cobre relativo en la capa total de escoria (66cm), desde la Interfase escoria-mata (C1) al Nivel máximo (C66). **(b):** Porcentaje de cobre relativo por grupos de capas y grado de limpieza (GL) sobre 10 de cada grupo.

Como se observa en la **Figura 4.80(a)**, el contenido de cobre aumenta hacia las capas más profundas. En el esquema del modelo, las capas más profundas corresponden a las primeras capas que se forman. La última capa formada, la C66, contiene el 100% del cobre inicial. La forma sinuosa del gráfico se debe a los huecos presentes en las capas, tal y como se ha mostrado en la **Figura 4.76**.

El porcentaje de cobre relativo por grupos de capas fue calculado. En la **Figura 4.80(b)**, se muestran las posiciones medias de cada uno de los grupos de capas y su espesor, marcado por las barras verticales, frente al contenido de cobre relativo de cada conjunto de capas. Los grupos de capas fueron nombrados en función de su posición. El Grupo Sangría corresponde al grupo de capas que es sangrado (Esquema 2 de la **Figura 4.78**) y contiene el menor porcentaje de cobre, un 1.40% con un grado de limpieza (GL) de 9.9 de 10, frente al 8.49% del Grupo Superior (GL=9.2), que corresponde al grupo de las últimas 12 capas que se forman por la “lluvia”. Por último, el Grupo Fondo con una pérdida de cobre del 2.51%, y GL=9.7, corresponde al grupo de 5 capas que no es sangrado.

El resultado del modelo de decantación muestra que la escoria tiene diferentes pérdidas de cobre cuando es sangrada a diferentes niveles cuando el nivel de mata se mantiene en 65cm. Las capas del Grupo Fondo, de unos 5cm de espesor contiene 2.51% Cu, estas capas dependen del nivel de mata, por lo que para evitar pérdidas de cobre elevadas debería evitarse su sangrado.

El menor contenido de cobre se da en las capas del Grupo Sangría, con una pérdida del 1.40%, este grupo de 49cm de espesor es el que presenta mayor grado de limpieza, un 9.9 sobre 10. En el modelo, este grupo de capas son las formadas por la “lluvia” sobre el Nivel base y son sangradas tras alcanzar el Nivel máximo por la piquera Norte, hasta dejar de nuevo el nivel de escoria en el Nivel base.

Las capas que forman el Grupo Superior (12cm de espesor), son las capas que mayores pérdidas de cobre tienen, un 8,49% y menor GL, debido a que, en este grupo, las gotas de la capa que alcanza el último nivel (Nivel máximo) no les dan tiempo a decantar, por lo que, si el sangrado se produce sobre este nivel, las pérdidas de cobre serían elevadas.

Los resultados de este modelo teórico de pérdidas mecánicas de cobre están de acuerdo con los resultados experimentales que Furuta y colaboradores realizaron en la Fundición Tamano de Hibi Kyodo Smelting Co., Ltd. (Furuta et al., 2006). Su trabajo mostró que el contenido de cobre en la capa de escoria aumenta a lo largo del espesor de la capa, siendo mayor en la parte más alta y en la parte más baja de la capa de escoria debido a la decantación gradual de las gotas de mata.

Variación en el Nivel máximo de la capa de escoria

Se estudió el efecto de la variación de altura del Nivel máximo de la capa de escoria. Esta variación se modificó en proporción al tiempo de residencia de 2.75h (49 capas), de manera que para un TR=2.25h el número de capas es de 40 (Nivel máximo=57cm), un TR=1.75h el número de capas es de 31 (Nivel máximo=48cm) y un TR=1.25h el número de capas es de 22 (Nivel máximo=39cm).

La variación de altura del Nivel máximo y del TR no cambia la estructura de gotas a lo largo de la capa de escoria. Como se observa en la **Figura 4.81(a)**, la estructura para cada TR se mantiene tras un ciclo de “lluvia” donde el número total de gotas en cada estructura varía en un rango comprendido entre 72 y 166 gotas. Esta variación en el número de gotas para cada altura y TR se muestra con más claridad en el estudio del *tamaño crítico efectivo*, **Figura 4.81(b)**. Una menor altura de nivel y menor TR, permite que el *tamaño crítico efectivo* sea cada vez menor, esto significa que a la capa de mata llegarán mayor número de gotas, la decantación sería más efectiva si el nivel de escoria fuese menor, por lo que el número de gotas atrapadas en la escoria sería menor.

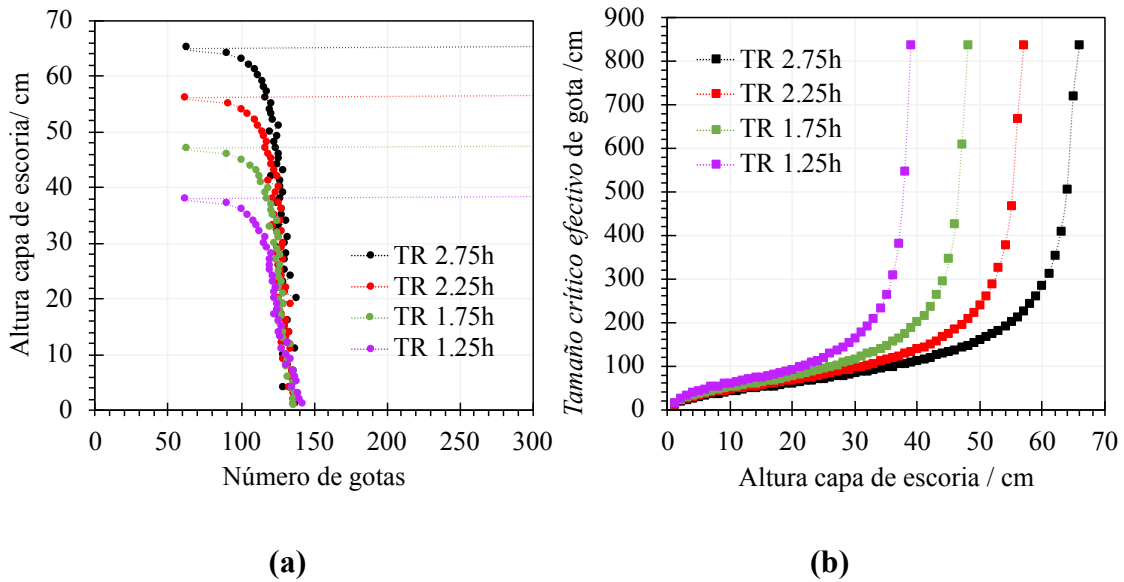


Figura 4.81. (a): Estructura de gotas en la capa de escoria a distintas alturas y tiempos de residencia (TR). **(b):** Tamaño crítico efectivo de gotas de cada una de las capas que dividen a la capa escoria a distintas alturas y tiempos de residencia (TR).

El menor número de gotas atrapadas en cada capa de escoria cuando la altura de escoria disminuye y por tanto el TR, conduce a una menor pérdida mecánica de Cu en la capa escoria, tal y como se muestra en la **Figura 4.82(a)** y **4.82(b)**. El contenido de Cu por Grupos de capas, indican que en la parte superior e inferior de la capa de escoria (Grupo Superior y Fondo), las pérdidas son elevadas, mientras que en el Grupo Sangría son menores.

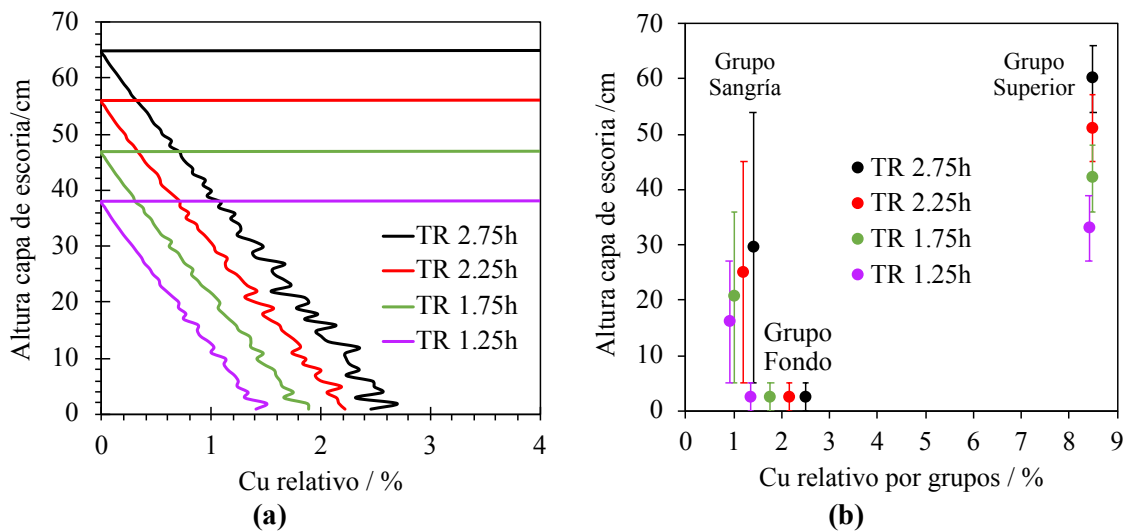


Figura 4.82. (a): Porcentaje de Cu relativo a distintos tiempos de residencia (TR). **(b):** Porcentaje de Cu relativo por Grupos de capas a distintos tiempos de residencia (TR).

Estos resultados indican que, para mantener las pérdidas de cobre en un nivel apropiado, la altura de la capa de escoria por encima del Nivel base debe ser lo más bajo posible. A mayor carga de fundido, mayor formación de capas y mayor número de gotas.

El resultado más importante de este modelo de decantación muestra que las gotas adquieren una estructura en la capa de escoria que no cambia. Y el conocimiento de esta estructura permite saber que niveles de escoria son los más apropiados para minimizar las pérdidas de cobre en el momento del sangrado de la escoria.

HORNO ELÉCTRICO

4.3.2.11. Propiedades reológicas del fundido escoria-mata: Viscosidad y Densidad

Viscosidad de la escoria del HE

El cálculo de la viscosidad y la densidad de la escoria y mata del HE fue determinado bajo el mismo procedimiento que la escoria y la mata del HF. A partir de la composición química por FRX de la escoria del HE (muestras sangradas por la canal), se recalculó la composición del sistema escoria-mata (n=100) para obtener la composición de la escoria líquida. En la **Tabla 4.27** se presentan medidas estadísticas de la composición normalizada de la escoria líquida.

Tabla 4.27. Medidas estadísticas de la composición normalizada de la escoria líquida del HF: (\bar{X}) media aritmética, (DS) desviación estándar, (Min) valor mínimo, (Max) valor máximo, (\hat{X}) moda, (\tilde{X}) mediana, P₄₀ percentil 40, P₆₀ percentil 60.

Especies	Composición normalizada escoria líquida HE (1270°C)						
	$\bar{X} \pm SD$	Min	Max	\hat{X}	\tilde{X}	P ₄₀	P ₆₀
SiO ₂	31.92±1.4	29.38	35.49	31.45	31.62	31.30	32.12
Al ₂ O ₃	2.25±0.2	1.48	2.86	2.3	2.23	2.18	2.28
CaO	1.30±0.3	0.69	2.17	1.47	1.29	1.25	1.34
MgO	0.64±0.1	0.42	1.34	0.61	0.62	0.61	0.65
FeO	57.13±1.2	53.85	59.46	57.83	57.16	56.85	57.51
Fe ₂ O ₃	6.72±1.1	3.06	8.99	6.77	6.77	6.39	6.92
Na ₂ O	0.04±0.0	0.02	0.09	0.03	0.04	0.03	0.04
K ₂ O	0.01±0.0	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

La viscosidad calculada con FactSage™ se presenta en la **Tabla 4.28**.

Tabla 4.28. Rango de viscosidades de la escoria líquida del HE

Horno Eléctrico	
Temperatura /°C	1270
Rango μ (Poise)	0.73-1.32
\bar{X} μ /Poise	0.99±0.15
\hat{X} μ /Poise	0.84

El rango de viscosidades corresponde a escorias con ratios Fe/SiO₂ comprendidas entre 1.4 y 1.7.

Efecto de la composición y de la temperatura en la viscosidad

La **Figura 4.83** muestra el efecto de la ratio Fe/SiO₂ y el contenido de los óxidos menores (Al₂O₃ y CaO) a distintas temperaturas en la viscosidad de la escoria del HE.

La composición de la escoria utilizada en los cálculos tiene una viscosidad de 0.86 Poise, valor cercano al valor de la moda (**Tabla 4.28**). Las componentes SiO₂, Al₂O₃ y CaO fueron cambiadas en la composición de entrada en los cálculos, manteniéndose constantes el resto de componentes. Composición de entrada: 1.40%Cu₂S, 0.35%FeS, 27.83%SiO₂, 52.74%FeO, 5.21%Fe₂O₃, 2.34%Al₂O₃, 0.55%MgO, 1.03%CaO, 0.15%Na₂O y 0.46%K₂O.

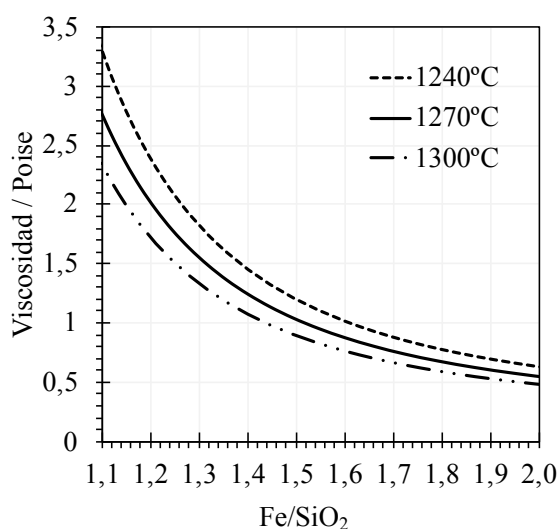


Figura 4.83. Viscosidad de la escoria del HE en función de la ratio Fe/SiO₂ y de la temperatura.

La viscosidad de la escoria disminuye con un aumento en la ratio Fe/SiO₂, y con un aumento de la temperatura. Para ratios por debajo de 1.4 (47%Fe/33%SiO₂) la viscosidad aumenta de forma más notable. El efecto de la temperatura también se muestra con algo más de diferencia para ratios por debajo de 1.4.

La viscosidad calculada a las muestras de escorias del HE (**Tabla 4.28**) a 1270°C, fue relacionada con su contenido en SiO₂ analizado por FRX. Se muestra en la **Figura 4.84** el aumento de la viscosidad con el aumento del SiO₂.

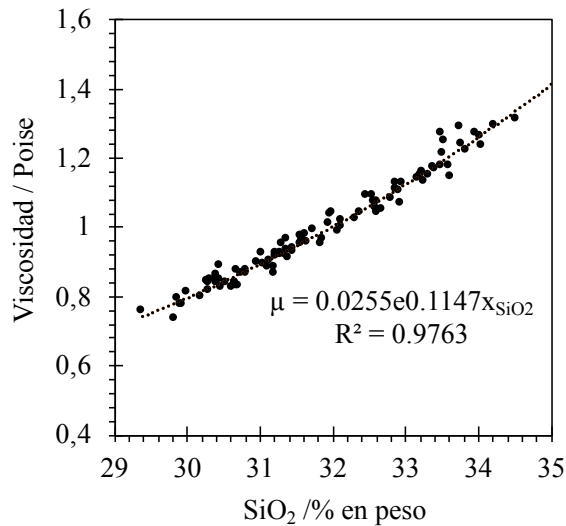


Figura 4.84. Viscosidad de la escoria del HE a 1270°C en función del contenido de SiO₂ analizado por FRX.

En la **Figura 4.85 (a) y (b)**, se muestra el efecto del contenido de Al₂O₃ y CaO en la viscosidad de la escoria a distintas temperaturas. En el caso de la alúmina, la viscosidad aumenta entre 0.05 y 0.09 Poise por cada incremento del 1% de Al₂O₃. La adición de CaO en la composición de la escoria favorece la disminución de la viscosidad en un 0.01 Poise por cada incremento del 1% de CaO.

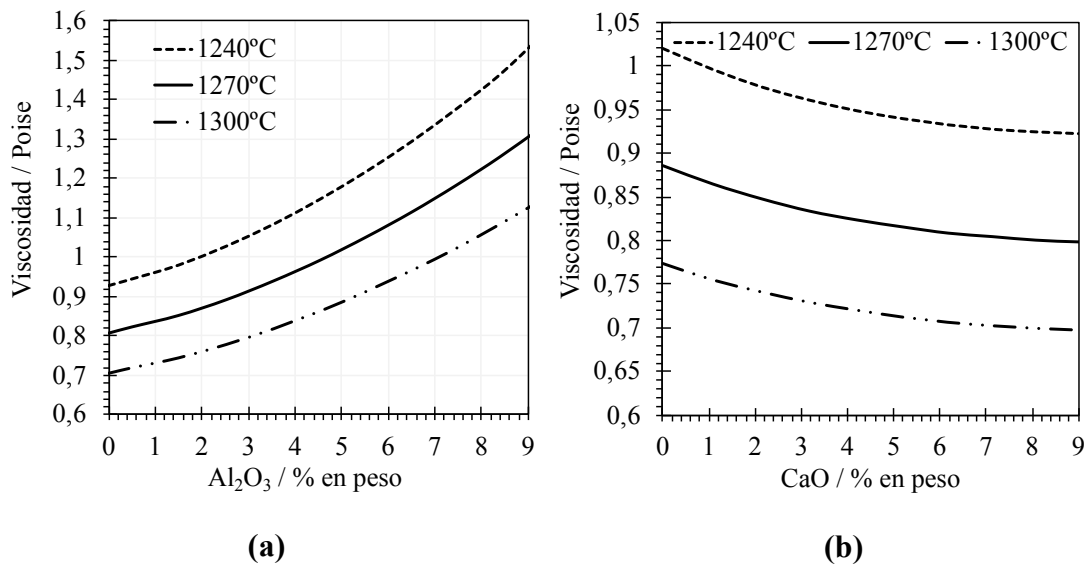


Figura 4.85. (a): Efecto de Al₂O₃ en la viscosidad de la escoria del HE a distintas temperaturas. (b): Efecto de CaO en la viscosidad de la escoria del HE a distintas temperaturas

Ambos óxidos afectan a la viscosidad de la escoria, pero no son fuertes modificadores, tal y como muestran los resultados. La viscosidad de la escoria del HE es afectada fundamentalmente por el contenido de SiO₂ y la temperatura.

Densidad de la escoria y de la mata del HE

La densidad de la escoria líquida y la mata se calcularon con las ecuaciones de Utigard y Warczok (1995) y Sundström et al. (2008) presentadas en el **apartado 4.3.2.2. Tabla 4.29.**

La composición de la escoria líquida fue obtenida mediante equilibrio termodinámico con una mata de 76%Cu a 1270°C.

Tabla 4.29. Densidad de la escoria y de la mata (HE)

Temperatura / °C	Densidad Escoria / g/cc	Densidad Mata / g/cc
1270	3.785	5.155

4.3.2.12. Diámetro de gotas de mata

Los diámetros de gotas de mata considerados en el modelo de decantación del HE fueron determinados a partir del modelo de decantación de las gotas de mata en el HF.

Según el modelo por capas en el HF, la última capa de escoria que se forma (C66) no tiene tiempo de decantar, y es sangrada con todo su rango de gotas hacia el HE. Este rango está comprendido entre los diámetros de 1 a 850µm.

Se realizó un análisis sobre las microfotografías obtenidas en las muestras de escorias solidificadas mediante ImageJ, con el objeto de obtener conocimiento de los tamaños de gotas en las escorias de salida del HE. Empleando la misma metodología de análisis de imagen que las escorias del HF, los resultados mostraron diámetros de gotas comprendidos entre 1 y 55µm.

4.3.2.13. Tiempo de residencia y altura de la capa de escoria en el HE

El tiempo de residencia y la altura de la capa de escoria fueron determinados a partir de los datos de registro diarios de operación del HE en el periodo comprendido entre 2016 y 2018. El tratamiento de datos y el procedimiento de cálculo fueron los mismos que los realizados con los datos del HF (**apartado 4.3.2.4**).

Los datos de registro diarios de nivel de escoria en el HE, para una alimentación en el HF de 165t/h, dan un promedio de 80±0.1cm. El tiempo de residencia (TR) promedio calculado a partir de la masa de la capa de escoria y de la masa de escoria producida fue de 3.58h (3h35').

4.3.2.14. Esquema del modelo

Como se comentó anteriormente, la alimentación del HF se produce de manera continua. Aún así, el fundido en el reposador necesita un tiempo para la separación de las fases escoria y mata. Esto implica que el sangrado de la escoria y de la mata se produzca regularmente de manera discontinua. Este proceso implica que la alimentación al HE es de forma discontinua, por lo que la operación del horno de limpieza dependerá de los sangrados del HF.

El modelo de decantación descrito en el HF, considera la capa de escoria dividida en capas de 1cm de espesor. Esta misma consideración se establece en la capa de escoria que entra en el HE para su limpieza, por lo que en este modelo se estudia la decantación de las gotas de mata en un solo grupo de capas formado por 80 capas de 1cm de espesor (nivel promedio de escoria 80 ± 0.1 cm).

Teniendo en cuenta el nivel promedio de escoria y el nivel máximo de fundido a partir del cual se comienza a sangrar (140cm), el nivel de mata se estableció en 60cm.

En la **Figura 4.86** se muestra el esquema del horno con los niveles de los fundidos.

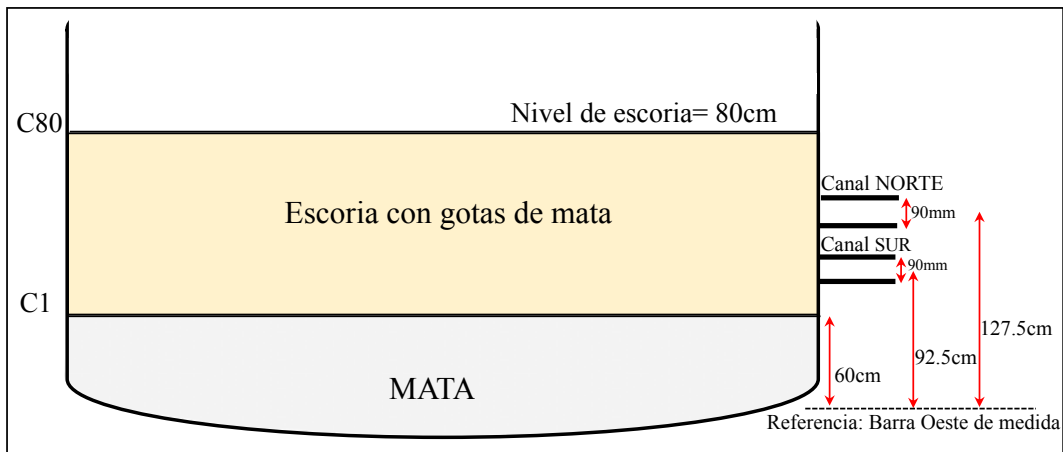


Figura 4.86. Esquema del HE con los niveles de los fundidos escoria y mata considerados en el modelo de decantación C1= capa 1, C80 = capa 80.

Las capas de escoria que entran en el HE contienen una distribución plana de diámetros de gotas y su posición dentro de la capa corresponde al punto medio de cada capa (0.5cm desde la superficie de la capa). En la **Figura 4.87** se muestra un esquema de la distribución de las gotas de mata y de las capas en la capa de escoria.

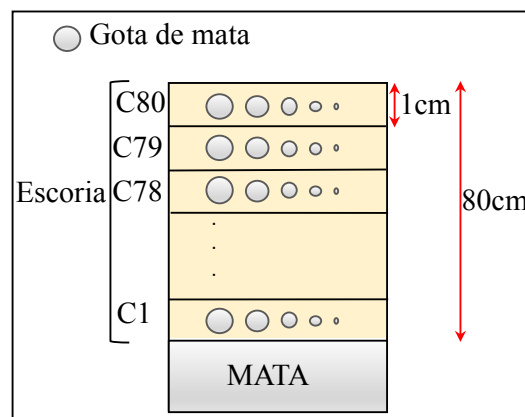


Figura 4.87. Esquema de la distribución plana de gotas de mata en cada capa de escoria, rango de diámetro entre 1 y $850 \mu\text{m}$, y distribución alterna de las capas.

4.3.2.15. Metodología de cálculo del modelo

Se aplicó la misma metodología de cálculo que el modelo de decantación del HF, una vez calculada la velocidad terminal a cada diámetro de gota con las propiedades reológicas de la escoria del HE (**apartado 4.3.2.11**), pero con la excepción del tiempo de permanencia de la capa de escoria en el baño del horno. Esto es debido a que en el HE no existe lluvia de fundido, la escoria sangrada del HF es cargada directamente en el interior del HE, por lo que a todas las gotas contenidas en cada capa se le aplicó el mismo tiempo de residencia (TR), en este caso 3h35', según cálculo estimado, simulando por tanto la etapa de decantación o sedimentación tras la etapa de reducción.

El resto de parámetros definidos en el **apartado 4.3.2.7** fueron igualmente aplicados.

En este modelo de decantación de no se tiene en cuenta los diámetros de gotas de mata que contiene la escoria procedente de los hornos convertidores, ni el estudio de teorías de colisión y mecanismos de coalescencia.

4.3.2.16. Resultados del modelo

Los resultados muestran que en un tiempo de residencia el número de gotas aumenta hacia las capas inferiores (**Figura 4.88**), es decir, hacia las capas cercanas a la interfase escoria-mata. En el momento que el fundido se queda en reposo, las gotas de mata comienzan a decantar y gradualmente las gotas van pasando de una capa a otra en función de su velocidad terminal. De manera gradual, se produce una acumulación de gotas en las capas conforme se acerca hacia la interfase escoria-mata. A mayor diámetro, mayor velocidad terminal, de manera que la estructura de gotas adquirida en la capa total de escoria muestra que las capas superiores son las que se quedan con menor número de gotas.

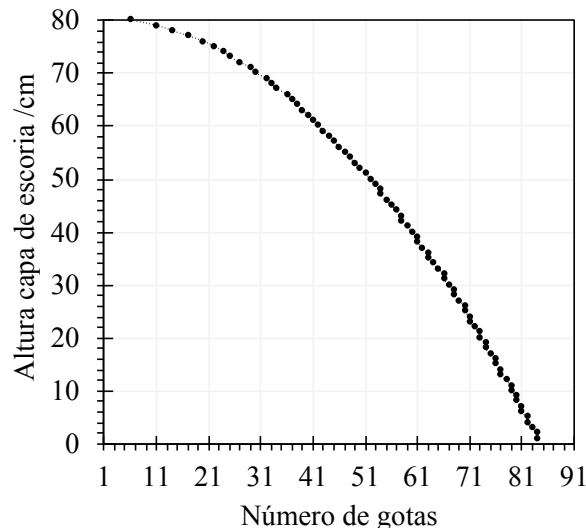


Figura 4.88. Estructura de gotas en la capa de escoria del HE.

Como se comentó anteriormente la distribución de gotas en el modelo es plana, en cada capa existe un rango de tamaño de gotas comprendido entre 1 y 850 μm . Durante un TR cada capa tiene un determinado tamaño de gota que atravesará la capa de escoria alcanzando y formando a la vez la capa de mata en el fondo del baño. Este tamaño, denominado *tamaño crítico efectivo de gota* es menor hacia las capas más cercanas a la interfase escoria-mata, tal y como se observa en la **Figura 4.89**.

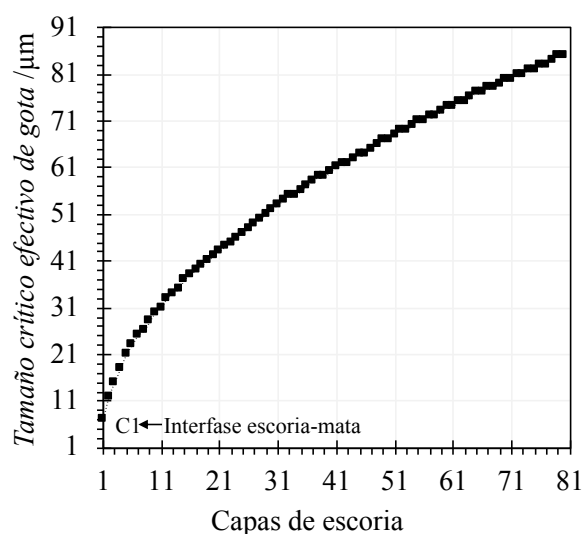


Figura 4.89. *Tamaño crítico efectivo de gota* de cada una de las capas de escoria.

Los tamaños de gota por debajo del *tamaño crítico efectivo* se desplazan a través de la capa de escoria sin alcanzar la interfase quedando por tanto atrapadas en un TR.

4.3.2.17. Pérdida mecánica de cobre

Una vez obtenida la estructura de gotas en la capa total de escoria, y por lo tanto el rango de diámetros de gotas atrapadas en cada capa, se calculó el porcentaje de cobre relativo en cada capa. Se aplicó el mismo procedimiento de cálculo descrito en el apartado 4.3.2.10. En este caso, la masa de cobre total (m_{CuT}) se calculó con un grado de mata del 73%.

Los resultados del modelo y en función de las propiedades reológicas de la escoria del HE, el contenido de cobre atrapado mecánicamente aumenta hacia las capas cercanas a la interfase escoria-mata, **Figura 4.90(a)**. El número de gotas en cada capa es variable, acumulándose gradualmente hacia las capas más profundas. El porcentaje de cobre relativo de la capa es de 0.0035% con un grado de limpieza (GL) de 10 sobre 10, **Figura 4.90(b)**. Las fluctuaciones de la curva (**Figura 4.90(a)**) se deben a que hay capas que acumulan el mismo número de gotas, o lo que es lo mismo, como la distribución del rango de diámetro es plana, significa que se acumulan gotas de igual diámetro. Este efecto, producido por el método de cálculo del modelo, es debido a la posición inicial de las gotas en la capa (0.5cm desde la superficie de la capa). En este caso, todas las gotas tienen el mismo tiempo de decantación, pero la distancia que recorren es diferente debido su velocidad terminal, a mayor diámetro, mayor velocidad, alcanzando una capa destino u otra en función de la capa en la que se encuentre originalmente. Se muestra un ejemplo en la **Figura 4.91(a)** y **(b)** con el diámetro de gota de 54 μm en su capa origen, la C80 y la C79. Esta gota tiene un desplazamiento de 32.9cm desde la superficie de la capa C80, alcanzando la C48 en la posición 0.9 cm. La

gota recorre una distancia de 32.4cm, si sumamos su desplazamiento total desde la superficie de la capa C80, sería 32.9cm, por lo que la gota se desplaza 32 cm ($80-32=48$), alcanza la capa C48 y se posiciona a 0.9 cm en la C48. Lo mismo le ocurre a este diámetro si sale de la C79, finalmente alcanza la C47, posicionándose a 0.9cm de la C47. Un diámetro mayor de gota, ($\varnothing = 55\mu m$), saliendo de las mismas capas C80 y C79, no alcanzan la capa contigua a la C48 y a la C47. En la **Figura 4.91(a)** se representa el desplazamiento de la gota de $55\mu m$ diámetro desde la C80 y C79. Ambas recorren una distancia de 33.6cm, si le sumamos la posición en la capa ($33.6+0.5=34.1$), se obtiene un desplazamiento total desde la superficie de la capa de 34.1cm., recorre 34cm y se posiciona a 0.1 cm en la capa. Este resultado implica que la gota que sale de la C80 alcanza la C46 y no la C47, y la que sale de la C79 alcanza la C45 y no la C46.

El resultado final muestra que en las capas C48 y C47, el último diámetro de gota que se queda atrapado es el de $54\mu m$, y como la distribución considerada en el modelo es plana, en ambas capas se quedan atrapadas el mismo número de gotas (54 gotas, de 1 a $54\mu m$). En la **Figura 4.91(b)** se muestra el detalle de la forma sinuosa de la curva. Se observa como en la C48 y en la C47 el diámetro máximo es de $54\mu m$.

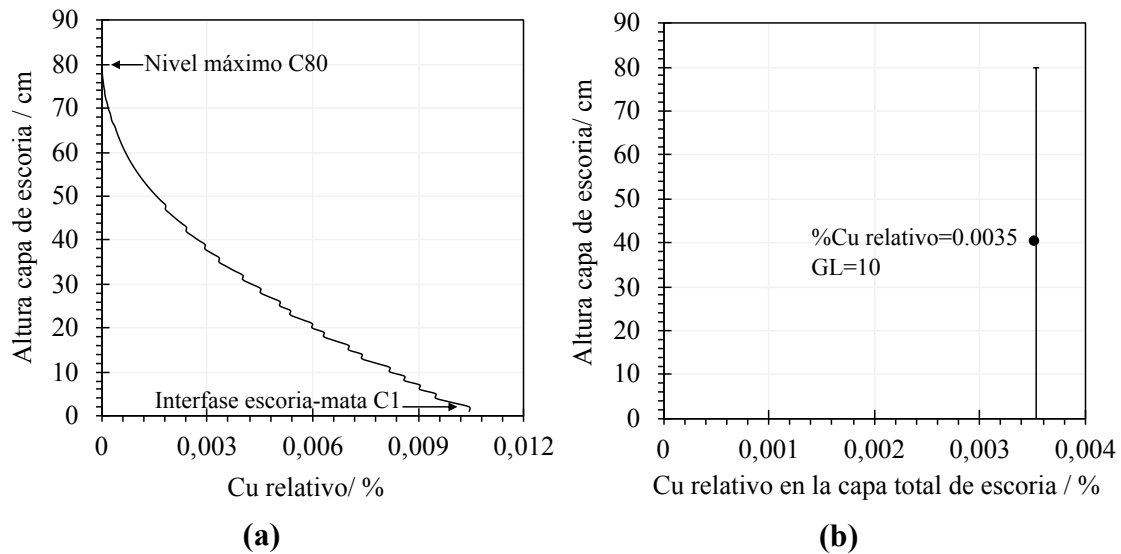
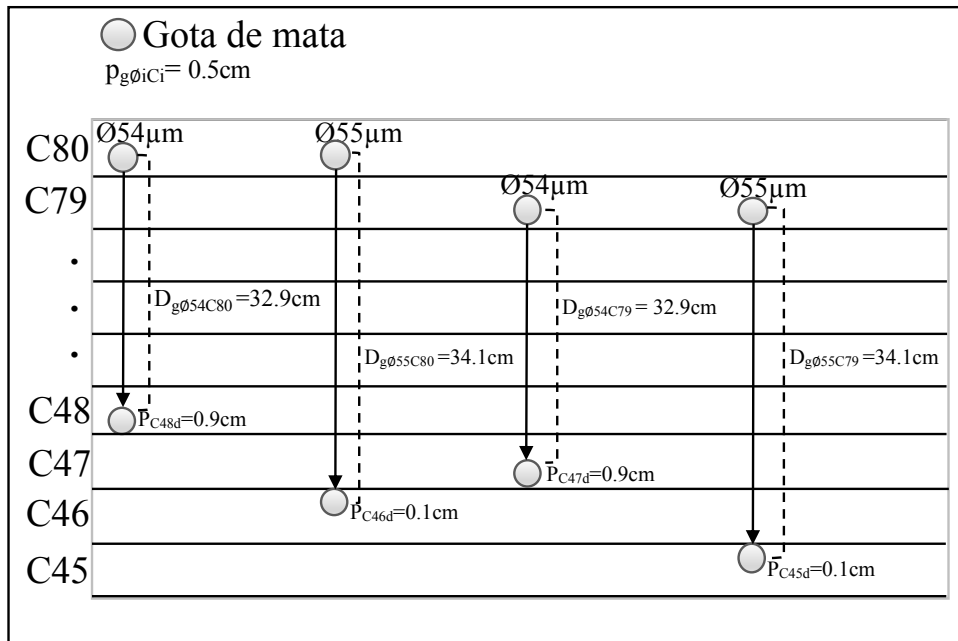
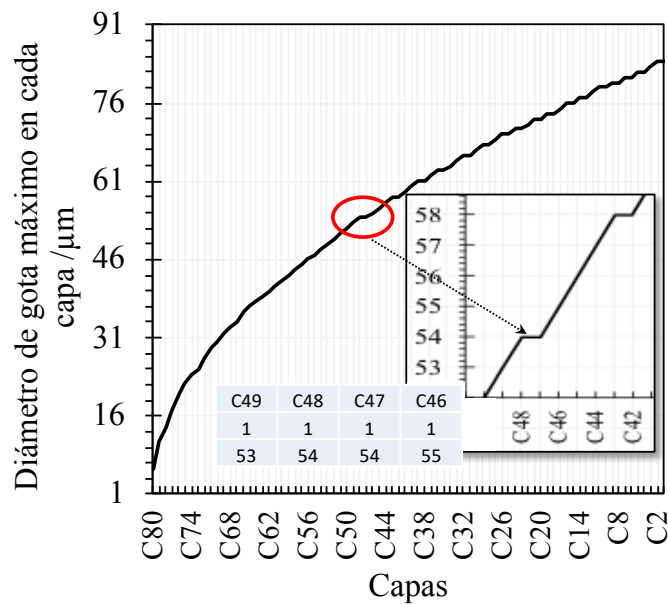


Figura 4.90. (a): Porcentaje de cobre relativo en la capa total de escoria (80cm), desde la interfase escoria-mata (C1) hasta el nivel máximo (C80). **(b):** Porcentaje de cobre relativo en la capa de escoria y grado de limpieza (GL) sobre 10 de la capa.



(a)



(b)

Figura 4.91. (a): Esquema donde se muestra el desplazamiento de las gotas desde la superficie de la capa con el mismo tiempo de decantación y su posición en la capa destino. **(b):** Diámetro máximo de gota que contiene cada capa y causa de la forma sinuosa de la curva.

Variación en el nivel máximo de la capa de escoria

Se calculó el modelo de decantación para diferentes niveles de escoria en proporción al tiempo de residencia de 3.58h (nivel a 80cm). Para un tiempo de 3.08h, el nivel de escoria es de 69cm y para un tiempo de 2.58h, el nivel es de 58cm. Como se observa en la **Figura 4.92**, la estructura de gotas alcanzada en la capa de escoria total al final del TR no cambia. El número de gotas que alcanza una determinada capa disminuye a medida que la altura de la capa de escoria total y el TR disminuye, por lo tanto, el número de gotas en cada capa varía. Hacia las capas cercanas a la interfase escoria-mata, se alcanza prácticamente el mismo número de gotas atrapadas.

La variación en el número de gotas en cada capa se debe a los distintos *tamaños críticos efectivos* de gota que cada capa tiene, por su altura y tiempo de residencia. Se observa en la **Figura 4.93**, como el tamaño crítico efectivo aumenta a medida que el nivel o capa de escoria total es mayor. A mayor espesor, mayor diámetro de gota es necesario para que comience a decantar. Esto implicaría una decantación poco efectiva, ya que el número de gotas atrapadas sería mayor.

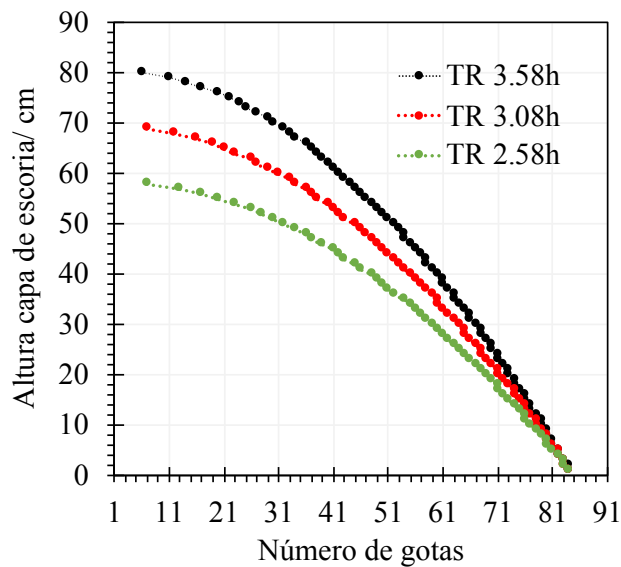


Figura 4.92. Estructura de gotas en la capa total de escoria a distintas alturas y tiempos de residencia.

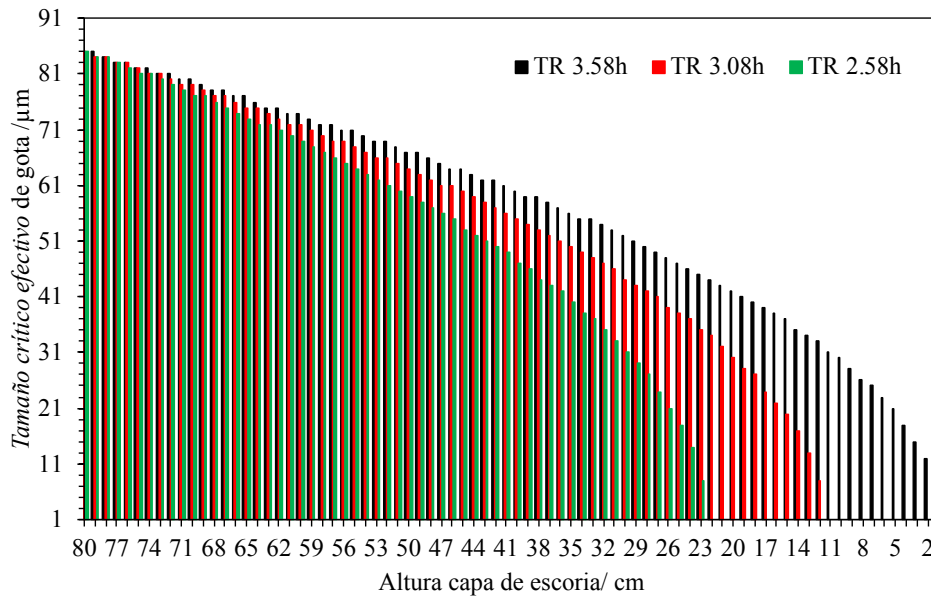


Figura 4.93. *Tamaño crítico efectivo* de gota de cada una de las capas de escoria a distintos niveles máximos de escoria en el baño del horno y a distintos tiempos de residencia.

Los resultados de la estructura de gotas a distintos niveles máximos de escoria en el baño, muestran que el contenido de cobre es bajo en las capas superiores y va aumentando hacia las capas más cercanas a la interfase escoria-mata. Se observa en estas capas, que el contenido de cobre es prácticamente el mismo, por lo que las variaciones en los niveles de escoria en el baño y por tanto el TR no afectan, **Figura 4.94.**

El modelo de decantación en el HE muestra que las pérdidas de cobre varían dependiendo de la altura de la capa de escoria, siendo menor en los niveles superiores de la capa de escoria.

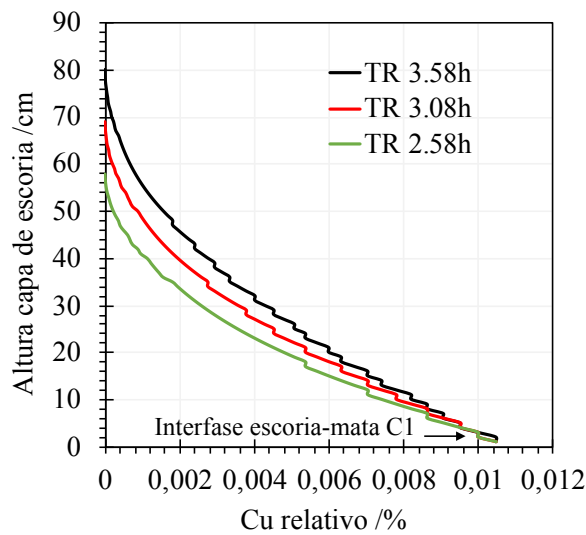


Figura 4.94. Porcentaje de cobre relativo a distintos tiempos de residencia (TR).

BIBLIOGRAFÍA

1. Asaki, Z. (1992). Kinetic studies of copper flash smelting furnace and improvements of its operation in the smelters in Japan. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 11(3), 163-185. <https://doi.org/10.1080/08827509208914210>
2. Asaki, Z., Taniguchi, T., & Hayashi, M. (2001). Kinetics of the reactions in the smelting furnace of the Mitsubishi process. *JOM*, 53(5), 25-27. <https://doi.org/10.1007/s11837-001-0203-8>
3. Chen, M., & Zhao, B. (2015). Viscosity Measurements of SiO₂-“FeO”-CaO System in Equilibrium with Metallic Fe. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 46(2), 577-584. <https://doi.org/10.1007/s11663-014-0241-6>
4. Chen, M., Raghunath, S., & Zhao, B. (2013). Viscosity of SiO₂-“FeO”-Al₂O₃ System in Equilibrium with Metallic Fe. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 44(4), 820-827. <https://doi.org/10.1007/s11663-013-9831-y>
5. Chung, F. H. (1974). Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis. *Journal of Applied Crystallography*, 7(6), 519-525. <https://doi.org/10.1107/S0021889874010375>
6. Davenport W. G., D.M. Jones, M.J. King, E.H. Partelpeog. (2004). *Flash smelting: Analysis, Control and Optimization*. Elsevier. Second ed., Wiley-TMS, Pennsylvania, U.S.A, (ISBN: 978-0873395779).
7. Furuta, M., Tanaka, S., Hamamoto, M., & Inada, H. (2006). Analysis of copper loss in slag in Tamano type flash smelting furnace. In *Sohn International Symposium; Advanced Processing of Metals and Materials Volume 8: International Symposium on Sulfide Smelting 2006* (Vol. 8, pp. 123-133).
8. Genevski, K., & Stefanova, V. (2008). Dispersed matte droplets in industrial slag melts from flash smelting furnace. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 47(1), 51-58. <https://doi.org/10.1179/cmq.2008.47.1.51>
9. Hidayat, T., Henao, H. M., Hayes, P. C., & Jak, E. (2012). Phase equilibria studies of the Cu-Fe-O-Si system in equilibrium with air and with metallic copper. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 43(5), 1034-1045. <https://doi.org/10.1007/s11663-012-9683-x>
10. Huaiwei, Z., Fei, S., Xiaoyan, S., Bo, Z., & Xin, H. (2012). The Viscous and Conductivity Behavior of Melts Containing Iron Oxide in the FeO-t-SiO₂-CaO-Cu₂O System for Copper Smelting Slags. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 43(5), 1046-1053. <https://doi.org/10.1007/s11663-012-9698-3>
11. Jalkanen, H., Vehviläinen, J., & Poijärvi, J. (2003). Copper in solidified copper smelter slags. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 32(2), 65-70. <https://doi.org/10.1034/j.1600-0692.2003.00536.x>
12. Jiao, K. X., Chang, Z. Y., Chen, C., & Zhang, J. L. (2019). Thermodynamic Properties and Viscosities of CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ Slags. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 50(2), 1012-1022. <https://doi.org/10.1007/s11663-018-1490-6>
13. Kaiura, G. H., Toguri, J. M., & Marchant, G. (1977). Viscosity of fayalite-based slags. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 16(1), 156-160. <https://doi.org/10.1179/cmq.1977.16.1.156>
14. Kim, H., Matsuura, H., Tsukihashi, F., Wang, W., Min, D. J., & Sohn, I. (2013). Effect of Al₂O₃ and CaO/SiO₂ on the viscosity of calcium-silicate-based slags containing 10 mass Pct MgO. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 44(1), 5-12. <https://doi.org/10.1007/s11663-012-9759-7>
15. Kucharski, M., Stubina, N. M., & Toguri, J. M. (1989). Viscosity Measurements of Molten Fe-O-SiO₂, Fe-O-CaO-SiO₂, and Fe-O-MgO-SiO₂ Slags. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 28(1), 7-11. <https://doi.org/10.1179/cmq.1989.28.1.7>
16. Larouche, P. (2001). *Minor Elements in Copper Smelting and Electrorefining Masters Thesis*. McGill University, Montreal, Canada.

17. Miettinen, E. (2008). Thermal conductivity and characteristics of copper flash smelting flue dust accretions. Thesis. Helsinki University, Espoo, Finland.
18. Mihajlović, A., Kamberović, Ž., Korać, M., Gavrilovski, M., & Jovanović, N. (2015). The effect of cooling rate of slag from primary copper production in the valorization of copper in the flotation process. *Metall. Mater. Eng.*, 21(2), 127-141.
19. Muan, A. (1955). Phase equilibria in the system FeO-Fe₂O₃-SiO₂. *JOM*, 7(9), 965-976. <https://doi.org/10.1007/BF03377595>
20. Mysen, B. (2003). Physics and chemistry of silicate glasses and melts. *European Journal of Mineralogy*, 15(5), 781-802. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2003/0015-0781>
21. Nikolic, S.; Hayes P.C.; Evgueni, J. (2009). Liquidus temperatures in the “Cu₂O”-FeO-Fe₂O₃-CaO-SiO₂ system at metallic copper saturation, at fixed oxygen partial pressures, and in equilibrium with spinel or dicalcium ferrite at 1200 C and 1250 C. *Metallurgical Materials Transaction. B*, 40.6, 910. DOI: [10.1007/s11663-009-9295-2](https://doi.org/10.1007/s11663-009-9295-2)
22. Richardson, J. F., & Harker, J. H. Coulson & Richardson's Chemical Engineering, Vol 2: Particle Technology & Separation Processes, (2002). ISBN 0750644451
23. Sarrafi, A., Rahmati, B., Hassani, H. R., & Shirazi, H. H. A. (2004). Recovery of copper from reverberatory furnace slag by flotation. *Minerals Engineering*, 17(3), 457-459. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.10.018>
24. Schlesinger, M.E., King, M.J., Sole, K.C., Davenport, W.G. (2011). Extractive metallurgy of copper, fifth ed. Elsevier Science Ltd, Oxford, UK, (ISBN 978-08-096789-9).
25. Schmidl, J., Edens, T., Kadereit, H., & Antrekowitsch, H. (2011). Processing complex copper concentrates-knowledge about element distribution is necessary. In *Proceedings of the European Metallurgical Conference, Düsseldorf, Germany: GDMB* (pp. 151-159).
26. Shankar, A., Görnerup, M., Lahiri, A. K., & Seetharaman, S. (2007). Experimental Investigation of the Viscosities in CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ and CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-TiO₂ Slags. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 38(6), 911-915. <https://doi.org/10.1007/s11663-007-9087-5>
27. Sundström, A. W., Eksteen, J. J., & Georgalli, G. A. (2008). A review of the physical properties of base metal mattes. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 108(8), 431-448.
28. Toplis, M. J., & Dingwell, D. B. (2004). Shear viscosities of CaO-Al₂O₃-SiO₂ and MgO-Al₂O₃-SiO₂ liquids: Implications for the structural role of aluminium and the degree of polymerisation of synthetic and natural aluminosilicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(24), 5169-5188. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.05.041>
29. Urbain, G., Bottinga, Y., & Richet, P. (1982). Viscosity of liquid silica, silicates and alumino-silicates. *Geochimica et cosmochimica acta*, 46(6), 1061-1072. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90059-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90059-X)
30. Utigard, T. A., & Warczok, A. (1995). Density and viscosity of copper/nickel sulphide smelting and converting slags. In *Proceedings of COPPER* (pp. 423-437).
31. Vartiainen, A. (1998). Viscosity of iron-silicate slags at copper smelting conditions. *Sulfide Smelting'98: Current and Future Practices*, 363-371.
32. Wang, J., Wu, Y., Liang, L., & Zhang, C. (2012, March). Viscosity Determination of the Freeze Slag in Reaction Shaft of Flash Smelting Furnace. In *3rd International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing* (pp. 189-195). Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/9781118364987.ch23>
33. Waseda, Y., & Toguri, J. M. (1978). The structure of the molten FeO-SiO₂ system. *Metallurgical Transactions B*, 9(4), 595-601. <https://doi.org/10.1007/BF03257207>
34. Yazawa, A. (1974). Thermodynamic considerations of copper smelting. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 13(3), 443-453. <https://doi.org/10.1179/cm.1974.13.3.443>
35. Yazawa, A., & Azakami, T. (1969). Thermodynamics of removing impurities during copper smelting. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 8(3), 257-261. <https://doi.org/10.1179/cm.1969.8.3.257>

36. Yazawa, A., Nakazawa, S., & Takeda, Y. (1983). Distribution behavior of various elements in copper smelting systems. *Advances in Sulfide Smelting*, 1, 99-117.
37. Zhang, L., & Jahanshahi, S. (1998). Review and modeling of viscosity of silicate melts: Part I. Viscosity of binary and ternary silicates containing CaO, MgO, and MnO. *Metallurgical and materials transactions B*, 29(1), 177-186. <https://doi.org/10.1007/s11663-998-0020-3>

CONCLUSIONES

Esta tesis doctoral consistió en realizar un análisis crítico, enfocado a las pérdidas de cobre, de los procesos de fusión flash y limpieza pirometalúrgica de escorias de la operación industrial de la fundición Atlantic Copper. Se buscó aportar al conocimiento práctico de la operación industrial el conocimiento de la interrelación de las variables de proceso que describen el comportamiento fisicoquímico del sistema escoria-mata. Para ello, esta investigación ha sido llevada a cabo mediante el desarrollo de una metodología de estudio basada en técnicas de caracterización textural y químico mineral, simulación termodinámica y cálculos de proceso.

En base a los resultados obtenidos se ha logrado cumplir los objetivos de esta tesis, aportando un diagnóstico de las pérdidas de cobre en las escorias del HF y HE.

De los estudios realizados se obtienen las siguientes conclusiones:

- Las características químicas, mineralógicas y texturales de los materiales arrastrados por los gases en el interior del HF, muestran el contexto termodinámico en el que se produce la fusión flash en la cámara de reacción y la evolución de los fundidos inmiscibles (escoria y mata) cuando sus temperaturas se encuentran comprendidas entre el liquidus y el solidus. Este estudio ha revelado que el proceso reactivo en la cámara de reacción se circunscribe al espacio de una gota de escala micrométrica de fundido escoria en cuyo interior contiene gotas de mata. Los tipos de sistemas escoria-mata diferenciados muestran la existencia de fluctuaciones de la presión parcial de oxígeno en la cámara de reacción afectando a la solubilidad del cobre.

Estas observaciones permiten predecir las limitaciones cinéticas del proceso debido al volumen reducido en el que tiene lugar. Heterogeneidad en la mezcla de reactivos en el quemador de concentrados o, a notables diferencias en la superficie específica de cada uno de los reactivos, condicionan los resultados del proceso en las condiciones térmicas a la que tiene lugar la fusión.

El estudio químico-mineral y textural de las acreciones formadas en la salida de gases del HF, evidencian que son formadas por el aporte de los materiales fundidos que son arrastrados por los gases. Las acreciones son producidas principalmente por la cristalización de las escorias de Tipo I, con alto contenido en cobre a pO_2 por encima de 10^{-5} atm, y en menor medida por las escorias de Tipo II, con contenidos

algo menores en cobre y a pO_2 más bajas, pO_2 por encima de 10^{-5} atm. Las condiciones de temperatura y presión parcial de oxígeno en la salida de gases del horno son críticas en la formación de las acreciones.

Los muestreos de escoria con la barra de acero en el interior y exterior de los hornos flash y eléctrico, muestran que la escoria se encuentra totalmente fundida, por encima de su temperatura liquidus, y con un contenido en cobre disuelto muy similar, indicando por tanto bajas fluctuaciones en la presión parcial de oxígeno.

- Los resultados de la modelación termodinámica de la escoria del HF muestran que la escoria se encuentra sobrecalentada 109°C por encima de la temperatura liquidus de la magnetita. Estos resultados apoyan las observaciones texturales realizadas en las muestras recogidas en la barra de acero. El liquidus de la magnetita es sensible a los cambios en la ratio Fe/SiO_2 y al contenido de los óxidos Al_2O_3 y CaO , por lo que es importante tener un control de la composición de la escoria producida.

La escoria del HF no se encuentra en un estado cercano al equilibrio termodinámico. El contenido estimado de magnetita líquida muestra una sobreoxidación de la escoria, siendo mayor conforme aumenta la temperatura, afectando por tanto a la solubilidad del cobre. La ratio Fe/SiO_2 y el contenido en óxidos menores no muestran un significativo efecto sobre la solubilidad del cobre, siendo más sensible la temperatura de operación. Los valores óptimos de cobre soluble en la escoria a 1300°C en equilibrio con matas de 61% y 65% de cobre es de 0.8% con un contenido estimado en Fe_3O_4 de un 8% y 9%.

La escoria del HE se encuentra sobrecalentada y no muestra un grado de reducción efectivo. Es importante un control en el proceso de reducción para alcanzar un mayor control en la composición de la escoria y desplazar el sistema hacia la superficie liquidus de la fayalita (condiciones más reductoras). El sobrecalentamiento de la escoria permite tener una cierta flexibilidad en el control de los contenidos de Al_2O_3 y CaO ya que su efecto sobre el liquidus de la magnetita y fayalita es notable a temperaturas por debajo de 1190°C . Las condiciones cercanas al equilibrio, según la modelación termodinámica, muestran valores óptimos de pérdidas químicas de cobre (en torno al 0.8%). No obstante, ante la premisa de presentar un bajo grado de reducción se plantea la hipótesis de una posible mayor recuperación de las pérdidas químicas de cobre, según los resultados de modelación del proceso de reducción.

Los diagramas de modelación constituyen una efectiva herramienta para el análisis, evaluación y control de los procesos de fusión y limpieza pirometalúrgica de las escorias.

Se aporta una herramienta de cuantificación que permite evaluar las pérdidas de cobre que se producen en los procesos de fusión y de limpieza. La estimación de las pérdidas de cobre en el HF y en el HE son principalmente de origen químico. En el HF fue cuantificada en un 73% del total de pérdidas de cobre y en el HE en un 85% del total de pérdidas en las escorias finales.

- Los resultados del modelo de balance de masa y energía desarrollado a partir de la introducción de la composición mineralógica de las ligas y concentrados, los ratios moleculares y coeficientes de distribución muestran en general una adecuada aproximación con los resultados industriales. El modelo permite predecir de manera estimada la eficiencia de oxígeno y fundente usado en el proceso industrial. Ciertas desviaciones reflejan la existencia de factores cinéticos como las condiciones de la dinámica de fluidos en el interior del horno y la granulometría del fundente. Este modelo constituye una herramienta útil para la estimación de la distribución del Zn y del Pb en las distintas fases, y el contenido de cobre disuelto en la escoria.
- El modelo de decantación de gotas de mata permitió mostrar que las gotas de mata adquieren una estructura en la capa de escoria, permitiendo conocer cuales son los niveles de escoria más adecuados para minimizar las pérdidas mecánicas de cobre. En ambos hornos, se alcanza un elevado grado de limpieza según las propiedades reológicas de la escoria, tiempos de residencia y altura de la capa total de escoria calculados. En el caso del HF, por el efecto de lluvia continua de fundido, la menor pérdida mecánica se obtiene en niveles de escoria en torno a 30 cm. En el caso del HE, donde el proceso de decantación es en reposo, las menores pérdidas de cobre se alcanzan en las capas más superiores de la capa total de escoria.

Recomendaciones

- Realizar campañas de muestreo del material arrastrado por los gases del HF en diferentes zonas del HF para el control del fundente en el proceso de fusión.
- Realizar campañas de muestreo de las acreciones de forma continuada durante un periodo de tiempo con el objeto de ampliar y complementar el estudio de caracterización y origen de estas formaciones.
- Control estricto de la temperatura de los fundidos en el baño de los hornos.
- Estabilizar las variables de proceso dentro de los límites de control para que favorezcan las condiciones de equilibrio y así minimizar las pérdidas químicas de cobre en la escoria del HF.
- Realizar un mayor control en la dosificación de agente reductor en el HE para alcanzar las condiciones reductoras idóneas y así alcanzar un nivel óptimo de solubilidad del Cu en la escoria de salida del HE.
- Considerar el uso de la modelación termodinámica como herramienta de trabajo.
- Para un mayor control en la distribución de los elementos menores en los fundidos escoria y mata, se considera la incorporación de estos elementos en la rutina analítica diaria.

ANEXOS

ANEXO 1. Análisis semicuantitativos (SEM) de las fases minerales identificadas en la escoria de Tipo I

Elemento % en peso	Delafosita			Cuprita			Magnetita			Cobre		
	Rango	Promedio	Desviación	Rango	Promedio	Desviación	Rango	Promedio	Desviación	Rango	Promedio	Desviación
O	12.17-20.13	17.7	±3.2	6.87-11.41	8.76	±2.2	24.71-27.48	26.04	±1.3	nd		
Fe	28.17-38.07	34.98	±4.1	2.45-9.20	5.17	±3.2	64.73-73.61	68.67	±3.7	nd		
Cu	43.26-48.86	45.67	±2.5	79.45-87.64	83.98	±3.7	3.22-4.17	3.7	±2.6	100	-	-

ANEXO 2. Análisis semicuantitativos (SEM) de las fases minerales identificadas en la escoria de Tipo II: nd= no detectado

Elemento % en peso	Fayalita (Fe ₂ SiO ₄)			Magnetita (Fe ²⁺ Fe ³⁺ ₂ O ₄)			Calcosina (Cu ₂ S)			Cobre (Cu ^o)			Vidrio		
	Rango	Promedio	Desviación	Rango	Promedio	Desviación	Rango	Promedio	Desviación	Rango	Promedio	Desviación	Rango	Promedio	Desviación
O	30.48-31.19	30.74	±0.4	23.71-26.20	25.3	±1.4	nd			nd			33.29-40.59	37.74	±3.2
Fe	48.13-53.24	50.37	±2.6	62.44-73.06	66.89	±5.5	3.17-6.34	4.32	±1.1	nd			5.99-9.26	7.79	±1.4
Si	13.82-16.44	15.51	±1.5	nd			nd			nd			27.78-35.95	31.59	±3.5
Cu	nd			5.95-9.04	7.5	±2.2	72.60-76.85	75.24	±1.7	100	-	-	3.39-19.48	7.63	±7.9
Zn	nd			2.85-4.81	3.83	±1.4	nd			nd			nd		
S	nd			nd			18.92-21.53	20.44	±1.0	nd			nd		
Na	nd			nd			nd			nd			0.0-1.38	0.94	0.6
Al	nd			nd			nd			nd			4.56-8.43	7.12	1.8
Ca	nd			nd			nd			nd			1.70-2.11	1.99	0.2
Mg	nd			nd			nd			nd			0.28-0.78	0.5	0.2
K	nd			nd			nd			nd			3.88-4.07	3.95	0.1

ANEXO 3. Análisis semicuantitativos de los subtipos MS (magnetite slag) y FS (fayalite slag) de escoria de Tipo II.

Elemento	Gotas tipo MS			Gotas tipo FS			
	% en peso	Rango	Promedio	Desviación	Rango	Promedio	Desviación
O		23.21-29.78	25.4	±2.4	27.82-33.52	31.27	±1.8
Mg		0.16-0.98	0.53	±0.3	0.35-4.61	1.23	±1.7
Al		0.56-3.91	1.7	±1.1	0.38-8.45	3.37	±2.5
Si		2.88-7.33	5.49	±1.6	12.75-25.87	18.14	±4.3
S		0.28-3.06	1.12	±1.1	0.23-0.92	0.45	±0.3
K		0.27-1.10	0.59	±0.4	0.62-3.19	1.71	±0.9
Ca		0.65-1.60	1.15	±0.3	0.34-2.91	1.45	±0.8
Fe		30.81-60.94	53.43	±10.4	11.95-41.86	34.86	±10.1
Cu		2.98-33.13	11.13	±10.6	1.79-18.35	7.48	±5.5

ANEXO 4. Microanálisis EPMA de las fases minerales identificadas en las acreciones de Tipo I y de Tipo II: nd= no detectado

Óxido % en peso	Acreción Tipo I									Acreción Tipo II								
	Magnetita			Delafosita			Cuprita			Vidrio			Magnetita			Vidrio		
	Rango	Prom.	SD	Rango	Prom.	SD	Rango	Prom.	SD	Rango	Prom.	SD	Rango	Prom.	SD	Rango	Prom.	SD
SiO ₂	0.01-0.12	0.06	±0.03	nd			nd			34.67-47.10	40.87	±5.13	0.12-0.19	0.17	±0.04	51.72-53.83	52.65	±0.87
CaO	0.00-0.03	0.01	±0.01	nd			nd			5.34-7.81	6.46	±1.01	0.04-0.05	0.05	±0.01	5.02-5.79	5.39	±0.38
FeO	16.41-19.86	18.14	±0.98	45.05-49.53	46.48	±1.29	0.12-2.28	1.21	±0.78	5.40-7.75	6.83	±1.06	26.66-28.18	27.56	±0.68	17.51-18.00	17.76	±0.26
Fe ₂ O ₃	47.56-63.85	54.60	±6.50	nd			nd			nd			65.55-66.79	66.23	±0.52	nd		
Na ₂ O	0.04-0.28	0.15	±0.08	nd			nd			1.27-1.61	1.44	±0.15	0.05-0.09	0.07	±0.02	0.52-0.68	0.59	±0.06
Al ₂ O ₃	2.20-3.87	2.85	±0.80	0.89-1.48	1.19	±0.17	nd			4.11-8.13	5.59	±1.76	1.06-1.78	1.46	±0.30	5.20-5.76	5.47	±0.28
K ₂ O	0.01-0.06	0.03	±0.02	nd			nd			1.64-3.26	2.26	±0.73	0.01-0.02	0.01	±0.01	2.03-2.18	2.12	±0.07
CoO	0.01-0.13	0.10	±0.03	0.01-0.07	0.04	±0.02	nd			0.01-0.05	0.04	±0.02	0.09-0.15	0.13	±0.03	0.01-0.03	0.02	±0.01
MgO	0.68-1.25	0.97	±0.20	0.02-0.11	0.05	±0.03	nd			0.68-0.86	0.77	±0.07	0.29-0.48	0.36	±0.09	0.91-1.03	0.99	±0.06
PbO	0.00-0.09	0.04	±0.03	0.02-0.09	0.05	±0.03	nd			14.59-20.88	18.36	±2.72	0.03-0.05	0.04	±0.01	1.42-1.83	1.60	±0.19
NiO	0.00-0.33	0.12	±0.14	0.01-0.07	0.03	±0.02	0.01-0.10	0.04	±0.05	nd			0.01-0.05	0.03	±0.02	nd		
Cr ₂ O ₃	0.00-0.04	0.01	±0.01	0.02-0.09	0.04	±0.03	0.01-0.05	0.03	±0.02	0.05-0.18	0.11	±0.10	nd			nd		±0.10
SO ₃	0.00-0.03	0.02	±0.01	0.01-0.03	0.02	±0.01	nd			0.10-0.24	0.16	±0.06	0.01-0.08	0.05	±0.05	0.09-0.15	0.13	±0.03
CuO	1.84-3.49	2.51	±0.60	50.51-52.34	52.23	±0.54	95.00-99.94	98.22	±1.55	5.71-7.66	6.24	±0.95	1.10-1.63	1.35	±0.22	1.91-2.50	2.17	±0.25
Sb ₂ O ₅	0.00-0.05	0.01	±0.01	0.01-0.42	0.16	±0.12	0.02-0.06	0.04	±0.02	0.59-0.69	0.64	±0.05	nd			0.26-0.28	0.27	±0.01
ZnO	5.26-11.24	7.85	±2.52	0.02-0.26	0.12	±0.08	0.04-0.07	0.05	±0.02	4.25-6.33	5.50	±0.89	1.51-3.92	2.43	±1.08	2.31-2.62	2.36	±0.08
TiO ₂	0.04-0.14	0.09	±0.03	0.29-0.93	0.46	±0.19	0.01-0.08	0.03	±0.03	0.01-0.04	0.02	±0.02	0.16-0.92	0.54	±0.39	0.14-0.20	0.17	±0.03
MnO	0.01-0.10	0.04	±0.03	0.02-0.06	0.04	±0.01	0.01-0.04	0.02	±0.01	0.02-0.07	0.04	±0.02	0.02-0.05	0.03	±0.01	0.04-0.09	0.07	±0.03

Elemento % en peso	Acreción Tipo I			Cobre metálico	Acreción Tipo II		
	Cobre metálico				Calcosina		
	Rango	Promedio	Desviación		Rango	Promedio	Desviación
Cu	98.04-98.52	98.28	±0.33	100.00	75.70-78.60	77.44	±1.31
Fe	1.42-1.44	1.43	±0.01	nd	1.64-3.70	2.67	±0.86
S	nd	nd	±0.98	nd	18.90-20.50	19.95	±0.74

ANEXO 5. Microanálisis EPMA de la escoria líquida muestreada en el interior del HF y del HE

Óxi. / Elem.	Escoria HF			Escoria HE			
	% en peso	Rango	Promedio	Desviación	Rango	Promedio	Desviación
SiO ₂		26.19-32.52	29.91	±1.32	28.66-33.70	30.90	±1.44
CaO		0.23-1.90	1.44	±0.39	0.92-1.97	1.37	±0.35
FeO		54.49-68.30	57.96	±2.29	56.05-61.43	58.71	±1.48
Na ₂ O		0.15-0.61	0.36	±0.12	0.22-0.45	0.30	±0.06
Al ₂ O ₃		0.36-4.72	3.75	±0.64	2.74-4.29	3.39	±0.52
K ₂ O		0.02-1.36	1.09	±0.22	0.72-1.05	0.87	±0.10
CoO		0.01-0.17	0.09	±0.04	0.04-0.14	0.10	±0.03
As ₂ O ₅		0.10-0.16	0.14	±0.03	nd		
MgO		0.42-0.99	0.67	±0.10	0.47-0.74	0.60	±0.08
PbO		0.003-0.22	0.09	±0.05	0.01-0.27	0.12	±0.07
NiO		0.002-0.11	0.03	±0.03	0.01-0.11	0.04	±0.03
Cr ₂ O ₃		0.001-0.18	0.06	±0.05	0.01-0.19	0.07	±0.06
V ₂ O ₃		0.01-0.29	0.12	±0.08	0.01-0.20	0.07	±0.07
Sb ₂ O ₅		0.06-0.21	0.13	±0.03	0.05-0.20	0.10	±0.04
ZnO		0.41-1.74	0.96	±0.33	0.60-2.43	1.25	±0.54
TiO ₂		0.07-0.38	0.28	±0.05	0.12-0.40	0.24	±0.07
MnO		0.01-0.10	0.05	±0.03	0.01-0.12	0.06	±0.03
S		0.50-1.15	0.83	±0.18	0.52-0.97	0.72	±0.12
Cu		0.05-1.53	1.00	±0.29	0.57-1.00	0.80	±0.13

ANEXO 6. Microanálisis EPMA de las fases minerales de la escoria muestreada en la canal del HF.

Óxido % en peso	Fayalita			Magnetita		
	Rango	Promedio	Desviación	Rango	Promedio	Desviación
SiO ₂	25.46-31.08	29.58	±1.02	0.64-3.37	1.14	±0.56
CaO	0.11-0.29	0.21	±0.05	0.00-0.10	0.04	±0.02
FeO	64.98-68.32	66.61	±0.73	30.87-32.66	31.79	±0.44
Na ₂ O	0.00-0.13	0.05	±0.03	56.40-61.73	59.76	±1.17
Al ₂ O ₃	0.05-0.60	0.16	±0.09	0.01-0.07	0.03	±0.02
K ₂ O	0.00-0.22	0.03	±0.05	2.36-3.98	3.16	±0.37
CoO	0.05-0.17	0.12	±0.03	0.00-0.23	0.03	±0.05
MgO	0.81-2.32	1.51	±0.37	0.05-0.18	0.12	±0.03
PbO	0.00-0.12	0.04	±0.03	0.14-0.27	0.2	±0.03
NiO	0.00-0.09	0.03	±0.02	0.00-0.10	0.04	±0.03
Cr ₂ O ₃	0.00-0.13	0.05	±0.03	0.04-0.28	0.17	±0.06
SO ₃	0.00-0.05	0.02	±0.01	0.00-0.15	0.06	±0.04
CuO	0.00-0.20	0.05	±0.04	0.00-0.12	0.04	±0.03
V ₂ O ₃	0.00-0.16	0.07	±0.05	0.00-0.21	0.1	±0.06
Sb ₂ O ₅	0.00-0.05	0.01	±0.02	0.00-0.03	0.01	±0.01
ZnO	0.73-1.74	1.22	±0.26	0.56-1.04	0.76	±0.14
TiO ₂	0.00-0.14-	0.05	±0.03	0.98-1.72	1.25	±0.16
MnO	0.01-0.12	0.06	±0.02	0.00-0.07	0.02	±0.02

ANEXO 7. Microanálisis EPMA del vidrio intersticial y de las gotas de mata en la escoria muestreada en la canal del HF y HE.

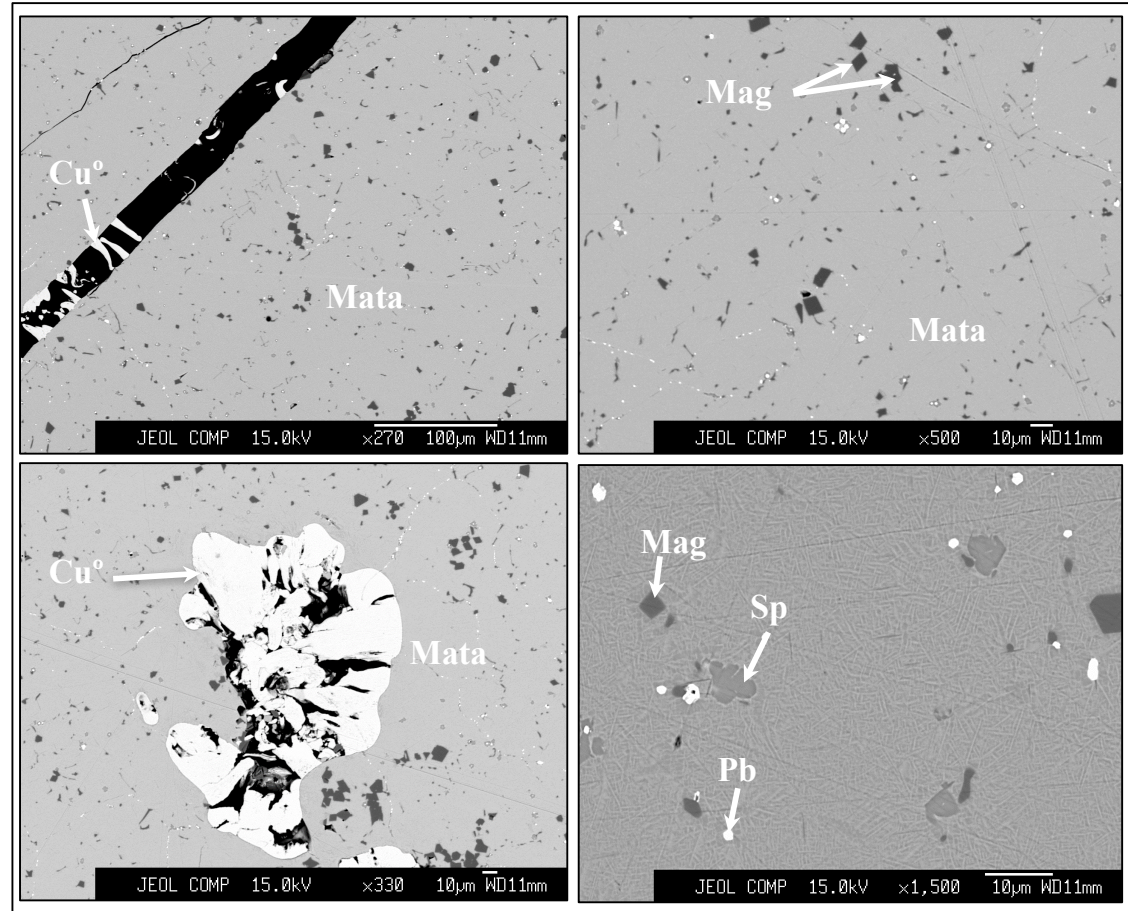
Óxido/Elem. % en peso	HORNO FLASH			HORNO ELÉCTRICO		
	Vidrio intersticial			Vidrio intersticial		
	Rango	Promedio	Desviación	Rango	Promedio	Desviación
SiO ₂	42.60-54.71	49.17	±2.84	45.94-52.13	49.28	±2.43
CaO	1.34-9.51	5.88	±1.38	5.05-7.69	6.29	±1.04
FeO	15.62-39.93	22.67	±4.75	13.70-24.35	18.95	±3.79
Na ₂ O	0.45-2.08	1.1	±0.36	1.56-1.95	1.71	±0.16
Al ₂ O ₃	6.68-16.04	12.23	±1.96	12.68-16.46	16.46	±1.35
K ₂ O	1.28-4.50	2.75	±0.67	3.23-4.17	3.77	±0.44
CoO	0.00-0.10	0.04	±0.02	0.03-0.04	0.04	±0.01
MgO	0.00-0.16	0.04	±0.04	0.02-0.06	0.04	±0.02
PbO	0.08-0.69	0.28	±0.12	0.39-0.53	0.45	±0.05
NiO	0.01-0.11	0.04	±0.02	0.01-0.04	0.02	±0.02
Cr ₂ O ₃	0.00-0.09	0.03	±0.02	0.01-0.08	0.04	±0.03
Sb ₂ O ₅	0.18-0.62	0.42	±0.09	0.45-0.61	0.51	±0.06
ZnO	0.62-2.55	1.30	±0.47	0.86-1.49	1.06	±0.25
TiO ₂	0.11-0.92	0.45	±0.15	0.09-0.27	0.16	±0.07
MnO	0.00-0.06	0.03	±0.01	0.01-0.08	0.04	±0.03
Cu	0.02-0.075	0.21	±0.16	0.04-0.19	0.11	±0.07

Elemento % en peso	HORNO FLASH			HORNO ELÉCTRICO		
	Gotas de mata (N=15)			Gotas de mata (N= 18)		
	Rango	Promedio	Desviación	Rango	Promedio	Desviación
Cu	70.86-77.19	73.76	±1.92	63.22-73.10	68.24	±3.02
Fe	1.65-4.99	3.32	±1.13	4.54-10.04	7.75	±1.57
S	18.58-22.67	20.96	±1.49	20.90-23.42	22.73	±0.83
Zn	0.01-1.58	0.27	±0.48	0.02-0.17	0.09	±0.07
As	0.01-1.76	0.55	±0.71	0.15-0.25	0.19	±0.03

N= número de análisis

ANEXO 8. Análisis químico-mineral por EPMA de la mata del HF e imágenes BSE.

Elemento	Mata		
	Rango	Promedio	Desviación
Cu	62.12-67.11	64.86	±1.11
Fe	8.94-11.25	9.66	±0.55
S	23.39-25.00	24.31	±0.56
As	0.10-0.17	0.15	±0.03
Se	0.02-0.10	0.05	±0.03
Cd	0.04-0.15	0.08	±0.04
Sb	0.01-0.04	0.02	±0.02
Te	0.02-0.05	0.04	±0.02



ANEXO 9. Entalpías de los componentes H_T°/PM (MJ/Kg).

Componentes	$H^\circ_{298K}/MJ/Kg$	Componentes	$H^\circ_{1573K}/MJ/Kg$
$Cu_2(SO_4)O$	-3.87864305	O_2	1.352556971
Cu_2O	-1.192992731	N_2	1.46232517
$CuSO_4$	-4.824188672	SiO_2	-13.51858971
$PbSO_4$	-3.044018616	Cu_2S	0.19628229
$ZnSO_4$	-6.071160896	FeS	0.12769423
Cu	0	ZnS	-1.17731643
Cu_2S	-0.604324661	PbS	-0.03125823
Cu_3FeS_4	-0.757869818	FeO	-2.23773321
$CuFeO_2$	-3.38832603	ZnO	-2.83999882
$CuFeS_2$	-1.019092093	PbO	-0.53481192
CuS	-0.5076236	Cu_2O	-0.02019898
Fe_2SiO_4	-7.272493278	Cu_2S	0.196282287
Fe_3O_4	-4.826113472	SO_2	-3.59421233
FeS	-1.189398248	Zn	2.40015601
FeS_2	-1.074712391	$PbS(g)$	7.51978810
PbS	-0.410941843	$PbO(g)$	0.42326771
SiO_2	-15.15703603	SO_3	-3.79430948
ZnS	-2.105628816		

ANEXO 11: Análisis químico por FRX de los concentrados de sulfuros polimetálicos.

Concentrados Elem. / óxid.	CDO 1	CDO 2	CDO 3	CDO 4	CDO 5	CDO 6	CDO 7	CDO 8	CDO 9	CDO 10	CDO 11	CDO 12
Cu%	28.59	23.9	23.79	22.17	25.95	26.67	35.31	23.84	24.02	38.21	31.90	25.80
Fe%	29.17	26.34	26.82	26.33	26.55	29.30	21.90	31.32	31.34	21.10	32.02	30.37
S%	34.05	33.49	33.83	35.25	27.42	36.80	29.28	36.81	38.13	30.64	35.39	34.65
Pb%	0.04	0.09	0.09	0	0.13	0.02	0.01	0.58	0.26	0.02	0.01	0.15
Zn%	2.06	1.31	0.34	0.1	0.51	0.10	0.29	2.61	0.26	0.12	0.10	0.35
As g/t	141	2641	1365	10	241	1664	14	3343	11	1113	10	81
Bi g/t	40	183	47	10	98	100	29	239	61	66	24	29
Se g/t	30	88	42	60	156	49	249	448	205	135	50	49
Sb g/t	25	237	324	10	10	106	71	789	4	79	0	210
Cd g/t	70	74	67	18	31	21	30	79	89	10	51	33
Ni g/t	119	19	29	64	18	19	17	17	39	10	5832	14
Hg g/t	4	3	3	3	1	3	2	81	1	1	1	1
Te g/t	57	30	31	34	57	36	98	34	28	32	46	27
SiO ₂ %	2.62	8.25	6.24	9.79	10.4	3.72	5.92	1.19	4.2	6.22	0.46	3.68

ANEXO 12. Análisis químico-mineral por EPMA de los sulfuros identificados en los concentrados polimetálicos.

Sulfuro	Calcopirita (CuFeS ₂)						$\bar{x} \pm DS$
	% en peso	Ccp1	Ccp2	Ccp3	Ccp4	Ccp5	
S	35.48	34.79	34.47	35.01	35.08	34.91	34.96±0.33
Au	0.03	-	-	0.03	0.01	-	0.02±0.01
Fe	30.24	30.72	30.56	30.87	30.67	30.88	30.66±0.24
As	-	-	0.07	-	0.05	0.01	0.04±0.03
Mo	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-
Ni	0.02	-	0.08	-	0.04	-	0.04±0.03
Se	-	0.06	0.06	0.03	-	0.06	0.05±0.02
Sn	0.01	-	0.04	-	-	-	0.03±0.02
Bi	0.06	0.02	-	-	0.01	-	0.03±0.03
Cu	34.52	34.08	34.46	33.35	33.73	34.14	34.05±0.45
Ag	-	0.07	-	0.09	0.09	0.05	0.07±0.02
Cd	-	0.01	0.01	-	0.01	0.02	0.01±0.00
Zn	-	-	0.08	0.16	0.04	0.03	0.07±0.06
Sb	-	-	0.02	-	-	0.00	0.01±0.01
Te	0.05	0.04	0.04	0.07	0.05	-	0.05±0.01
Total	100.41	99.79	99.90	99.60	99.76	100.11	99.93±0.29

Sulfuro	Pirita (FeS ₂)						$\bar{x} \pm DS$
	% en peso	Py1	Py2	Py3	Py4	Py5	
S	52.87	53.39	53.39	53.72	53.64	52.68	53.28±0.42
Au	-	0.00	0.03	0.04	0.03	-	0.03±0.02
Fe	46.17	45.95	46.18	46.31	46.21	46.29	46.18±0.13
As	-	-	-	0.07	-	0.01	0.04±0.04
Mo	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-
Ni	0.02	0.02	-	-	0.06	0.02	0.03±0.02
Se	-	0.02	-	-	0.07	0.02	0.04±0.03
Sn	-	-	0.01	-	0.08	-	0.04±0.05
Bi	0.07	0.02	0.06	0.03	-	-	0.05±0.02
Cu	0.47	0.53	0.28	0.36	0.09	0.29	0.34±0.16
Ag	0.14	-	-	0.01	-	-	0.07±0.09
Cd	0.10	-	-	0.03	-	-	0.07±0.05
Zn	-	-	0.05	-	0.03	0.07	0.05±0.02
Sb	0.02	-	0.01	-	-	-	0.02±0.01
Te	0.09	0.06	-	0.02	-	-	0.05±0.04
Total	99.95	100.00	100.00	100.57	100.21	99.38	100.02±0.39

Sulfuro	Molibdenita (MoS ₂)					$\bar{x} \pm DS$
	% en peso	Mol1	Mol2	Mol3	Mol4	
S	39.99	40.18	39.57	40.02	39.33	39.82±0.35
Au	0.06	0.13	0.06	0.03	0.06	0.07±0.04
Fe	0.65	0.25	0.55	0.64	0.41	0.50±0.17
As	0.00	0.03	-	0.05	-	0.03±0.02
Mo	57.13	56.08	55.45	57.61	58.57	56.97±1.23
Pb	-	-	-	-	-	-
Ni	0.02	0.01	0.01	0.04	-	0.02±0.01
Se	0.05	0.05	0.02	0.04	0.03	0.04±0.01
Sn	0.08	-	-	0.07	0.06	0.07±0.01
Bi	-	-	-	-	-	-
Cu	0.97	0.31	0.75	0.72	0.86	0.72±0.25
Ag	-	-	0.11	-	-	-
Cd	0.02	0.04	0.07	0.07	0.03	0.05±0.02
Zn	0.06	0.16	0.21	0.00	-	0.11±0.09
Sb	-	-	-	0.04	-	-
Te	0.07	-	0.05	0.07	0.01	0.05±0.03
Total	99.10	97.22	96.83	99.39	99.35	98.38±1.25

Sulfuro	Galena (PbS)						
% en peso	Gn1	Gn2	Gn3	Gn4	Gn5	Gn6	$\bar{x} \pm DS$
S	13.25	12.92	13.18	13.38	13.12	12.76	13.10±0.23
Au	-	-	-	-	-	-	-
Fe	0.05	1.31	0.96	0.23	0.17	0.46	0.53±0.50
As	-	-	0.02	-	-	-	-
Mo	-	-	-	-	-	-	-
Pb	86.36	84.14	83.75	86.46	86.10	85.78	85.43±1.18
Ni	0.02	0.02	0.01	-	-	-	0.02±0.01
Se	0.02	-	0.42	0.03	0.15	0.18	0.16±0.16
Sn	-	-	-	0.06	-	-	-
Bi	-	-	0.75	-	-	0.22	0.48±0.38
Cu	0.17	1.99	1.17	0.34	0.32	0.64	0.77±0.69
Ag	-	-	-	-	-	-	-
Cd	-	-	0.04	0.03	-	-	0.03±0.00
Zn	0.11	0.07	0.20	0.08	0.07	0.04	0.09±0.06
Sb	0.08	0.26	0.06	0.01	-	0.00	0.08±0.10
Te	-	0.05	0.46	0.07	-	0.09	0.17±0.19
Total	100.05	100.76	101.00	100.70	99.92	100.18	100.44±0.44

Sulfuro % en peso	Esfalerita (ZnS)						$\bar{x} \pm DS$
	Sph1	Sph2	Sph3	Sph4	Sph5	Sph6	
S	33.57	32.68	31.95	32.82	33.92	33.45	33.06±0.72
Au	-	-	-	-	-	-	-
Fe	1.79	1.23	1.55	1.22	3.55	4.04	2.23±1.24
As	0.06	-	0.07	-	-	0.05	0.06±0.01
Mo	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	0.01	-	-	-	-
Se	0.04	0.03	0.03	0.05	0.05	-	0.04±0.01
Sn	-	-	-	0.09	-	-	0.09
Bi	0.04	0.02	0.04	0.07	-	0.02	0.04±0.02
Cu	1.07	0.72	0.88	0.54	0.55	0.79	0.76±0.20
Ag	0.10	0.10	-	0.04	0.01	-	0.06±0.05
Cd	0.26	0.44	0.53	0.62	0.21	0.18	0.37±0.18
Zn	63.82	64.83	63.59	64.57	62.35	61.36	63.42±1.33
Sb	-	0.05	0.04	0.01	-	-	0.03±0.02
Te	-	-	-	0.04	-	-	-
Total	100.74	100.09	98.68	100.05	100.64	99.90	100.02±0.73

Sulfuro	Bornita (Cu ₅ FeS ₄)					$\bar{x} \pm DS$
	% en peso	Bn1	Bn2	Bn3	Bn4	
S	28.75	26.12	25.90	25.91	26.17	26.57±1.22
Au	0.03	-	0.02	-	-	0.02±0.01
Fe	13.20	11.90	11.84	11.64	10.39	11.79±1.00
As	-	0.07	0.01	-	-	0.04±0.04
Mo	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-
Ni	-	0.01	0.04	0.02	-	0.02±0.01
Se	0.12	0.08	0.06	0.08	0.07	0.08±0.02
Sn	-	-	-	-	-	-
Bi	0.05	0.05	0.00	0.03	0.02	0.03±0.02
Cu	56.84	62.52	61.94	62.92	64.01	61.65±2.79
Ag	-	0.01	-	-	-	-
Cd	0.07	0.05	0.05	0.02	-	0.05±0.02
Zn	-	-	-	-	0.08	-
Sb	-	-	-	-	0.01	-
Te	0.06	-	0.02	0.01	-	0.03±0.03
Total	99.12	100.79	99.88	100.62	100.76	100.23±0.73

Sulfuro % en peso	Covellina (CuS)						$\bar{x} \pm DS$
	Cv1	Cv2	Cv3	Cv4	Cv5	Cv6	
S	33.31	31.98	25.87	29.64	32.21	32.08	30.85±2.72
Au	-	0.01	0.05	-	0.00	0.04	0.02±0.02
Fe	0.82	0.55	0.85	0.91	1.47	1.62	1.04±0.42
As	0.00	-	0.07	-	-	0.03	0.03±0.03
Mo	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	0.06	-	-	-	-
Se	0.03	0.00	0.00	0.07	0.05	0.06	0.04±0.03
Sn	0.02	0.06	-	-	-	-	0.04±0.03
Bi	-	0.06	0.06	-	-	0.02	0.05±0.03
Cu	65.61	68.20	73.23	70.04	66.28	66.64	68.33±2.88
Ag	0.20	0.01	-	-	0.07	0.02	0.07±0.09
Cd	0.03	0.01	0.07	0.02	-	0.05	0.04±0.03
Zn	-	-	-	-	-	-	-
Sb	-	-	-	-	-	-	-
Te	-	0.03	0.02	0.04	0.08	0.01	0.03±0.02
Total	100.04	100.91	100.28	100.71	100.15	100.56	100.44±0.34

Sulfuro	Tennantita ((Cu,Fe) ₁₂ As ₄ S ₁₃)						$\bar{x} \pm DS$
	Tnn1	Tnn2	Tnn3	Tnn4	Tnn5	Tnn6	
% en peso							
S	28.57	28.79	28.92	28.38	28.58	28.58	28.64±0.19
Au	0.01	0.02	0.01	-	-	-	0.01±0.01
Fe	1.12	2.70	2.90	6.20	7.69	3.51	4.02±2.44
As	19.09	18.89	19.00	19.20	19.29	16.52	18.67±1.06
Mo	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	0.04	0.03	0.05	0.01	0.03±0.02
Se	0.05	0.03	0.15	0.20	0.10	0.13	0.11±0.07
Sn	-	0.02	-	-	-	-	-
Bi	0.19	0.03	0.00	0.28	0.00	0.04	0.09±0.12
Cu	43.50	43.14	43.03	42.15	42.99	43.64	43.07±0.52
Ag	-	-	-	0.15	0.18	-	0.17±0.02
Cd	0.02	0.01	0.05	0.01	0.05	0.04	0.03±0.02
Zn	7.84	5.68	5.81	2.76	0.12	6.81	4.84±2.87
Sb	1.37	1.70	1.70	1.75	0.04	0.07	1.10±0.82
Te	-	0.10	0.16	-	0.09	-	0.12±0.03
Total	101.76	101.10	101.77	101.11	99.18	99.35	100.71±1.16

Sulfuros % en peso	Pirrotita (FeS)			Tetraedrita ((Cu,Fe) ₁₂ Sb ₄ S ₁₃)			
	Po1	Po2	$\bar{x} \pm DS$	Ttr1	Ttr2	Ttr3	$\bar{x} \pm DS$
S	38.97	38.67	38.82±0.21	25.88	25.52	27.32	26.24±0.95
Au	-	-	-	-	-	0.02	-
Fe	60.90	60.55	60.72±0.24	3.34	1.53	0.70	1.86±1.35
As	0.04	0.01	0.02±0.02	3.61	2.99	10.51	5.70±4.18
Mo	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-
Ni	0.04	0.03	0.03±0.01	-	0.03	0.01	0.02±0.01
Se	0.07	0.06	0.07±0.01	0.05	0.01	0.02	0.03±0.02
Sn	0.01	-	-	0.16	0.07	0.07	0.10±0.05
Bi	-	-	-	-	-	-	-
Cu	0.23	0.28	0.25±0.04	38.48	37.57	40.08	38.71±1.27
Ag	-	-	-	0.62	0.79	0.08	0.50±0.37
Cd	-	0.06	-	0.03	0.09	0.05	0.06±0.03
Zn	0.01	0.01	0.01	4.61	6.47	8.10	6.40±1.75
Sb	-	-	-	23.87	24.05	13.35	20.42±6.12
Te	-	-	-	-	-	-	-
Total	100.26	99.70	99.98±0.40	100.71	100.32	100.29	100.44±0.24

ANEXO 13. Moda mineral de los materiales recirculantes

Fase mineral	Calcosina	Fayalita	Magnetita	Cristobalita	Cuarzo	Cobre	Calcocianita	Zinkosita	Delafosita	Dolerofanita	Anglesita	Cuprita	Total
% en peso	Cu ₂ S	Fe ₂ SiO ₄	Fe ₃ O ₄	SiO ₂	SiO ₂	Cu ^o	CuSO ₄	ZnSO ₄	CuFeO ₂	Cu ₂ (SO ₄)O	PbSO ₄	Cu ₂ O	
Escoria de convertidores	9.45	19.50	50.21	20.85									100
Polvo circulante		64.55			27.40				8.00				100
Secundarios		36.80	15.10		30.80	1.00			7.80			8.60	100
Polvo recirculante			15.79				13.02	43.68	6.51	17.78	3.29		100

ANEXO 14. Resultados del balance de proceso de los concentrados de sulfuros polimetálicos con materiales recirculantes que forman las ligas.

CDO: concentrado

Masa/ kg/t de liga	CDO 1	CDO 2	CDO 3	CDO 4	CDO 5	CDO 6	CDO 7	CDO 8	CDO 9	CDO 10	CDO 11	CDO 12
Masa O ₂ en el aire de proceso	230.74	210.95	225.77	253.73	175.17	205.51	189.41	270.07	265.16	176.47	232.86	231.33
Masa N ₂ en el aire de proceso	134.32	129.86	232.67	410.64	-66.75	56.15	11.23	453.17	380.99	-50.05	118.87	183.54
Masa de fundente SiO ₂	91.37	19.65	52.34	16.07	10.25	49.51	27.46	115.72	82.29	-1.37	106.87	67.74
Masa Cu ₂ S en la mata	331.16	288.29	305.10	264.48	303.82	326.20	360.59	280.71	283.78	328.37	364.30	300.02
Masa de FeS en la mata	80.79	71.24	79.38	69.09	78.32	86.86	96.65	60.34	74.36	87.47	98.02	77.90
Masa de mata	427.30	371.99	393.68	341.26	392.03	420.90	465.28	362.20	366.17	423.70	470.07	387.12
Masa ZnS en la mata	13.98	8.75	7.48	6.57	8.11	6.57	6.85	14.69	6.57	6.58	6.58	7.39
Masa PbS en la mata	1.37	3.71	1.72	1.13	1.78	1.27	1.19	6.47	1.46	1.28	1.16	1.81
Masa FeO en la escoria	302.95	266.15	286.26	281.61	276.46	278.29	217.85	334.03	331.60	230.14	307.70	303.57
Masa SiO ₂ en la escoria	135.57	116.72	123.78	120.92	120.25	119.94	95.68	148.92	141.46	100.60	132.13	130.72
Masa ZnO en la escoria	22.91	14.22	11.70	10.13	12.82	10.12	10.69	24.37	10.13	11.18	10.10	11.47
Masa ZnS en la escoria	0.96	0.58	0.48	0.42	0.53	0.42	0.44	1.00	0.41	0.40	0.42	0.47
Masa PbO en la escoria	0.21	0.60	0.28	0.19	0.29	0.21	0.19	1.03	0.24	0.23	0.19	0.30
Masa PbS en la escoria	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01
Masa Cu ₂ O en la escoria	4.70	4.03	4.15	3.56	4.16	4.41	4.90	3.99	3.81	4.20	4.89	4.06
Masa Cu ₂ S en la escoria	0.18	0.15	0.16	0.14	0.16	0.17	0.19	0.15	0.14	0.14	0.19	0.15
Masa de escoria	467.50	402.48	426.83	416.96	414.67	413.57	329.94	513.53	487.81	346.90	455.62	450.75
Masa SO ₂ en el gas	396.73	376.83	398.71	457.51	301.52	362.38	356.80	460.45	457.94	325.43	403.86	402.20
Masa N ₂ en el gas	134.32	129.86	232.67	410.64	-66.75	56.15	11.23	453.17	380.99	-50.05	118.87	183.54
Masa Zn en el gas	1.74	1.06	0.88	0.77	0.97	0.77	0.79	1.84	0.78	0.68	0.79	0.88
Masa PbS en el gas	0.01	0.02	0.01	0.45	0.01	0.01	0.01	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01
Masa PbS en el gas	0.96	2.66	1.29	0.45	1.32	0.97	0.89	4.55	1.13	0.95	0.91	1.38
Masa SO ₃ en el gas	2.12E-03	2.02E-03	2.11E-03	2.41E-03	1.60E-03	1.90E-03	1.91E-03	2.47E-03	2.41E-03	1.66E-03	2.10E-03	2.11E-03
Masa O ₂ en el gas	2.12E-05	1.94E-05	2.01E-05	2.18E-05	2.06E-05	1.70E-05	2.98E-05	2.19E-05	1.94E-05	2.48E-05	2.14E-05	1.97E-05

ANEXO 15. Porcentaje de participación de los concentrados y materiales recirculantes que forman las ligas mensuales obtenidas.

Concentrados y Material recirculante	Liga 1	Liga 2	Liga 3	Liga 4	Liga 5	Liga 6	Liga 7	Liga 8	Liga 9	Liga 10	Liga 11	Liga 12
Concentrado 1	5.54	0	0	0	1.24	0.60	2.07	0	0	0	5.93	6.68
Concentrado 2	8.61	3.77	0	7.09	2.96	0	0	0	0	5.55	7.39	6.68
Concentrado 3	0	0	0	0	0	4.42	3.50	0	0	0	4.49	0
Concentrado 4	0	7.17	2.79	0	0	7.38	0	0	0	0	0	0
Concentrado 5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Concentrado 6	0	0	0	0	0	5.50	0	0	0	0	0	0
Concentrado 7	11.70	22.74	3.96	9.35	9.97	9.13	8.19	9.82	13.98	11.04	11.68	9.98
Concentrado 8	0.49	0	2.80	8.67	0	6.11	0	8.66	0.38	0	5.66	0
Concentrado 9	3.03	0	2.24	2.01	0	3.13	0	0.96	3.08	0	0	0
Concentrado 10	0	0	10.30	0	4.62	8.71	0	9.64	0	9.40	2.76	2.46
Concentrado 11	0	17.66	0.39	1.42	10.23	2.42	16.39	14.89	13.87	10.32	1.36	0
Concentrado 12	5.71	0	0	0	0	7.58	0	0	0	5.15	9.74	0
Concentrado 13	0	0	7.44	3.95	8.45	0	4.97	4.46	11.28	0	0	0
Concentrado 14	2.26	0.54	1.49	3.18	3.20	0	3.94	4.25	1.11	1.45	0.74	0
Concentrado 15	7.16	4.25	7.30	6.09	3.80	5.73	9.06	0	9.22	7.55	0	6.55
Concentrado 16	2.60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Concentrado 17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	13.87	9.55	3.95
Concentrado 18	0	0	0	0	6.20	0	6.83	0	0	0	0	0
Concentrado 19	0	0	7.39	2.68	0	0	0	6.77	2.36	0	1.56	8.36
Concentrado 20	13.00	7.59	0	0	2.08	0	8.56	0	2.56	0	0.45	8.02
Concentrado 21	9.18	0	15.24	9.98	9.29	8.90	2.35	14.62	10.80	10.40	5.84	11.52
Concentrado 22	0	3.02	3.58	3.73	3.72	2.00	1.67	0.93	2.31	0.80	2.39	0.87
Concentrado 23	0	0	0	0	0	0	3.22	1.80	0	0	3.77	0
Concentrado 24	0	0.99	0	0	0	0	0	0	0	3.85	10.08	9.54
Concentrado 25	0	2.04	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Concentrado 26	0	0	9.91	11.31	6.50	0	3.42	2.56	5.82	3.75	0	0
Concentrado 27	0	2.48	0	2.60	1.70	0	0	0	0	0.74	0	0
Concentrado 28	0	0	4.54	0	0	4.83	2.74	0	0	0	1.35	8.80
Concentrado 29	7.39	6.17	8.49	7.11	5.29	9.70	5.43	1.23	8.77	0	0	0
Concentrado 30	2.43	8.02	0	0	0	0	0	0	0	2.57	1.15	3.16
Concentrado 31	5.85	0	0	2.98	4.65	0	2.22	4.61	0	0	4.78	3.37
Escoria de convertidores	3.67	0.95	1.68	4.15	4.72	1.27	3.36	3.19	2.77	2.02	0.95	2.03
Polvo recirculante	1.38	1.13	1.79	1.86	1.86	1.71	1.39	1.39	1.39	1.09	1.43	1.43
Polvo recirculante	8.17	8.62	7.81	6.83	7.06	7.12	7.33	7.02	7.52	7.51	4.47	4.56
Secundarios	1.84	2.86	3.65	0	2.56	3.74	3.36	3.19	2.77	2.84	2.48	2.03
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

ANEXO 16. Composición química de las ligas mensuales.

Liga	%Cu	%Fe	%S	%Zn	%Pb	%SiO ₂
Liga 1	26.49	26.86	31.26	2.13	0.47	5.28
Liga 2	25.78	26.61	31.25	2.84	0.40	5.40
Liga 3	27.13	25.48	30.21	2.00	0.36	6.98
Liga 4	25.85	26.64	31.28	2.02	0.38	5.20
Liga 5	26.67	25.76	28.95	2.05	0.35	6.80
Liga 6	26.07	26.34	31.25	2.28	0.34	6.77
Liga 7	25.76	26.43	29.58	2.06	0.34	7.63
Liga 8	26.51	26.63	30.20	1.98	0.26	7.20
Liga 9	26.22	26.36	30.76	2.02	0.30	6.58
Liga 10	25.92	25.87	30.32	1.83	0.30	6.94
Liga 11	26.19	26.79	30.71	1.52	0.45	6.65
Liga 12	26.60	26.82	30.75	1.41	0.40	6.68

ANEXO 17. Composición mineral de las ligas mensuales.

Minerales / % en peso	Fórmula Química	Liga 1	Liga 2	Liga 3	Liga 4	Liga 5	Liga 6	Liga 7	Liga 8	Liga 9	Liga 10	Liga 11	Liga 12
Calcopirita	CuFeS ₂	52.51	57.71	47.77	49.35	47.12	46.61	49.80	49.65	51.74	47.58	53.66	52.80
Pirita	FeS ₂	15.40	13.35	15.89	17.99	14.79	19.01	15.28	16.55	15.84	16.30	16.38	16.14
Tennantita	Cu ₁₁ FeAs ₄ S ₁₃	0.23	0.38	0.38	0.32	0.27	0.36	0.50	0.22	0.36	0.35	0.11	0.16
Galena	PbS	0.28	0.09	0.15	0.18	0.14	0.14	0.14	0.05	0.09	0.08	0.34	0.30
Tetrahedrita	Cu ₉ Fe ₃ Sb ₄ S ₁₃	0	0.03	0	0	0.02	0.03	0.04	0.03	0.02	0.02	0.01	0
Bornita	Cu ₅ FeS ₄	0.60	2.40	2.55	0.52	2.25	2.36	3.73	2.13	0.26	6.77	6.16	6.43
Calcosina	Cu ₂ S	0.35	0.09	0.16	0.39	4.91	0.12	0.83	0.71	0.26	0.20	0.09	0.19
Covellina	CuS	7.59	2.40	7.55	6.63	2.77	5.92	4.01	6.07	7.72	4.22	1.66	3.72
Esfalerita	ZnS	0.73	1.93	0.60	0.97	0.89	1.26	0.75	0.74	0.63	0.39	0.90	0.66
Pirrotina	FeS	0	0	0.26	0.12	0.19	0	0.09	0.19	0	0	0.12	0.16
Digenita	Cu ₉ S ₅	0.15	0	0	2.15	1.13	1.70	0	0.98	0.04	0	0.92	0
Fayalita	Fe ₂ SiO ₄	2.28	1.97	2.83	2.01	3.06	2.73	2.79	2.70	2.46	2.16	2.02	2.07
Magnetita	Fe ₃ O ₄	3.41	2.27	2.63	3.16	3.87	2.33	3.35	3.19	3.00	2.68	1.56	2.05
Cobre	Cu	0.02	0.03	0.04	0	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02
Calcocianita	CuSO ₄	1.06	1.12	1.02	0.89	0.92	0.93	0.95	0.91	0.98	0.98	0.58	0.59
Zincosita	ZnSO ₄	3.57	3.76	3.41	2.99	3.09	3.11	3.20	3.07	3.29	3.28	1.95	1.99
Delafosita	CuFeO ₂	0.79	0.88	0.94	0.59	0.81	0.89	0.85	0.82	0.82	0.80	0.60	0.57
Dolerofanita	Cu ₂ (SO ₄)O	1.45	1.53	1.39	1.22	1.26	1.27	1.30	1.25	1.34	1.34	0.80	0.81
Anglesita	PbSO ₄	0.27	0.28	0.26	0.22	0.23	0.23	0.24	0.23	0.25	0.25	0.15	0.15
Cuprita	Cu ₂ O	0.16	0.25	0.31	0	0.22	0.32	0.38	0.27	0.24	0.24	0.34	0.17
Cuarzo	SiO ₂	5.40	5.37	7.01	5.62	6.95	6.78	7.60	7.19	6.61	6.90	6.73	6.80

ANEXO 18. Coeficientes de distribución y ratios moleculares para Zn y Pb calculados con FactSage™ de las ligas mensuales.

Coeficiente de Distribución $D_i^{\alpha/\beta}$				
Elemento	Pb escoria/mata	Pb mata/gas	Zn escoria/mata	Zn mata/gas
Liga 1	0.57	1.47	7.49	0.92
Liga 2	0.56	1.47	7.26	0.96
Liga 3	0.59	1.48	7.76	0.88
Liga 4	0.58	1.39	7.60	0.86
Liga 5	0.58	1.64	7.57	0.98
Liga 6	0.63	1.35	8.24	0.81
Liga 7	0.59	1.49	7.65	0.93
Liga 8	0.61	1.44	7.96	0.86
Liga 9	0.57	1.44	7.47	0.90
Liga 10	0.54	1.52	7.10	0.94
Liga 11	0.57	1.39	7.38	0.85
Liga 12	0.55	1.43	7.15	0.88
Ratios moleculares $R_{MO/MS}^{\alpha}$				
Elemento	PbO/PbS escoria	PbO/PbS gas	ZnO/ZnS escoria	
Liga 1	38.41	0.007	34.39	
Liga 2	38.62	0.007	34.57	
Liga 3	37.49	0.006	33.56	
Liga 4	41.56	0.007	37.20	
Liga 5	40.40	0.007	36.17	
Liga 6	40.19	0.007	35.98	
Liga 7	38.42	0.006	34.40	
Liga 8	40.52	0.007	36.28	
Liga 9	38.28	0.006	34.27	
Liga 10	38.41	0.006	34.39	
Liga 11	39.24	0.006	35.13	
Liga 12	39.29	0.006	35.18	

ANEXO 19. Superficie específica y valores estadísticos de la distribución de tamaños de grano de los concentrados de sulfuros polimetálicos. .
 Análisis granulométrico realizado mediante contador de partículas MasterSizer 2000.

Muestras	Superficie específica	Percentil 10	Mediana	Percentil 90
Concentrados	m ² /g	μm	μm	μm
Concentrado 1	0.903	2.607	17.492	64.158
Concentrado 2	0.177	21.064	62.268	128.909
Concentrado 3	0.976	2.394	16.276	63.599
Concentrado 4	1.070	2.086	19.625	96.817
Concentrado 5	1.040	2.296	14.526	59.009
Concentrado 6	1.120	2.097	12.702	52.531
Concentrado 7	0.886	2.637	21.532	84.750
Concentrado 8	1.100	2.296	11.512	41.192
Concentrado 9	0.608	4.073	23.939	85.094
Concentrado 10	0.397	6.841	42.737	102.849
Concentrado 11	0.521	4.256	26.714	98.609
Concentrado 12	0.225	16.008	46.168	97.625

ANEXO 20. Superficie específica y valores estadísticos de la distribución de los tamaños de grano de muestras de fundente. Análisis granulométrico realizado mediante contador de partículas MasterSizer 2000.

Muestras	Superficie específica	Percentil 10	Mediana	Percentil 90
Fundente	m ² /g	µm	µm	µm
M1	0.411	6.300	87.403	243.265
M2	0.099	80.809	209.995	417.104
M3	0.487	5.009	74.351	194.773
M4	0.129	43.485	195.718	403.076
M5	0.320	9.247	142.439	370.770
M6	0.067	78.473	202.901	433.243
M7	0.058	170.081	405.309	735.843
M8	0.567	3.857	111.811	233.007
M9	0.323	8.364	209.098	537.165
M10	0.706	3.127	80.318	191.418
M11	0.372	6.986	154.375	466.027