

Universidad de Huelva

Departamento de Ciencias de la Tierra



Estudio físico-químico de los materiales refractarios usados en hornos pirometalúrgicos de la industria del cobre

Memoria para optar al grado de doctor
presentada por:

Ismael Pérez Pina

Fecha de lectura: 5 de julio de 2019

Bajo la dirección de los doctores:

Ignacio Moreno-Ventas Bravo

Guillermo Ríos Ransanz

Huelva, 2019



UNIVERSIDAD DE HUELVA
Facultad de Ciencias Experimentales
Departamento de Ciencias Integradas



**ESTUDIO FÍSICO-QUÍMICO DE LOS MATERIALES REFRACTARIOS
USADOS EN HORNOS PIROMETALÚRGICOS
DE LA INDUSTRIA DEL COBRE**

Programa de Doctorado

Ciencia y Tecnología Industrial y Ambiental

Física, Matemáticas y Computación

Memoria para optar al grado de Doctor presentada por:

Ismael Pérez Pina

Directores

Dr. Ignacio Moreno-Ventas Bravo

Dr. Guillermo Ríos Ransanz

Huelva, Abril 2019



Universidad de Huelva
Facultad de Ciencias Experimentales

Ismael Pérez Pina

Tesis presentada para optar al Grado de Doctor
por la Universidad de Huelva

Abril 2019

DIRECTORES

Dr. Ignacio Moreno-Ventas Bravo

Profesor Titular de Universidad
Departamento de Ciencias de la Tierra
Universidad de Huelva

Dr. Guillermo Ríos Ransanz

Director de Innovación y Tecnología
Atlantic Copper S.L.U. (Huelva, España)

Title: Physical-chemical study of the refractory materials used for the lining of the furnaces in the pyrometallurgical copper-making process.

Título: Estudio físico-químico de los materiales refractarios usados en hornos pirometalúrgicos de la industria del cobre.

Doctorando: Ismael Pérez Pina.

Directores: Ignacio Moreno-Ventas Bravo.

Guillermo Ríos Ransanz.

A mi hijo Álvaro y mi esposa Desireé...sin olvidar a Noah.

“La posibilidad de realizar un sueño
es lo que hace que la vida sea interesante”

Paulo Coelho

“La satisfacción radica en el esfuerzo
y no en el resultado. El esfuerzo total
es una victoria completa”

(Mahatma Gandhi)

“El esfuerzo constante – no la fuerza o la inteligencia –
es la clave para liberar nuestro potencial“

(Winston Churchill)

“Todos tenemos sueños.
Pero para hacer los sueños realidad,
se necesita una gran cantidad de
determinación, dedicación, autodisciplina y esfuerzo”

(Jesse Owens)

Agradecimientos

Aprovecho esta oportunidad para expresar mi gratitud a todas aquellas personas que han contribuido de alguna forma a la consecución de mi tesis doctoral, prestándome su apoyo a nivel afectivo y/o su ayuda a nivel intelectual.

Principalmente destacar el gran apoyo de mi esposa, hijo y padres, por su paciencia y generosidad, así como por esos momentos duros que hemos superado juntos en el árido caminar que supone la consecución de un trabajo de investigación como éste.

Por supuesto resaltar y agradecer el apoyo continuo, moral e intelectual, de mis directores de tesis Ignacio y Guillermo, sin los cuales el discurrir de esta tesis no hubiera llegado al final del camino trazado. Camino lleno de dificultades que han sido superadas gracias al entusiasmo, rigor y actitud reflexiva que me han transmitido en los momentos más duros, los cuales me han ayudado a crecer a nivel personal y profesional.

Quiero dar las gracias muy especialmente a la dirección de Atlantic Copper S.L.U., que desde el primer momento me apoyó en esta andadura sin el más mínimo atisbo de duda. Miguel, Carlos, Juan Carlos, Jesús... ha valido la pena, no sólo por el trabajo que aquí se muestra, sino por los amplios conocimientos adquiridos en el campo de la metalurgia y refractarios; siempre se puede aprender más y así ha sido, además con creces.

Finalmente, no quiero dejar de destacar a mis compañeros más cercanos, de los cuales he sentido un gran apoyo en esos pequeños momentos del día a día, momentos en los que han sabido escucharme y que me han servido de soporte.

ÍNDICE

Resumen	17
Abstract.....	19
Acrónimos	21
Glosario	23
CAPÍTULO 1	27
Introducción.....	27
1.1. El cobre.....	29
1.2. Metalurgia extractiva del cobre: generalidades.	31
1.2.1. Proceso pirometalúrgico.....	31
1.2.2. Proceso hidrometalúrgico.....	37
1.2.3. Reciclaje del cobre	38
1.3. Proceso pirometalúrgico de obtención de cobre.....	38
1.3.1. Concentración.....	39
1.3.2. Fusión de concentrados.	41
1.3.3. Conversión de mata.....	47
1.3.4. Recuperación de cobre contenido en las escorias.	48
1.3.5. Refino térmico del cobre blíster.	52
1.3.6. Refino electrolítico del cobre anódico.	54
1.4. Los materiales refractarios.....	56
1.4.1. Generalidades	56
1.4.2. Clasificación.....	58
1.4.3. Proceso de fabricación	60
1.4.4. Propiedades.	64
1.5. Utilización de materiales refractarios en hornos pirometalúrgicos de cobre.....	66
1.5.1. Horno de fusión instantánea (Horno Flash)	70
1.5.2. Convertidor Peirce Smith.....	73
1.5.3. Horno Eléctrico de Arco Sumergido.....	76
1.5.4. Horno de Afino.....	77
1.6. Antecedentes: Revisión del estado del arte.	79
CAPÍTULO 2	87
Objetivos.....	87
CAPÍTULO 3	91

Materiales y métodos	91
3. Materiales y métodos.....	93
3.1. Materiales	93
3.2. Métodos	95
CAPÍTULO 4	99
Resultados y discusión.....	99
4.1. Materiales refractarios originales.	101
4.1.1. Materias primas.	101
4.1.2. Refractario fabricado antes de ser usado.....	107
4.2. Degradación de materiales refractarios en Horno Convertidor Peirce Smith	112
4.2.1. Introducción	112
4.2.2. Objetivo del estudio	112
4.2.3. Muestreo.....	113
4.2.4. Resultados y discusión	115
4.2.4.1. Determinación de las fases presentes en la conversión de la mata.....	115
4.2.4.2. Cálculos termoquímicos de las condiciones de proceso en la conversión de la mata	121
4.2.4.3. Análisis microestructural post-mortem del refractario usado en un PSC... 128	
4.2.4.4. Análisis mediante cálculos termoquímicos de la degradación del refractario usado en la etapa de conversión de mata.....	142
4.2.5. Conclusiones	153
4.3. Degradación de materiales refractarios en Horno de Arco Sumergido	156
4.3.1. Introducción	156
4.3.2. Objetivo del estudio	156
4.3.3. Muestreo.....	157
4.3.4. Resultados y discusión	158
4.3.4.1. Análisis microestructural post-mortem del refractario usado en un horno de Arco Sumergido.....	158
4.3.4.2. Análisis mediante cálculos termoquímicos de la degradación del refractario usado en horno de Arco Sumergido.	170
4.3.4.2.1. Zona de gases	171
4.3.4.2.2. Zona de baño fundido.	176
4.3.5. Conclusiones	184
4.4. Degradación de materiales refractarios en Horno de Afino Térmico.....	186
4.4.1. Introducción	186

4.4.2. Objetivo del estudio	187
4.4.3. Muestreo	187
4.4.4. Resultados y discusión	188
4.4.4.1. Escoria anódica	188
4.4.4.2. Análisis post-mortem del refractario	189
4.4.4.3. Análisis mediante cálculos termoquímicos de la degradación del refractario usado en Horno de Afino Térmico.	197
4.2.5. Conclusiones	201
4.5. Tests de infiltración y ataque	203
4.5.1. Infiltración y mojabilidad	203
4.5.1.1. Introducción y fundamentos teóricos	203
4.5.1.2. Objetivo del estudio	205
4.5.1.3. Metodología	206
4.5.1.4. Resultados y discusión	208
4.5.1.5. Conclusiones	213
4.5.2. Ataque dinámico	213
4.5.2.1. Introducción	213
4.5.2.2. Objetivo del estudio	214
4.5.2.3. Metodología	214
4.5.2.4. Resultados y discusión	217
4.5.2.4.1. Refractario original	217
4.5.2.4.2. Resultados del test	220
4.5.2.4.3. Cálculos termoquímicos	229
4.5.2.5. Conclusiones	233
CAPÍTULO 5	235
Conclusiones generales	235
CAPÍTULO 6	241
Referencias bibliográficas	241
CAPÍTULO 7	261
Índices	261
7.1. Índice alfabético	263
7.2. Índice de figuras	265
7.3. Índice de tablas	280
CAPÍTULO 8	285

Artículos publicados 285

Resumen

El presente trabajo de investigación titulado “Estudio físico-químico de los materiales refractarios usados en hornos pirometalúrgicos de la industria del cobre”, llevado a cabo durante cuatro años, es el resultado de la colaboración entre Atlantic Copper (filial de Freeport McMoran) y la Universidad de Huelva.

El objetivo principal del mismo, es el estudio de la degradación del refractario de magnesia-cromo usado en el recubrimiento interior de los hornos del proceso pirometalúrgico de fabricación de cobre a partir de sulfuros polimetálicos.

El trabajo se divide en cinco líneas de investigación, donde en la primera de ellas se estudian los materiales básicos de partida para la fabricación del refractario de magnesia-cromo, así como los refractarios fabricados antes de ser usados en los hornos. Este estudio se usa como punto de partida para explicar mejor la degradación del refractario mostrada en las siguientes líneas de investigación.

Posteriormente, se llevan a cabo tres líneas de investigación dedicadas al estudio de los mecanismos de degradación química de los refractarios, diferenciando por tipo de hornos utilizados en el proceso de obtención del cobre: Convertidores Peirce Smith, Horno de Arco Sumergido y Horno de Afino Térmico.

Los resultados de los análisis microestructurales de las muestras refractarias obtenidas de las diferentes zonas de estos hornos después de haber completado sus campañas de trabajo, muestran las diferencias en los procesos de degradación de los mismos. Estos resultados analíticos son soportados por cálculos termoquímicos de la interacción entre los materiales fundidos presentes en estos hornos y los refractarios con los que entran en contacto, bajo condiciones estándar del proceso, así como bajo condiciones no estándar, de cara a obtener mayor rango de resultados bajo diferentes escenarios.

Dado que los procesos de mojabilidad e infiltración del refractario por las fases fundidas suponen las primeras etapas de la degradación del refractario, la última línea de investigación de este trabajo se ha dedicado al estudio de estos fenómenos teniendo en cuenta diferentes sustratos refractarios y materias primas de los mismos, así como varias fases fundidas presentes en el proceso pirometalúrgico. Adicionalmente, se ha contemplado la realización de un ensayo dinámico novedoso a diferentes tipos de refractarios bajo la acción de escorias fayalíticas, de forma que se acelere la degradación del refractario; para ello se han sumergido probetas en canales de salida de la escoria procesada en Horno de Arco Sumergido.

La degradación de las fases intergranulares de la microestructura del refractario por fenómenos de infiltración a través de la porosidad abierta, desemboca en la disolución de las mismas, y supone la degradación del refractario por efecto de debilitamiento de la microestructura. Además, la disolución de estas fases intergranulares propicia el mayor contacto entre la fase que ha infiltrado y los granos de refractario, lo cual provoca, en función de la fase que haya penetrado, el mayor o menor ataque químico a estos granos que conforman el refractario (mayor ataque para el caso de las escorias fayalíticas).

La degradación de la magnesia del refractario es llevada a cabo mediante procesos de disolución de la misma en la escoria fayalítica, dando lugar a solución sólida olivino de elevado número de magnesio. Este olivino de elevado número de magnesio tiende a solidificar rápidamente por el aumento de su *solidus* debido al contenido de magnesio. Según lo observado en las micrografías del análisis post-mortem y en los resultados de los cálculos termoquímicos llevados a cabo, se trata de un proceso que se da con bastante espontaneidad.

Los granos de cromita presentan degradación gradual, evidenciándose en la formación de una corona de reacción que posee variación composicional a lo largo del espesor de la misma (zonación).

Para el caso de los granos de magnesia-cromo electrofundida, la degradación es muy gradual, dada su baja porosidad y la estructura de los mismos consistente en matriz de magnesia con fase dispersa de cromita generada por exolución.

La tipología, mecanismos de degradación química y degradación final del refractario como resultado de otros efectos físicos (erosión y choques mecánicos y térmicos) difieren de un tipo de horno a otro, así como en función de la ubicación del refractario en cada uno de ellos; las particularidades de cada uno se desarrollan en el presente trabajo de investigación.

Abstract

This research work entitled “Physical-chemical study of the refractory materials used for the lining of the furnaces in the pyrometallurgical copper-making process”, carried out along four years, is the result of collaboration between Atlantic Copper (an affiliate of Freeport McMoran) and the University of Huelva.

The main aim of this research is the study of the refractory wear (magnesia-chromite type) used for the lining of the pyrometallurgical furnaces in the copper making industry from polymetallic sulfide ores.

The work is divided into five research lines. The first of them is focused on the study of the starting materials used in the magnesia-chromite refractory making, as well as the as-delivered refractory (before being used in the furnaces). This study the starting point for better understanding of the refractory wear shown in the rest research lines of this work.

Subsequently, three research lines are carried out to study the chemical degradation mechanisms of the refractory in different furnaces used in the copper making industry: Peirce-Smith Converter, Submerged Arc Furnace and Anode Furnace.

The results of the microstructural analyses of the refractory samples collected from the different areas of these furnaces after their working campaign, show the differences in the degradation process. These analytical results are supported by thermochemical calculations of the interaction between the molten phases present in these furnaces and the refractory, under standard process conditions, as well as under non-standard conditions (to obtain results under different scenarios).

Since the wetting and infiltration of the refractory by the molten phases are the initial stages for the refractory degradation, the last research line of this work was focused on the study of these phenomena: different refractory substrates (and raw materials) and several molten phases present in the pyrometallurgical process were used. Additionally, a novel dynamic test was developed to evaluate the refractory wear as a consequence of the interaction with the fayalitic slags by submerging refractory probes in a launder with slag from a Submerged Arc Furnace.

The degradation of the intergranular phases of the refractory (microstructure) by infiltration of the molten phases through the open porosity, leads to the dissolution of them. It involves the degradation of the refractory due to the weakening of the microstructure. Moreover, the dissolution of these intergranular phases promotes the greater contact between the phase that has infiltrated and the refractory grains. The last causes the greater or lesser chemical attack to these refractory grains (greater attack for the case of fayalitic slags).

The degradation of the magnesia phase of the refractory is a consequence of dissolution in the fayalitic slag, leading the formation of olivine solid solution with high Mg#. This high-magnesium olivine tends to solidify rapidly due to its higher solidus due to its magnesium content. As observed in the micrographs of the post-mortem analyses and in the results of the thermochemical calculations, it occurs quite fast.

The chromite grains show gradual degradation; a reaction rim is formed showing a compositional profile along its thickness (zonation).

In the case of the electrofused magnesia-chromite grains, the degradation is very gradual, as a consequence of its low porosity and its structure (magnesia matrix with dispersed phase of chromite generated by exsolution).

The typology, chemical degradation mechanisms and final refractory wear as a result of other physical effects (erosion and mechanical and thermal shocks) differ from one type of furnace to another, as well as the location of the refractory in each one. The particularities of each one are developed in the present research work.

Acrónimos

AAS: espectroscopia de absorción atómica.

AF: Horno de Afino Térmico (Anode Furnace).

CB: soplado a cobre en la etapa de conversión de mata del proceso pirometalúrgico de obtención de cobre refinado.

Chr: cromita. Fase presente en los refractarios de magnesia-cromo.

Chr-M: zona interior de grano de cromita, químicamente no modificada por acción de los fundidos del horno.

Chr-R: corona de reacción exterior formada en los granos de cromita del refractario, debido a la interacción química con las fases fundidas de los hornos.

EM ½ y EM1: mata enriquecida generada en los solados a escoria del proceso de conversión de mata en los convertidores Peirce Smith.

EMC: magnesia-cromo electrofundida. Fase presente en los refractarios de magnesia-cromo.

EPMA-WDS: Micro-Analizador de sonda electrónica con espectrómetro de longitud de onda dispersiva.

FRX: fluorescencia de rayos X.

FS: escoria final de la etapa de soplado a cobre del proceso de conversión de mata.

FSF: Horno instantáneo de fusión (Flash Smelting furnace)

Imagen BSE: Imagen de electrones retrodispersados (Back-scattered Electron), obtenida en los equipos SEM y EPMA:

M0 y M1: mata procesada en los convertidores Peirce Smith.

Mgs: magnesia. Fase presente en los refractarios de magnesia-cromo.

Mgt: magnetita.

Mtc: monticellita. Fase presente en los refractarios de magnesia-cromo localizada en las zonas intergranulares.

Ol: solución sólida olivino.

pO₂: presión parcial de oxígeno

PSC: Horno Convertidor Peirce-Smith

pSO₂: presión parcial de SO₂

R: recirculantes sólidos introducidos en el proceso de conversión de mata para control de la temperatura el baño y recuperación de cobre.

S1/2, S1 y S2: escoria generada en el proceso de conversión de mata en los convertidores Peirce Smith.

SB: soplado a escoria en la etapa de conversión de mata del proceso pirometalúrgico de obtención de cobre refinado.

SEM-EDS: microscopía de barrido electrónico (Scanning Electron Microscope; SEM) equipado con sistema de espectroscopía de energía dispersiva (ESEM-EDS).

Spl: espinela original del refractario.

Spl-M: espinela original del refractario (magnesio-cromo espinela) químicamente modificada por acción química con las fases fundidas de los hornos.

WM: metal blanco, el cual es el producto generado al final del soplado a escoria en el proceso de conversión de mata en los convertidores Peirce Smith. Mayoritariamente, su composición es el sulfuro de cobre (>98 wt%).

θ : ángulo de mojabilidad.

Glosario

Análisis post-mortem: análisis llevado a cabo al refractario usado en los hornos estudiados en el presente trabajo después de haber sido utilizados en su ciclo de trabajo. Se puede llevar a cabo este tipo de análisis tanto a nivel macroscópico como a nivel micro.

Ataque dinámico: test llevado a cabo al refractario donde se aplica movimiento al material atacante o degradante de dicho refractario que se pretende evaluar.

Ataque estático: test llevado a cabo al refractario donde no se aplica movimiento al material atacante o degradante de dicho refractario que se pretende evaluar.

Banda de reacción (en refractario): zona químicamente modificada en la zona el refractario en contacto con las fases fundidas contenidas en los hornos pirometalúrgicos.

Cara caliente (del refractario): superficie del refractario que se encuentra en contacto con las fases fundidas contenidas en los hornos pirometalúrgicos. Es la cara de mayor temperatura del refractario.

Cobre blíster: cobre obtenido como producto de la fase de conversión de la mata generada en la etapa de fusión de los concentrados. La pureza de dicho cobre es del 99.0 wt% Cu.

Convertidor Peirce Smith: horno cuya función es la de obtener cobre blíster a partir de la oxidación de la mata generada en la etapa de fusión de los concentrados. Su geometría es cilíndrica horizontal y posee toberas sumergidas en el baño para la inyección de aire (o aire enriquecido en oxígeno). En su eje de simetría se ubica una boca por la cual entran y salen todos los materiales de partida y los producidos.

Cromita: *sensu stricto* es el mineral FeCr_2O_4 , el cual forma parte del grupo de las espinelas. Para el caso de los refractarios, se refiere a $(\text{Mg,Fe})(\text{Cr,Al,Fe})_2\text{O}_4$, siendo los componentes mayoritarios el magnesio y el cromo.

Escoria anódica: fase fundida generada en la etapa de refinado térmico debido a la oxidación parcial del cobre. Su composición mayoritaria es óxido de cobre.

Escoria fayalítica: escoria generada en las etapas de fusión de concentrados y conversión de mata, cuya composición es básicamente fayalita (Fe_2SiO_4), aunque también contiene cantidades significativas de magnetita (Fe_3O_4).

Escoria final: análoga a la escoria anódica, pero en este caso se genera al final del soplado a cobre de la etapa de conversión de la mata, debido a la oxidación parcial del cobre blíster obtenido.

Espalación (spalling): separación de una parte del refractario del resto del mismo, debido a efectos de degradación química y/o choques térmicos y mecánicos.

Espinela: solución sólida de fórmula general AB_2O_4 , siendo A y B cationes de carga +2 y +3 respectivamente. Se agrupan en aluminio-espinelas, ferro-espinelas y cromo-espinelas fundamentalmente. Normalmente se presentan como soluciones sólidas de varios tipos de espinelas.

FactSage®: software surgido de la unión de dos grandes bases de datos termodinámicas en abril de 2001 como eran FACT-Win (Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics; Thermfact, Canada) y ChemSage (GTT-Technologies, Alemania). Basado en termoquímica (bases de datos termodinámicas almacenadas), llevando a cabo equilibrios de fases complejas mediante un algoritmo para la búsqueda de la minimización de la energía libre de Gibbs.

Horno de Afino Térmico: horno del proceso pirometalúrgico de obtención de cobre que procesa el cobre blíster generado en la etapa de conversión de la mata procedente de la fusión de los concentrados. El producto final de este horno es cobre anódico, el cual sirve de material de partida para llevar a cabo el proceso de refinado electrolítico.

Horno de Arco Sumergido: también conocido como horno de limpieza de escorias, se trata de un horno del proceso pirometalúrgico de obtención de cobre que procesa habitualmente la escoria fayalítica generada en las etapas de fusión de los concentrados y de conversión de la mata, con el objetivo de reducir el contenido de cobre en las mismas.

Horno de Fusión Flash: horno del proceso pirometalúrgico de obtención de cobre dedicado a la fusión de los concentrados para obtener mata rica en cobre, escoria fayalítica y gases ricos en SO₂.

Infiltración (del refractario): penetración de las fases fundidas en el interior de los materiales refractarios a través de sus poros (porosidad abierta).

Metal blanco: fase fundida generada al final del soplado a escoria de la etapa de conversión de la mata cuya composición mayoritaria es Cu₂S (>98 wt%).

Mojabilidad: se define en función del ángulo de mojabilidad, el cual es el ángulo formado por una gota de líquido cuando se encuentra en contacto con un sólido sobre un plano horizontal. La mojabilidad es mayor cuanto menor sea dicho ángulo.

Olivino: solución sólida cuyos *end-members* son la forsterita (Mg₂SiO₄) y fayalita (Fe₂SiO₄)

Refractario: material que es capaz de soportar, elevadas temperaturas, las condiciones a las que se somete, sin modificar significativamente sus propiedades estructurales y químicas durante un período de tiempo.

Refractario de alúmina-cromo: material refractario cuya composición es mayoritariamente alúmina y cromita.

Refractario de magnesia-cromo: material refractario cuya composición es mayoritariamente magnesia y cromita.

Soplado a cobre: fase de la etapa de conversión de la mata que viene precedida por el soplado a escoria. El material de partida es el metal blanco y el producto final obtenido es cobre blíster (además de gases ricos en SO₂).

Soplado a escoria: primera fase de la etapa de conversión de la mata. El material de partida es la mata producida de la fusión de los concentrados, además de adición de fundente para la formación de la escoria fayalítica. Los productos generados son metal blanco y escoria fayalítica (además de gases ricos en SO₂).

CAPÍTULO 1
Introducción

1.1. El cobre

La Real Academia Española de la lengua define el cobre como: elemento químico metálico, de número atómico 29, de color rojo pardo, brillante, maleable y excelente conductor del calor y la electricidad, abundante en la corteza terrestre nativo (fig. 1.1) o, más corrientemente, como sulfuro, que forma aleaciones, como el latón o el bronce, y se usa en la industria eléctrica y en la fabricación de alambre, monedas y utensilios diversos (símbolo Cu) [1].

La palabra «cobre» proviene del latín *cuprum* (con el mismo significado) y éste a su vez de la expresión *aes cyprium* que significa literalmente “de Chipre” debido a la gran importancia que tuvieron las minas de cobre de la isla de Chipre en la época grecorromana [2, 3].



Fig. 1.1: Imagen de cobre nativo.

Es un metal que puede encontrarse en la naturaleza en estado puro y esa es una de las razones por lo que se comenzó a usar desde antes del año 7000 a. C. para la fabricación de utensilios, y elementos ornamentales (Turquía o Irak) [3, 4]

La Edad del Cobre da comienzo en el 5000 a. C. [3, 4, 5] con el uso de crisoles y por tanto de la metalurgia extractiva del cobre, siendo ésta a partir de carbonatos (Irán, península del Sinaí, Egipto y los Balcanes).

En torno al año 3500 a. C., se produjo el agotamiento de los yacimientos de carbonatos en Europa y la irrupción de obtención de cobre a partir de abundantes yacimientos de sulfuros mediante oxidación de los mismos y adición de arsénico para evitar su oxidación. Las propiedades del cobre obtenido mediante esta forma eran mejores que los anteriores.

La Edad de Bronce dio comienzo hacia el año 3000 a. C., con la adición de estaño al cobre obteniendo mayor dureza [3, 4]. Hacia el 1000 a. C., el uso del bronce decreció abruptamente debido a la aparición de tecnología para procesar minerales féreos para producir hierro. El uso del bronce y cobre quedó relegado por tanto a la construcción y decoración. En torno al año 600 a. C. se introdujo su uso en las monedas.

En 1832, Michael Faraday consiguió generar diferencia de potencial haciendo mover un conductor eléctrico en un campo magnético. Con ello fue posible la construcción del generador

eléctrico [6] y el incremento de la demanda de cobre debido al uso de la electricidad. Así, en 1911 la producción mundial de cobre refinado llegó al millón de toneladas. En las últimas décadas, Chile ha conseguido ser el mayor productor mundial de cobre, pasando del 14 % de la producción mundial en 1960 al 36 % en 2006 [3].

A día de hoy, el cobre es el tercer metal más consumido en el mundo, después del hierro y el aluminio. Es el elemento con mayor conductividad eléctrica (a 20 °C es igual a $5,80 \times 10^7$ S/m) y térmica. Además, es accesible, resistente a la corrosión, se recicla de forma indefinida y posee alta ductilidad y maleabilidad. La producción actual de cobre en el mundo se encuentra en el entorno de los 20 millones de toneladas al año y su evolución no ha dejado de aumentar (fig. 1.2. y 1.3.) [7], elevándose las reservas actuales identificadas a 2100 millones de toneladas [3].

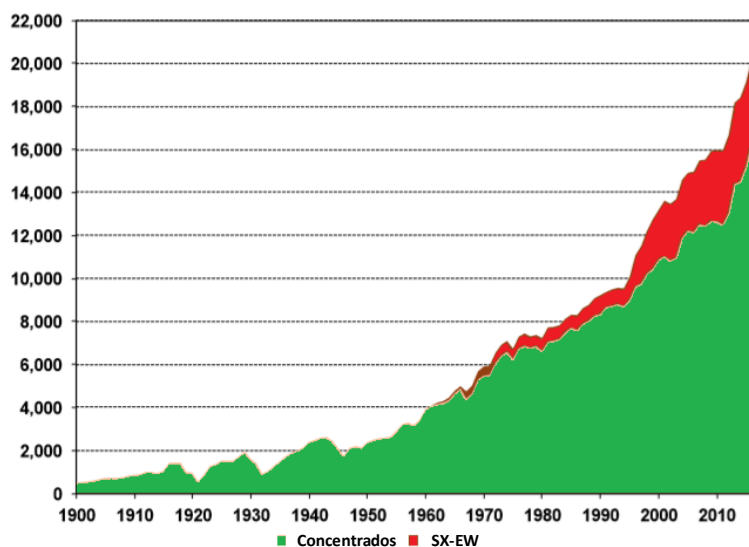


Fig. 1.2. Producción minera de cobre en el mundo (miles de toneladas/año) [3, 7].

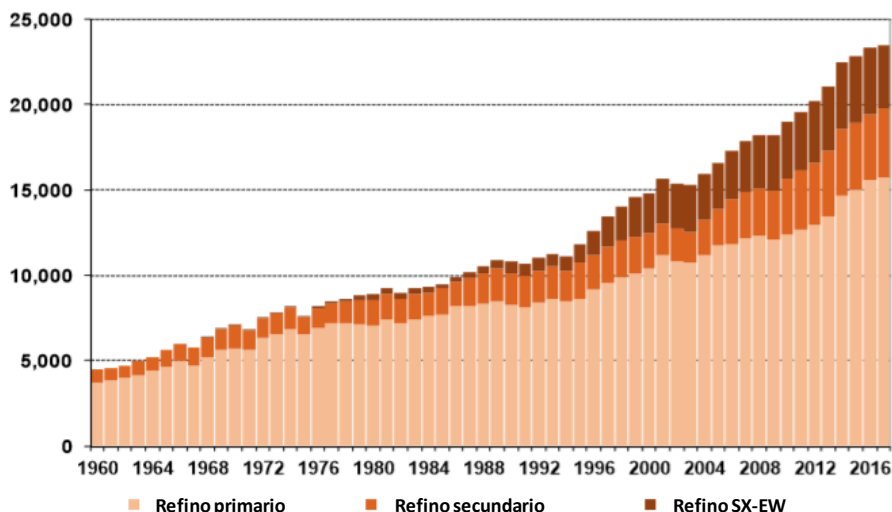


Fig. 1.3.: Producción mundial de cobre refinado (miles de toneladas/año). SX-EW: Solvent extraction-electrowinning technology [3, 7].

1.2. Metalurgia extractiva del cobre: generalidades.

La obtención de cobre se lleva a cabo mediante dos procesos o vías diferentes: pirometalurgia e hidrometalurgia. Mediante pirometalurgia se obtiene actualmente alrededor del 85% del cobre refinado en el mundo mientras que por hidrometalurgia el 15% [3, 8, 9].

1.2.1. Proceso pirometalúrgico

En el proceso pirometalúrgico se parte de minerales compuestos por sulfuros polimetálicos, mayoritariamente compuestos de sulfuro de cobre y de hierro. Se divide en los siguientes sub-procesos o etapas (fig. 1.4.): concentración del mineral, fusión de los concentrados, conversión de la mata obtenida en la fusión, refinado térmico del cobre blíster obtenido en la conversión y refinado electrolítico del cobre anódico. En el capítulo 1.5 se describen en detalle cada uno de estos sub-procesos mencionados.

La etapa de concentración del mineral se lleva a cabo en las propias minas de las que se extrae. La razón fundamental para llevar a cabo esta etapa previa a la fusión, es la de optimizar el transporte y el rendimiento global del proceso pirometalúrgico, dado que el contenido de cobre (conocido como ley de cobre) en el mineral directamente extraído de la mina suele oscilar habitualmente entre 0.5-2.0 wt% [8, 9] y por tanto el transporte no sería rentable. Además, la fusión sería muy ineficiente en lo que a recuperación de cobre y recursos energéticos en los hornos se refiere.

La concentración está basada en aumentar el contenido de sulfuros de cobre y hierro en el producto final (concentrado de cobre) mediante medios físicos, entre los que destaca fundamentalmente la flotación por arrastre con espuma.

Previamente el mineral es reducido de tamaño (0-50 μm) de cara a aumentar la eficiencia de la flotación. Posteriormente es introducido en una solución de base acuosa con compuestos que promueven que las partículas de sulfuro de cobre sean más hidrófobas. De esta forma, cuando se insufla aire por la parte baja de la solución, las partículas ricas en sulfuro de cobre tienden a acompañar a las burbujas de aire, siendo recolectadas mediante rebose en la parte superior de la celda de flotación. En la parte baja de la celda se concentran minerales de bajo contenido en cobre los cuales son retirados de forma continua como rechazo del proceso.

La siguiente etapa conlleva la fusión de los concentrados, lo cual es llevado a cabo fundamentalmente en dos tipos de hornos: hornos de fusión instantánea y hornos de toberas/lanzas sumergidas [3]. El más extendido a nivel mundial es el horno de fusión instantánea (Flash Smelting Furnace; FSF) (fig. 1.6.); se prevé que el 69% de la fusión de concentrados para 2021 sea por esta vía (fig. 1.5.) [3]. Entre los de toberas o lanza sumergida se encuentran el Isasmelt [10], Noranda [11], Teniente y Vanyukov [12, 13], aunque el número de unidades operativas en el mundo es muy reducido en comparación con el FSF, siendo algunos de ellos unidades testimoniales como es el caso del Vanyukov [8, 9].

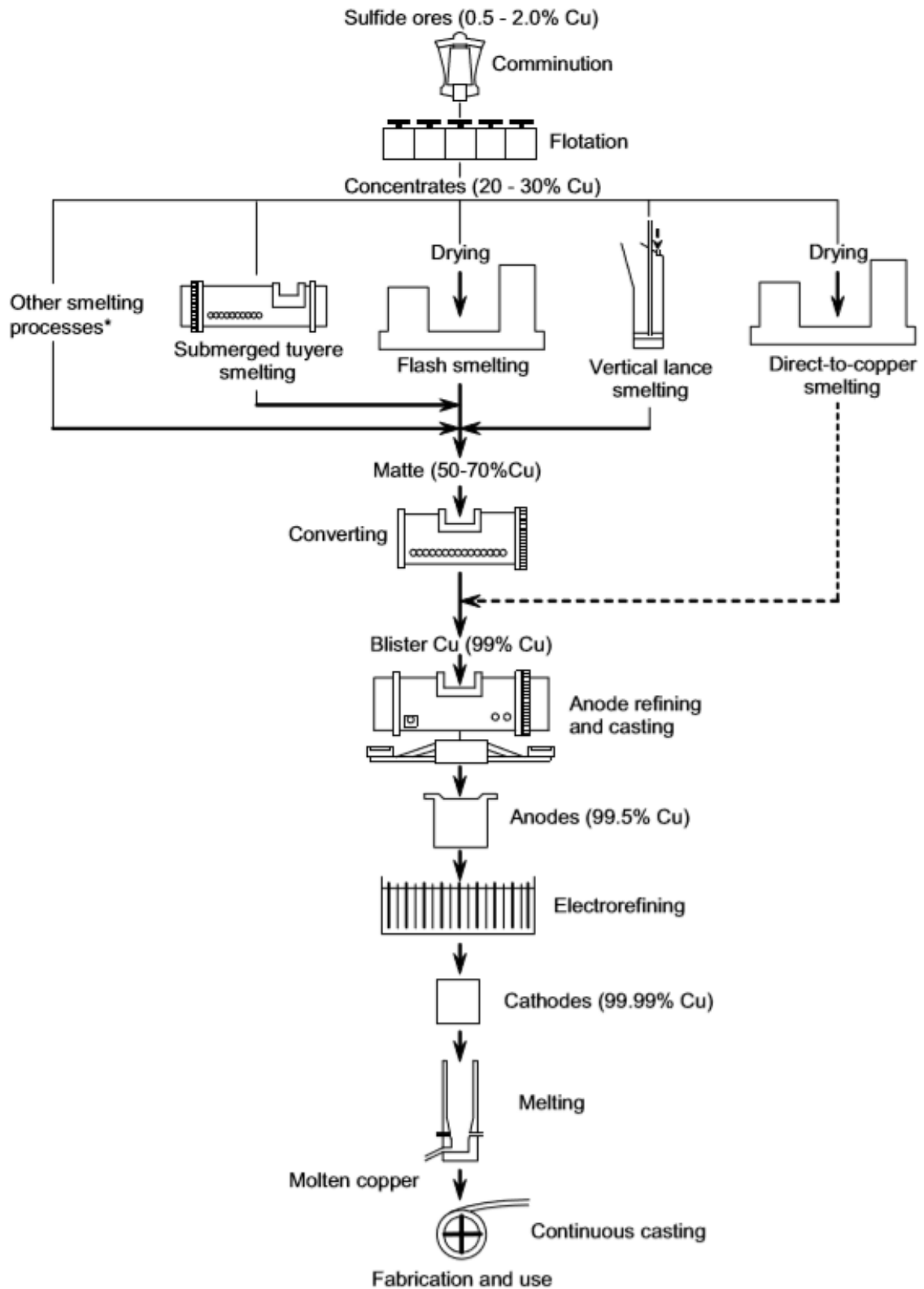


Fig. 1.4.: Esquema general del proceso pirometalúrgico de obtención de cobre (fuente: Extractive Metallurgy of Copper [8]).

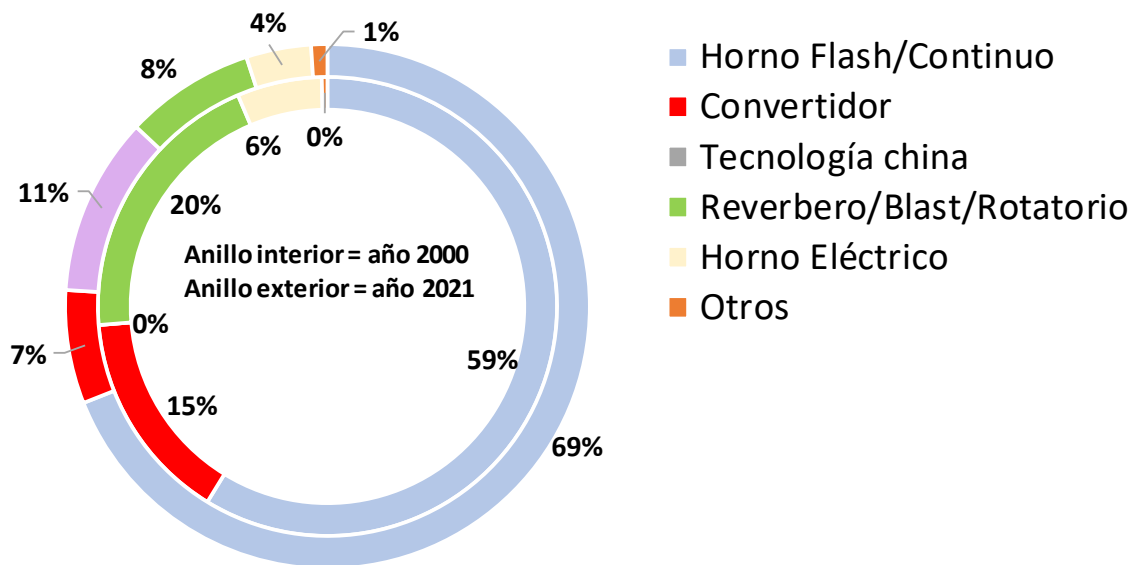


Fig. 1.5.: Distribución de capacidad de fusión de concentrados por tipo de hornos [3]. Fuente: ICSG Directory of Copper Mines and Plants –HI 2018 Edition.

La fusión consiste en un proceso oxidativo de los sulfuros polimetálicos que se encuentran en los concentrados, pero de forma limitada. La forma de limitar esta oxidación radica en restringir el oxígeno aportado a la reacción, de forma que la fase generada rica en cobre (mata) posea el grado de cobre deseado previamente.

Los productos de la fusión son tres [8, 9]:

- Fase sulfurada (mata) que contiene la mayor parte del cobre de los concentrados.
- Fase oxidada (escoria) que está formada por fayalita, magnetita y elementos minoritarios en forma oxidada.
- Fase gaseosa formada mayoritariamente por dióxido de azufre y nitrógeno. Además, posee como elementos minoritarios trióxido de azufre, oxígeno y agua. Esta fase gaseosa arrastra inquemados (polvo) procedentes del reactor.

Los productos fundidos (mata y escoria) son fácilmente separables en el reposador del horno (fig. 1.6.) gracias a la diferencia de densidad que existe entre ellos: la mata es más densa que la escoria ($3.9-5.2 \text{ g/cm}^3$ frente a $3.3-3.7 \text{ g/cm}^3$) [8, 9]. Dado que la separación de fases es un proceso en equilibrio, tanto la mata como la escoria contienen pequeñas cantidades una de la otra; ello queda evidenciado en el trabajo de Yazawa y Kameda [14] (fig. 1.10.).

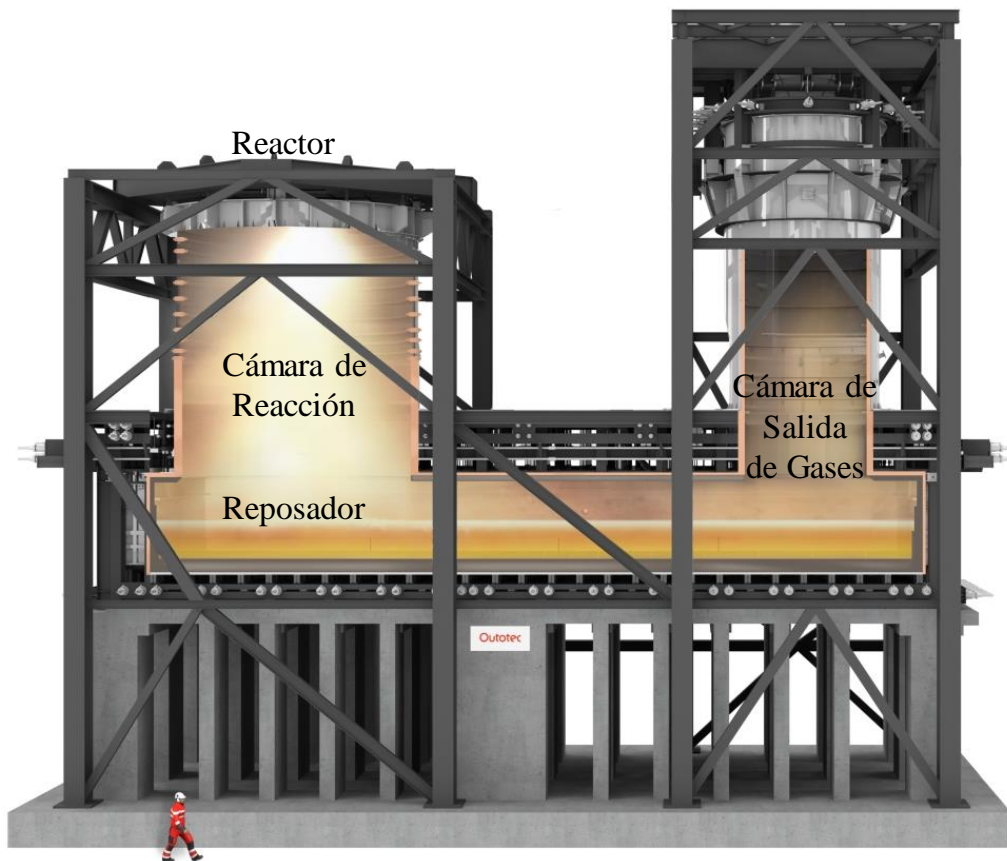


Fig. 1.6.: Recreación en 3D del interior de un Horno Flash. Cortesía de Outotec.

Uno de los objetivos metalúrgicos más importantes de la fusión es producir escoria con el menor contenido en cobre posible maximizando así la recuperación de cobre en el proceso. Esto se consigue por dos medios: manteniendo la composición de la escoria cerca de la saturación en sílice, garantizando así la inmiscibilidad de las fases mata y escoria; y además realizando el aporte energético suficiente para mantener la escoria fluida para favorecer la decantación de las partículas de mata. En definitiva, lo que se persigue es obtener el grado de separación más eficiente entre la mata y la escoria [8, 9], maximizando el rendimiento del proceso en lo que a recuperación de cobre se refiere.

La fase gaseosa obtenida es aprovechada para la generación de ácido sulfúrico gracias al elevado contenido de SO_2 que posee (habitualmente >30 vol.%), pero previamente debe reducirse su temperatura (desde $1350\text{-}1400^\circ\text{C}$ hasta estar por debajo de 50°C aproximadamente) y retirarle la materia particulada que arrastra. Ello se lleva a cabo en caldera recuperadora de calor ubicada a la salida de los hornos, donde además de reducir su temperatura por radiación y convección, parte del polvo es decantado por reducción de velocidad de los gases (expansión). Posteriormente, las partículas más finas son retiradas en precipitadores electrostáticos y finalmente en planta de lavado de gases con lavadores de agua, donde además su temperatura es llevada por debajo de los 50°C .

Reducir la temperatura de los gases es necesario debido a que, de lo contrario, provocaría el deterioro del catalizador usado para la conversión del SO_2 a SO_3 . Además, esta conversión se ve favorecida a baja temperatura puesto que se trata de una reacción exotérmica (fig. 1.7.) [15].

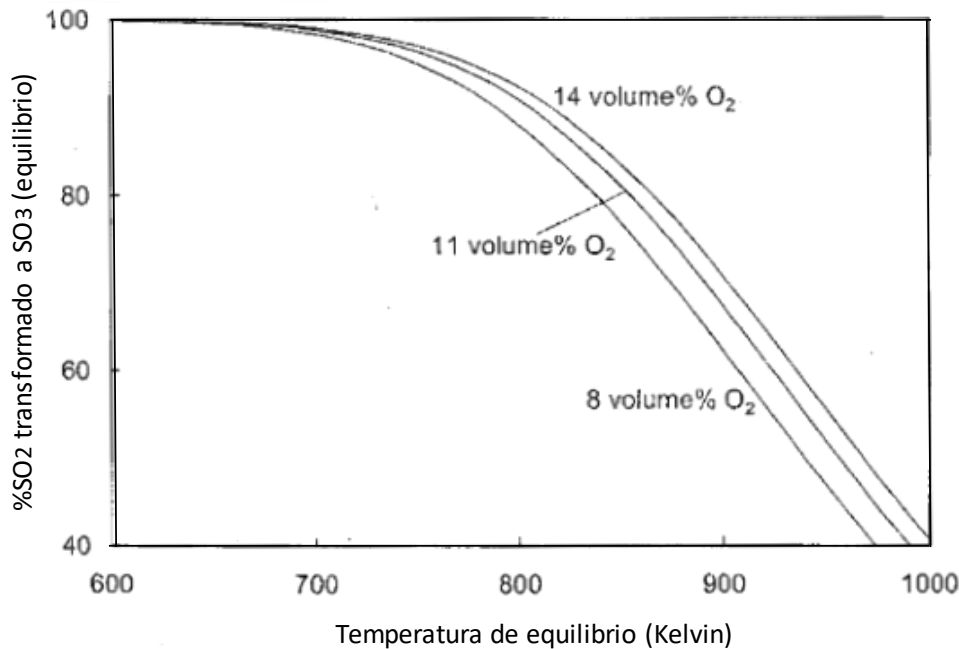


Fig. 1.7. Curva de equilibrio para la transformación de SO_2 a SO_3 [15].

La materia particulada es retirada puesto que, de lo contrario, provocaría el ensuciamiento de la superficie del catalizador para la conversión de SO_2 a SO_3 (V_2O_5) inactivándolo para tal función catalítica [15].

La escoria fayalítica generada en la fusión normalmente es procesada para retirar la mayor cantidad de cobre posible y aumentar así la recuperación metalúrgica del proceso extractivo del cobre. Este proceso es también llamado “limpieza de escorias” y las dos vías fundamentales mediante las cuales suele llevarse a cabo son: flotación y hornos de Arco Sumergido (Submerged Arc Furnace; SAF).

La recuperación de cobre de las escorias fayalíticas mediante técnicas de flotación conlleva previa solidificación, trituración y molienda de la escoria. Se basa en retirar tanto el cobre liberado por exolución durante el enfriamiento [8, 9, 16] como las gotas de mata arrastradas en la escoria, respondiendo ambos de forma satisfactoria al proceso de flotación de forma análoga al descrito en la etapa de concentración de los minerales para obtención de los concentrados (sección 1.3.1.) [17, 18]. El rendimiento de la flotación aumenta en la medida que las partículas de cobre procedentes de la exolución y las gotas de mata atrapadas sean de mayor tamaño, lo cual se favorece mediante enfriamiento lento de la escoria inicial. No resulta eficiente esta técnica de flotación para el caso de escorias con alto grado de cobre en forma disuelta, como el caso de las escorias de procesos de fusión [19], siendo más apropiado llevar a cabo la recuperación de las mismas por medios de decantación (hornos SAF).

En los SAF, el principio básico para llevar a cabo la recuperación del cobre es favorecer la decantación de las fases ricas en cobre gracias a aumentar la fluidez de la escoria procesada. Ello se consigue mediante el aumento de temperatura con el uso de electrodos sumergidos en el baño y además mediante la reducción química de parte de la magnetita contenida en la escoria (la magnetita aporta viscosidad a la escoria). Esta reducción química es llevada a cabo gracias al aporte de agentes reductores, normalmente coque o antracita.

La mata continua el proceso extractivo del cobre, para lo cual es procesada en una siguiente etapa llamada conversión. El objetivo de la conversión de la mata es retirar de forma técnicamente completa el hierro y el azufre contenidos en la misma mediante la oxidación de los mismos. La retirada del hierro de la mata da lugar a la generación de escorias fayalíticas de forma análoga a la generada en la etapa de fusión y la retirada de azufre da lugar a gases con alto contenido de SO_2 que serán procesados para generar ácido sulfúrico igualmente.

Esta conversión de la mata se lleva a cabo en hornos de conversión, entre los que destaca fundamentalmente el Convertidor Peirce Smith (PSC) por lo muy extendido que está su uso [20]. En algunos casos se usa la tecnología Flash Converting la cual se basa en solidificar la mata, triturarla, molerla e introducirla como alimentación sólida a un horno flash para continuar el proceso de oxidación. El PSC procesa la mata fundida mediante la inyección de aire (a veces con algo de enriquecimiento de oxígeno; 22-25 vol.%) a través de toberas sumergidas. Este proceso oxidativo se lleva a cabo en dos etapas perfectamente diferenciadas: solado a escoria (SB) y soplado a cobre (CB). La finalidad del soplado a escoria es retirar la totalidad del sulfuro de hierro contenido en la mata, por lo que la mata inicial pasa a ser mayoritariamente sulfuro de cobre (Cu_2S ; llamado “metal blanco”). En el soplado a cobre, el metal blanco es oxidado hasta llegar a retirar prácticamente todo el azufre ligado al cobre, reduciendo su contenido a la escala de partes por millón (ppm) y obteniendo como producto final el cobre blíster (>99.2 wt% Cu) y escoria final. La escoria final contiene compuestos oxidados de hierro debido a la cantidad de hierro residual que contenía el metal blanco y óxido de cobre (>50 wt%) debido a la oxidación de parte del cobre en la última parte del soplado a cobre por la alta presión parcial de oxígeno del sistema (entorno 10^{-4} atm.). Esta escoria final habitualmente es recirculada a la etapa de conversión.

Aunque no está muy extendido, existen procesos de fusión de los concentrados en los que se llega a directamente a cobre blíster (en 2010 sólo lo usaban tres fundiciones; Olympic Dam en Australia, Glogow en Polonia y Chingola en Zambia) [8]. Ello se consigue mediante el aumento del oxígeno aportado por tonelada de concentrado tratado, hasta llegar al punto de poder oxidar prácticamente la totalidad del hierro y azufre contenidos inicialmente en los concentrados. La principal desventaja de este proceso conocido como “direct to blister” es el elevado contenido de cobre contenido en las escorias (14-24 wt% Cu) lo cual hace muy complicada la optimización de la recuperación de cobre en dicho proceso y por tanto la optimización del mismo.

El cobre blíster pasa a ser procesado en la siguiente etapa del proceso pirometalúrgico que es el refinado térmico para lo cual se usa de forma casi única los hornos de afinado. En el refinado térmico, las trazas de azufre contenidas en el cobre blíster son eliminadas casi en su totalidad gracias a su oxidación mediante la inyección de aire en el baño fundido de forma muy controlada (usando habitualmente 1-4 toberas sumergidas). Esta retirada del azufre contenido en el cobre blíster

provoca, como efecto colateral indeseado, la oxidación de parte del cobre; ello provoca que se tenga que llevar a cabo la inyección de gas natural para reducir químicamente el óxido de cobre generado. El producto obtenido del refinamiento térmico es el cobre anódico (>99.5 wt% Cu) el cual es refinado electrolíticamente previo moldeado del mismo.

El refinamiento electrolítico del cobre anódico se lleva a cabo en celdas electrolíticas donde el cobre es disuelto en una solución electrolítica en base a ácido sulfúrico mediante la aplicación de corriente eléctrica a bajo voltaje. Esta disolución electrolítica (electrolito) posee además aditivos que favorecen la transmisión de corriente y cuyos datos no suelen estar disponibles debido a que forma parte del know-how de cada empresa. El cobre disuelto en forma CuSO_4 pasa a depositarse en las placas catódicas en estado metálico (Cu^0), llegando así al final del proceso de refinamiento: el cobre catódico (fig. 1.8.).

Parte de las impurezas del cobre anódico inicial (metales más nobles que el cobre) decantan en el fondo de las celdas electrolíticas formando un lodo de alto contenido en metales preciosos. Otra parte de dichas impurezas se disuelven en el electrolito aumentando su concentración de forma progresiva, por lo que en muchos casos resulta necesario el procesamiento del electrolito en plantas riñón que retiren de forma selectiva parte de estos elementos disueltos (Fe, Ni, Sb, Bi o As).



Fig. 1.8.: Cobre catódico obtenido mediante electrorrefino.

1.2.2. Proceso hidrometalúrgico

La materia prima de partida para el proceso de obtención de cobre por vía hidrometalurgia son minerales ricos en calcosina (Cu_2S) o bien en óxidos de cobre. Las principales etapas de este proceso son [5, 8, 9]:

- Trituración y molienda del mineral.

- Obtención de solución acuosa a partir de la lixiviación con ácido sulfúrico del cobre contenido en los minerales. Esta disolución posee bajo contenido en cobre (<6 g Cu/l).
- Generación de electrolito de alto contenido en cobre a partir de la extracción con disolvente orgánico del cobre contenido en la solución acuosa anterior.
- Electrodeposición del cobre contenido en el electrolito obtenido de alto contenido en cobre mediante electrowinning.

1.2.3. Reciclaje del cobre

La obtención de cobre mediante reciclaje de chatarra es un proceso en auge en la última década (>22% del cobre total producido a nivel mundial; fig. 1.3.) [21-25], siendo reconocidos hasta 45 grados o tipos de chatarra de cobre [26]. Destacan por su cantidad la procedente de cableado, automoción y la chatarra electrónica.

En función del origen de la chatarra, el proceso aplicado es diferente, siendo el más sencillo el correspondiente a la chatarra más pura (o aleaciones) la cual simplemente se funde y moldea para posteriormente generar el producto final con la forma necesaria (como cobre o aleación). Para el resto de chatarra, es necesario además llevar a cabo etapas de refinado, las cuales se pueden llevar a cabo en fundiciones de cobre primario o secundario.

Para el caso de las fundiciones de cobre primario, la chatarra de cobre es adicionada de forma habitual a los convertidores, ayudando a favorecer el control de temperatura de los mismos durante la oxidación de la mata procesada.

En el caso de tratamiento de la chatarra en fundiciones específicas de cobre secundario, el proceso conlleva etapas específicas de refinado las cuales comienzan con la fusión en hornos TSL obteniendo así el llamado cobre negro ($\approx 80\% \text{Cu}$) el cual será procesado en convertidores rotativos con el fin de aumentar el grado del cobre hasta el 96%. Posteriormente es refinado en hornos de afinado para finalmente retirar las últimas impurezas (Ni, Sn y metales preciosos) mediante etapa de electro-refino.

1.3. Proceso pirometalúrgico de obtención de cobre.

A continuación, se describen en detalle las etapas del proceso pirometalúrgico de obtención de cobre a partir de concentrados de sulfuros polimetálicos, así como los hornos más extensamente usados para tal fin en cada una de estas etapas: Horno Flash (FSF), Convertidor Peirce Smith (PSC), Horno de Arco Sumergido (SAF) y el Horno de Afinado (AF).

1.3.1. Concentración.

Los concentrados son obtenidos a partir de minerales mediante su reducción de tamaño (trituración y molienda) y posterior etapa de flotación donde los minerales ricos en cobre son arrastrados por las burbujas del aire inyectado a través la parte inferior de las celdas de flotación. Los minerales pobres en cobre quedan en el fondo de las celdas por decantación.

El tamaño de las partículas a procesar en la etapa de flotación resulta determinante para el rendimiento de la misma, puesto que, a mayor tamaño de partícula, menor rendimiento se obtendrá, dado que el arrastre de dichas partículas por parte de las burbujas será considerablemente menor.

Normalmente se usan hidrociclones para llevar a cabo la separación de las partículas más gruesas y que por tanto serán reprocesadas en la molienda. El funcionamiento del hidrociclón está basado en aprovechar la energía centrífuga como agente separador de las partículas finas y gruesas. La corriente alimentada entra tangencialmente, siendo acelerada y por tanto quedando las partículas más gruesas en las paredes perdiendo así velocidad y cayendo a la zona de recolección de las mismas. Las más finas quedan concentradas en la parte central, extrayéndose por la parte superior del ciclón. El grado de separación es regulado en función del agua que acompaña a la mezcla alimentada al hidrociclón: contra mayor sea la fracción de gruesos en la corriente de entrada, mayor es la cantidad de agua necesaria para llevar a cabo la separación.

En los últimos años, los análisis mineralógicos llevados a cabo mediante el uso de la microscopía electrónica están siendo de especial interés de cara a la optimización del proceso de concentración. La identificación de mayor ganga de la deseada o la forma en la que se encuentran los minerales de cobre, sirven de herramienta para el mejor ajuste de las etapas de molienda y flotación. Por ejemplo, puede darse el caso que más cantidad de hierro sea arrastrado en la etapa de flotación, y para ello la detección de la forma en la que se encuentra en el mineral resultaría muy útil de cara a optimizar dicha etapa de separación.

Dada la gran multitud de minas existentes distribuidas a lo largo del mundo, los minerales extraídos de las mismas poseen tipologías muy diferentes, por lo que los concentrados obtenidos a partir de estos minerales poseerán mineralogías bastante diferentes. A pesar de ello, suele ser habitual que la calcopirita (CuFeS_2) sea el mineral mayoritario, seguido de la pirita (FeS_2). Además, se encuentran otros minerales como la bornita (Cu_5FeS_4), calcosina (Cu_2S), covelina (CuS), esfalerita (ZnS), galena (PbS), pirrotita (FeS), tenantita ($\text{Cu}_{11}\text{FeAs}_4\text{S}_{13}$) y la tetraedrita ($\text{Cu}_9\text{Fe}_3\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), aunque la proporción de éstos es muy inferior a la calcopirita y pirita.

Los elementos mayoritarios que conforman los concentrados son el cobre (20-32 wt%), azufre (30-42 wt%) y el hierro (18-32 wt%). Referente a los elementos minoritarios, destacan con mayor proporción el zinc, plomo y níquel; en menor proporción el arsénico, bismuto, antimonio y metales preciosos, sumando el conjunto de todos ellos menos del 1 wt% (tabla 1.1.).

La mayor parte de las fundiciones del mundo procesan mezclas de concentrados (llamadas ligas de concentrados) y no un único concentrado procesado al mismo tiempo. Ello se debe a que la gran mayoría de las fundiciones no se encuentran geográficamente cerca de las minas y además a las dificultades de disponibilidad de los concentrados en los mercados.

Tabla 1.1: Composición elemental de varios concentrados de cobre diferentes procesados en 2018 en Atlantic Copper S.L.U. (Huelva; España). Analizados mediante espectroscopia de absorción atómica (AAS).

	% Cu	% SiO ₂	% Fe	% Pb	% Zn	% S	g/t Bi	g/t As	g/t Se	g/t Sb	g/t Au	g/t Cd	g/t Ni	g/t F	g/t Te
Concentrado 1	21.51	1.76	30.96	1.88	2.95	36.66	516	1781	25	930	1.2	89	9	93	23
Concentrado 2	30.26	1.82	29.37	0.03	0.86	33.1	29	69	25	8	5.1	38	64	68	22
Concentrado 3	23.92	3.72	29.04	0.01	0.01	41.53	24	250	36	79	0.5	25	92	39	19
Concentrado 4	25.62	8.72	26.43	0.13	0.37	30.1	66	717	120	56	5.9	44	27	148	50
Concentrado 5	25.2	8.02	28.03	0.01	0.34	37.3	160	1750	74	106	1.2	26	20	95	75
Concentrado 6	32.9	9.9	18.21	0.04	1.49	32.26	24	15	99	16	0.4	60	15	177	17
Concentrado 7	21.93	6.1	30.23	0.09	0.29	36.14	37	328	57	18	5.6	30	13	105	22
Concentrado 8	20.4	4.02	26.04	2.48	4.48	34.7	273	1763	123	89	0.6	123	142	111	24
Concentrado 9	22.11	2.78	31.75	0.04	0.8	36.48	38	73	85	7	4.7	56	50	169	24
Concentrado 10	27.27	6.12	28.57	0.04	0.13	32.96	76	204	77	162	0.4	38	25	131	27
Concentrado 11	31.88	0.72	29.99	0.03	0.12	34.9	38	25	55	5	0.8	56	5259	16	34

En la tabla 1.1. se muestra a modo de ejemplo la composición química de alguno de los concentrados procesados en la fundición de Atlantic Copper S.L.U., los cuales proceden de los cinco continentes (no se indican sus nombres ni procedencia por razones de confidencialidad).

Por tanto, en la gran mayoría de casos, los concentrados son sometidos a etapas de mezclado en las fundiciones antes de ser procesados en los hornos pirometalúrgicos. Normalmente, dichas mezclas son llevadas a cabo de dos formas diferentes:

- Elaboración de las llamadas “camas de concentrado” que consiste en extender el concentrado en grandes superficies creando capas de diferentes concentrados una sobre la otra. El mezclado final es llevado a cabo a la hora de transportar dicha mezcla por las cintas transportadoras y en las etapas de secado.
- Mediante el uso de silos en los que se almacenan separadamente cada uno de los concentrados a procesar. Estos silos poseen básculas que permiten controlar la dosificación de cada silo a la mezcla final a obtener, la cual es vertida en cintas transportadoras donde terminan de mezclarse (y en la etapa de secado).

A lo largo de las últimas décadas, la tendencia ha sido la de sustituir el uso de las “camas de concentrado” por el sistema de mezclado mediante el uso de silos puesto que los silos proporcionan mayor control en la dosificación de cada concentrado aportado a la mezcla y por tanto mayor aseguramiento de cara a obtener la mezcla final deseada.

Tener mayor control sobre la mezcla de concentrados deseada conlleva beneficios importantes en las etapas de refinado del cobre, sobre todo en lo referente a la fusión y conversión. Entre dichos beneficios se destacan los siguientes:

- Mayor estabilidad en el grado de cobre de la mata generada en el horno de fusión, debido a que fluctuaciones en el contenido de cobre, azufre y/o hierro en la alimentación

conlleva que la reacción no avance hasta el punto deseado. Ello es debido a que el oxígeno aportado por el aire de proceso a la fusión actúa como reactivo limitante y se calcula en función de la composición de la alimentación (Cu, Fe y S) y el grado de cobre objetivo deseado para la mata. Por tanto, desviaciones en la composición de la alimentación provoca desviaciones en la estequiometría fijada y como consecuencia variaciones en el grado de cobre de la mata (y la cantidad de mata generada).

- Mayor estabilidad térmica en el horno de fusión por el mismo motivo anteriormente descrito. Si el avance de la reacción es variable, el aporte energético de las reacciones de fusión será variable.
- Variabilidad en el grado de cobre en la mata provoca a su vez variabilidad en la etapa de conversión aguas abajo. El procesado de matas con diferente grado de cobre provoca que el tiempo empleado en la conversión sea variable entre una carga y otra, afectando negativamente a la coordinación de los ciclos de los convertidores en la fundición e incluso en la coordinación operativa de la etapa de refinado térmico por los retrasos o adelantos en la recepción del cobre blíster.

1.3.2. Fusión de concentrados.

Más del 65% de la producción mundial de cobre por la vía pirometalúrgica es llevada a cabo mediante el proceso de Fusión Flash (FSF) [2, 3, 29-30]. Se trata de un proceso continuo donde se produce la oxidación parcial de sulfuros polimetálicos, donde el reactivo limitante es el oxígeno aportado en el aire de proceso (aire enriquecido). El tiempo de reacción suele ser 1-3 segundos y la temperatura suele oscilar entre 1250-1350°C, siendo la mayor temperatura en la zona de reacción. Existe en operación otro tipo de horno instantáneo conocido como INCO, pero su uso está restringido a un par de unidades operativas en Canadá y alguna más en Estados Unidos [12].

Entre los parámetros operativos a tener en cuenta, dos son los más destacados por la influencia que tienen sobre la reacción tanto desde el punto de vista del balance de materia como el energético, lo cual se desarrolla ampliamente en el libro publicado por Davenport *et al.* Sobre análisis, control y optimización de la operación de fusión flash [28]:

- Coeficiente de oxígeno: se define como el oxígeno aportado en el aire de proceso para llevar a cabo la reacción de oxidación por cada tonelada de liga de concentrados procesada. Dado que el oxígeno es el reactivo limitante para llevar a cabo la oxidación de los sulfuros polimetálicos, para una misma liga, un aumento del valor del coeficiente provoca mayor oxidación y por tanto mayor grado de cobre en la mata generada, menor cantidad de mata generada, mayor cantidad de escoria producida y mayor contenido de SO₂ en los gases.
- Enriquecimiento de oxígeno del aire de proceso: se define como la proporción de oxígeno (vol. %) que contiene el aire de proceso y tiene influencia directa en el balance térmico del horno de fusión. A menor enriquecimiento del aire de proceso, mayor es la

cantidad de nitrógeno y por tanto mayor es la cantidad de energía retirada del horno por medio de los gases. El nitrógeno actúa de enfriador puesto que no tiene ninguna interacción química en el proceso de oxidación (inerte). A mayor enriquecimiento ocurre lo contrario, es decir, menor energía es retirada del horno con los gases debido a la menor proporción de nitrógeno en los mismos.

Además de estos parámetros operativos, existen otros factores a tener en cuenta de cara a llevar a cabo una fusión lo más eficiente posible:

- Adecuado contacto entre el aire de proceso y el material a fundir. El contacto entre los reactivos ha de ser lo más homogéneo posible en el reactor de forma que la densidad de nube [31] sea homogénea evitando así zonas donde el contacto entre los reactivos sea mayor y por el contrario zona en los que sea menor.
- Adecuada distribución de tamaños del material a fundir (y del fundente y recirculantes). La reacción de fusión es del tipo sólido-gas, siendo la superficie específica un factor limitante en la misma: contra menor sea el tamaño de partícula, mayor es la superficie específica y por tanto más eficiente será el contacto sólido-gas. Dentro de la distribución de tamaños, se debe incluir el fundente (sílice), dado que éste no llega a fundir debido a su elevado punto de fusión, por lo que la superficie específica del mismo juega un papel fundamental, pudiéndose encontrar granos de sílice no incorporados al fundido debido a este hecho.
- Reposo de los fundidos. Después de producirse la fusión en el reactor, los materiales fundidos caen por gravedad a la zona baja del horno (reposador) donde se lleva a cabo de forma efectiva la separación de fases (escoria-mata) por diferencia de densidades entre ambas fases (fig. 1.9.). El diseño del horno favorece que el tiempo de reposo no sea demasiado escaso de cara a reducir las pérdidas de cobre en las escorias por arrastre mecánico. Adicionalmente, es conveniente no trabajar con demasiado nivel de escoria en el reposador puesto que la distancia que tendrían que recorrer las partículas de mata para decantar sería mayor y tendiendo a aumentar las pérdidas de cobre en las escorias por medios mecánicos.

Los productos de la fusión de concentrados son:

- la mata (fase fundida rica en sulfuros polimetálicos),
- escoria (fase fundida de compuestos oxidados) y
- gases ricos en dióxido de azufre y nitrógeno.

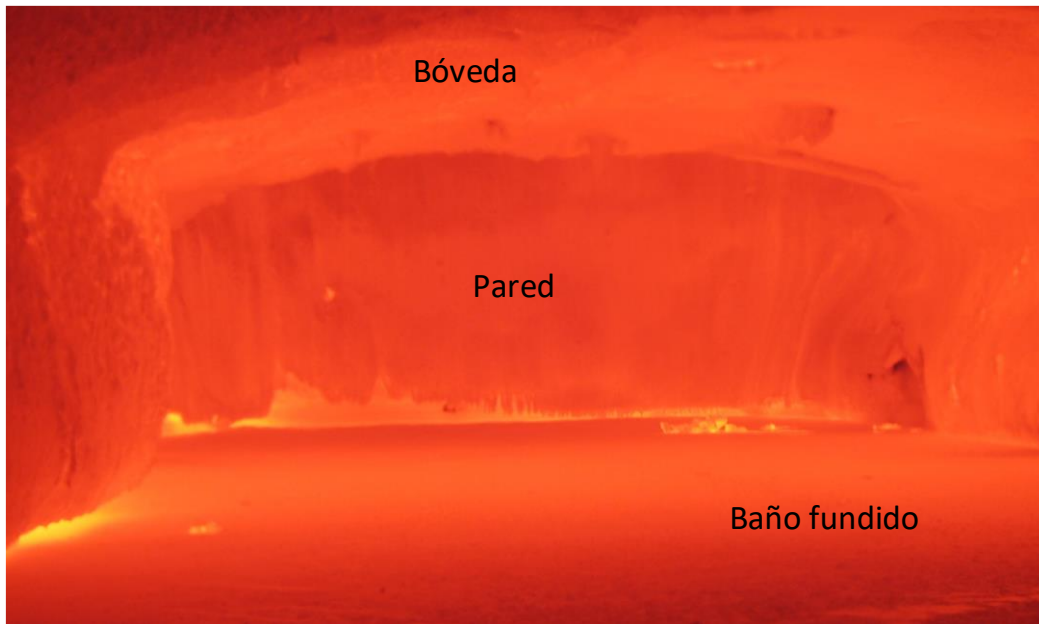


Fig. 1.9.: Vista interior del reposador de un Horno Flash en operación. Imagen obtenida en Atlantic Copper.

Los concentrados que conforman la liga tienen cierta proporción de sílice en su composición (tabla 1.1.), aunque habitualmente resulta necesario adicionar sílice extra para actuar como fundente de cara a la formación de las escorias fayalíticas y producir la efectiva separación entre dicha escoria y la mata según describió Yazawa y Kameda en su trabajo [14]. De este trabajo se puede extraer la figura 1.10. donde se pone de manifiesto que la adición de sílice al sistema Fe-O-S-SiO₂ provoca la separación entre la fase rica en óxidos (escoria) y la fase rica en sulfuro (mata).

Las escorias generadas son fundidos fundamentalmente de Fe-O-SiO₂, con contenidos menores de Al₂O₃, MgO, CaO, PbO y ZnO entre otros. Al bajar la temperatura del sistema, este fundido escoria da lugar a una solución sólida olivino de carácter fayalítico con muy bajo número de magnesio (menor de 0.5) y a una fracción de solución sólida espinela (magnetita). Esta magnetita es formada por las condiciones oxidativas del sistema, con presión parcial de oxígeno entre 10⁻⁸-10⁻⁹ atm., lo cual conlleva que el área de saturación en magnetita sea más amplia contra mayor sea el grado de oxidación para una misma temperatura [32] (fig. 1.11.). Por tanto, a mayor grado de mata, mayor presión parcial de oxígeno y por tanto la saturación en magnetita será mayor.

La magnetita aumenta la viscosidad de las escorias dificultando así el proceso de separación de partículas de alto contenido en cobre hacia la mata por decantación. Ello provoca el aumento de las pérdidas de cobre debido a fenómenos mecánicos; existe otra fracción de pérdidas de cobre en las escorias debido a fenómenos químicos el cual es cuantificable mediante cálculos termodinámicos (disolución) [8, 14, 32]. Por otro lado, tampoco interesan elevados contenidos de sílice en las escorias debido a que ésta no llega a fundir completamente (su punto de fusión es superior a la temperatura existente en el horno) y por tanto tiende a aumentar también la viscosidad.

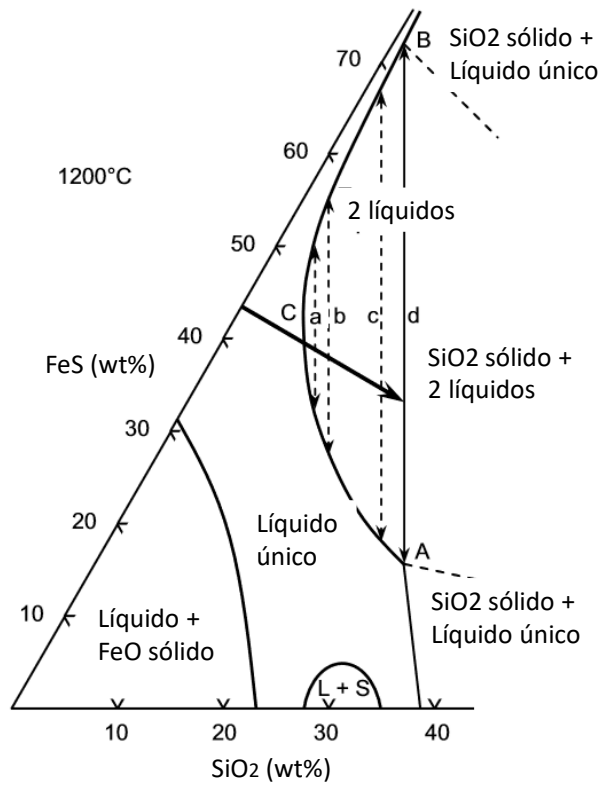


Fig. 1.10.: Sección isoterma a 1200°C del diagrama de fases del sistema Fe-O-S-SiO₂. [14].

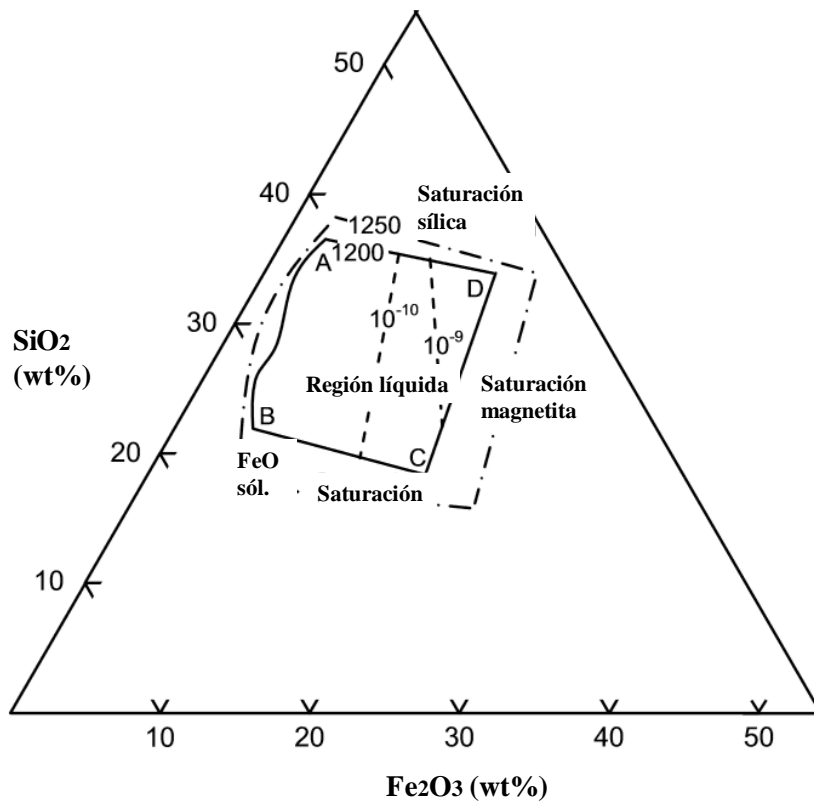


Fig. 1.11.: Diagrama de fases del sistema FeO-Fe₂O₃-SiO₂ donde se muestra la superficie *liquidus* que determina la saturación en FeO, sílice y magnetita [32].

El gas generado en la fusión de los concentrados posee como elementos mayoritarios dióxido de azufre procedente de la oxidación de los sulfuros polimetálicos y nitrógeno que actúa como inerte y enfriador, el cual es aportado por el aire de proceso. Además de estos componentes mayoritarios, el gas contiene componentes minoritarios entre los que destacan los siguientes:

- CO_2 y H_2O procedentes de la combustión de hidrocarburos para compensar las pérdidas térmicas en el horno.
- SO_3 el cual puede ser considerado una ineficiencia dentro del proceso de fusión y que puede provocar problemas de corrosión en los equipos del sistema de gases por condensaciones ácidas en puntos fríos. Parte del SO_3 se forma por reacción homogénea en el quemador de concentrados y otra parte se forma por reacción heterogénea en la caldera recuperadora de calor y con la intervención de los óxidos polimetálicos que acompañan al gas en forma de polvo arrastrado [33].
- Elementos volátiles entre los que destacan el plomo, arsénico, bismuto, mercurio, flúor y antimonio [34, 35].

Además de los componentes propios del gas, éste arrastra polvo procedente de la fusión el cual está formado por inquemados procedentes de la reacción de fusión. Valores típicos de polvo arrastrado oscilan entre 6-8 wt% de la alimentación al horno flash. Este polvo es recolectado a lo largo del sistema de gases, caldera recuperadora de calor (fig. 1.12.) y precipitadores electrostáticos, para ser recirculado como parte de la alimentación del horno.

Por tanto, a la hora de ajustar el balance de oxígeno a aportar a la reacción de fusión, así como el balance de energía, se ha de tener en cuenta la cantidad de polvo recirculado por este motivo.



Fig. 1.12.: Vista interior de caldera recuperadora de calor que trata gases de la fusión en Horno Flash en Atlantic Copper.

El tercer producto de la fusión de los concentrados es la mata, en la cual se concentra el cobre en forma de sulfuro (Cu_2S). Según el diagrama de Ellingham (fig. 1.13.) [5, 36], la oxidación del sulfuro de cobre no se lleva a cabo mientras exista en el sistema sulfuro de hierro e incluso sulfuro de plomo o zinc debido a la menor espontaneidad de la reacción de oxidación del sulfuro de Cu (mayor energía libre de Gibbs).

Aunque la mata posee mayoritariamente sulfuro de cobre, ésta contiene parte del sulfuro de hierro inicial de los concentrados dado que la oxidación de este último ha sido llevada a cabo de forma parcial al haber limitado el oxígeno introducido para llevar a cabo el proceso de oxidación. Además, la mata posee 3-4 wt% de magnetita (posee cierto grado de solubilidad en la mata).

La mata es un producto intermedio del proceso pirometalúrgico de obtención de cobre y es sometida al proceso de conversión para producir cobre blíster a partir de la misma, después de retirar todo el sulfuro de hierro y el azufre asociado al cobre (junto con parte de las impurezas).

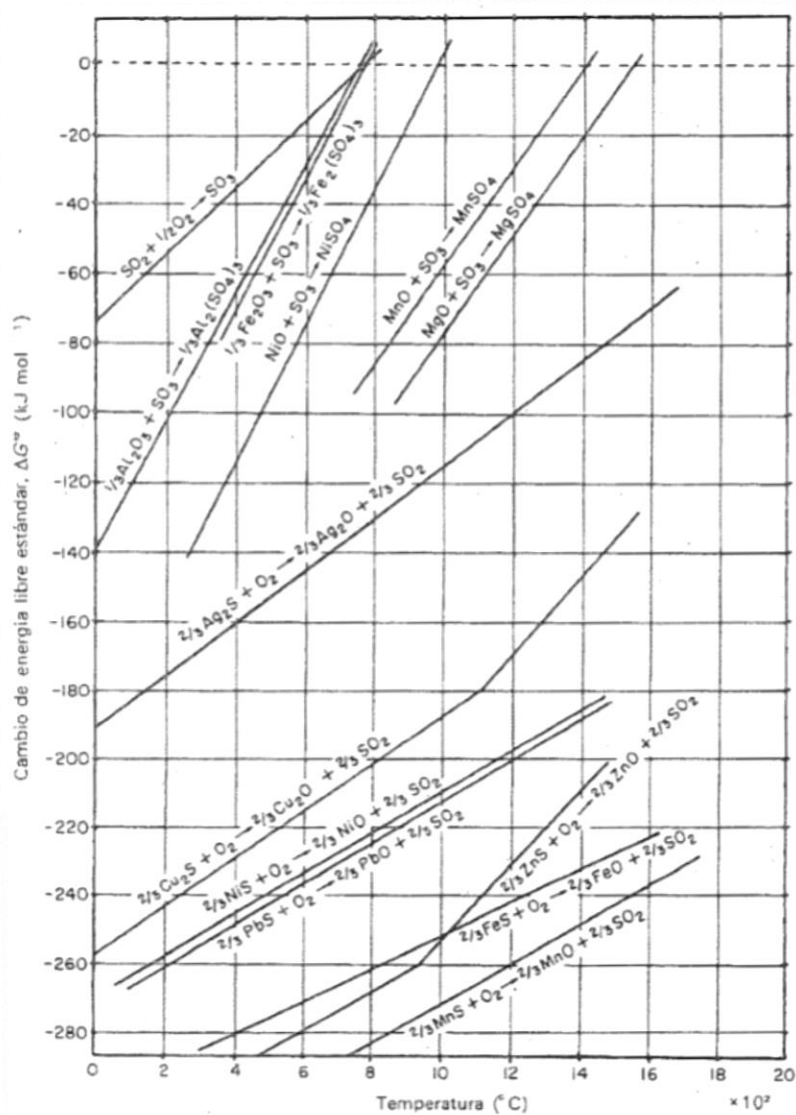


Fig. 1.13.: Diagrama de Ellingham para reacciones de oxidación [36].

1.3.3. Conversión de mata.

Para la conversión de la mata procedente de la etapa de fusión, el horno más comúnmente utilizado es el Convertidor Peirce Smith (PSC) (fig. 1.14.) [8, 9, 20, 37-41]. La conversión es un proceso por lotes (discontinuo), donde se produce la oxidación de casi la totalidad de los sulfuros polimetálicos contenidos en la mata fundida mediante la inyección de aire (a veces ligeramente enriquecido en oxígeno; 22-25 vol.% O₂) a través de toberas sumergidas en el baño.

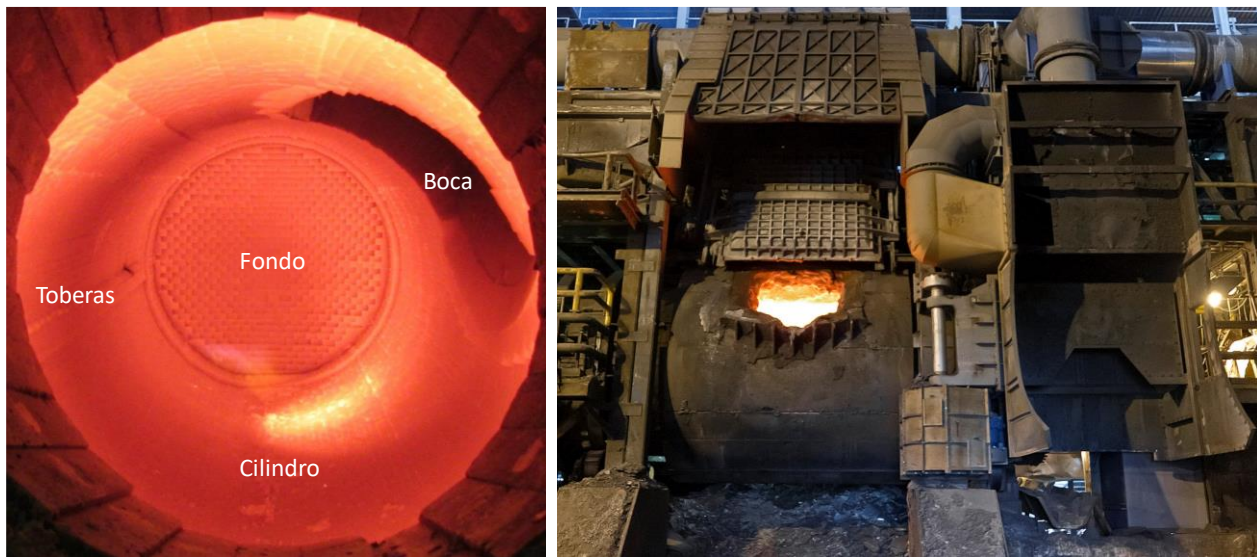


Fig. 1.14.: (izq.) Vista de un PSC después de finalizar la curva de calentamiento del refractario (antes de recibir material fundido). Imagen tomada del convertidor estudiado en este trabajo. (dcha.) Disposición exterior de un PSC.

Operativamente el proceso es llevado a cabo en dos etapas debido a la diferente finalidad de las mismas:

- Soplado a escoria: esta primera etapa tiene como finalidad la retirada del sulfuro de hierro contenido en la mata, el cual había retirado parcialmente en la etapa de fusión anterior. Esta etapa de soplado a escoria puede dividirse a su vez en varios pasos (primer soplado a escoria, segundo soplado a escoria, etc...), optimizando así el contenido de cobre en la escoria (mínimo) y maximizando la cantidad de mata que puede ser tratada, dado que entre cada soplado a escoria existe la posibilidad de introducir mata adicional para también ser procesada.

Al igual que en el proceso de fusión, en el soplado a escoria del proceso de conversión se introduce también sílice como fundente, de cara formar la escoria que se separará de la mata por diferencia de densidad con ésta. En este caso, la sílice tiene mayor tamaño de partículas para evitar que sea arrastrada con los gases.

Una vez retirado todo el sulfuro de hierro y parte de los elementos minoritarios (impurezas), el producto final del soplado a escoria es un fundido cuya composición es casi totalmente sulfuro de cobre (e impurezas minoritarias) llamado “metal blanco”.

- Soplado a cobre: el objetivo de esta segunda etapa es la retirada del azufre que va ligado al cobre en forma de sulfuro de cobre, gracias a continuar introduciendo aire a través de toberas sumergidas en el baño fundido. El producto final del soplado a cobre es el llamado “cobre blíster” el cual posee pureza en torno al 99.0 wt% Cu.

Como subproducto indeseado, se forma la llamada escoria final, la cual es generada al final del soplado a cobre como consecuencia de la oxidación de parte del cobre producido. Esta oxidación de parte del cobre está provocada por la elevada presión parcial de oxígeno al final del soplado a cobre (en torno a 10^{-4} atm.) debido al escaso contenido a azufre en el sistema (del orden de partes por millón; ppm) [8, 42]. Parte de esta escoria contiene además fayalita y magnetita como consecuencia del contenido remanente de sulfuro de hierro del metal blanco y por la no adecuada retirada de escoria del convertidor una vez finalizado el soplado a escoria de forma que parte de esta escoria se quede dentro del PSC.

La temperatura del baño del PSC tiende a elevarse como consecuencia de la energía liberada en el proceso de oxidación de los sulfuros. Para mantener el control de la temperatura, resulta necesaria la adición de material en estado sólido para ser fundido, lo cual es además beneficioso para la fundición dado que resulta una gran oportunidad de recircular materiales. En el caso del soplado a escoria, se introduce escoria triturada de alto contenido en cobre o bien mata solidificada la cual proviene de residuos de limpieza de canales o cubas de transporte de mata. Para el caso del soplado a cobre, se usa material rico en cobre como chatarra de cobre o bien ánodos defectuosos que no son adecuados para el refinado electrolítico o bien el cobre anódico que no ha llegado a consumirse en el refinado electrolítico.

1.3.4. Recuperación de cobre contenido en las escorias.

En el proceso pirometalúrgico, las escorias generadas en la etapa de fusión de concentrados y en el soplado a escoria de la etapa de conversión de la mata suelen ser procesadas para reducir su contenido de cobre, consiguiendo así aumentar la recuperación de cobre en el proceso pirometalúrgico global. Referente a la escoria final generada en la última etapa del soplado a cobre de la etapa de conversión no es sometida a procesos de recuperación de cobre debido al elevadísimo contenido de cobre que posee (≈ 50 wt%).

El volumen de escoria generada de la etapa de fusión suele ser mucho mayor que el correspondiente a la etapa de conversión: la relación 80:20 es buena referencia [valor habitual en Atlantic Copper]. Estos valores pueden cambiar relativamente en función del grado de cobre en la mata generada en la fusión dado que, para grados de mata mayores, mayor será la escoria generada en la fusión y menor en la etapa de conversión (y viceversa).

El cobre contenido en las escorias varía mucho dependiendo de si proceden de la fusión (1-2 wt% Cu) o bien de la etapa de conversión (3-8 wt%) [8, 9, 37, 42]. Estos valores dependen mucho del grado de la mata que se encuentre en equilibrio con esa escoria, de forma que, a mayor grado de cobre en la mata, mayor contenido de cobre en la escoria asociada [43]. Por ello, el contenido de cobre en las escorias de la etapa de fusión siempre será predominantemente en forma de sulfuro y menor cantidad que el de la etapa de conversión, que será predominantemente en forma oxidada [16, 45-46]. Además, dicho contenido de cobre es mayor dependiendo del avance del sopado a escoria dentro de la propia etapa de conversión siendo el contenido de cobre en la escoria generada en el primer sopado a escoria menor que el correspondiente al segundo sopado a escoria y lo mismo pasa si comparamos el segundo con el tercer sopado a escoria (se demuestra en la sección 4.2.4.1. de este trabajo).

El cobre contenido en las escorias tiene dos orígenes: disolución química y arrastre mecánico. El cobre de las escorias que está disuelto químicamente puede estar en forma oxidada (Cu_xO) o en forma de sulfuro (Cu_2S) y otra parte es consecuencia del arrastre mecánico el cual es exclusivamente en forma de sulfuro como consecuencia de no ser totalmente eficiente la separación entre la escoria y la mata en los procesos de fusión y conversión, e incluso dependiendo del grado de la mata (gotas menos pesadas para grado de mata menor) [47, 48].

La proporción de cada uno de estos dos tipos de cobre contenidos en las escorias varía en función de la etapa del proceso en la que se ha generado la escoria de forma debido a varios factores:

- Presión parcial de oxígeno: las escorias procedentes de la fusión poseen mayor contenido de cobre en forma de Cu_2S que las procedentes de la conversión dado que la presión parcial de oxígeno en la fusión es menor. Por el contrario, la proporción de cobre en forma oxidada es mayor en las escorias de la conversión debido a la mayor presión parcial de oxígeno existente en dicha etapa respecto a la fusión [46]. Además, por este mismo motivo, a medida que se avanza en los sopados a escoria dentro de la etapa de conversión, mayor es la proporción de cobre en las escorias en forma oxidada.
- Tiempo de reposo del baño fundido: en la etapa de fusión, un horno tipo FSF es más propicio a favorecer la decantación de las gotas de mata reduciendo así la proporción de cobre atrapado por medios mecánicos en la escoria (Cu_2S). Por el contrario, la decantación no está tan favorecida en otros tipos de hornos de fusión como son los de lanza sumergida (Isasmelt) [10] o de toberas (Teniente, Noranda o Vanyukov) donde la agitación del baño es notable. Este mismo hecho ocurre en los PSC los cuales poseen gran agitación durante la operación debido a la inyección del aire a través de las toberas sumergidas, unido al casi nulo tiempo de reposo una vez acabado el sopado a escoria debido a causas operativas (ciclos continuados de trabajo tendiendo a minimizar los tiempos de espera sin soplar).
- Viscosidad de las escorias: escorias con mayor viscosidad dificultan la decantación de las gotas de mata, por lo que la proporción de cobre atrapado mecánicamente en las mismas tiende a ser mayor para estos casos. Por tanto, escorias con elevados contenidos de sílice o bien de magnetita, tienden a tener mayor proporción de cobre debido a

arrastre mecánico. Un ejemplo de ello son las escorias del último soplado a cobre de la conversión, las cuales poseen el mayor contenido de magnetita de todas debido a la mayor presión parcial de oxígeno en ese punto del proceso [42].

- Temperatura de la escoria: a mayor temperatura de la escoria, menor es el cobre retenido mecánicamente. Aunque el incremento de la temperatura en los hornos es un parámetro técnicamente sencillo de mejorar, en muchas ocasiones no es la práctica más adecuada a llevar cabo. Ello se debe a que mayor temperatura de trabajo en los hornos tiene efectos negativos, entre los que destaca: mayor consumo energético (mayor consumo de combustibles y mayor consumo de oxígeno para reducir la proporción de nitrógeno en el aire de proceso) y mayor desgaste de refractario (incrementa el coste y número de paradas para su reposición, así como el riesgo de fallos en el mismo por desgaste acelerado).

Las dos vías fundamentales para llevar a cabo la recuperación del cobre contenido en las escorias son la hidrometalúrgica mediante flotación y la pirometalúrgica mediante decantación usando de Horno Eléctrico de Arco Sumergido. La flotación se trata de un proceso totalmente análogo al descrito anteriormente en el apartado 1.3.1. para la concentración del mineral de cobre extraído de las minas.

En este apartado se describe la vía pirometalúrgica de tratamiento en Horno Eléctrico de Arco Sumergido (SAF) (fig. 1.15.). En este tipo de hornos, el objetivo a perseguir es la decantación de las gotas de mata atrapadas mecánicamente en la escoria lo cual se lleva a cabo gracias a las siguientes medidas [49]:

- Aumento de la temperatura de la escoria mediante calentamiento con electrodos, aumentando así la fluidez de la misma. De todas formas, esta medida debe tener en cuenta que el incremento de la temperatura tiende a incrementar supone mayor consumo energético y el mayor desgaste de refractario con el consiguiente coste que conlleva su reposición y paradas del horno.
- Eliminación de parte de la magnetita contenida en la escoria gracias a la reducción de la presión parcial de oxígeno usando para ello agentes reductores (coque o antracita).
- Proporcionar a la escoria tiempo de decantación adicional al que hayan podido tener en los hornos de los que proceden. Por ello, la operación en los hornos eléctricos dedicados a la recuperación de cobre es llevada a cabo por lotes, de forma que son llenados y mantenida la escoria dentro el máximo tiempo que la operación permita (tiempo de reposo) para luego ser vaciado completamente. Este tiempo de reposo en muchas ocasiones es acortado debido al aumento de producción en las fundiciones, así como a la mayor generación de escoria por la generalizada bajada de ley de cobre en los concentrados a nivel mundial [3, 50].



Fig. 1.15.: Imagen interior de Horno Eléctrico de Atlantic Copper en operación con los electrodos no sumergidos en el baño. Se indican los componentes principales del mismo.

Los electrodos (fig. 1.16.) están formados por pasta auto-cocida (Söderberg), fabricada con materiales como la antracita desgasificada y COK de petróleo, mezclados un aglutinante carbonoso (alquitrán, brea), presentando la siguiente composición general:

- 40 % de Antracita,
- 40 % de COK de petróleo o metalúrgico y
- el resto de alquitrán o brea.

La calidad del electrodo finalmente cocido, producido a partir de una pasta dada, está gobernada por la velocidad de cocción y por la eficiencia del cracking pirogénico de los compuestos volátiles en los poros del electrodo durante este proceso de cocción.

En los hornos de reducción de escoria de cobre, la zona de cocción del electrodo se encuentra en la zona próxima a la bóveda (1 m por encima aproximadamente). La cocción comienza ligeramente por encima de las mordazas de contacto eléctrico. El calor que se precisa para la cocción, proviene en parte del calor de conducción del arco eléctrico y en parte al paso de corriente a través de la pasta parcialmente cocida.

A título orientativo en la cocción de la pasta se pueden definir distintas zonas con los siguientes rangos de temperatura:

- A 25°C la pasta es sólida y se la conoce como pasta cruda.
- De 60 a 80°C se reblandece y funde, conociéndose como el punto de reblandecimiento.
- Aproximadamente a la temperatura de 300°C empieza a solidificarse y endurecerse, lo cual se conoce como el punto de endurecimiento.
- Aproximadamente a la temperatura de 700°C la solidificación está acabada, conociéndose con el nombre de pasta coquizada o cocida y es cuando el electrodo está formado.



Fig. 1.16.: Imagen de sistema de regulación hidráulico de electrodo en horno SAF. Cortesía de Atlantic Copper.

Otro factor a tener en cuenta es el descenso del electrodo dentro del horno que depende del consumo de electrodo. Este a su vez está determinado por el proceso particular que se lleve a cabo en el horno. En general es posible controlar el consumo de electrodo en cm/día si el funcionamiento del horno es uniforme y continuo.

1.3.5. Refino térmico del cobre blíster.

El cobre blíster, producto de la conversión de la mata, posee un contenido de cobre superior al 99.0 wt%, y entre la fracción restante de su composición, se encuentra azufre y oxígeno además de elementos minoritarios (Ni, Bi, As, Sb y metales preciosos principalmente). El contenido de azufre y oxígeno es variable, pero a modo de referencia, el azufre suele ser alrededor de 200 ppm y el oxígeno alrededor de 3000 ppm, según la operación en Atlantic Copper y la bibliografía consultada [8, 12]. De hecho, el nombre de “cobre blíster” se debe a que, a causa de este contenido de azufre y oxígeno se forman burbujas de SO₂ de forma que al solidificar queda la superficie del cobre con estas burbujas (blisters). De esta forma el cobre resulta frágil y su superficie irregular por lo que el riesgo de cortos eléctricos en las celdas del refino electrolítico es elevado.

El refino térmico se lleva a cabo, en la mayoría de las fundiciones, en hornos rotatorios llamados hornos de Afino (fig. 1.17.), teniendo dicho proceso dos etapas diferenciadas:

- Etapa de oxidación del azufre la cual se lleva a cabo mediante la inyección de aire en el baño de forma análoga a la llevada a cabo en un PSC, pero dosificada mucho más

lentamente; normalmente tan sólo a través de 1 ó 2 toberas (aunque en algunos casos se llega hasta a cuatro). Dado que en esta etapa se incrementa la presión parcial de oxígeno en el orden de 10^{-4} atm. (muy bajo contenido de azufre en el sistema), parte del cobre es oxidado involuntariamente.

- Etapa de eliminación del oxígeno (etapa de reducción) mediante el aumento de la presión parcial gracias a la inyección de hidrocarburo (gas) en el baño.

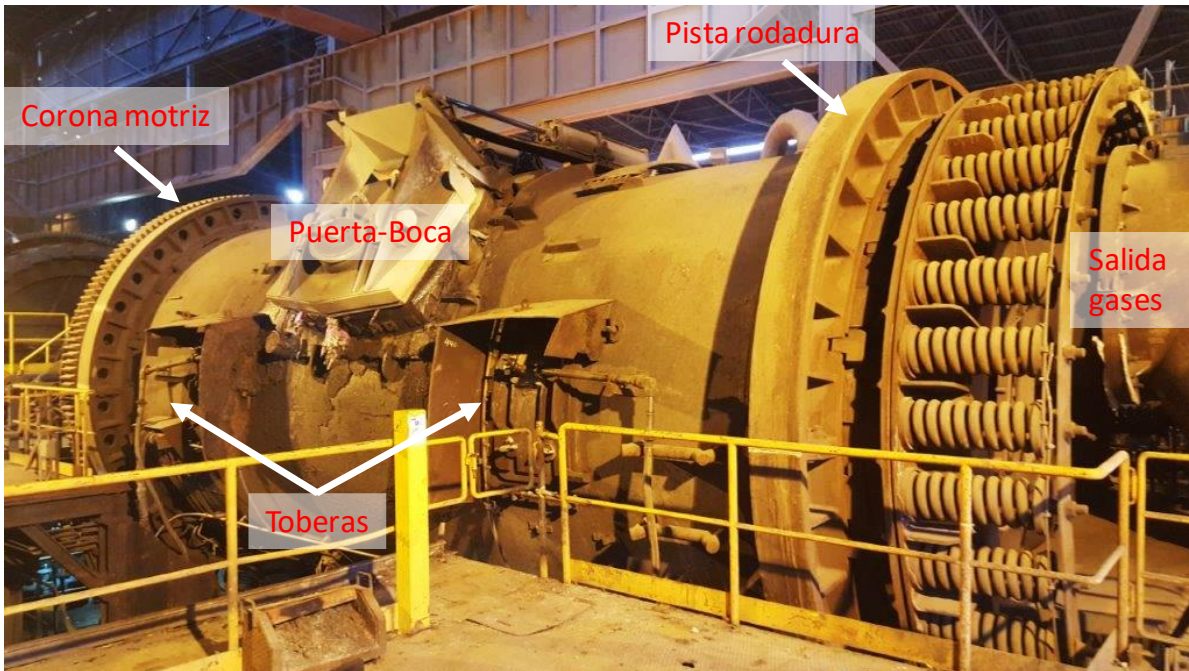


Fig. 1.17.: Imagen de Horno de Afinación usado en Atlantic Copper.

El cobre final es catalogado como cobre anódico y en el caso de Atlantic Copper, el contenido de azufre es de 30 ppm y de oxígeno 1600 ppm. Dichos valores son similares a los obtenidos en la mayoría de las fundiciones [51].

De cara a mantener la temperatura del baño a un nivel adecuado para el posterior moldeo del cobre final (cobre anódico), durante la etapa de reducción es necesario aportar energía mediante el uso de mecheros, normalmente de gas natural.

El cobre anódico es moldeado en piezas que servirán como ánodos para el proceso de refinación electrolítica (fig. 1.18). Los objetivos más importantes a tener en cuenta en el moldeo de los ánodos son:

- La uniformidad de las superficies obtenidas en los ánodos. Ello se consigue con el adecuado contenido de azufre y oxígeno en el cobre además del correcto vertido del cobre en los moldes, temperatura del cobre vertido, ajuste de la temperatura de enfriamiento en la rueda de moldeo y velocidad de la misma.

- Espesor del ánodo. Para ello la cantidad vertida en el molde ha de ser lo más constante posible, con el menor margen de variabilidad. Ello se consigue mediante la correcta precisión y baja variabilidad en la pesada durante el vertido del cobre en el molde [51].

En algunos casos (no es una técnica muy extendida), se lleva a cabo moldeo de colada continua donde el cobre es vertido de forma continuada, creando una plancha continua a solidificar, la cual es cortada en los ánodos finales usando una prensa cortadora la cual respeta la forma final a adoptar [52].



Fig. 1.18.: Imagen de rueda de moldeo para cobre anódico. Cortesía de Atlantic Copper.

1.3.6. Refino electrolítico del cobre anódico.

Por norma general, todo el cobre generado en los procesos de metalurgia extractiva tanto por vía pirometalúrgica como hidrometalúrgica, es finalmente refinado electrolíticamente. El electrorrefino se basa en la disolución electroquímica del cobre contenido en los ánodos y posterior deposición de cobre puro en los cátodos. Parte de las impurezas contenidas en los ánodos son disueltas y otras precipitadas formando lodos anódicos en los fondos de las cubas electrolíticas. Entre éstas últimas se encuentran los metales preciosos, lo cuales acompañan al cobre hasta este punto final del proceso.

Por tanto, este proceso obtiene la eliminación de las impurezas que acompañan al cobre, lo cual es fundamental para poder darle uso en la aplicación más importante que tiene el cobre que es la de aplicaciones eléctricas (>99.99 wt% Cu). Además, la recuperación de metales preciosos supone un beneficio adicional el cual no es desechable.

El proceso básico del proceso de electrorrefino conlleva la aplicación de un potencial eléctrico entre el ánodo de cobre que actúa como electrodo positivo y el cátodo que será finalmente donde quedará depositado el cobre puro. Esto ocurre gracias a la migración de los cationes de cobre y

electrones producidos en la reacción del cobre del ánodo con la solución, los cuales se transportan mediante un circuito y un suministro de energía externa (en el caso de los electrones) y por difusión y convección (cationes). Todo el sistema ánodo-cátodo se encuentra sumergido en una celda que contiene una solución de sulfato de cobre acidificada (junto con aditivos que favorecen el proceso; particulares de cara empresa).



1.19.: Refinería electrolítica (cortesía de Atlantic Copper).

El contenido de elementos en el electrolito ha de ser controlado, regulando el contenido de cobre en el mismo (normalmente mediante electrolisis), eliminación del As, Sb, Bi y además evaporación del agua del electrolito sin Cu y precipitación del Ni, Fe y Co en forma de sulfatos.

Los parámetros de control más importantes en este proceso son: la pureza del cátodo, la producción total y el consumo de energía por tonelada de cátodo obtenida (eficiencia de corriente eléctrica). Para el control de estos parámetros es necesario tener en cuenta fundamentalmente las siguientes variables: calidad del ánodo en lo referente a dimensiones, irregularidades en superficie y composición, las condiciones del electrolito y la densidad de corriente del cátodo, además del espaciado entre los electrodos y la prevención de cortocircuitos.

El comportamiento de las impurezas del ánodo durante el proceso de electrorrefino resulta fundamental de cara al control del proceso. Las principales impurezas son As, Bi, Fe, Ni, Pb, Sb, Se y Te, de las cuales podemos distinguir los siguientes comportamientos:

- Metales preciosos: la plata contenida en el ánodo se disuelve hasta cierto grado, puede ocurrir que si se disuelve una pequeña cantidad de NaCl o HCl (hasta 0.05 Kg/m^3) esta precipita a partir del electrolito como AgCl. El oro y los metales del grupo platino no se disuelven en el electrolito, luego no se van a quedar en él ni se van a depositar en el

cátodo. Cualquier aparición de estos metales en el cátodo se debe a la absorción de pequeñas cantidades de residuos del ánodo.

- S, Se, Te: pasan principalmente a los residuos del ánodo, ya que no se disuelven electroquímicamente en el electrolito. Suelen aparecer en los ánodos como compuestos de cobre y plata (Ag_2Se , Cu_2Se ...)
- Pb y Sn: no son apreciables porque son insolubles en el electrolito.
- As, Bi, Co, Fe, Ni y Sb: es necesario eliminar estas impurezas, ya que aumenta su concentración en el electrolito durante el electrorrefino puesto que, al ser menos nobles que el cobre, tienden a disolverse junto con éste (y además mejor). Para su eliminación, se llevan a cabo purgas del electrolito y el uso de plantas “riñón” para su captación.

1.4. Los materiales refractarios

1.4.1. Generalidades

Se puede definir “material refractario” como el material que es capaz de soportar, elevadas temperaturas, las condiciones a las que se somete, sin modificar significativamente sus propiedades estructurales y químicas durante un período de tiempo.

Los materiales refractarios son usados como recubrimiento interno en los hornos pirometalúrgicos de cualquier tipo de industria (siderúrgica, acero, cobre, aluminio, etcétera...), así como en los elementos accesorios para el transporte de material fundido dentro de las fundiciones. También son usados en la industria del cemento, petroquímica, cerámica, vidrio y residuos entre otras. De hecho, históricamente los centros de producción de refractarios han sido puntos de especial control estratégico en momentos de conflictos bélicos dada la gran dependencia que tienen multitud de industrias con la del refractario.

Los materiales refractarios resultan estratégicos para estos procesos, dado que cualquier fallo (de instalación o de rendimiento) podría provocar la inutilización de un horno con las consecuentes pérdidas de producción asociadas, además de posibles daños colaterales (por derrame de material fundido fundamentalmente).

Existen muchos tipos de materiales refractarios, dado que son fabricados de acuerdo a las necesidades específicas de cada proceso (en la sección 1.5. se describen los refractarios específicos usados en el proceso pirometalúrgico del cobre, cuyo estudio es objeto de esta tesis). Lo que define el uso de un tipo de refractario u otro para cada aplicación determinada es:

- Temperatura del proceso. En función de su composición, los materiales refractarios soportan altas temperaturas sin deformarse. En la tabla 1.2. [12] se muestran las temperaturas de fusión de las principales materias primas básicas a partir de las cuales se fabrican los refractarios.

- Material fundido con el que van a estar en contacto/interacción. Una mala selección del tipo de refractario para una determinada aplicación puede derivar en un desgaste acelerado del mismo debido a fenómenos de degradación química. Un ejemplo de ello lo podemos encontrar precisamente en la industria del cobre, la cual hasta los años 1910's usaba material refractario en base a sílice, lo cual provocaba la rápida degradación química de los mismo por reacción con el óxido de hierro generado en la oxidación de los concentrados para formar olivino fayalítico [38]. La introducción de refractario en base magnesia marcó un gran cambio en el proceso pirometalúrgico del cobre debido a soportar mejor la degradación química provocada por las escorias.
- Condiciones de choques térmicos. Dependiendo del tipo de horno y proceso (continuo o por lotes), el material refractario estará sometido a mayores o menores choques térmicos, lo cual se debe tener en cuenta a la hora de seleccionar el refractario a usar.
- Condiciones de choques mecánicos. Este fenómeno se da fundamentalmente en los hornos cuyo proceso es llevado a cabo por lotes dado que se producen ciclos de llenado (y vaciado), tanto con material fundido (por ejemplo, el caso de los PSC o los hornos de afino) o bien materiales sólidos recirculantes o revalorizables.

De forma general, los materiales refractarios suelen estar compuestos de algunos de estos seis compuestos: SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Cr_2O_3 , ZrO_2 , CaO y C . En el trabajo publicado por Köf [53] se muestra de forma esquemática la localización de los diferentes refractarios en función de su composición en base a los compuestos mencionados (fig. 1.20.). Para el caso de la industria del cobre, los refractarios usados son de $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$, aunque contienen pequeñas cantidades de Al_2O_3 y CaO (y de Fe_xO_y ; impureza).

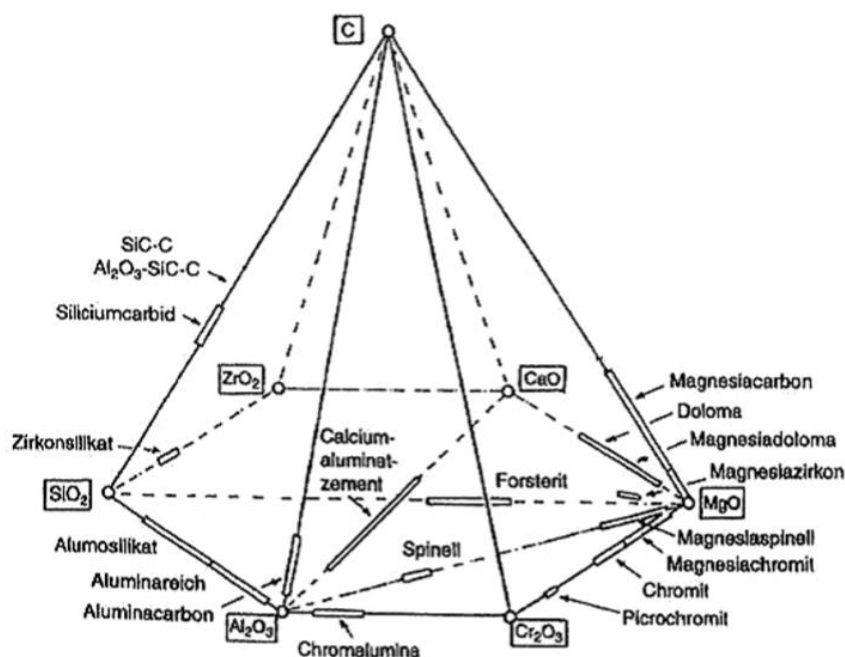


Fig. 1.20.: Principales materiales básicos y localización de los componentes principales refractarios [53].

Tabla 1.2. Principales compuestos base de los refractarios en función del diagrama de la figura 1.20.

Fórmula química	Nombre mineral	Punto de fusión [°C]	Densidad [g/cm ³]	Naturaleza química
CaO.Al ₂ O ₃	Aluminato de calcio	1600	2.98	
SiO ₂	Cristobalita	1725	2.31	ácido
CaO.2Al ₂ O ₃	Dialuminato de Ca	1750	2.91	
ZrO ₂ .SiO ₂	Circón	1775	4.60	
3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	Mullita	1840	3.16	
2MgO.SiO ₂	Forsterita	1890	3.21	
Al ₂ O ₃	Corindón	2050	3.99	neutral
MgO.Al ₂ O ₃	Espinela	2135	3.58	
Cr ₂ O ₃	Eskolaíta	2275	5.22	ácido
CaO	Cal	2580	3.22	básico
ZrO ₂	Baddeleyita	2680	3.16	neutral
MgO	Periclasa	2840	3.58	básico
C	Grafito	3600	2.26	

1.4.2. Clasificación

Se pueden establecer diversas clasificaciones de los materiales refractarios en función del parámetro o característica que se observe. Las clasificaciones habitualmente establecidas en la bibliografía son las siguientes:

- En función de la temperatura que puedan soportar sin sufrir reblandecimiento ni deformación, la norma DIN 51060 clasifica los materiales refractarios en tres tipos: resistente al fuego (<1500 °C), refractario (≥1500°C) y altamente refractario (≥1800°C).
- Teniendo en cuenta su carácter químico se diferencian en ácidos, neutros y básicos [55, 56]. Este carácter químico determina la reactividad que tendrá el refractario al entrar en contacto con medios fundidos (o gases) en el interior de un horno u otro tipo de aplicación a alta temperatura.
- Por su composición química, la clasificación es muy extensa y bastante específica. La tabla 1.3. [54] engloba la mayoría de ellas, las cuales son derivadas del diagrama de la figura 1.20.
- El formato también sirve de parámetro de clasificación. Por un lado, están los materiales refractarios conformados (poseen forma definida como ladrillos y piezas) y por otro lado se encuentran los no conformados (hormigones y fibras).
- En función de la porosidad, se establecen dos clasificaciones: refractarios densos y aislantes (fig. 1.21.). Como consecuencia de su elevada porosidad, los aislantes son

materiales de baja o muy baja conductividad térmica y capacidad térmica; además, su resistencia a la corrosión y al ataque químico es muy baja (son muy permeables, tendiendo a ser penetrados más fácilmente por agentes exteriores). La porosidad es muy variable, pero habitualmente se encuentra entre el 45-95 vol.%.

Tabla 1.3. Clasificación de refractarios por su composición química.

Tipo	Clase	Composición (wt%)							
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaO	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	C	SiC
Ácidos	Refractarios de muy alto contenido en alúmina	> 56.0							
	Refractarios de alto contenido en alúmina	45.0-56.0							
	Refractarios aluminosos	30.0-45.0							
	Refractarios silico-aluminosos	10.0-30.0							
	Refractarios de semisilice	< 10.0	< 93.0						
	Refractarios de sílice		> 93.0						
Básicos	Refractarios basado en Carborundo (SiC)								> 50.0
	Refractarios de Forsterita (SiO ₂ ·2MgO)			≈ 50					
	Refractarios de Espinela (Al ₂ O ₃ ·MgO)								
	Refractarios de Dolomía			≈ 40	≈ 60				
	Refractarios de magnesita			> 80					
	Refractarios de magnesita-cromo			55.0-80.0		5.0-18.0			
	Refractarios de cromo-magnesita			25.0-55.0		18.0-32.0			
Refractarios especiales	Refractarios de Cromita			≤ 25.0		≥ 55.0			
	Refractarios basados en coque o antracita								
	Refractarios basados en grafito								< 30.0
	Refractarios basados en óxido de circonio			≈ 33					≈ 67.0
	Refractarios a base de carburos: ZrC, TaC, BC, TiC, etc...								
	Refractarios a base de nitruros: ZrN, BN, AlN, etc...								
	Refractarios a base de boruros, como el Boruro de Cromo (CrB)								
	Refractarios a base de siliciuros: MoSi ₂ , WSi ₂ , etc...								
	Refractarios a base de óxidos altamente refractarios: Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , BeO, ThO, etc...								
	Compuestos metalocerámicos								



Fig. 1.21.: Configuración del refractario en la pared de un horno pirometalúrgico (cilindro de un PSC). Se muestra detalle de la configuración del refractario aislante y el no aislante o de trabajo de Mg-Cr.

1.4.3. Proceso de fabricación

El proceso de fabricación de un material refractario comienza con la adecuada selección de las materias primas. Dentro de esta selección, la calidad de estas materias primas desde el punto de vista de pureza, definirá de forma especial el rendimiento del refractario finalmente fabricado [55-58]. Por tanto, gran parte de las materias primas son sometidas a procesos de depuración (eliminación de impurezas de carácter no refractario) antes de ser usadas en el proceso de fabricación de los refractarios. Los dos ejemplos más importantes en la industria del refractario usado en la industria del cobre son:

- La magnesia, la cual es sinterizada mediante procesos como el Nedmag por ejemplo donde la magnesita previamente calcinada a 1000 – 1100 °C, peletizada y se sinterizada posteriormente a temperatura en torno a 2100 °C.
- La magnesia-cromo electrofundida, la cual se obtiene a partir de fundir en horno eléctrico a 2500°C una mezcla de magnesita de diferentes purezas y cromita de mina en granulometrías muy finas. Posteriormente es enfriada lentamente, formando cristales de gran tamaño (mayores en los casos de enfriamiento más lento). Es finalmente triturada y molida, obteniendo material de gran pureza y de baja porosidad por su carácter electrofundido.

Las diferentes materias primas son reducidas de tamaño de cara a optimizar los procesos de mezclado y prensado posteriores. Esta reducción de tamaños comienza en las operaciones mineras y posteriormente al inicio del proceso de fabricación del refractario mediante trituración vasta, fina (conos secundarios y trituradoras de rodillos e impacto) para en la última etapa pasar a la molienda (molinos de bolas y rodillos).

Los granos obtenidos del proceso de reducción de tamaños, son clasificados de cara a controlar la proporción de granos de diferentes tamaños en la mezcla final antes de la etapa de prensado.

Una vez trituradas las diferentes materias primas (de forma separada) y clasificadas por tamaño de grano, se procede al mezclado de las mismas, teniendo en cuenta además la distribución de tamaños de grano final. Esta distribución de tamaños de grano determina el grado de “empaquetamiento” que se conseguirá en el posterior prensado. Algunos autores han desarrollado trabajos en los que se analiza la distribución óptima de tamaños de grano para conseguir el grado de empaquetamiento adecuado [57].

Habitualmente se requiere al menos dos fracciones granulométricas: una que actúa de base y otra (o varias) destinada a rellenar los huecos dejados por la más gruesa. El tamaño de la fracción base además de la proporción adicionada de cada una de las fracciones usadas influye sobre la resistencia mecánica y térmica del refractario fabricado: por ejemplo, al crecer el tamaño de la fracción base, crece la refractariedad, pero también lo hace la porosidad, disminuyendo la resistencia mecánica [57].

Por tanto, para cada aplicación se debe estudiar la distribución más adecuada, controlando la relación entre los tamaños de partículas, de tal forma que la fracción más de menor tamaño

ocupe los huecos dejados por las fracciones de mayor tamaño, consiguiendo el valor óptimo de empaquetamiento. Ejemplo de ello puede verse en el diagrama del trabajo de Westman y Hugill [59] (fig. 1.22.); este diagrama representa el empaquetamiento obtenido de usar dos fracciones granulométricas, indicando la fracción de cada tamaño que es la adecuada para obtener la máxima compactación posible.

El mezclado es llevado a cabo en mezcladoras rotatorias durante varias horas, asegurando así la homogeneidad de la mezcla final obtenida. En las mezcladoras se dosifica, además de las materias primas refractarias, agentes aglomerantes que jugarán un papel fundamental en el proceso de cocción final en lo que respecta a las uniones intergranulares. Estos aglomerantes pueden ser inorgánicos (cal, cemento refractario, silicato sódico o sulfato de magnesia en solución acuosa entre otros) u orgánicos (alquitrán, breas, almidón, melazas, etc...).

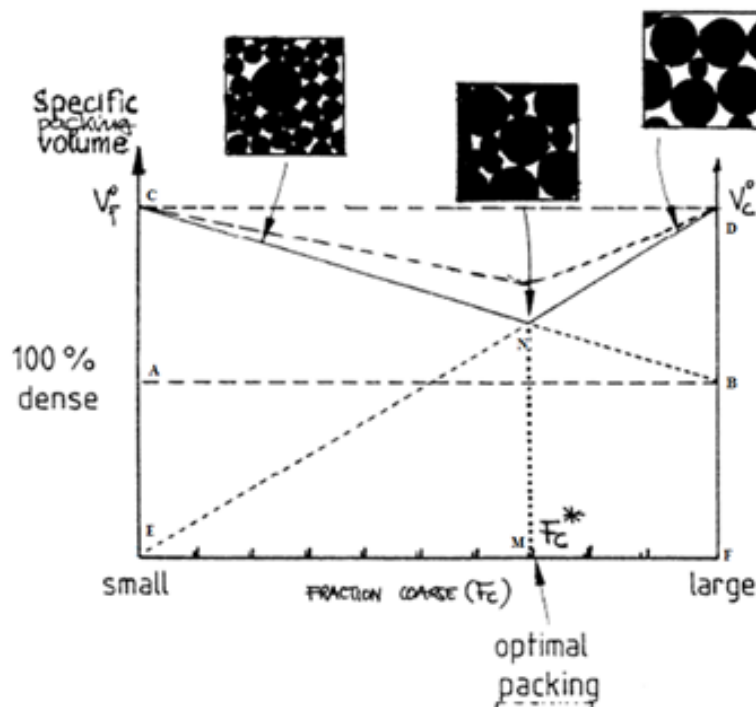


Fig. 1.22.: Diagrama de empaquetamiento de dos fracciones de tamaños de sólidos (Westman y Hugill [59]).

Posteriormente al mezclado, se lleva a cabo la etapa de prensado para conformar las piezas finales según la forma requerida. Este prensado normalmente es llevado de cabo en prensas de 2000-2500 t/cm³.

La última etapa del proceso de fabricación del refractario es la cocción la cual es llevada a cabo habitualmente en hornos de túnel usando gas natural [54]. Esta etapa se lleva a cabo en varios estadios, siendo la duración total más de tres días habitualmente:

- Secado para retirar el agua libre contenida, la cual se encuentra contenida en los poros y en las zonas intergranulares. Dada la existencia de agua en poros de difícil salida hacia

la superficie de la pieza, el secado debe empezar a temperatura inferior a 100°C de cara a facilitar la difusión lenta del vapor generado sin aumentar de la porosidad interna.

Esta es una de las razones de aplicar de la etapa de secado precia a la cocción, ya que, si la extracción del agua de poro se efectuara durante la cocción, ésta se vería obligada a salir por medio de una capa sinterizada de material, aumentando la porosidad abierta de la pieza cocida.

Respecto al agua intergranular, ésta es retirada a temperaturas superiores a 100°C y su eliminación modificará el volumen de la pieza. Por ello, el secado se debe llevar a cabo teniendo en cuenta la curva de velocidad intrínseca de secado y contracción del material (fig. 1.23.): al principio existirá una película continua de agua sobre la superficie de las partículas la cual se moverá debido a las fuerzas de capilaridad tan rápido como sea eliminada y la pieza se contraerá en un volumen equivalente al agua perdida, poniéndose en contacto las partículas a medida que el agua es eliminada.

Cuando la pieza pierde el agua de fácil salida (punto crítico) y el transporte de agua hacia la superficie se hace más difícil ya que los granos se han acercado y el agua es eliminada por difusión gaseosa, siendo la velocidad intrínseca de secado más lenta.

Para el secado se utilizan los secadores de tipo túnel y de cámara.

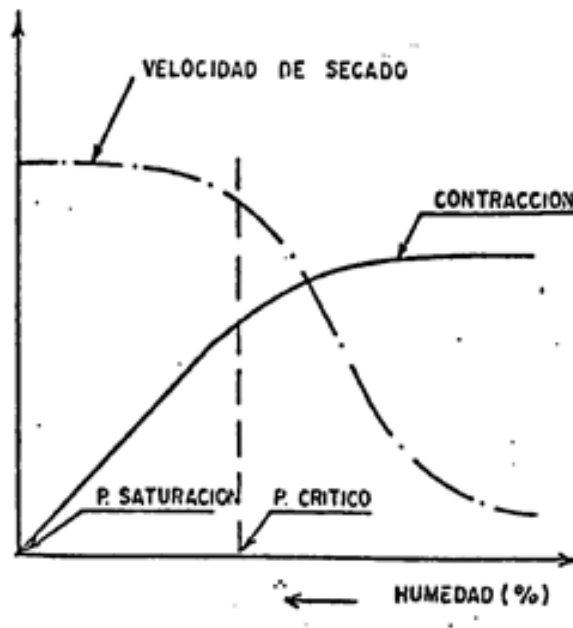


Fig. 1.23.: Curva de velocidad intrínseca de secado y la contracción del material.

- Cocción, la cual determinará la estabilidad térmica y resistencias mecánicas del refractario final. Los parámetros fundamentales a controlar en la cocción son: temperatura, la cual ha de ser al menos igual a la de trabajo del material para evitar transformaciones de fases de forma incontrolada e indeseada durante su uso; el tiempo de tratamiento y la velocidad de calentamiento y enfriamiento.

Los siguientes fenómenos ocurren durante la cocción:

- Cambios de fase en estado sólido o transformaciones cristalográficas, formándose especies estables que deben continuar después del enfriamiento (lento). Estas transformaciones llevan asociadas cambios de densidad en material refractario.
- Descomposición térmica para el caso de materias primas que no hayan sido estabilizadas térmicamente (minerales hidratados, carbonatos, sulfatos o materia orgánica, por ejemplo). Esta descomposición conlleva pérdida de masa de la pieza.
- Sinterización de los granos cristalinos bien mediante formación de fases vítreas intercrystalinas, las cuales pueden ser directas (caso de reacción entre granos) o procedentes de la matriz de aglomeración (caso de reacción entre granos y el aglomerante adicionado).

Los hornos de cocción pueden ser de túnel o continuos y por hornadas o discontinuos.

Una vez instalado el material refractario en el horno donde va a trabajar, resulta de especial importancia llevar a cabo una adecuada curva de calentamiento (fig. 1.24.) de cara a evitar la aparición de tensiones que deriven en grietas internas (micro o macro) y que propicien la reducción del rendimiento del material refractario durante su utilización en la campaña de trabajo. Estas grietas conllevarían la generación de efecto “spalling” acelerado del material refractario.

Por tanto, las curvas de calentamiento son diseñadas en base a las propiedades del refractario y al volumen instalado del mismo en los hornos [60, 61]. La temperatura máxima de la curva de calentamiento corresponde a la temperatura de trabajo del horno en el que sea instalado. La duración de la curva depende fundamentalmente del volumen de refractario instalado en el horno (a mayor volumen, mayor duración).

Los tramos de una curva de calentamiento suelen ser comunes, aunque difieran en la temperatura a la cual se dé cada uno y su tiempo de duración [56, 60] (fig. 1.24.).

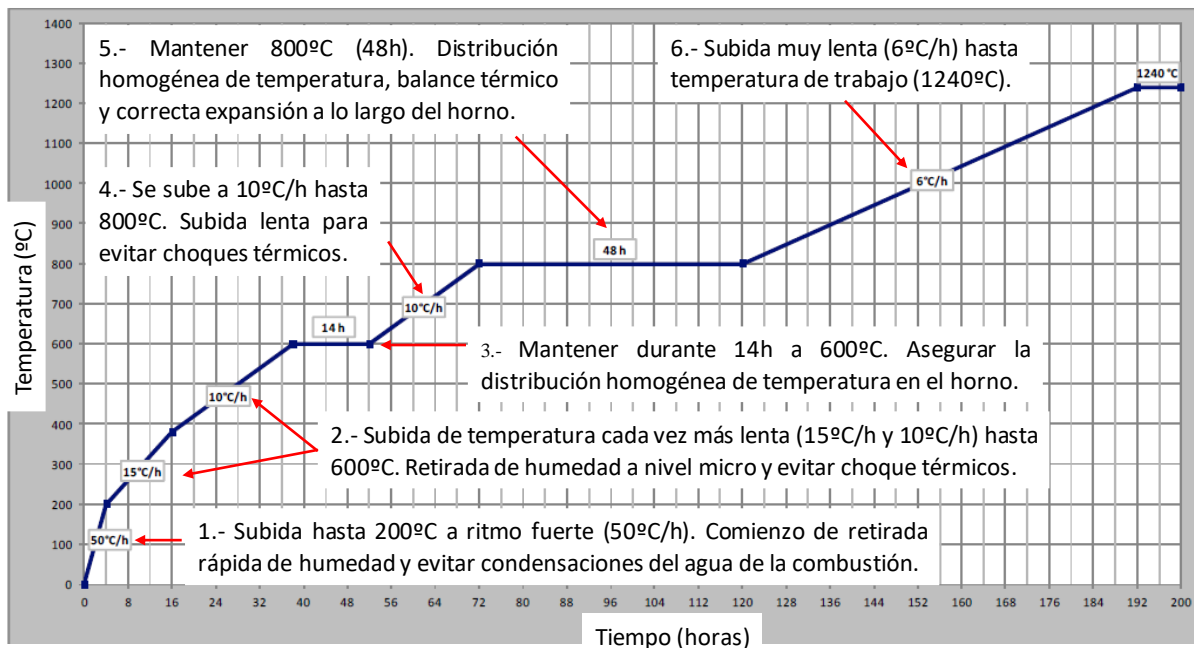


Fig. 1.24.: Ejemplo de curva de calentamiento de refractario en un horno pirometalúrgico. Se señalan las etapas que conforman dicha curva.

1.4.4. Propiedades.

La degradación de un material refractario es debida al ataque químico de las sustancias con las que entra en contacto (fundidos y gases), así como a los choques térmicos y mecánicos (incluido el efecto de erosión) durante su utilización [12, 55, 57, 62-65]. Cada una de las propiedades de los materiales refractarios determinan su mayor o menor capacidad para afrontar cada uno de estos aspectos mencionados [63]:

- Resistencia pirosópica (Pyrometric Cone Equivalent según ASTM C24): llamada también refractariedad, se relaciona con la temperatura a la que el material comienza a deformarse sin aplicación de carga externa alguna sobre la pieza.

Esta temperatura (o rango) es más representativa o útil que la temperatura de fusión propiamente dicha dado que, cuando el material comienza a dar signos de reblandecimiento, éste deja de ser apto para su utilización por motivos de integridad del horno en el que se encuentre instalado. La temperatura a la que comienza a reblandecerse el material siempre es más baja que la de fusión.

- El valor de temperatura de reblandecimiento cuando el material está sometido a carga es más realista o útil que la propia resistencia pirosópica. Ello se debe a que cuando el material se encuentra instalado en un horno, actúan sobre él cargas debidas a varios factores, entre los que destacan el peso del resto de refractario instalado, fuerzas de dilatación o la fuerza que pueda ejercer el baño fundido contenido en el horno (presión metalostática).

Los ensayos son llevados a cabo aplicando una determinada carga sobre el material y elevando la temperatura hasta obtener una determinada deformación previamente establecida según la norma seguida (los valores de la carga aplicada y la deformación máxima admisible varían de una normativa a otra).

- Dilatación: son variaciones de volumen producidas como consecuencia de incrementar la temperatura. Normalmente, suelen ser lineales (como el caso de la magnesia), pero en algunas ocasiones no lo son debido a cambios polimórficos (material alotrópico). La dilatación de un refractario juega un papel muy importante en el diseño de un horno, siendo necesaria la instalación de juntas de expansión ubicadas estratégicamente según los cálculos de dilatación del conjunto del refractario a instalar, y el diseño de la adecuada curva de calentamiento.
- Conductividad térmica: se expresa a través del coeficiente de conductividad y su valor es variable con la temperatura. Muchos son los factores que determinan el valor de la misma, como son la composición, mineralogía, distribución de tamaño de grano, porosidad, densidad y tipos de poros entre otros.
- Calor específico: representa la cantidad de calor por unidad de masa para elevar 1°C la temperatura y su valor depende de también de la misma multitud de factores que la conductividad térmica.
- Resistencia al choque térmico [66]: mide la capacidad del material refractario para afrontar los cambios repentinos de temperatura, tanto subidas como bajadas. Esta propiedad se ha de tener muy en cuenta en tipos de hornos cuyo proceso de trabajo sea por lotes, o bien zonas de los hornos que se encuentren expuestas al exterior (bocas de carga, por ejemplo).
- Densidad: la densidad real corresponde al peso del material dividido por su volumen (excluyendo los poros). En cambio, para el cálculo de la densidad aparente, se usa el volumen incluyendo los poros del material. La diferencia entre ambas densidades puede usarse como indicativo de la calidad del material dado que tendrá menor porosidad, presentando mejor resistencia al ataque químico (menor infiltración) así como a los choques mecánicos [63].
- Porosidad: se definen dos tipos de porosidades que son la total y aparente. La total (true porosity) es el producto del volumen total de los poros y el volumen del material. En cambio, la porosidad aparente (apparent porosity) sólo tiene en cuenta el volumen de los poros abiertos [63].

Normalmente, la porosidad aparente resulta muy útil de cara a determinar la tendencia de un material a ser infiltrado por un fundido en la operación: los poros abiertos son los que realmente entran en contacto con los materiales fundidos y permiten su paso hacia zonas interiores del refractario, siendo así facilitadores de la degradación química.

- Resistencia a la compresión en frío: se define como el peso máximo que puede soportar a temperatura ambiente por unidad de superficie (N/mm^2), sirviendo así de referencia del grado de homogeneidad respecto a otro material (a igualdad del resto de parámetros).

1.5. Utilización de materiales refractarios en hornos pirometalúrgicos de cobre.

El refractario más comúnmente utilizado (casi exclusivamente) en los hornos pirometalúrgicos de la metalurgia extractiva del cobre es el de tipo magnesia-cromo [57, 62, 65, 67, 68]. Estos refractarios habitualmente contienen: 10-30 wt% de Cr_2O_3 , hasta el 20 wt% de Al_2O_3 y entre 25-65 wt% de MgO .

Antes de la década de 1910, los refractarios usados en los hornos pirometalúrgicos de cobre estaban basados en sílice, cuyo rendimiento era muy limitado debido a la afinidad reactiva de los mismos con las escorias fayalíticas del proceso. Un ejemplo de ellos eran las campañas en los convertidores Bessemer, las cuales tenían una durabilidad de apenas 10 ciclos de trabajo (cargas) (fig. 1.25.) [38, 69]. Fue a principios del siglo XX cuando William A. Haywood y Ralph M. Baggaley (Pittsmtont Smelter perteneciente a Pittsburg and Montana Mining Company) instalaron refractario de magnesita en un pequeño horno convertidor de mata de 4.5 toneladas de capacidad, el cual operó desde el 7 de octubre de 1905 al 31 de enero de 1906 produciendo 480 toneladas de cobre sin grandes problemas en el recubrimiento del refractario instalado. En los años sucesivos, el uso de refractario basado en magnesita se fue extendiendo rápidamente, impulsado fundamentalmente por el éxito del convertidor tipo Peirce Smith (patentado el 28 de Marzo de 1911; US patente nº 987.909), el cual comenzó a trabajar desde sus inicios con refractario de este tipo [38].

Aunque los refractarios de magnesita supusieron un gran avance respecto a los anteriores, su rendimiento aún se encontraba lejos de los usados actualmente basados en magnesia-cromo, dado que son sensibles a los choques térmicos y poseen baja resistencia al ataque químico de las escorias fayalíticas generadas en el proceso de obtención de cobre [12, 38].

Las materias primas a partir de las cuales se fabrican los refractarios actuales de magnesia-cromo son (descritas y estudiadas en la sección 4.1.1. del presente trabajo):

- Magnesita: obtenida generalmente por la calcinación de los carbonatos de magnesio.
- Magnesita sinterizada: magnesia cocida a altas temperaturas sin llegar a fundirla).
- Mineral de cromo: cromita.
- Magnesita electrofundida: fundida en un horno eléctrico, obteniendo gran pureza por el hecho de la fusión.
- Magnesita-cromo electrofundida: obtenidos a partir de la fusión de una mezcla de cromita y magnesia.

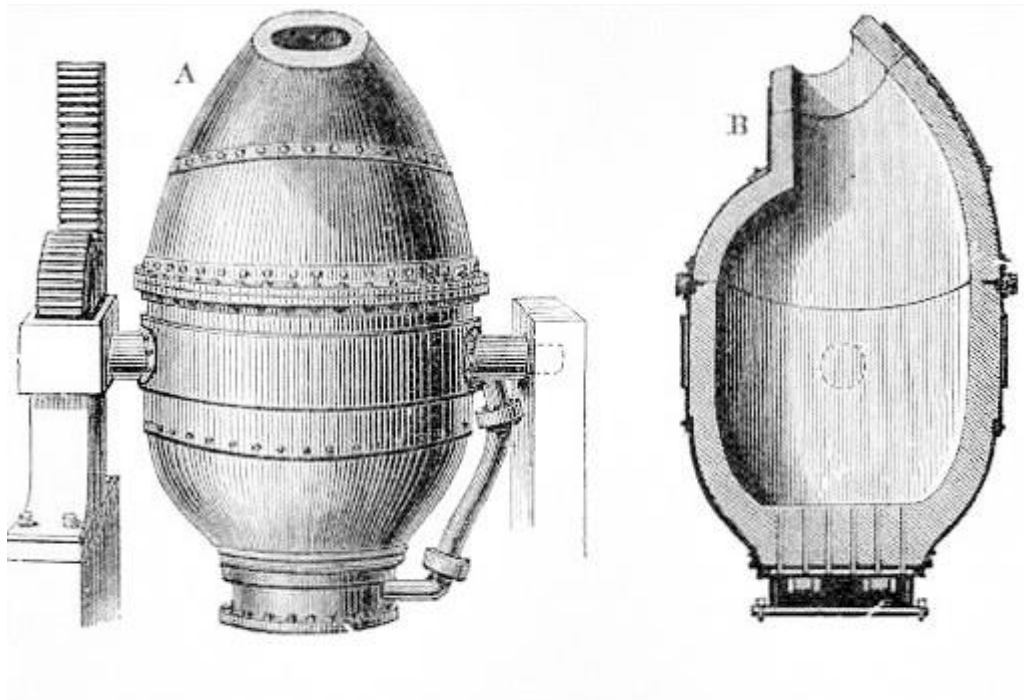


Fig. 1.25.: Recreación de un horno Bessemer [38].

Elevando el contenido de cromo en los refractarios de magnesia-cromo, aumenta el grado de refractariedad del material final y además la capacidad de resistir el ataque químico de escorias de carácter básico (por ejemplo, las escorias fayalíticas generadas en el proceso pirometalúrgico de obtención del cobre). Además, resisten muy bien los choques térmicos, y su volumetría es muy constante, por lo que son propicios a ser usados en hornos cuyo proceso sea por lotes.

La cromita de mina es usada tan cual se ha extraído del yacimiento, tan sólo habiendo sido reducida de tamaños, pero sin aplicarle ningún proceso de depuración. Al tratarse de un mineral sin procesar, su composición es muy variable, destacando los siguientes componentes: Cr_2O_3 , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 .

La magnesia sinterizada se puede obtener a través de varios procesos, entre los que cabe destacar el proceso Nedmag (fig. 1.26.) por la elevada pureza de la magnesia obtenida. Este proceso consiste en la obtención de magnesia a partir de solución obtenida de mina, pasando por retirada de impurezas, precipitación, lavado y filtración, para después proceder a calcinación del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ obtenido para pasar a MgO que finalmente será sometido a sinterización.

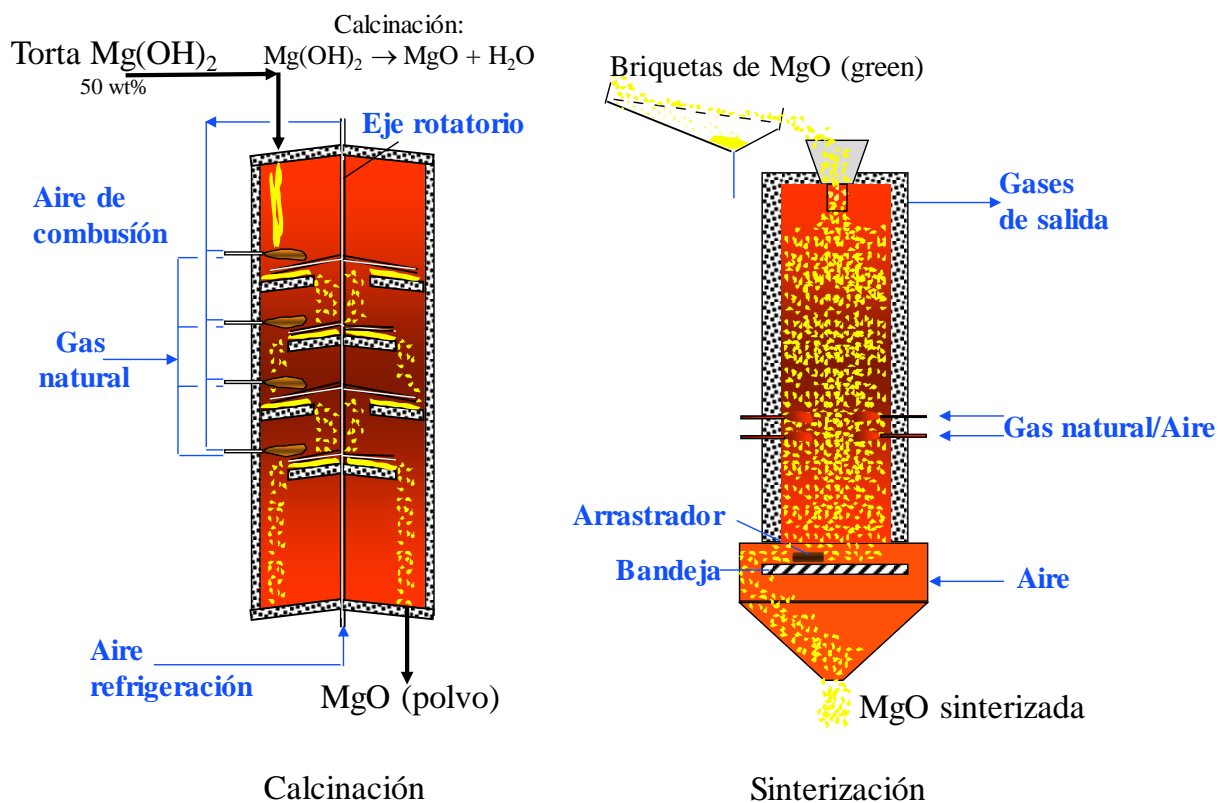


Fig. 1.26.: Esquema del proceso Nedmag para obtención de magnesia sinterizada de alta pureza (>99 wt% MgO).

La magnesia-cromo electrofundida se obtiene a partir de mezclar cromo y magnesia previamente molidas. Dicha mezcla es fundida en un horno eléctrico de electrodo sumergido alcanzando alrededor de los 2500°C. Una vez fundida la muestra, se procede a la etapa de enfriamiento lento para finalizar con la trituración del sólido formado [54, 56, 57]. Durante el proceso de electrofusión, dado que la temperatura en la zona más cercana al electrodo es algo más elevada, la pureza del material en dicha zona es mayor que en zonas más alejadas.

La magnesia-cromo electrofundida es la materia prima más valorada de las empleadas en la fabricación del refractario de magnesia-cromo dado que su proceso de obtención es el más costoso y además la pureza de la misma es muy elevada. También se ha de tener en cuenta que su porosidad es muy baja al tratarse de un material resultado de electrofusión. Por tanto, por su pureza como por su baja porosidad, éste se hace una materia prima muy atractiva para la fabricación de refractarios de alta calidad.

Dentro de los refractarios de magnesia-cromo, existe una gama de calidades, la cual es el resultado del uso de diferentes proporciones de las materias primas mencionadas anteriormente. En general, a mayor proporción de magnesia-cromo electrofundida, mayor es la calidad del refractario final, en segundo lugar, la proporción de cromita y por último la de magnesia sinterizada o calcinada a muerte [54, 56, 57].

Otro factor que determina la existencia de diferentes calidades de este tipo de refractario es el tipo de enlace que se haya formado entre los granos que conforman su estructura [54, 56, 57, 70-73]:

- Direct bonded: una mezcla de mineral de cromo y magnesita se somete a un proceso de cocción a temperatura de 1650-1700°C. Al enfriarse, se produce la precipitación de espinela secundaria de alto punto de fusión la cual dispersa en los bordes de granos de la magnesia y las zonas intergranulares, uniendo directamente los granos de magnesia con los de la espinela primaria y evitando que la unión se realice mediante fases silicatadas (silicate bonded) debido a la debilidad de las mismas puesto que son fases de bajo punto de fusión [70-73].
- Rebonded: se sinterizan (fusión y a la vez unión parcial de granos) los granos de magnesia con los de cromita a 2100°C aproximadamente. Este material pre-sinterizado (también llamado “oxicrom sinter”) se somete a molienda y se vuelve a mezclar con mineral de cromo, para someter la mezcla resultante a una cocción adicional, pero en esta ocasión a menor temperatura que la anterior ocasión.

Se generan enlaces directos entre los granos de cromita y magnesia al igual que en el proceso de fabricación de los “direct bonded”, pero además se generan granos pre-sinterizados (oxicrom sinter). Con ello se consigue al aumento de la estabilidad del refractario desde el punto de vista químico y térmico respecto a los refractarios “direct bonded”.

- Fused-Grain: para mineral de cromo y la magnesia (MgO) son fundidos en un horno eléctrico, para posteriormente moldear el fundido formando lingotes y proceder a molerlos una vez enfriados. Posteriormente, el producto de la molienda se mezcla con mineral de cromo o cromita y magnesia, para ser cocida la mezcla (1550-1600°C). Su estabilidad química y térmica es aún mayor que la de los refractarios fabricados mediante la tecnología “rebonded”, dado que poseen menor porosidad, menor contenido de impurezas y por tanto mayor proporción de enlaces directos entre los granos que conforman la microestructura (las impurezas se suelen concentrar en los bordes de grano durante la fabricación del refractario) [74].
- Fused casted: fabricados a partir de fundir en horno eléctrico en torno a 2500°C magnesia y cromita fundamentalmente, para posteriormente moldear el fundido con la geometría del refractario final. Los ladrillos de material electrofundido poseen excelentes propiedades refractarias y buena resistencia mecánica, aunque su resistencia al choque térmico los hace más frágiles (mayor tendencia a la aparición de grietas por este hecho). Además, poseen alta conductividad por su mayor pureza y por su casi nula porosidad. Su elevado precio los provoca que en la práctica su uso sea muy limitado.

Dependiendo del tipo de horno y sobre todo de la zona del mismo, se usan diferentes tipos dentro de la gama de este tipo de refractarios. A continuación, se describen los tipos de hornos

más habituales para cada etapa del proceso de obtención de cobre, los cuales forman parte del proceso en Atlantic Copper, que es la fundición de cobre donde se han desarrollado los estudios correspondientes a este trabajo de investigación que se presenta.

1.5.1. Horno de fusión instantánea (Horno Flash)

En la figura 1.27. se muestra la configuración de un Horno Flash, el cual se divide en tres zonas claramente definidas en función de la función de cada una de ellas: cámara de reacción, reposador y salida de gases.

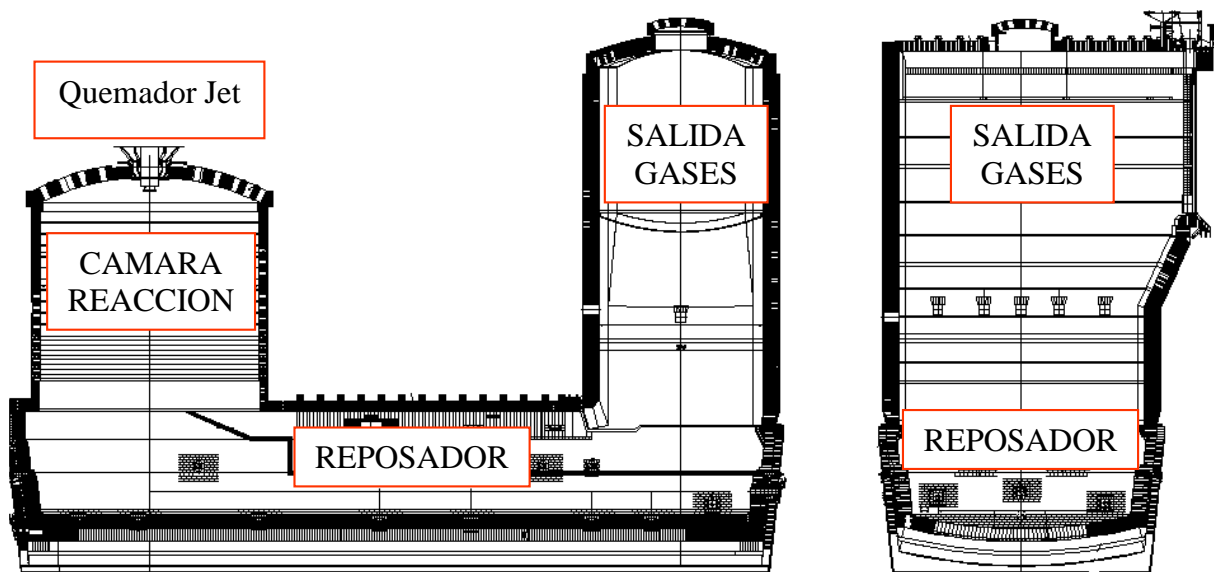


Fig. 1.27.: Esquema de diseño del horno flash; vista lateral y frontal indicando las partes fundamentales. Cortesía de Atlantic Copper (Huelva, España).

- Cámara de reacción (fig. 1.28.): es un cilindro en cuya parte superior se encuentra alojado el reactor (quemador de concentrados) que lleva a cabo la fusión del concentrado poniéndolo en contacto con aire enriquecido en oxígeno (35-70 vol.% O₂ normalmente). Dado que es la zona donde se produce la fusión de los concentrados, posee la temperatura más elevada del horno (1350 °C o incluso más), por lo que esta zona debe ser especialmente refrigerada.

Resulta de especial interés la relación entre el diámetro y la altura de dicha cámara de reacción de cara a que la caída del material fundido en el reactor no dañe las paredes y que a su vez reacciones completamente antes de caer al reposador.



Fig. 1.28.: Vista interior de la instalación de refractario en la cámara de reacción de un Horno Flash. Imagen obtenida por colaboración de Atlantic Copper (Huelva, España).

- Reposador (fig. 1.29.): zona baja del horno, con forma de paralelepípedo en la cual se lleva a cabo la separación de las fases mata y escoria por medio del reposo del baño fundido y la diferencia de densidad entre ambas fases. La zona hasta donde llega el nivel del baño se diseña con mayor espesor de refractario y además se encuentra fuertemente refrigerada por elementos refrigerados con circuitos de agua (coolings), gracias a los cuales se alarga la vida del refractario. La bóveda suele ser de ladrillos refractarios colgados (no auto soportada) para facilitar la reposición de piezas en operación, y puede ser geoméricamente plana o de arco. Las piqueras para la salida de los materiales fundidos se ubican en laterales diferentes y a mayor altura para las escorias.

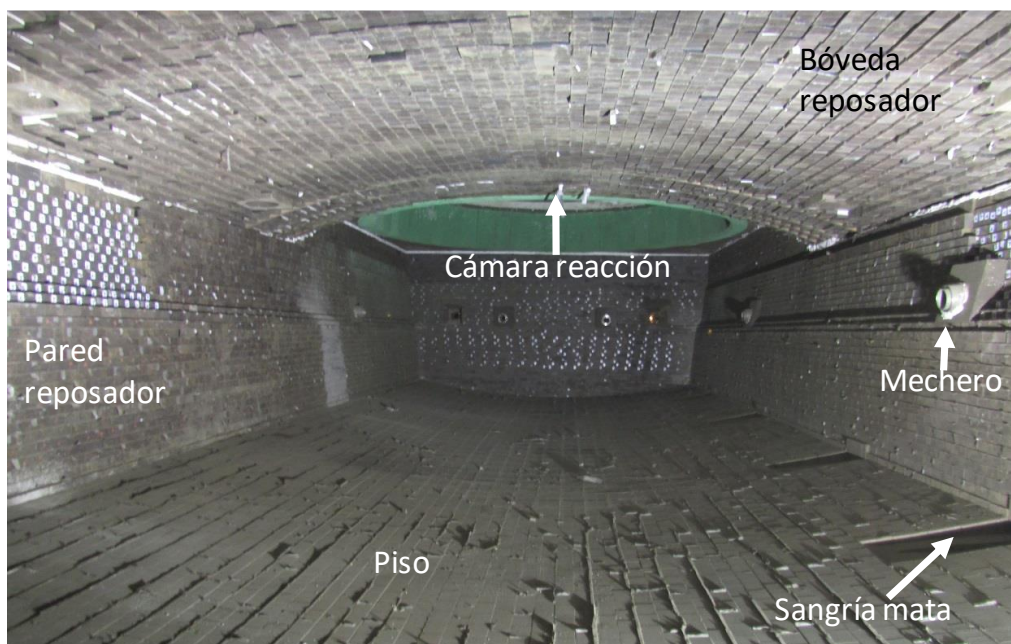


Fig. 1.29.: Vista interior de la instalación de refractario en el reposador de un Horno Flash. Imagen obtenida por colaboración de Atlantic Copper (Huelva, España).

- Cámara de salida de gases (fig. 1.30): Se encuentra ubicada en la zona más alejada de la cámara de reacción y sirve de evacuación de los gases generados en la fusión. La salida de esta cámara está unida a una caldera recuperadora de calor para el aprovechamiento energético del calor contenido en los gases y retirada de parte del polvo arrastrado.

No suele requerir necesidades de refrigeración de forma tan significativa como el caso de la cámara de reacción o la zona de baño del reposador.



Fig. 1.30.: Vista interior de la instalación de refractario en la cámara de salida de gases de un Horno Flash. Imagen obtenida por colaboración de Atlantic Copper (Huelva, España).

Las zonas donde se incluye refrigeración suelen ser zonas especialmente críticas como por ejemplo las paredes de la cámara de reacción, paredes del reposador en contacto con baño fundido o ambas uniones de cámara de reacción y salida de gases con el reposador. Con estas refrigeraciones, se mejora el rendimiento del material refractario, evitando elevadas temperaturas en la cara exterior del mismo y se reducen las infiltraciones de material fundido (modificación del perfil térmico).

Dicha refrigeración se lleva a cabo de dos formas: mediante elementos refrigerados (coolings) (fig. 1.31.) o bien con duchas. Los elementos refrigerados son piezas de diferente geometría de acuerdo a las necesidades, por las que interiormente se hace circular agua por circuito cerrado de forma que sirva de agente enfriador. Estos elementos refrigerados son de cobre catódico debido a la alta conductividad térmica del cobre. Las duchas son cortinas de agua aplicadas

sobre alguna de las paredes del horno (chapa exterior). Normalmente se usa este tipo de refrigeración en la zona de la cámara de reacción (o parte de ella).

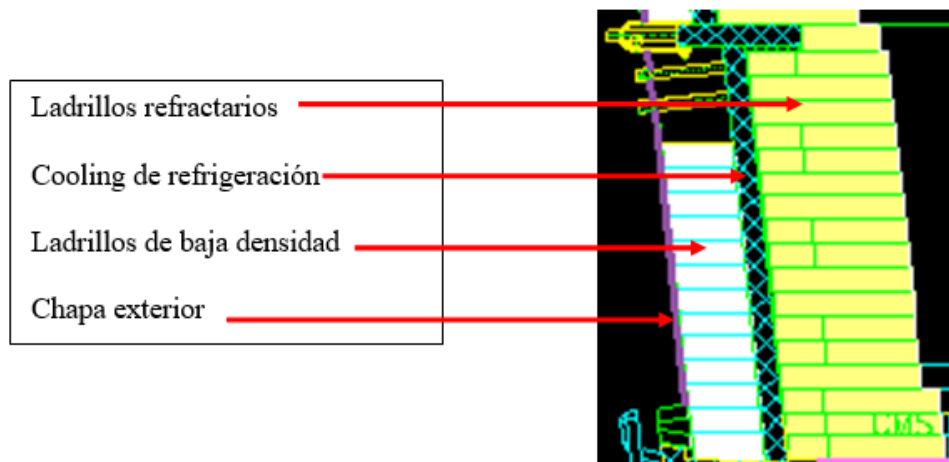


Fig.1.31.: Esquema de diseño de pared de reposador de un horno flash con coolings de refrigeración.

1.5.2. Convertidor Peirce Smith

En el último siglo, este tipo de horno convertidor de mata ha sido y sigue siendo el más ampliamente utilizado en el proceso de producción de cobre por la vía pirometalúrgica [8, 9, 37-40, 75]. Sus orígenes se remontan a la primera década del siglo cuando William Peirce y E.A. Cappelen Smith, introdujeron mejoras significativas al convertidor desarrollado por Baggaley (US patente de 1910):

- Usaron también ladrillos de magnesita, aunque de mayor longitud en la línea de toberas y sus alrededores (parte alta y baja de las mismas).
- Introdujeron juntas de expansión en el casco del convertidor para compensar la expansión del refractario.
- Uso de toberas que fueran reemplazables.

Finalmente, el primer Convertidor Peirce Smith operó en Baltimore en 1909 a modo de prueba, siendo a primeros de 1910 cuando se instaló la primera unidad dentro de la cadena de producción de una fundición, en Garfield (Utah, EEUU). En las dos décadas siguientes, el PSC fue desplazando a otros tipos de hornos convertidores (como los Great Falls) [38, 75].

Aunque se han introducido grandes mejoras en los PSC, los conceptos básicos siguen siendo los mismos desde sus orígenes. Sus principales características son las siguientes [75]:

- Su forma geométrica es un cilindro horizontal cuyos laterales suelen ser normalmente curvos (fig. 1.32 y 1.33.).

- La longitud y diámetro del cilindro suelen estar en valores en torno a 10 y 4 m respectivamente (por ejemplo, en Atlantic Copper).
- Las entrada y salida de materiales se llegan a cabo únicamente por una boca ubicada en el eje del cilindro, mediante el uso de cubas de transporte de los materiales fundidos (mata, escoria y cobre blíster). Los materiales sólidos como el fundente (arena) y los materiales triturados recirculantes son adicionados o bien a través de cubas, o bien a través de cintas desde la parte superior cuando se encuentra en posición de soplado (mejor opción por evitar interrupciones en el soplado).
- Posee toberas de inyección de aire (o con cierto enriquecimiento de oxígeno) ubicadas a lo largo de una generatriz del cilindro, formando una única línea de toberas (40-55 unidades). Todas estas toberas se alimentan de aire de un colector común.

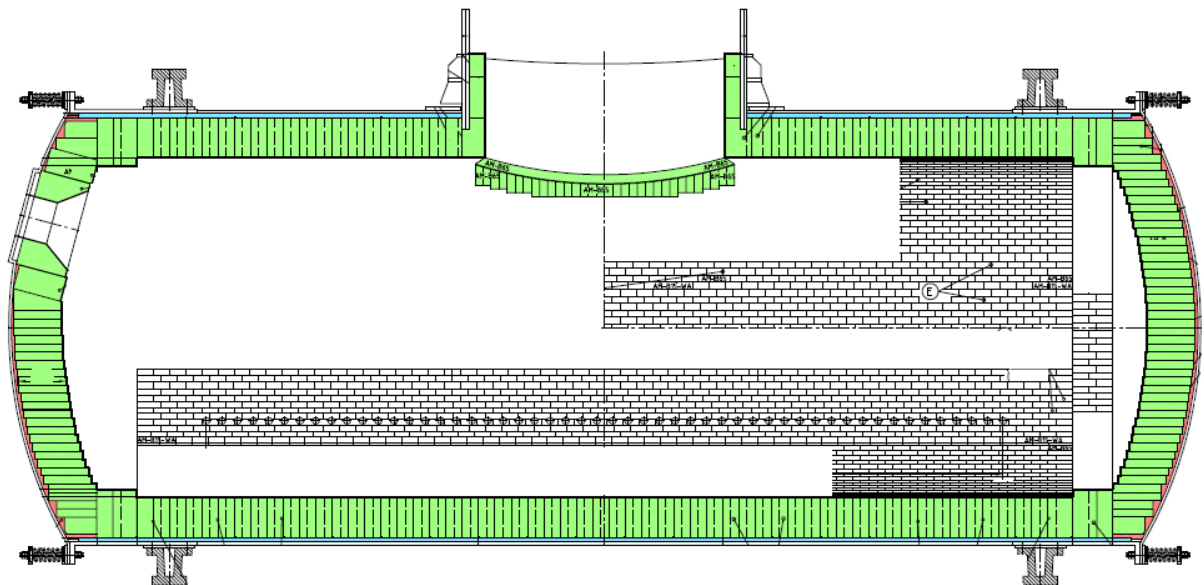


Fig. 1.32.: Esquema de diseño de un Convertidor Peirce Smith. Cortesía de Atlantic Copper y RHI-Magnesita.

- Durante la operación de soplado del baño fundido, suele formarse acreciones en el interior de las toberas, lo cual incrementa la pérdida de carga del aire inyectado. Para eliminar estas acreciones, las toberas son limpiadas continuamente durante el soplado gracias al uso de máquinas de “pinchado”, habitualmente máquina Gaspé.
- En operación no necesitan aporte de energía mediante el uso de mecheros, de hecho, lo habitual es lo contrario, es decir, la adición de material sólido para controlar la temperatura. Poseen un hueco en uno de los laterales para colocar un mechero pero que normalmente es usado en los calentamientos iniciales y en paradas de larga duración.
- El cilindro tiene dos pistas de rodadura ubicadas en las zonas laterales, las cuales apoyan sobre rodillos que permiten el movimiento rotatorio del PSC. Estos movimientos

rotatorios son necesarios para realizar las operaciones de llenado, vaciado y soplado, de forma que la posición de la boca y toberas cambia según el momento de la operación en la que se encuentre.

- Cuando el PSC se encuentra en posición de soplado, la boca se queda colocada en la parte superior, mirando hacia una campana colectora de los gases ricos en SO_2 generados en la conversión de la mata. Dichos gases son enfriados y limpiados de polvo, para ser enviados finalmente a planta de obtención de ácido sulfúrico a partir del contenido de SO_2 de los mismos.

El revestimiento refractario (fig. 1.33.) usado en los PSC suele ser de dos calidades y formatos en función de la criticidad de las zonas a considerar, siendo el de mayor calidad o resistencia al desgaste el colocado en la zona de toberas.

No suelen poseer elementos de refrigeración por agua, fundamentalmente porque se trata de hornos rotatorios, lo cual dificulta mucho la instalación de este tipo de elementos. Entre el refractario de magnesia-cromo y la carcasa exterior se coloca refractario de baja densidad (aislante).



Fig. 1.33.: Vista interior de la instalación completa de refractario de un Convertidor Peirce Smith antes de su puesta en servicio. Imagen obtenida por colaboración de Atlantic Copper (Huelva, España).

1.5.3. Horno Eléctrico de Arco Sumergido

Los hornos SAF utilizados para la limpieza de las escorias (recuperación de cobre) suelen ser habitualmente de forma cilíndrica [76] con la presencia de tres electrodos en la zona central (fig. 1.34.).

La configuración del refractario correspondiente a las paredes suele contemplar la instalación de diferentes espesores y calidades en función de la zona del mismo, siendo el de mayor espesor y calidad el correspondiente a la zona de baño y el de menor la zona de gases.

La operación del horno conlleva la mínima agitación para favorecer la recuperación del cobre contenido en las escorias procesadas. Dicha minimización de la agitación tiene como consecuencia la ausencia de choques mecánicos para el refractario, y la minimización del efecto erosivo del baño fundido. Todo ello redundaría en la posibilidad de prolongar la vida del refractario [1, 8, 9, 76], por lo que las campañas de un horno de este tipo suelen ser superiores a los 3 años, siendo en algunos casos de hasta 6 o algo más.

Aunque la operación es llevada a cabo por lotes, mediante ciclos de llenado, reposo (con adición de agente reductor) y vaciado de la escoria procesada, los choques térmicos no son demasiado significativos, y prueba de ello es la duración de las campañas mencionada anteriormente.

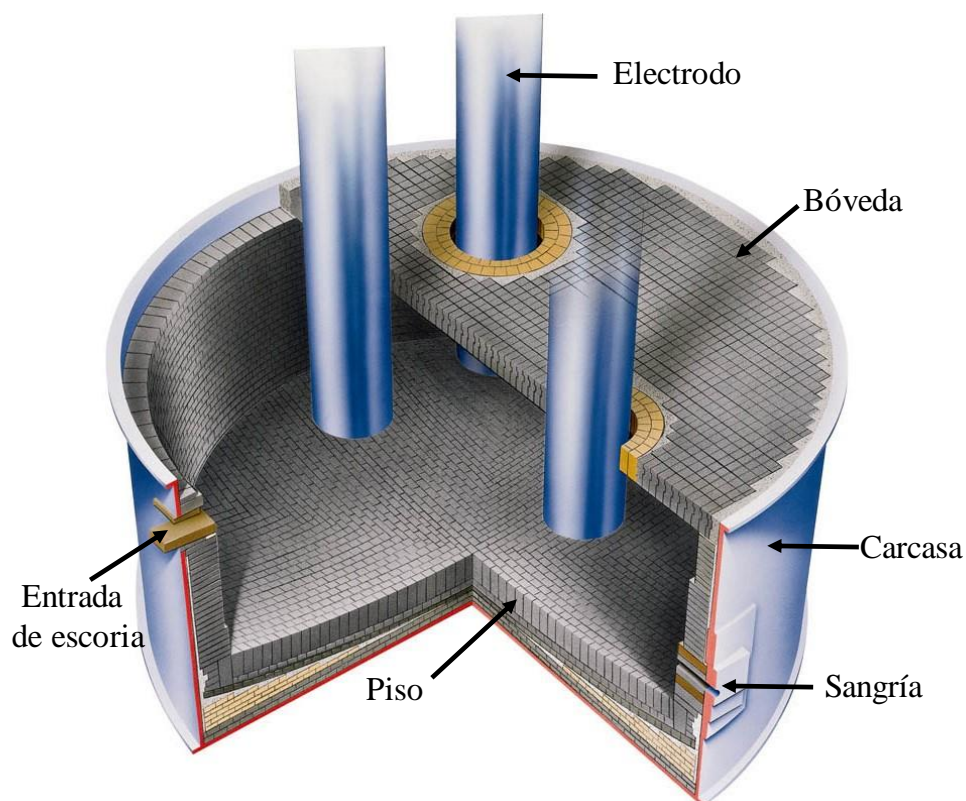


Fig. 1.34. Recreación en 3D del interior y elementos de un Horno de Arco Sumergido. Cortesía de RHI-Magnesita (Viena, Austria).

Otro factor que resulta clave para la duración tan amplia de las campañas es la presencia de refrigeración en las paredes normalmente mediante duchas en el casco y en algunos casos mediante coolings con circuitos de agua circulante (tecnología “*brick inside cooling*”; BIC). Además, de cara a favorecer el intercambio de temperatura con el exterior, el diseño conceptual del refractario suele incorporar la presencia de materiales de alta transmisión de calor entre el refractario y la carcasa del horno.

El fondo o piso del horno no suele sufrir desgaste del refractario, por lo que no suele ser necesaria la renovación del refractario del mismo en una sola campaña o varias [77]; para el caso de la fundición estudiada en este trabajo el piso fue renovado en el año 1995 y en el momento del presente trabajo aún no ha sido renovado.

Por norma general, la bóveda de este tipo de hornos es plana y suspendida. Puede estar fabricada de ladrillo refractario de magnesia o bien magnesia-cromo, o bien de piezas de hormigón (sectores) (fig. 1.35.).



Fig. 1.35.: Detalle de la bóveda suspendida de un horno SAF. Se muestra el sistema de cuelgues mediante vigas y piezas cerámicas embebidas en la bóveda.

1.5.4. Horno de Afino

Su forma geométrica es un cilindro horizontal de forma análoga a un PSC, cuyos laterales o fondos suelen ser rectos. Posee una boca de carga por la que se introduce el cobre blíster que será procesado (afinado térmicamente), y por la que además es retirada la escoria final (o anódica) (fig. 1.36.).

La configuración del refractario tiene en cuenta que las zonas de mayor desgaste corresponden a la zona de la piquera, zona donde se encuentra el nivel de marea en contacto con la escoria, la boca y las toberas de soplado [12, 78, 79].

Debido a la menor agitación de este tipo de hornos (sopla por una o dos toberas normalmente) en comparación con un PSC, junto con la baja presencia de escoria, el desgaste de los mismos no es tan acuciado como en el caso de los PSC. El refractario correspondiente a las toberas, ha

de ser cambiado varias veces durante la campaña del horno dado que su desgaste es muy prematuro respecto al resto del refractario del horno. Dicha reposición se lleva a cabo con el horno caliente desde el exterior.

El proceso de refino térmico no genera energía, puesto que la oxidación de azufre es a nivel de ppm [8]. Por tanto, el diseño de refractario de este tipo de hornos conlleva la inclusión de aislamiento de forma importante entre el refractario de magnesia- cromo y la chapa exterior. Además, se ha de tener en cuenta la necesidad de aporte energético a través de un mechero (preferiblemente de oxi-gas para evitar la presencia de nitrógeno el cual actuaría de enfriador).

A colación de las pérdidas energéticas, la tendencia actual pasa por la incorporación de tapones porosos ubicados en el fono del horno cuya misión es la de llevar a cabo la agitación continua del baño de forma evitando así la formación de acreciones en dicho fondo que conllevaría la pérdida de capacidad del horno. Por otra parte, eso los tapones porosos, ayudan a la optimización de la tarea de retirada de escoria mediante “skimming”.

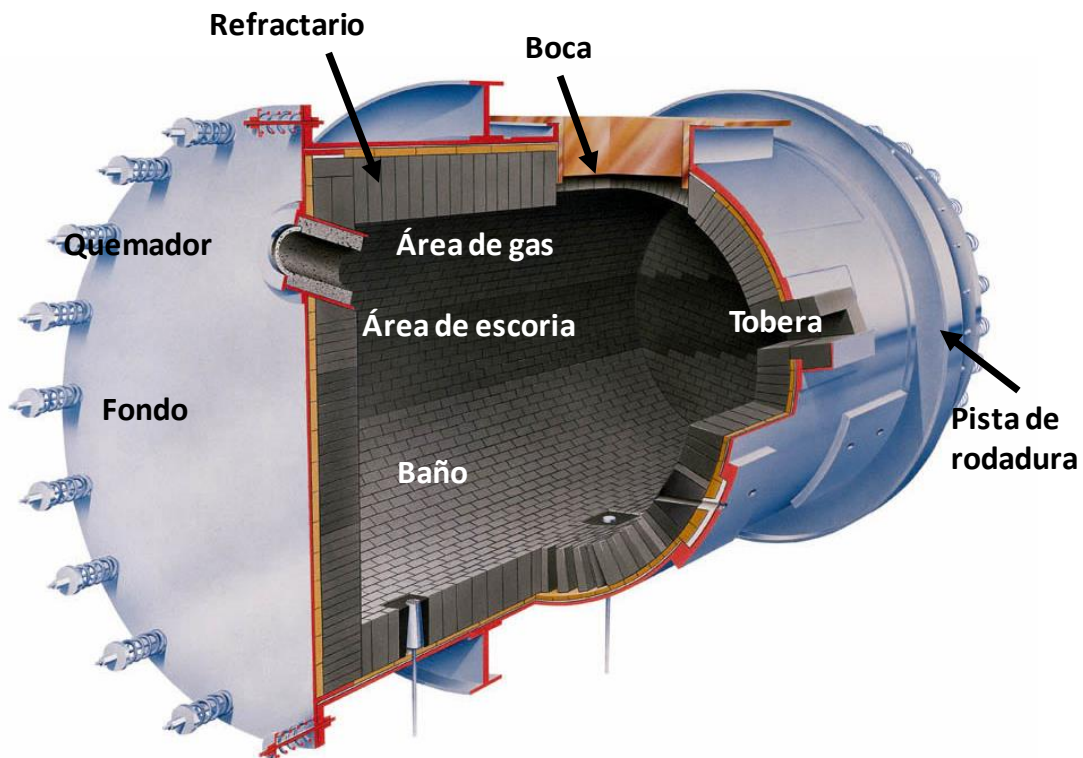


Fig. 1.36. Recreación en 3D del interior y elementos de un Horno de Afino. Cortesía de RHI-Magnesita (Viena, Austria).

Los gases generados en el proceso de afino térmico no son enviados a las plantas de ácido, dado que el contenido de SO_2 es extremadamente, incluso prácticamente nulo en la etapa de reducción. Dichos gases suelen ser lavados de polvo antes de ser emitidos (scrubber o bien electrofiltros húmedos).

1.6. Antecedentes: Revisión del estado del arte.

Los estudios llevados a cabo en el campo de los refractarios han ido orientados a la mejora de los materiales de cara a reducir o minimizar la degradación de acuerdo a tres grandes bloques conceptuales: degradación química y choques térmicos y mecánicos [57, 62, 65, 67, 80, 81]. Dentro de cada uno de estos bloques, el desglose de causas es más extenso, pudiendo aparecer causas de forma individual o combinadas, en función del tipo de horno en el que se ha instalado el refractario, localización y etapa del proceso pirometalúrgico.

Muchos autores destacan la degradación química como la causa básica o el motor del proceso de degradación, debido a la modificación que provoca sobre las propiedades no sólo químicas sino también físicas del refractario original [78, 80-84]. Debido a esta modificación de las propiedades originales, el refractario pasa a tener menor capacidad para soportar los efectos generados de los choques mecánicos y térmicos propios del proceso de trabajo de los hornos, con lo que la degradación final se acelera por añadidura de estos factores mecánicos y térmicos. Este mecanismo es el que se da en condiciones normales de trabajo, aunque también puede producirse la degradación por simple choque térmico [66] o mecánico de forma individual: casos de cambios extremadamente bruscos de temperatura (por ejemplo, un calentamiento muy acelerado) o bien impacto mecánico severo en alguna operación no controlada.

La degradación química está propiciada por la interacción de los refractarios con las fases fundidas presentes en los hornos, ya sean correspondientes a los materiales de partida o bien a los productos obtenidos en los procesos de producción (materiales infiltrados o difusión de gases, por ejemplo). Muchos autores han desarrollado trabajos de investigación acerca de la degradación química del refractario la derivada de la reacción entre las escorias infiltradas y las fases que conforman el refractario [12, 57, 62, 63, 67, 78, 80, 83], la cual se da fundamentalmente por la disolución de la magnesia en la escoria fayalítica, formando solución sólida olivino de alto número de magnesio, y en casos de elevada presencia de sílice. Además, también se produce la modificación de la magnesia-cromo espinela original del refractario mediante la incorporación de hierro a su estructura.

Algunos autores han destacado la degradación química debida a la disolución de las fases intergranulares que se generan en el proceso de fabricación del refractario y que sirven en muchos casos de unión entre los granos que conforman su microestructura [12, 57, 65, 70, 78]. Esta degradación de las fases intergranulares puede llevarse a cabo por acción de cualquier fase infiltrada, pero especialmente destaca la infiltración de cobre el cual tiene mayor capacidad de penetración. Este efecto de desaparición de estas uniones intergranulares tiene como consecuencia el debilitamiento de la estructura interna del refractario.

Por otro lado, Petkov [12] estudió en sus trabajos focalizados en el refractario usado en hornos de afino térmico, lo que se puede considerar como “degradación química indirecta” del refractario debido a la penetración mediante infiltración de cobre metálico y posterior incremento de volumen debido a formación de cobre oxidado. Este incremento de volumen puede llegar a valores de 50-75%.

Además de la degradación química por interacción de las fases fundidas del baño, puede darse también la interacción química con los gases sulfurados del proceso pirometalúrgico, sobre todo en hornos correspondientes a las primeras etapas del proceso, donde el contenido de azufre en el baño fundido es más elevado (por ejemplo, en el refinado térmico este efecto no es destacable).

Algunos autores han analizado que la difusión del SO₂ en el seno del refractario se lleva a cabo a través de la porosidad abierta y deriva en la formación de sulfato de magnesio fundamentalmente y sulfato de calcio en menor medida (el calcio es una impureza del refractario y su contenido es muy bajo). Estos compuestos formados pueden generar un incremento de volumen de hasta el 400%, provocando el debilitamiento de la estructura interna del refractario por los efectos mecánicos asociados [85-87].

Dentro de la degradación química del refractario, es destacable la debida a la hidratación del mismo, la cual se focalizada en la magnesia (por formación de brucita), pudiendo ser considerada la degradación química más acusada y rápida que se puede dar en los refractarios con base magnesia. Este tipo de degradación suele estar asociada a problemas operativos referentes a entrada de agua en el horno procedente de los circuitos de refrigeración o bien a almacenamiento de refractario no adecuado en almacenes. Gulyaeva [88] estudió el efecto protector contra la humedad que producía impregnar con diferentes recubrimientos el refractario basado en magnesia, destacando el rendimiento obtenido del fosfato de Al-Cr, con el que se obtenía aumento de la vida del refractario de hasta el 15%.

Zhou [89] llevó a cabo uno de los estudios más importantes en lo referente a la hidratación de la magnesia en refractarios de magnesita, magnesia-espinela y magnesia-cromo, sometidos a temperaturas entre 60-130°C y a diferentes condiciones de humedad como en presencia de vapor, agua o ambiente de humedad relativa del 98%. Apuntó que la velocidad de hidratación de la magnesia aumenta con la temperatura y con el aumento de la ratio Ca/SiO₂ en la composición del refractario inicial. Además, propone el mecanismo que se produce en el proceso de hidratación, de forma que inicialmente la se encuentra controlada por la reacción $MgO + H_2O$ para formar brucita $[Mg(OH)_2]$ y formándose una capa de brucita en la superficie en contacto con la humedad. Posteriormente, esta capa superficial de brucita actúa como agente protector, ralentizándose el avance de la hidratación. Finalmente se produce la desintegración estructural del refractario (“se hace polvo”) dado que se generan superficies adicionales del refractario que entran en contacto con el agua, lo cual había sido estudiado previamente por Kitamura *et al.* [89, 90].

Kitamura *et al.* [90] en su trabajo consiguió cuantificar el grado de hidratación para cristales puros de magnesia y además planteó en su modelo de degradación de poli-cristales de magnesia las siguientes etapas: destrucción de las uniones de granos, desintegración formando granos finos (100-200 μm) para finalmente acabar en desintegración total en cristales simples (50-60 μm).

Respecto a la degradación propiciada por los choques térmicos y mecánicos, se debe a los propios factores intrínsecos del proceso de producción.

Entre las causas relacionadas con los efectos o choques térmicos, se pueden considerar los ciclos térmicos por vaciado y llenado de los hornos, la temperatura máxima de trabajo la cual debe estar alejada de la temperatura máxima de servicio del material, así como las posibles infiltraciones de metal de cobre en el propio refractario o uniones entre los mismos (varían el perfil térmico del recubrimiento de refractario). Los ciclos térmicos generan choques térmicos que propician la aparición de grietas en el material, y es un efecto típico en hornos cuya operación es llevada a cabo por lotes. El impacto de los choques térmicos, pueden ser reducidos gracias a la mejora en el diseño del refractario mediante el incremento de su conductividad

(menor diferencia térmica entre las zonas del refractario), y menor coeficiente de expansión (microestructura más estable y compacta) como apunta en su trabajo Jalkanen *et al.* [16].

En lo referente a la degradación por efectos mecánicos, resulta especialmente destacable en los hornos que trabajan por lotes el impacto generado por las operaciones de carga y los efectos erosivos del movimiento del baño, ya sea por agitación propia o bien por el giro de hornos rotativos (caso de los PSC u hornos de afino térmico).

El origen que provoca estos fenómenos de degradación depende del tipo de proceso, el cual marca el tipo de horno usado, la naturaleza química escorias generadas, las condiciones operativas en cada etapa del proceso. Es destacable en este punto los trabajos de revisión llevados a cabo por Malfliet *et al.* [62], Barthel [80] y Mishra *et al.* [91], donde ponen de manifiesto de forma comparativa la degradación del refractario en función del tipo de etapa del proceso y tipo de horno usado en cada una de ellas. Se destaca la baja degradación en la etapa de refinado térmico, seguida de la etapa de fusión y por último el gran desgaste del refractario de la etapa de conversión. No se incluye el análisis referente a la degradación del refractario en hornos de recuperación de escorias (normalmente Hornos Eléctricos de Arco Sumergido; SAF) los cuales apenas han sido estudiados para el caso del proceso del cobre y que ha resultado un campo importante de estudio en el presente trabajo de tesis.

La etapa de conversión resulta un claro ejemplo que incluye todos los factores de degradación de forma muy significativa, dado que, desde el punto de vista químico, la presencia de escorias y la elevada presión parcial de oxígeno propician la degradación química. Desde el punto de vista térmico, las elevadas temperaturas (fundamentalmente en la línea de toberas) y los ciclos térmicos derivados de tratarse de un proceso por lotes. Finalmente, los efectos mecánicos son más elevados en comparación con otro tipo de hornos y etapas, debido a la erosión generada por la rotación y la agitación del baño por la inyección de aire, así como los debidos a impactos debidos a los procesos de carga de mata mediante el uso de cubas de transporte [67, 92-94].

En la etapa de fusión, destaca fundamentalmente la degradación del refractario por efecto químico de la escoria la cual posee menor contenido de magnetita en comparación con las escorias de la etapa de conversión. La magnetita tiende de solidificar en la cara del refractario ejerciendo el papel de agente protector, y en el caso de los hornos de fusión este papel es menor. Por otra parte, la zona en contacto con los gases para el caso concreto de hornos de fusión flash ha sido ampliamente estudiada por Oprea [95] mediante estudios post-mortem y de laboratorio (aplicando ciclos de atmósferas de SO_2/SO_3), destacando que el principal mecanismo de degradación es el erosivo combinado con el choque térmico y la formación de sulfatos de calcio y magnesio (aumento de volumen en la microestructura).

Aunque los estudios post-mortem del refractario usado en un horno industrial son los más valorados desde el punto de vista que resultan de un proceso real, éstos no son demasiado apropiados para estudiar por separado los factores que dan lugar a la degradación del refractario, puesto que se pueden superponer éstos, dando lugar a efectos asociados entre los mismos. Por todo ello, y por la dificultad añadida que supone acceder a muestras en hornos industriales, muchos autores han desarrollado estudios de degradación del refractario a escala de laboratorio. Estos estudios de laboratorio se han llevado a cabo en medios estáticos (el más común) [78, 83, 95-99] o dinámicos [100, 82], además usando como agentes atacantes del refractario, fundidos de procesos reales [78, 82, 83, 95, 98, 99] o bien preparados especialmente de forma “sintética” [96, 97, 100].

Dadas las dificultades que supone trasladar estos datos de escala laboratorio a la escala industrial, por normal general se ha recurrido a este tipo de ensayos para sacar conclusiones comparativas entre diferentes materiales o para estudiar propiedades específicas (resistencia a la rotura, mojabilidad, módulo de Young, etc,...). Además, hay autores que se han apoyado en este tipo de ensayos de laboratorio para comprobar el efecto de aditivar el refractario con determinados compuestos o elementos que mejoren sus propiedades, no sólo químicas sino físicas.

De esta forma, es destacable el trabajo de Suto *et al.* [101], los cuales mejoraron así el tamaño de poros reduciéndolos al 50% (90% de los poros por debajo de 20 micras) obteniendo una drástica reducción de la infiltración de las escorias de cobre. En línea con esta temática de la mejora de la resistencia a la penetración de escorias, Wang y Sichen [96, 97] demostraron conjuntamente la mayor resistencia a la penetración de escorias en refractarios en base magnesia mediante la adición de alúmina coloidal y mejor en la distribución y del tamaño de los granos.

Harza *et al.* [102] por su parte, mejoraron mediante aditivos las uniones de grano, obteniendo mejores propiedades químicas y resistencia a choques térmicos y mecánicos. Un gran campo de estudio fue el abarcado por Aksel y Aksoy [103] donde aplicaron diferentes aditivos para la mejora de varias propiedades del refractario de MgO-espinela referentes a la mejora de sus propiedades mecánicas y de resistencia al choque térmico (dureza, módulo de elasticidad o la energía de fractura superficial entre otros). En el caso del trabajo de Haldar *et al.* [104], usaron como aditivo el óxido de Ti para el refractario de magnesia-cromo de diferente contenido en Cr₂O₃ (5, 18 y 30 wt%) observando mejora significativa de la densidad y dureza, sobre todo en el de contenido mayor de Cr₂O₃.

Un gran trabajo comparativo de diferentes tipos de refractarios de magnesia y magnesia-cromo a escala laboratorio fue el desarrollado por Petkov en su tesis doctoral [12, 78], el cual se focalizó en determinar la degradación que sufrían doce tipos de refractarios (de magnesia-cromo y otros libre de cromo) al estar en contacto con cobre y escoria anódica. Éste llegó a la conclusión que el refractario libre de cromo no es alternativa actualmente al de magnesia-cromo.

Aunque la mayoría de los trabajos a escala de laboratorio se han focalizado en la resistencia del refractario al ataque de las escorias [99, 102, 105], un gran trabajo llevado a cabo a escala de laboratorio y no focalizado a este asunto es el de Fotoyi y Eric [85], los cuales analizaron el comportamiento de diferentes refractarios utilizados en la industria del cobre (magnesia, magnesia-cromo y cromo-magnesia) frente a gases de elevado contenido en dióxido de azufre. Sus estudios sirvieron para determinar que el aumento de espinela de cromita en la estructura del refractario reduce los efectos del ataque del SO₂ (menor formación de sulfatos; CaSO₄) dado que el CaO no está tan accesible a entrar en contacto con el gas.

Otro ejemplo muy interesante de estudios a escala de laboratorio fue el trabajo llevado a cabo por Bustos en su tesis doctoral [106], donde estudió el flujo de fluidos y transmisión de calor en PSC y convertidores Hoboken para la industria del cobre usando pruebas de laboratorio (escala 1:4) combinadas con pruebas en convertidores industriales.

Entre los trabajos orientados al estudio de las propiedades de los refractarios de magnesia-cromo, destaca el trabajo llevada a cabo por Olubambi *et al.* [107] que estudiaron la resistencia

al choque térmico de cuatro refractarios basados en magnesia, demostrando que la estabilidad térmica de los refractarios de este tipo depende en gran medida de su composición química; adicionando cromo y espinela ($MgAl_2O_4$) vieron que mejoró la estabilidad térmica. Por su parte, Baudín [108] estudió la resistencia de los refractarios al choque térmico mediante aproximación termoelástica (cálculo de las tensiones creadas en una pieza sometida a unas condiciones térmicas) y criterio de balance energético, demostrando que, para minimizar el daño al refractario, conviene usar materiales con valores bajos de resistencia a la fractura y elevado módulo de Young y energía superficial de fractura. De especial mención de también el trabajo de Wojsa y Podwórny [109] que estudiaron específicamente el comportamiento del módulo de Young para refractarios de magnesia-cromo, demostrando que pequeñas variaciones composicionales y de propiedades básicas pueden derivar en grandes cambios en el módulo de Young.

La mojabilidad y la infiltración suponen el paso inicial de la degradación del refractario, dependiendo fuertemente de las características particulares de cada tipo de refractario y fundidos en contacto con ellos [12, 57, 62, 63, 70, 74, 83, 105, 110-114]. Por tanto, la ejecución de pruebas de laboratorio se ha hecho necesaria para cuantificar la mojabilidad e infiltración aplicadas a cada caso particular y en condiciones muy controladas (presión parcial de oxígeno o composición determinada de las escorias, por ejemplo). Entre estos trabajos, destacan los focalizados al estudio de la mojabilidad e infiltración del refractario provocadas por las fases fundidas; ejemplo de ello es el trabajo llevado a cabo por Fukuyama *et al.* [115], determinando que la mojabilidad (ángulo de contacto) entre el MgO y la escoria fayalítica generada en el proceso de producción de cobre, es independiente de la presión parcial de oxígeno, pero sí puede variar en función de la composición de la escoria medida ésta en base a su ratio Fe/SiO₂. En el caso del trabajo de Donald *et al.* [116], se llevó a cabo el estudio de las interacciones en superficie entre escorias fayalíticas y espinelas sintéticas y soluciones sólidas. González *et al.* [117] en cambio se focalizó en la interacción de la mata con refractario de magnesia-cromo, concluyendo que penetra más el refractario a mayor presión parcial de oxígeno en los casos de alto grado de cobre en la mata; ocurriendo lo contrario para el caso de bajo grado de cobre.

Parte de los efectos negativos de la degradación del refractario han sido mejorados mediante el estudio y mejora de los procesos de fabricación de los mismos, destacando los estudios focalizados a la distribución de tamaños de grano, tipos de enlaces entre granos, porosidad (tamaño y distribución de poros) [12, 96, 101] y composición química (poniendo especial atención a las impurezas como son las fases silicatadas) [70, 118].

Referente a la composición química de los refractarios, diversos autores han concluido que los refractarios basados exclusivamente en magnesia son los menos resistentes a las características del proceso de fabricación del cobre, incrementando su resistencia química con la adición de cromita y granos electrofundidos [12, 78, 80, 104, 119]. Destaca en este sentido el trabajo de Gregurek *et al.* [74], que desarrolló mejoras composicionales en refractario de grano fundido basado en magnesia-cromo, de cara a obtener mejor respuesta a la infiltración de las escorias y la reactividad. Por otro lado, están los refractarios en los que la cromita o la magnesia es sustituida por alúmina, los cuales no se han estudiado suficientemente aún [120], siendo Gregurek *et al.* [74] uno de los pocos trabajos llevados a cabo en esta línea, aunque el contenido de cromo de los refractarios que testeó era muy reducido (10 wt%). En el presente trabajo de investigación, se llevarán a cabo test controlados de ataque dinámico a refractarios basados en alúmina-cromo.

En referencia a las uniones de granos, los refractarios cuyas uniones de granos en base a fases silicatadas poseen peor rendimiento si se comparan con los de granos directamente unidos (direct bonded) e incluso es mejor para el caso de los refractarios fabricados por colada de materiales fundidos (fused cast) los cuales no tienen uniones de granos, sino que se trata de una masa fundida uniforme. Entre los trabajos destacables en este campo, se encuentra el desarrollado por Zubakov [118] y el de Goto [70] los cuales estudiaron las uniones directas entre granos para refractarios basados en magnesia (magnesia-cromo y magnesia-espínela).

Además de los trabajos basados en análisis post-mortem industriales y en tests a escala de laboratorio, en los últimos años cada vez ha ido incrementándose más el uso de la simulación de diferentes escenarios mediante cálculos termodinámicos, mediante bases de datos termodinámicas y algoritmos que buscan la minimización de la energía libre de Gibbs [121-124]. De esta forma se puede predecir la degradación química en función de diferentes composiciones de las escorias o del refractario [39]. Es importante tener en cuenta que este tipo de cálculos termodinámicos conllevan asumir condiciones de equilibrio, por lo que sirven para comparar de forma relativa los diferentes escenarios planteados y no de forma absoluta.

Se encuentran ejemplos en la bibliografía de este tipo de cálculos termodinámicos aplicados a la optimización de procesos metalúrgicos [42, 125-127], aunque la bibliografía escasea de trabajos aplicados a la degradación de los refractarios, siendo prácticamente de los únicos trabajos en este campo los llevados a cabo por Jung [128-130] para la degradación del refractario en la industria del acero. En referencia a la degradación del refractario en la industria del cobre, no se han encontrado trabajos focalizados al estudio de la degradación mediante este tipo de técnica basada en cálculos termoquímicos, lo cual será una de las partes del presente trabajo de investigación.

Otro tipo de simulación es la basada en elementos finitos (FEM) y análisis multifísico (fluidodinámico, térmico o dilataciones principalmente). La simulación orientada al estudio fluidodinámico [41, 131-137], así como a la distribución térmica y estrés térmico [66, 138-140]. De especial interés es el trabajo de Chibwe *et al.* [41] donde estudiaron el flujo y mezclado en un PSC usando FEM combinado con pruebas experimentales simulando la mata y escoria con agua y keroseno respectivamente, así como diferentes regímenes de flujo y niveles de baño; concluyó que el régimen de flujo y la presencia de una capa excesiva de escoria provoca bajada de rendimiento en el mezclado en el PSC. En el trabajo de Almaraz *et al.* [135] se llevó a cabo la simulación del PSC con diferentes alturas de toberas en el baño y velocidades de inyección de aire observando que la presión metalostática del baño provoca que el flujo de aire inyectado quede muy cerca de la pared refractaria, lo cual evidencia el mayor desgaste no sólo en las toberas propiamente sino en el área de influencia correspondiente a la parte superior de las misma (los resultados fueron validados con pruebas de laboratorio con agua).

Otro gran ejemplo fue el trabajo llevado a cabo por Chen *et al.* [138] donde su grupo modelizó el estrés térmico y mecánico para un convertidor en la industria del acero, de forma que obtuvieron el diseño que minimizaba estos efectos negativos para el refractario. O bien el llevado a cabo por Damhof *et al.* [139] donde se centraron en la simulación del choque térmico y sus efectos sobre el refractario también en la industria del acero, concretamente en el daño ocasionado por choques térmicos en el recubrimiento refractario de una cuba de acero; o como también modelizó en su tesis doctoral Özdemir para el caso de una canal refractaria por la que fluye fundido en la industria del acero mediante elementos finitos [66].

Por tanto, la simulación resulta una herramienta muy útil de cara a la identificación tanto de posibles áreas de mayor erosión por efecto del movimiento del baño o por el estrés térmico como es el caso del trabajo de Hino *et al.* [141] en el refractario de Mg-C, así como la dilatación térmica en los procesos de calentamiento (o enfriamiento) como es el caso del trabajo de Zabolotsky [142] orientado a refractario de magnesia-cromo.

Además, existen algunos trabajos orientados a la simulación de la microestructura del refractario, entre los que destaca el llevado a cabo por Fasching *et al.* [143] aplicado precisamente al refractario de magnesia-cromo usado en el proceso de obtención de cobre. En este trabajo se muestra el uso de la simulación mediante elementos finitos aplicada a la iniciación y formación de micro grietas en el seno del refractario debido a procesos de enfriamiento, obteniendo como resultado el modelo de rotura patrón para este refractario.

En la mayoría de las ocasiones, la simulación mediante elementos finitos resulta muy compleja, por lo que suele usarse para identificar la influencia de alguno de los parámetros característicos del refractario sobre el comportamiento térmico o mecánico del mismo. Dentro de la simulación por elementos finitos, destacan los trabajos desarrollados por Parra *et al.* [144-148], cuyo grupo de investigación desarrolló modelos de predicción teniendo en cuenta el perfil térmico del refractario, así como las variaciones de las condiciones de contorno debidas a la degradación propia del refractario durante su uso, consecuencia del ataque químico de las escorias y espalación. El modelo contempla por tanto la actualización de la geometría de la malla del modelo (nodos) en función de estas variaciones (aplicando ecuación de desgaste) y recalculando. Este modelo de desgaste nodal lo aplicaron con éxito al refractario de un Horno Eléctrico de Arco Sumergido de producción de ferromanganeso [144, 147, 148], así como a la línea de toberas de un Convertidor Peirce Smith [145, 146].

A pesar del gran desarrollo que han tenido de estas técnicas de simulación y la mejora de las herramientas de procesamiento de datos, muchos autores apuntan a que se trata de herramientas complementarias al resto de las descritas (análisis post-mortem, análisis de laboratorio o cálculos termodinámicos) [57, 62].

A día de hoy, las tendencias de estudio referentes a la mejora del rendimiento de los materiales refractarios van orientadas al aprovechamiento de la sinergia que proporciona el uso conjunto de las diferentes técnicas [57, 62], estando los resultados encaminados a la mejora en la selección de las materias primas, los procesos de fabricación [57, 62, 68, 91, 149, 150], el uso del refractario más apropiado para cada proceso y zona del horno a colocar, así como la búsqueda de las condiciones óptimas de trabajo (ingeniería del proceso).

CAPÍTULO 2

Objetivos

Objetivos

El presente trabajo de investigación persigue abordar el estudio de la degradación del refractario de magnesia-cromo usado en el proceso pirometalúrgico de obtención de cobre a partir de concentrados de sulfuros polimetálicos.

Para alcanzar el objetivo final descrito, se cubren los siguientes objetivos concretos a lo largo del trabajo de investigación presentado:

- 1.- Caracterización de las materias primas de partida para la fabricación de los refractarios de magnesia-cromo a evaluar.
- 2.- Caracterización del refractario original antes de ser usado en el recubrimiento interno de los hornos pirometalúrgicos del proceso de obtención de cobre.
- 3.- Identificar los procesos de degradación química del refractario usado en diferentes hornos que conforman etapas diferenciadas del proceso pirometalúrgico de obtención de cobre. Ello servirá para establecer el modelo de degradación aplicable en cada caso.
- 4.- Determinar las diferencias en el modelo de degradación del refractario en función de la zona del horno en el que se encuentre ubicado.
- 5.- Predecir el comportamiento del refractario ante determinadas condiciones de trabajo referentes al tipo y cantidad de fase fundida en contacto con el refractario, presión parcial de oxígeno, temperatura y composición de las escorias fayalíticas.
- 6.- Desarrollar un test de ataque dinámico novedoso para la evaluación efectiva de los refractarios.
- 7.- Evaluar el ángulo de mojabilidad y la capacidad de infiltración de diferentes fases fundidas presentes en el proceso pirometalúrgico de obtención de cobre, sobre varios sustratos correspondientes a los refractarios usados en los hornos estudiados en este trabajo.
- 8.- Analizar la presencia y evolución de las diferentes fases en el proceso de conversión de mata, dado que, de todos los hornos estudiados, éste es el que mayor cambio sufren las fases fundidas presentes.



CAPÍTULO 3
Materiales y métodos

3. Materiales y métodos

3.1. Materiales

Los materiales usados para el presente trabajo de investigación han sido los siguientes:

- De cara al estudio del refractario original (sección 4.1.), se han seleccionado los tipos de refractarios usados en los diferentes hornos que han sido objeto de este trabajo:
 - Para el caso del Convertidor Peirce-Smith (PSC), los dos tipos usados han sido el DB50S y el DB60ER suministrados por Krosaki AMR. Dichos refractarios corresponden a la zona de toberas y al resto del horno respectivamente.
 - En el Horno Eléctrico de Arco Sumergido (SAF) se han tomado las calidades de refractario E12, DB6 y FGS suministrados por RHI-Magnesita, correspondientes a las zonas de gases, baño y marea de escorias respectivamente.
 - En el Horno de Afino (AF) se han diferenciado dos calidades las cuales son DB50S y DB605 de Krosaki AMR, correspondientes a la zona de marea y al resto del horno respectivamente.

Dichos refractarios son todos de magnesia-cromo, siendo las materias primas de partida las mismas en todos los casos y basándose sus diferencias en la cantidad relativa de cada una de estas materias primas. Para el caso de los refractarios usados en las zonas de mayor criticidad, el contenido de EMC y cromita es superior (DB50S y FGS).

- Se han estudiado las materias primas a partir de las cuales se han fabricado este tipo de refractarios las cuales han sido, las cuales han sido proporcionadas por Krosaki AMR (sección 4.1.):
 - Cromita de mina
 - Magnesia sinterizada
 - Magnesia obtenida del proceso Nedmag
 - Magnesia-cromo electrofundida.
 - Magnesia electrofundida.
- Para el análisis post-mortem del refractario, se han tomado ladrillos a modo de muestras de las diferentes zonas que posee cada tipo de horno estudiado (SAF, PSC y AF), de forma que se pueda tener una visión completa de la degradación del refractario en cada uno de

los mismos (se describe en detalle en la sección correspondiente a cada tipo de horno en el capítulo 4 de resultados).

Estos muestreos han sido tomados después de haber trabajado cada horno una campaña completa: para el caso del PSC la campaña ha sido de 14 meses, la del SAF fue de 6 años y en el caso del AF de 1 año. Se ha de tener en cuenta que las zonas críticas del PSC y AF han sido renovadas a mitad de campaña en reparaciones parciales.

Los muestreos se llevaron a cabo en coordinación con las tareas de demolición programadas de Atlantic Copper y tomando varias repeticiones de muestras para cada ubicación muestreada. Dependiendo de la zona del horno, la demolición se llevó a cabo mediante medios manuales (martillos neumáticos) o bien mediante maquinaria pesada (máquinas Brokk). En la medida de lo posible, se obtuvieron los ladrillos de muestra en piezas completas (la mayoría de los casos), sin sufrir daño alguno.

Los ladrillos obtenidos en los muestreos fueron cortados, obteniendo una lámina perpendicular a la cara caliente ubicada en la zona central de los mismos, siendo ésta la pieza de la que finalmente se obtendrían las muestras finales para llevar a cabo los análisis. Estas muestras finales fueron tomadas de la zona correspondiente a la cara caliente y las zonas próximas a la misma (fig. 3.1.). En algunos casos, también se tomaron muestras para análisis de zonas más alejadas de la cara caliente dependiendo de las necesidades del estudio de casa caso concreto.

Las muestras finales fueron preparadas en forma de láminas pulidas, las cuales fueron cubiertas de carbono para darles conductividad de cara a ser analizadas mediante las técnicas de microscopía que a continuación se detallan en el apartado de “métodos”.



Fig. 3.1.: Esquema de obtención de las muestras finales para análisis a partir del ladrillo refractario muestreado.

- Para el caso de los tres hornos estudiados, ha sido necesaria la toma de muestras de materiales fundidos procedentes del interior de cada uno de ellos. Estas muestras fueron tomadas, usando cazos de acero de mango largo (2-3 metros) y protegidos con ropa ignífuga y elementos de protección personal (EPI's) (fig. 3.2.).



Fig. 3.2.: Detalle de toma de muestra de escoria en la boca de un PSC.

- Los datos de proceso necesarios para completar los estudios han sido obtenidos a partir de las bases de datos internas de control de procesos y producción de Atlantic Copper.

3.2. Métodos

Todas las abreviaturas de las especies presentadas en este trabajo se expresan de acuerdo al estándar internacional, recogido en el trabajo de Whitney [151].

Las metodologías aplicadas para la obtención de los resultados que se mostrarán en el capítulo 4 del presente trabajo fueron las siguientes:

- ImageJ: programa de procesamiento de imágenes Java de código abierto que puede mostrar, editar, analizar y procesar imágenes. Se ha usado en el presente trabajo para

procesar imágenes con el fin de establecer la porosidad y el diámetro de poro del refractario [152, 153].

- Satmagan: para la cuantificación del contenido de magnetita de las muestras de los materiales fundidos analizados. Este equipo se trata de una balanza magnética, midiendo exclusivamente el contenido de magnetita de la muestra [154].
- Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS): ha sido la técnica utilizada para llevar a cabo los análisis químicos de las muestras de materiales fundidos.
- Microscopía de barrido electrónico (Scannig Electron Microscope; SEM) modelo FEI-QUANTA 200 equipado con sistema de espectroscopía de energía dispersiva (ESEM-EDS), para llevar a cabo las caracterizaciones microestructurales y análisis químicos de las muestras tomadas [27, 44]. Dicho equipo es propiedad de la Universidad de Huelva y puesto a disposición de su uso a través de los Servicios Centrales (fig. 3.3.).

El voltaje de aceleración es 0.2-30KV con resolución de 3.5 nm. Además, posee un detector secundario Everhardt Thornley (ETD) que permite visualizar la superficie de la imagen, un detector de electrones retro-dispersados de estado sólido (SSD) de cara a determinar diferencias composicionales y un sistema de microanálisis digital de dispersión de rayos-X (EDAX Genesis 2000) con detector de SiLi para llevar a cabo análisis químicos de forma cuantitativa.



Fig. 3.3.: Microscopía de barrido electrónico (SEM-EDS) modelo FEI-QUANTA 200 utilizada en este trabajo (Universidad de Huelva).

- Micro-Analizador de Sonda Electrónica con espectrómetro de longitud de onda dispersiva, (EPMA-WDS) modelo JEOL JXA-8200, para llevar a cabo caracterizaciones microestructurales y análisis químicos de muestras tomadas [44]. El voltaje de aceleración es de 15Kv, corriente de 20nA y spot de análisis usado entre 1.0-5.0 micras (fig. 3.4.).



Fig. 3.4.: Microsonda electrónica (EPMA-WDS) modelo JEOL JXA-8200 utilizada en este trabajo (Universidad de Huelva).

- FactSage® 7.1. para llevar a cabo cálculos termodinámicos [42, 125-130] tanto de la interacción de las fases fundidas con los refractarios, como del comportamiento y caracterización de las fases fundidas, todo ello bajo determinadas condiciones de presión parcial de oxígeno, temperatura o variaciones composicionales entre otras.

FactSage® es un software comercial (fig. 3.5.) surgido de la unión de dos grandes bases de datos termodinámicas en abril de 2001 como eran FACT-Win (Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics; Thermfact, Canada) y ChemSage (GTT-Technologies, Alemania). La base de datos termodinámica FACT ha sido desarrollada para procesos pirometalúrgicos desde el año 1976.

FactSage® se basa en termoquímica, llevando a cabo equilibrios de fases complejas. El software se encuentra dividido en módulos que permite al usuario calcular el equilibrio termoquímico y diagramas de fases, bajo diferentes condiciones mediante un algoritmo basado en la búsqueda de la minimización de la energía libre de Gibbs y el acceso a las bases de datos termodinámicas almacenadas.

Las bases de datos termodinámicas se presentan en dos grandes grupos: compuestos (substancias puras) y soluciones (mezclas de substancias). Los datos se encuentran almacenados en forma de función de la presión temperatura y composición.

La base de datos de los compuestos, poseen más de 5000 substancias y proporcionan información basada en especies sólidas, líquidas y gaseosas en forma estequiométrica, incluyendo alótopos, isómeros y estequiometría no completa.

Las bases de datos de las soluciones contienen aleaciones sólidas y líquidas, carburos, soluciones acuosas concentradas, óxidos, sales, escorias, mates, etc. Los datos se almacenan en forma de funciones de energía de Gibbs para los constituyentes de fases y los parámetros dependientes de la temperatura.

Para cada base de datos de soluciones, hay una base de datos de compuestos puros acoplados, que contiene datos de todos los compuestos sólidos estequiométricos que se han optimizado para que sean termodinámicamente consistentes con los datos de la base de datos de soluciones correspondiente.

Se han usado las bases de datos más actualizadas (FT oxide, FT misc y FACT PS), además de la base de datos mejorada por la Universidad de Queensland del grupo de investigación de Peter Hayes y Evgueni Jak.



Fig. 3.5.: Interfaz de presentación del software FactSage® versión 7.1. utilizado para llevar a cabo los cálculos termoquímicos en el presente trabajo de investigación.



CAPÍTULO 4
Resultados y discusión

4.1. Materiales refractarios originales.

4.1.1. Materias primas.

Se lleva a cabo el estudio de las materias primas usadas en el proceso de fabricación de los ladrillos refractarios de magnesia-cromo usados en los hornos pirometalúrgicos de obtención de cobre del presente trabajo como paso previo para conocer la estructura del refractario original fabricado. Ello será de utilidad para el estudio de la degradación de los mismos en los hornos pirometalúrgicos.

Las principales materias primas utilizadas en la fabricación de los refractarios de magnesia-cromo usados en este trabajo son la magnesio-cromita electrofundida (EMC), la cromita de mina, la magnesia sinterizada y la magnesia electrofundida (fig. 4.1.).

La cromita es un material que no ha sido no procesado previamente, tratándose de un material extraído de la mina directamente. Su composición consiste en espinela de magnesio-cromo $[(Mg,Fe)(Cr,Al,Fe)_2O_4]$ y ganga de silicatos.

Referente al resto de las materias primas mencionadas, se tratan de materiales previamente procesados, provenientes de procesos de depuración para la eliminación de impurezas contenidas. En algunos casos se ha llevado a cabo mediante el uso de electrofusión, y en otros casos mediante procesos de calcinación y/o sinterización.



Fig. 4.1.: Imágenes de materias primas de los refractarios usados en este trabajo. (arriba izq.) cromita de mina; (arriba dcha.) EMC; (abajo izq.) Magnesia del proceso Nedmag (99%MgO); (abajo dcha.) Magnesia electrofundida.

Para el caso de la EMC, ésta presenta elevada pureza como consecuencia del proceso de electrofusión previo (descrito en la sección 1.4.3.). Su textura, muestra una matriz de magnesia de elevada pureza, y una fase dispersa de cromita de forma redondeada en la mayoría de las ocasiones (tabla 4.1.); en otras ocasiones esta cromita es menos redondeada, presentando vértices. La composición de la fase cromita es igual a la composición de la cromita usada como materia prima. Además, aparecen ciertas cantidades de monticellita como impureza y cromita secundaria en los espacios intergranulares de la estructura, pero su presencia está muy restringida (fig. 4.2).

Los análisis llevados a cabo a muestras de EMC muestran que el componente mayoritario es el MgO, el cual se encuentra en valores superiores al 54 wt% para todos los casos analizados, seguido del Cr₂O₃ el cual supera el 17 wt%. La impureza mayoritaria es el Fe₂O₃, no encontrándose ninguna muestra con un contenido superior al 15 wt%, seguida del Al₂O₃ con menos del 8 wt% y por último el CaO y el SiO₂ con valores inferiores al 1.1 wt%.

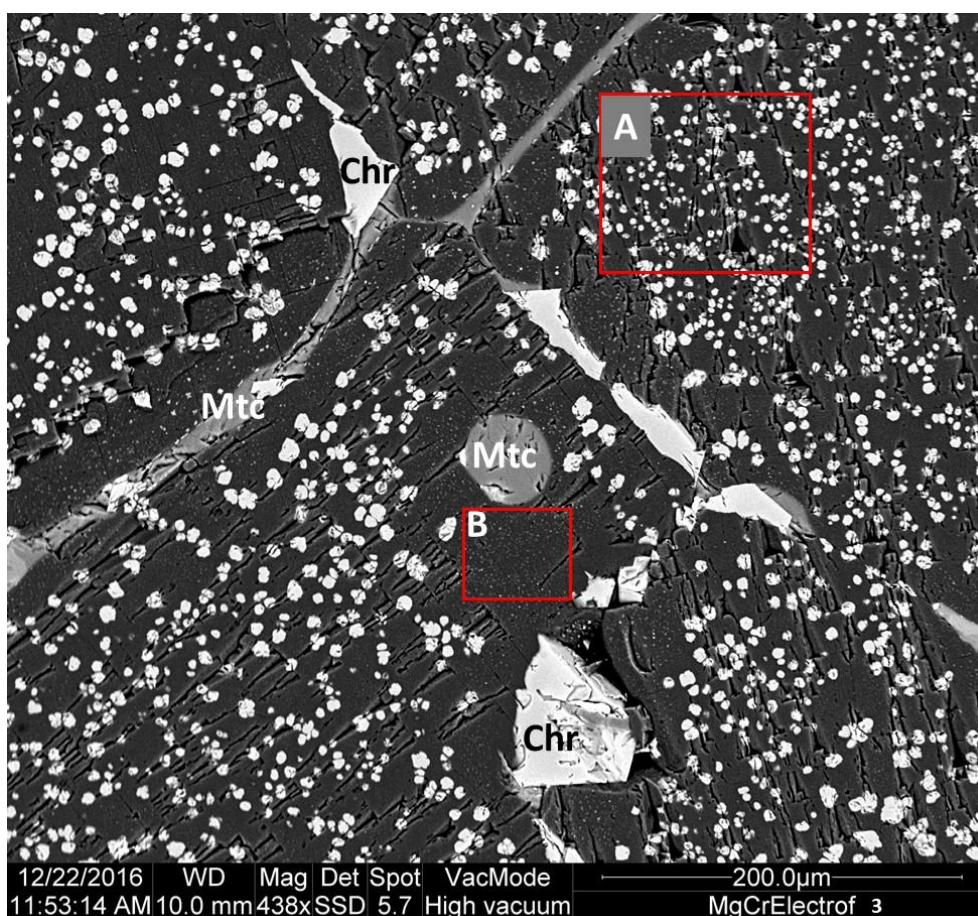


Fig. 4.2.: Imagen BSE de magnesio-cromo electrofundido usada como materia prima en el proceso de fabricación de refractarios de magnesio-cromo estudiados en el presente trabajo de investigación. Los detalles A y B se muestran en la figura 4.3. Chr: cromita; Mtc: monticellita.

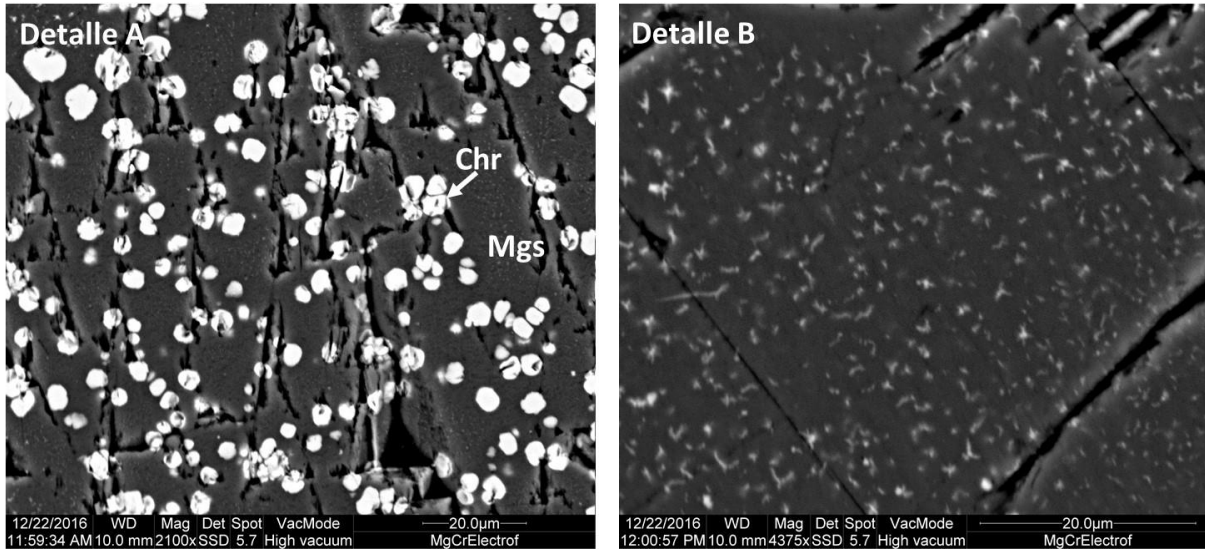


Fig. 4.3.: Imágenes BSE de detalle de la magnesia-cromo electrofundida, tomadas a partir de la figura 4.2. Chr: cromita; Mgs: magnesia. Los análisis de los puntos indicados (Chr y Mgs) se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1.: Datos analíticos de la figura 4.3. Detalle A y detalle B supone el análisis de toda la venta de las imágenes respectivamente. Análisis por SEM-EDS.

	Detalle A	Matriz (Mgs)	Grano (Chr)	Detalle B
O	35.72	41.6	37.98	36.15
Mg	49.3	58.4	14.67	56.13
Cr	9.58		36.02	2.85
Fe	4.31		1.78	4.87
Al	1.08		9.55	

Una forma de caracterizar la calidad de la EMC, es gracias a la cantidad de cromita que contiene. A partir de las imágenes BSE, se determina la distribución de tamaños de la fase dispersa (cromita) en la EMC usando la herramienta de análisis de imágenes ImageJ 1.50i [152, 153].

Se toma como referencia una imagen sin imperfecciones (fig. 4.4.) y los resultados de aplicar el tratamiento de imágenes a dicha imagen se representan en el histograma de la figura 4.5. Suponiendo partículas esféricas, se obtiene que la distribución de tamaño de grano es 0.5-140 μm (32% menor de 1 μm) lo cual es menor que los valores obtenidos por otros autores (10-150 μm) [42]. El área total ocupada por los granos de cromita (fase dispersa) es de 22.94 %.

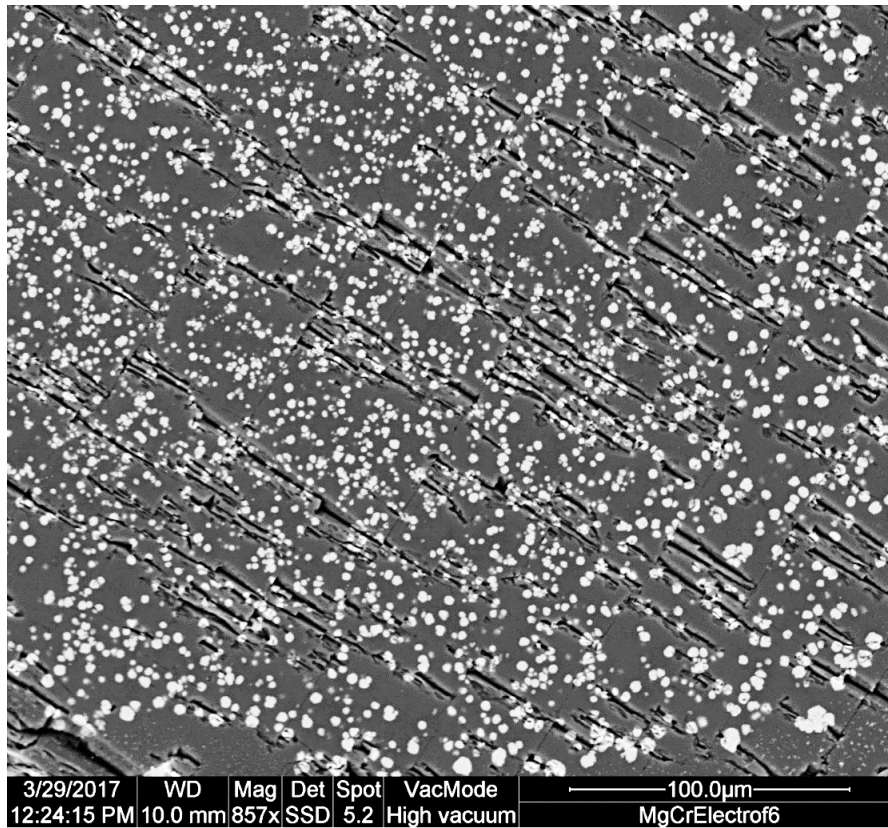


Fig. 4.4.: Imagen BSE (tamaño 317 x 273 μm) de magnesia-cromo electrofundida usada como materia prima en el proceso de fabricación de refractarios de magnesia-cromo estudiados en el presente trabajo de investigación. A partir de esta imagen se ha calculado la distribución de tamaños de la fase dispersa mostrada en la fig. 4.5.

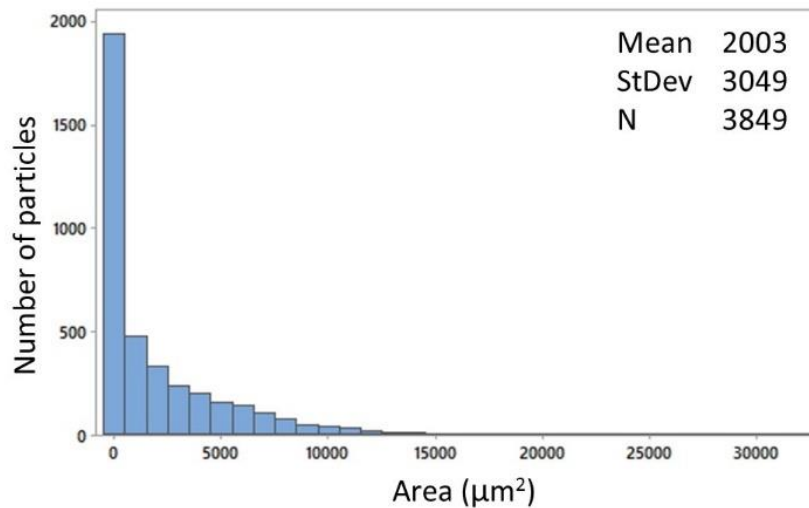


Fig. 4.5.: Distribución de tamaños de la fase dispersa (cromita) en la magnesia-cromo electrofundida. Datos obtenidos a partir del estudio de la imagen de la figura 4.4. cuya área total es de 317 x 273 μm (0.0865 mm^2). Mediana (μm^2), desviación estándar y número total de partículas (N).

Respecto a la cromita de mina, ésta es la que presenta la mayor cantidad de impurezas, lo cual es de esperar, dado que se trata de un material no sometido a procesos de depuración previos. El contenido de Cr_2O_3 es superior al 52 wt% y referente a las impurezas, el de MgO inferior a 22 wt%, el de SiO_2 a 3.5 wt%, el de Al_2O_3 a 14 wt% y el de Fe_2O_3 a 18 wt% para todas las muestras analizadas. Texturalmente presenta una abundante matriz de mineral de cromita con dos fases, cuya diferencia entre ambas radica fundamentalmente en el contenido de hierro, aunque estas diferencias analíticas son cualitativamente no significativas dado que se encuentra en 2.1 wt% (análisis de fase 1 y 2 en la tabla 4.2.). Además de esta matriz de cromita, se encuentra fase dispersa de alto contenido en sílice, aunque su presencia es muy reducida (3 en la fig. 4.6. y en la tabla 4.2.).

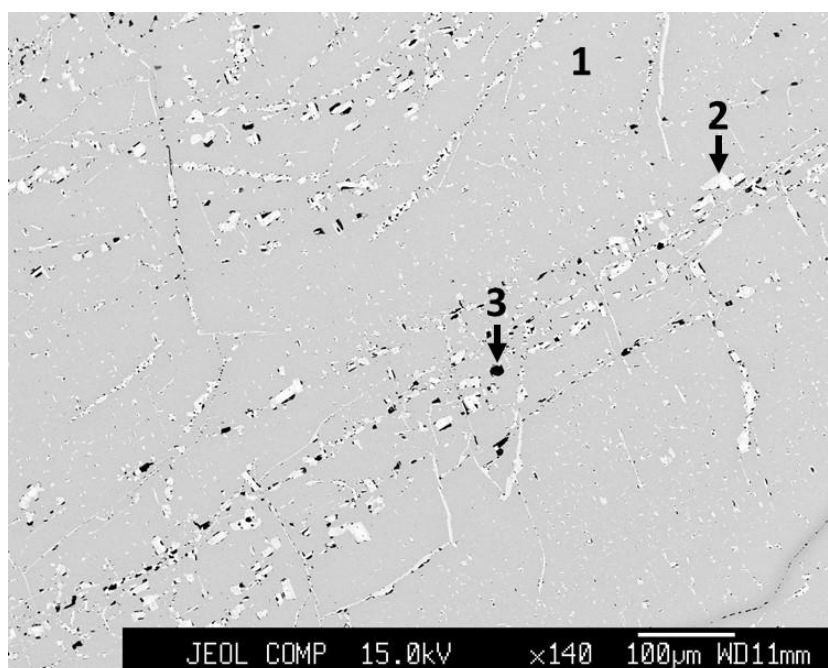


Fig. 4.6.: Imagen BSE de cromita usada como materia prima en el proceso de fabricación de refractarios de magnesia-cromo estudiados en este trabajo de investigación. Los puntos 1, 2 y 3 son fases analizadas cuyos datos analíticos se muestran en la tabla 4.2.

Tabla 4.2.: Datos analíticos de las tres fases analizadas en la figura 4.6. (análisis por EPMA)

	SiO_2	SO_3	ZnO	Cr_2O_3	Al_2O_3	K_2O	CuO	Na_2O	MgO	CaO	FeO	TiO_2
Fase 1	-	-	0.064	58.511	12.745	0.013	0.026	-	17.272	0.016	11.42	0.148
Fase 2	0.029	0.003	-	57.33	13.004	0.01	-	-	16.475	0.009	13.516	0.129
Fase 3	57.234	-	-	0.504	16.343	0.005	-	0.317	6.795	9.633	6.47	0.582

La magnesia electrofundida presenta una matriz muy abundante de magnesia de alta pureza, acompañada de impureza de Ca_2SiO_4 formando venas de tamaño de $<5 \mu\text{m}$ de espesor y en algunos casos con presencia de fósforo (fig. 4.7. y 4.8.). Composicionalmente, la magnesia electrofundida posee matriz de alta pureza en MgO , siendo su contenido superior al 97.5 wt% para las muestras analizadas. El mayor grado de impureza corresponde al CaO y los datos

analíticos son inferiores a 1.70 wt%, seguido del SiO_2 y el Fe_2O_3 cuyos valores son inferiores a 0.75 y 0.70 wt% respectivamente.

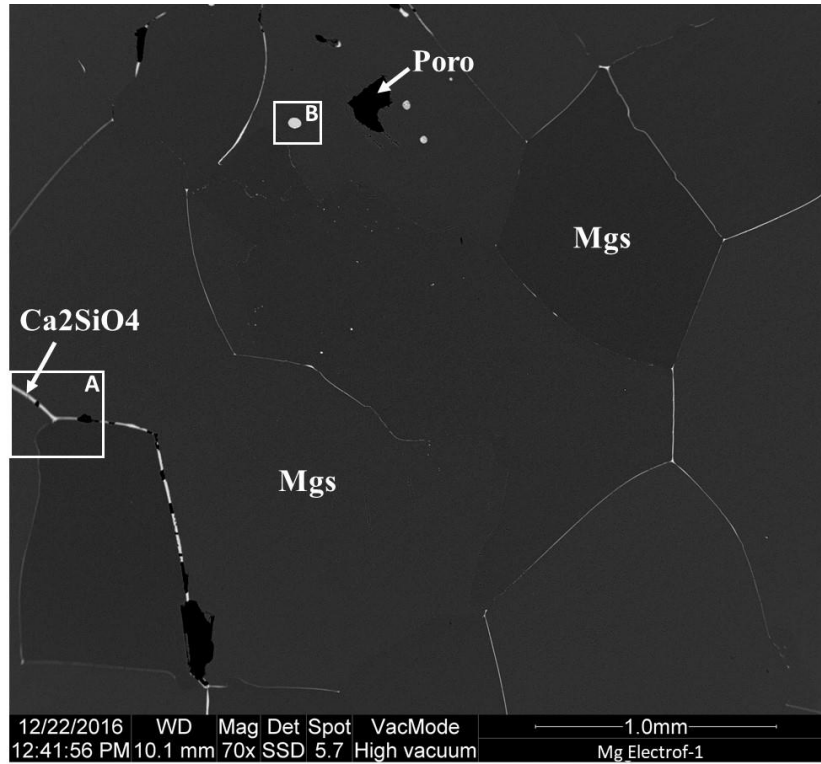


Fig. 4.7.: Imágenes BSE de detalle de la magnesita electrofundida. Mgs: magnesita. Los detalles A y B se muestran en la figura 4.8.

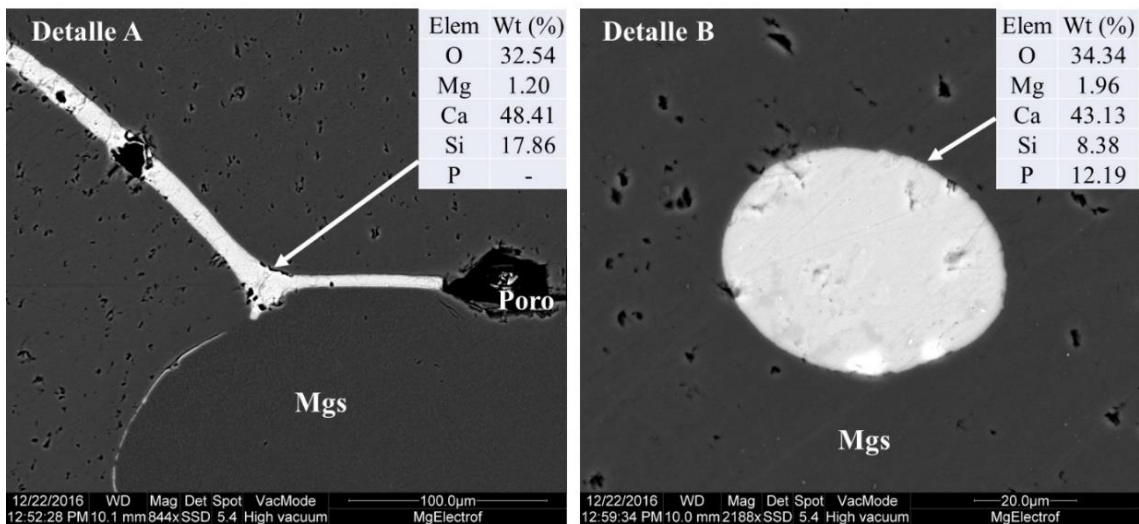


Fig. 4.8.: Imágenes BSE de detalle de la magnesita electrofundida, tomadas a partir de la figura 4.7. (detalles A y B). Mgs: magnesita. Los análisis de los puntos indicados se muestran en las tablas insertadas en las propias imágenes (análisis por SEM-EDS).

La diferencia de la magnesita electrofundida con la magnesita sinterizada es que ésta última presenta textura en forma de granos separados por fase silicatada de calcio (monticellita) la cual es la mayor impureza de la muestra (fig. 4.9.). El contenido de MgO es superior al 96.5 wt% en las muestras analizadas, siendo la mayor impureza el CaO (por debajo del 1.4 wt%) y la SiO₂ (valores inferiores al 0.75 wt%).

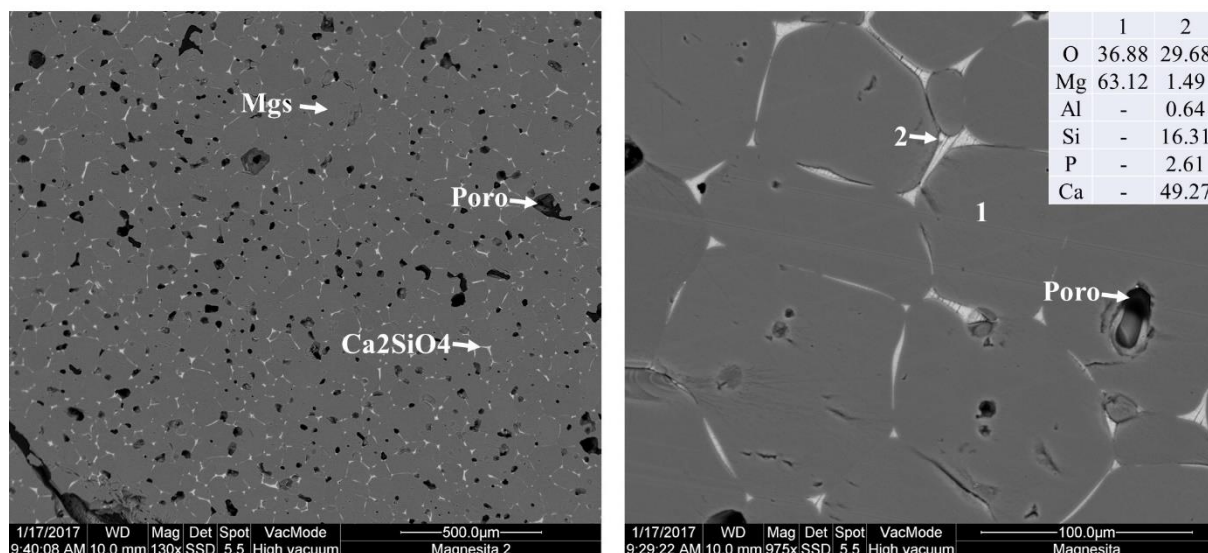


Fig. 4.9.: Imágenes BSE de detalle a diferente escala de la magnesita sinterizada. Mgs: magnesita. Los análisis de los puntos indicados (1 y 2) se muestran en la tabla insertada en la propia imagen (análisis por SEM-EDS).

4.1.2. Refractario fabricado antes de ser usado.

Previo al estudio post-mortem del refractario usado después de su ciclo de trabajo en los hornos pirometalúrgicos (PSC, SAF o AF de este estudio), resulta de utilidad llevar a cabo el análisis microestructural del refractario antes de ser instalado en el recubrimiento de los hornos.

Los hornos estudiados en el presente trabajo tienen instalados refractarios de magnesita-cromo de diferentes calidades, basándose sus diferencias en la proporción de cada una de las materias primas anteriormente descritas, tendiendo a contener mayor proporción de EMC los refractarios de mayor calidad: magnesita sinterizada (99 wt% MgO) – Cromita – EMC – Aditivos Especiales. No se describen los aditivos por tratarse de datos confidenciales por parte de los fabricantes.

Gracias al análisis microestructural (fig. 4.10. y 4.11.), se lleva a cabo la identificación de las fases que los conforman, identificando las materias primas, las cuales no denotan variaciones composicionales respecto a las materias primas de las que provienen (tabla 4.3.).

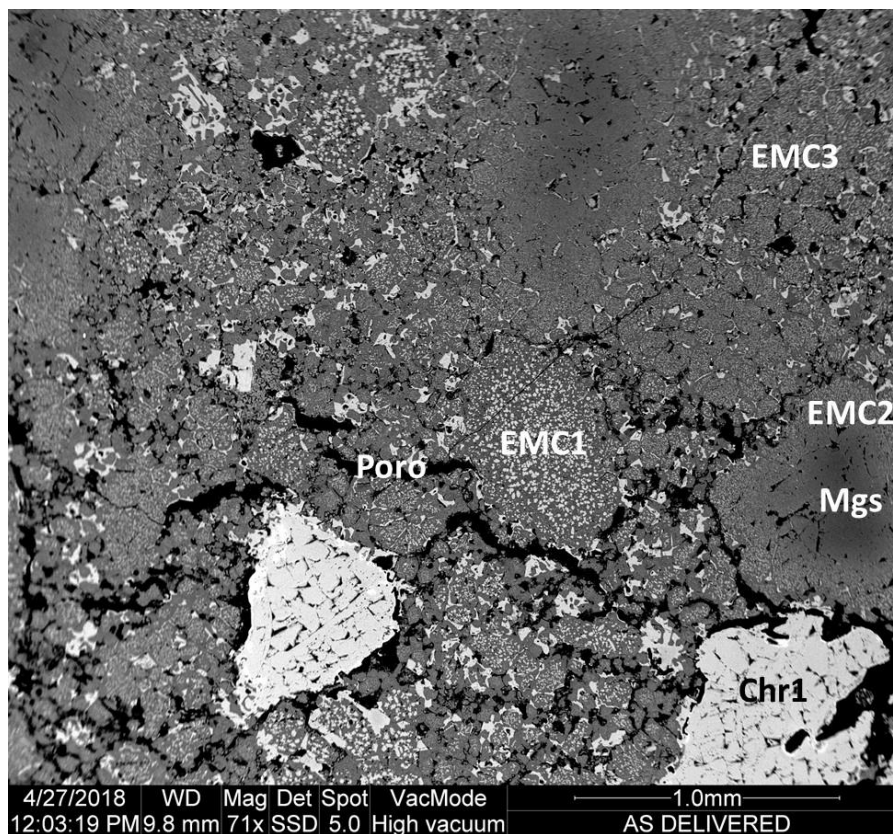


Fig. 4.10.: Imagen BSE de refractario Mg-Cr original. EMC1, 2, 3: Magnesia-cromo electrofundida; Chr1: cromita primaria; Mgs: magnesita.

Tabla 4.3.: Análisis mediante SEM-EDS de las fases mostradas en la figura 4.11. (unidades en wt%). “W” representa análisis en ventana.

	O	Mg	Cr	Fe	Al	Si	Ca	Ti
Figura 4.11.								
Mgs (Magnesia)	36.92	56.67	3.5	2.21	0.29		0.41	
Chr (Cromita)	36.23	12.58	40.25	5.45	5.27		0.22	
Mtc (Monticellita)	37.47	19.22	0.48	0.42		19.95	22.46	
W (EMC)	35.97	51.3	8.5	4.23				
Figura 11 (B)								
Chr1 (Cromita)	36.76	14.21	32.93	9.19	6.45		0.25	0.21
Mtc (Monticellita)	37.5	18.86				20.19	23.46	
Mgs (Magnesia)	36.35	57.8	3.25	2.6				

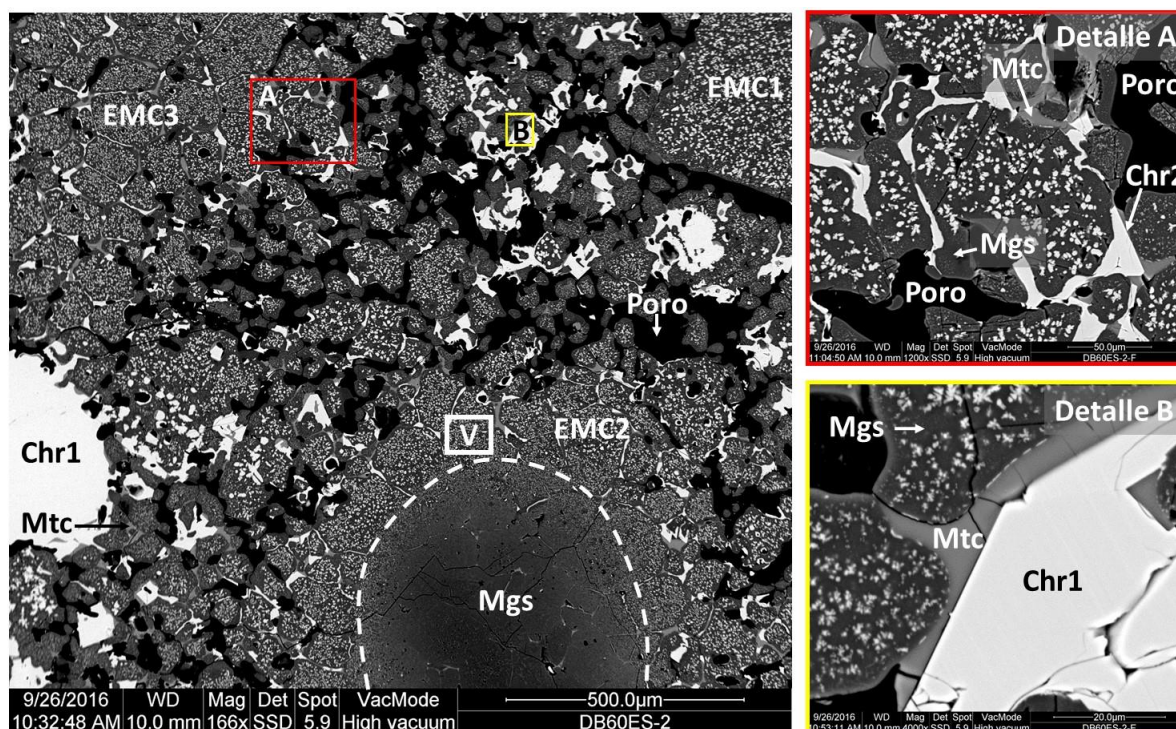


Fig. 4.11.: BSE image of original refractory brick. EMC1, 2, 3: electrofused magnesia-chromite; Chr: chromite; Mtc: monticellite; Mgs: magnesia; V: electrofused magnesia-chromite analyzed as a window; blue line remarks magnesia grain rounded by MCE. The image on the right is a detail of the image on the left.

A raíz del análisis microestructural (fig. 4.10. y 4.11.), se identifica que la cromita (espinela; Chr) $[Mg(Cr,Fe,Al)_2O_4]$ se encuentra presente en forma de granos no modificados por el proceso de fabricación del refractario, los cuales se pueden considerar como cromita primaria (Chr1). Además de esta cromita primaria, existe la presencia de cromita ubicada en las zonas intersticiales, cuya morfología no es la original de la materia prima, sino que ésta aparece adaptada a la geometría de las zonas intergranulares, dando la apariencia de proceder de una fusión, por lo que se puede considerar cromita secundaria dado que ha sido modificada (Chr2).

La EMC se presenta de varias formas: como granos simples, formando un anillo exterior a granos de magnesia o bien como granos múltiples unidos mediante monticellita o cromita secundaria (EMC1, EMC2 y EMC3 respectivamente en las figuras 4.10, 4.11. y 4.12.). Esta EMC sigue manteniendo su estructura original, consistente en matriz de magnesia y fase dispersa de cromita secundaria generada por exolución.

En la figura 4.12. se muestra el detalle de un grano de magnesia rodeado de una corona de EMC2, donde se denota que la fase dispersa de cromita secundaria en la EMC posee tamaños variables, siendo de menor tamaño en las zonas interiores de la corona, mientras que en las zonas exteriores son mayores. Esta conclusión se obtiene a raíz del análisis de imagen de la figura 4.12. mediante el uso de ImageJ [152, 153] como software de procesamiento y suponiendo partículas de geometría esférica. Los resultados de la distribución de área de esta fase dispersa de cromita se muestran en la figura 4.13., determinando además que el número de partículas para la zona interior de la corona es 2.6 veces superior al correspondiente a la zona

exterior, mientras que el tamaño de dichas partículas es 3.5 veces menor para el caso de la zona interior ($15.3 \pm 9.4 \mu\text{m}$ de la zona externa frente a $8.3 \pm 5.0 \mu\text{m}$ correspondiente a la interna).

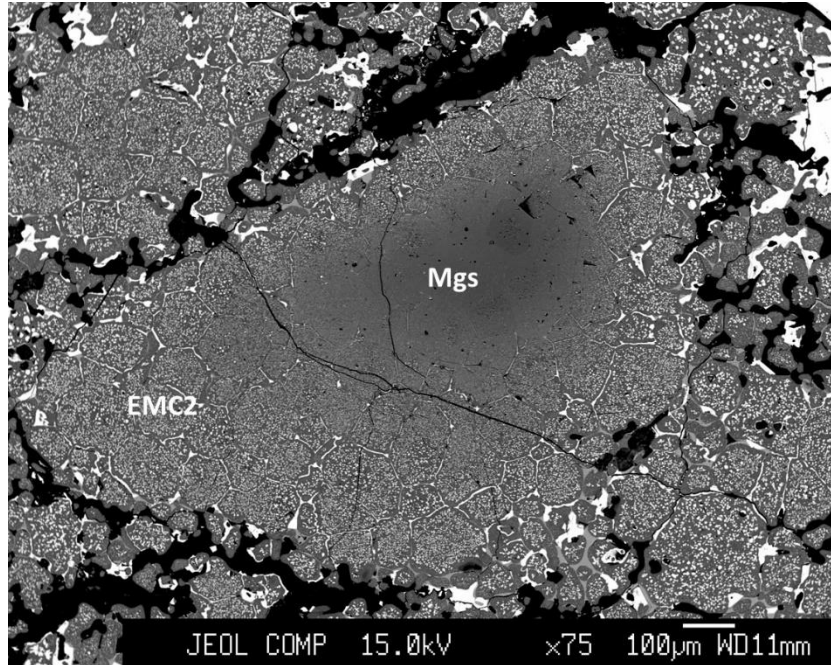


Fig. 4.12.: Detalle de grano de magnesio rodeado de corona de EMC2. Los resultados del análisis de distribución de tamaños y número de granos de cromita en la corona se presentan en la figura 4.13.

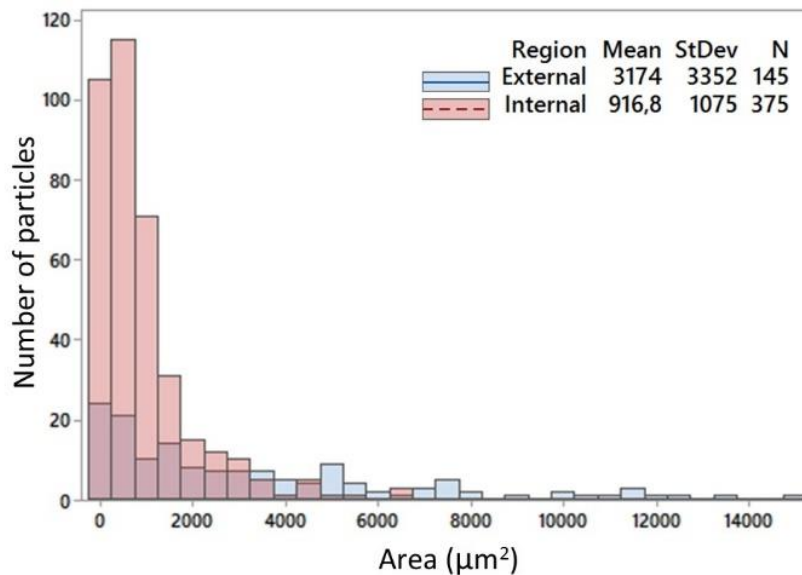


Fig. 4.13.: Distribución de las partículas (área) de cromita en la corona exterior alrededor de los granos de magnesio (fig. 12). Se muestra la comparativa entre la zona interna y externa de dicha corona: distribución del área, mediana (μm^2), desviación estándar y número de partículas (N). El área estudiada ha sido de 0.0016 mm^2 en ambos casos.

Además de la presencia de monticellita [CaMgSiO_4] en las zonas interiores de granos de EMC y de magnesia propios de la configuración de los granos originales usados como materias primas, se encuentra monticellita en las zonas intergranulares de la microestructura del refractario finalmente fabricado.

Se deduce que esta monticellita intergranular ha sido formada en el proceso de cocción durante la fabricación del refractario, sirviendo de unión entre algunos granos, en lugar de tratarse de unión directa, que sería lo deseable como indican otros autores [70, 71, 72], dado que se trata de una fase silicatada de bajo punto de fusión y por tanto resta refractariedad al ladrillo refractario final. Mediante cálculos termodinámicos con FactSage®, se calcula la energía libre de la reacción de formación de la monticellita, mostrándose que es un proceso muy favorecido termodinámicamente (fig. 4.14.).

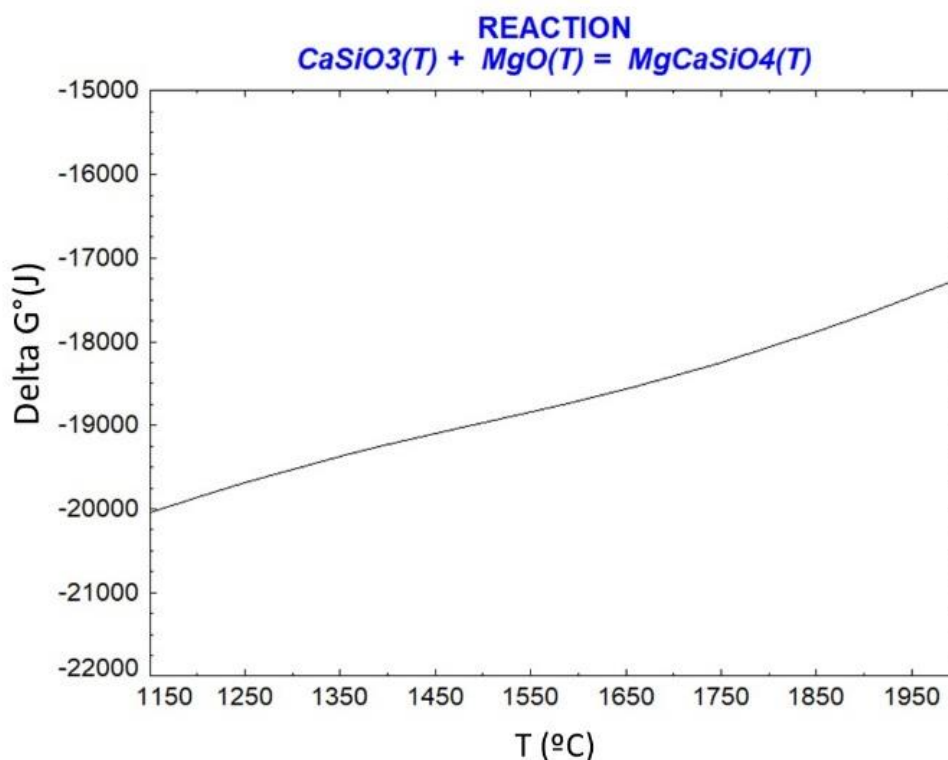


Fig. 4.14.: Delta de energía libre de Gibbs para la reacción de formación de la monticellita en función de la temperatura (°C). Calculado usando las bases termodinámicas y algoritmo de cálculo de FactSage®.

Gracias a las imágenes BSE obtenidas y su procesamiento con ImageJ (fig. 4.15.), se determina la porosidad del refractario fabricado (15.3 %) y el diámetro equivalente medio de los poros suponiendo forma circular perfecta ($7.23 \cdot 10^{-5}\text{m}$). El dato de porosidad es consistente con el aportado por el fabricante del refractario en la ficha técnica del mismo (15-18%). Los poros están distribuidos de forma aleatoria y uniforme en las muestras estudiadas, en forma de zigzag, como se puede apreciar en las figuras 4.10., 4.11. y 4.15.

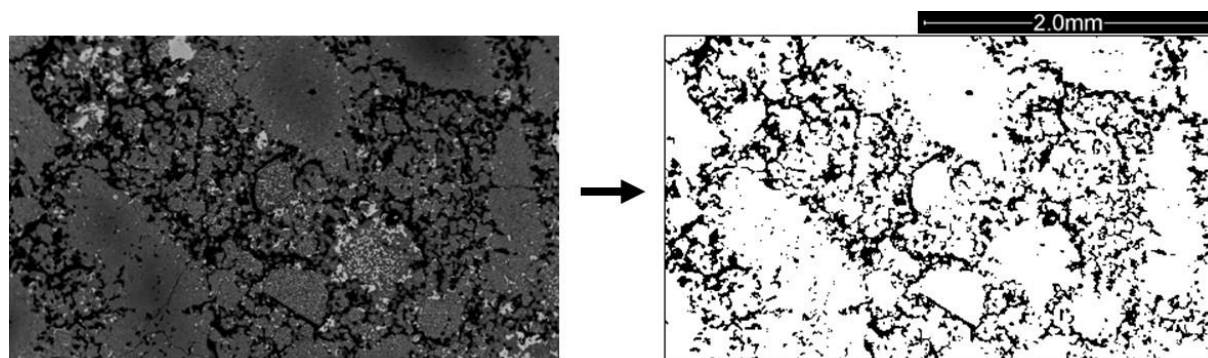


Fig. 4.15.: Imagen BSE representativa de refractario original (izquierda), y la misma imagen procesada usando el software ImageJ con los poros en negro (derecha) para determinar la porosidad y el diámetro equivalente medio.

4.2. Degradación de materiales refractarios en Horno Convertidor Peirce Smith

4.2.1. Introducción

El proceso dedicado a la conversión de mata es de los más agresivos desde el punto de vista de la integridad del refractario, siendo por tanto el ciclo de reposición del refractario de los más cortos dentro el conjunto de etapas que se llevan a cabo dentro del proceso pirometalúrgico de extracción de cobre.

La zona que marca habitualmente la duración de las campañas es la correspondiente a las toberas [60, 81, 114, 135, 155]. En el caso de Atlantic Copper, las campañas llegan hasta las 250 cargas o lotes, después de las cuales es necesario reponer el refractario de la zona de las toberas (reparaciones parciales). Después de haber llevado a cabo tres reparaciones parciales consecutivas, se lleva a cabo una reparación de la totalidad del recubrimiento refractario. Este tipo de reparaciones parciales en los PSC debido a la reposición del refractario correspondiente a la zona de las toberas de soplado de aire suele ser lo habitual en otras fundiciones similares.

4.2.2. Objetivo del estudio

Los objetivos perseguidos en el estudio del refractario de los PSC han sido los siguientes:

- Determinación de las condiciones de proceso en los PSC, las fases presentes en las diferentes etapas de dicho proceso de conversión de mata, así como la presión parcial teórica en cada momento (no se encontraron trabajos similares en la literatura). La presencia de estas fases determinará la vida del refractario, por lo que su estudio resulta clave poder evaluar la degradación del refractario en cada momento.
- Evaluar la degradación del refractario mediante análisis post-mortem del mismo en función de la zona del horno en la que se encuentre localizado, después de una campaña de trabajo. Se determinará la existencia de posibles diferencias en lo que respecta a la longitud

remanente y a las fases químicas formadas derivadas de la interacción entre las fases del baño fundido y gases con el material refractario.

- Predecir mediante cálculos termodinámicos, la influencia teórica de las fases presentes en el baño fundido con el material refractario, bajo diversas condiciones de proceso previamente establecidas (pO_2 , temperatura, cantidad relativa de escoria frente a la de refractario y composición de la escoria).

4.2.3. Muestreo

Muestras del proceso de conversión (carga n° 1465/2018)

Para el estudio de las fases presentes en las diferentes etapas del proceso de conversión, se llevó a cabo un muestreo intensivo a lo largo de una carga completa (n°1465/2018) en un convertidor de Atlantic Copper. Como es habitual en la operación de los PSC, el soplado a escoria se divide en varias partes, siendo para este caso concreto dividido en dos partes (dos soplados a escoria) de forma que se obtiene una escoria diferente para cada uno de ellos, así como mata enriquecida o metal blanco al final de los mismos; para cada uno de ellos se toman muestras de forma independiente.

Dicho muestreo queda reflejado en la figura 4.17. y los resultados analíticos en la tabla 4.4. Se toman muestras de la mata inicial, mata de recarga, mata enriquecida al final de cada soplado a escoria, así como las diferentes escorias formadas en el soplado a escoria y la escoria final generada al final del soplado a cobre.

Muestras de refractario para el análisis post-mortem

Para el estudio post-mortem del refractario usado en los PSC, se llevó a cabo el muestreo de un PSC (PSC#3 en Atlantic Copper) después de una campaña de trabajo, la cual había sido precedida de tres reparaciones parciales consistentes en la renovación del refractario correspondiente a la zona de toberas. En esta ocasión, se procedía a renovar íntegramente el refractario de todo el horno (reparación total).

Se tomaron muestras de ladrillos refractarios de todas las diferentes áreas en las cuales se puede dividir el PSC en función de las fases fundidas del baño que se encuentran en contacto con el recubrimiento refractario. En la figura 4.16. se muestra la localización de estas áreas de muestreo donde, para cada una de las cuales, se tomaron al menos tres muestras de ladrillos refractarios:

- Boca del horno (MA): esta zona se encuentra fundamentalmente en contacto con escoria y gas.

- Zona de gases (GA): en contacto con gas exclusivamente.
- Zona sobre las toberas (SA): esta zona corresponde a la parte superior de las toberas y es donde se produce la agitación provocada por las mismas (salpicaduras del baño)
- Zona de toberas (TA): durante el soplado, ésta se encuentra sumergida, aunque en la zona más alta, por lo que se encuentra en contacto con escoria, mata y cobre blíster.
- Zona baja del baño (LA): las posibilidades de llegar a estar en contacto con escoria son muy bajas. El refractario de esta zona entra en contacto con mata y cobre blíster.

De estas muestras de ladrillos refractarios, se obtuvieron las muestras finales para el análisis microestructural según se describe en la sección 3.1.: corte de lámina central perpendicular a la cara aliente y posterior muestra final para análisis a partir de la misma.

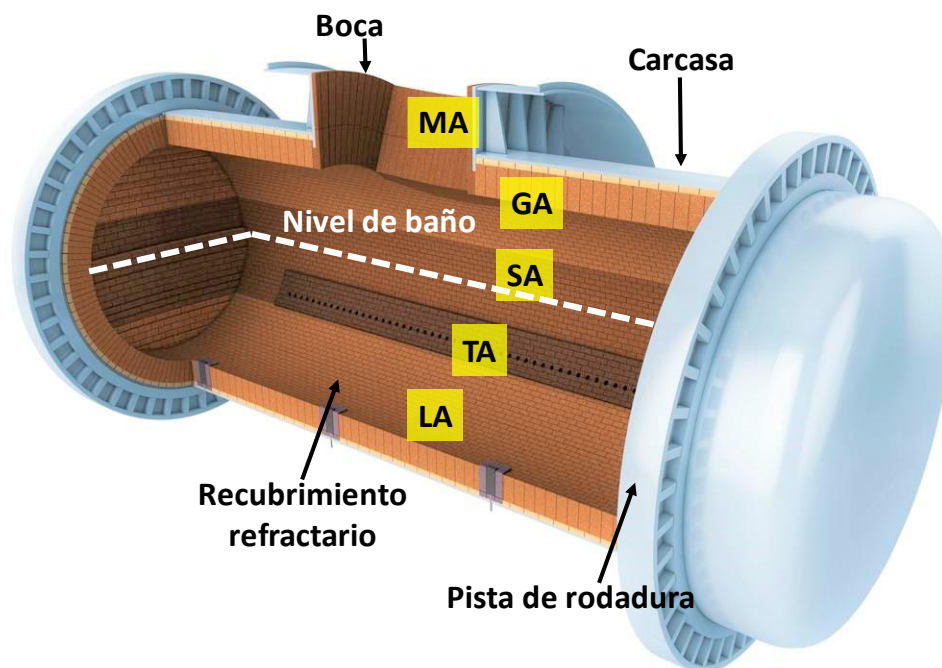


Fig. 4.16.: Esquema en 3D del PSC muestreado en Atlantic Copper, donde se muestran las diferentes áreas de las que se compone y de las que se han tomado los ladrillos de muestra para el presente estudio (MA, GA, SA, LA y TA). Cortesía de RHI-Magnesita.

4.2.4. Resultados y discusión

4.2.4.1. Determinación de las fases presentes en la conversión de la mata

El proceso de trabajo llevado a cabo en la carga muestreada para este estudio (carga n° 1465/2018) se esquematiza en la figura 4.17., donde se muestran las diferentes fases presentes a lo largo del proceso. Algunas de ellas son productos iniciales, otros intermedios y otros finales:

- Mata procesada (M0 y M1; mata inicial y mata de recarga respectivamente)
- Materiales recirculantes ricos en cobre (R)
- Mata enriquecida en cobre (EM)
- Metal blanco obtenido al final del soplado a escoria (WM)
- Escorias fayalíticas generadas en cada soplado a escoria (S).
- Escoria final obtenida a la finalización del soplado de cobre (FS)

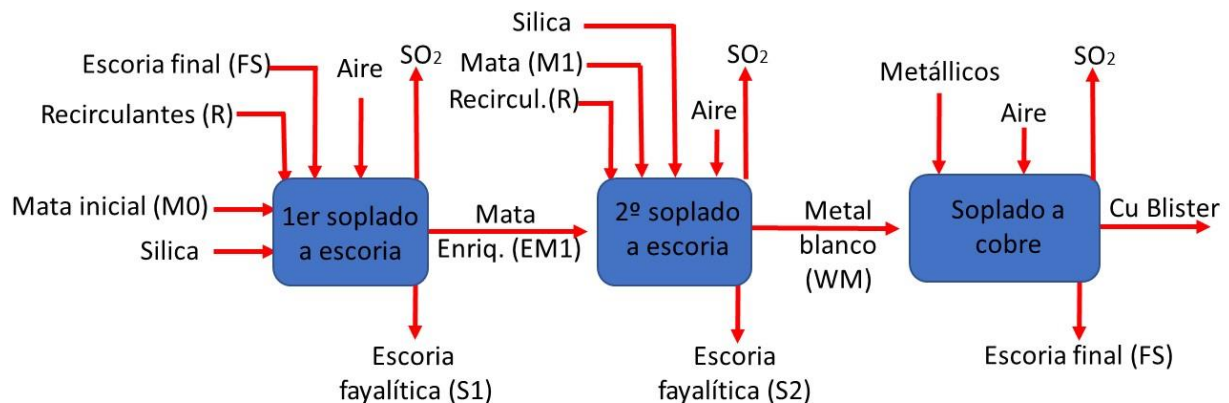


Fig. 4.17.: Diagrama esquemático del proceso de conversión de mata analizado en este trabajo (carga n° 1465/2018). Se indican las muestras tomadas en este trabajo (M0, M1, M3, R, EM1, WM, S1, S2 y FS).

Los análisis químicos de estas fases muestreadas a lo largo del proceso de conversión, se muestran en la tabla 4.4. Además, en la tabla 4.5. se muestran los datos de peso de alguna de estas fases, el cual fue obtenido gracias a la posibilidad de llevar a cabo pesadas mediante las grúas de transporte de cubas dado que se encuentran equipadas con células de pesaje.

Tabla 4.4.: Resultados de los análisis químicos (AAS) de las muestras tomadas a lo largo de la carga 1465/2018 de un convertidor en Atlantic Copper. M0 y M1: mata procesada en la conversión procedente de fusión flash; EM1/2, EM1: mata enriquecida a mitad del primer soplado a cobre y al final del mismo; WM: metal blanco obtenido al final del segundo soplado a escoria y sirve de material de partida para el soplado a cobre; S1/2, S1, S2: escorias obtenidas a mitad del primer soplado a cobre, al final del mismo y al final del segundo soplado a escoria; R: recirculantes ricos en cobre; FS: escoria final producida al final del soplado a cobre.

Referencia	Cu wt%	SiO ₂ wt%	S wt%	Pb wt%	Fe _{Tot} wt%	Fe ₃ O ₄ wt%	Zn wt%	Ni wt%	MgO wt%	Al ₂ O ₃ wt%	CaO wt%	As wt%	Se ppm	Bi ppm	Sb ppm
M0	62.89	0.59	20.74	0.49	13.27	3.50	0.30	0.10	0.00	0.00	0.34	0.09	177	261	66
M1	63.67	0.72	21.86	0.49	12.74	4.00	0.30	0.11	0.00	0.00	0.31	0.10	190	279	74
R	24.14	21.12	5.12	0.37	36.96	24.00	1.08	0.07	0.16	0.71	0.61	0.08	91	142	148
S1/2	1.84	33.52	0.71	0.30	51.79	22.00	0.89	0.04	0.08	0.35	0.30	0.04	6	92	52
S1	2.08	30.56	0.32	0.13	52.44	20.50	1.05	0.08	0.15	0.33	0.41	0.07	3	96	154
S2	4.02	29.74	0.54	0.27	50.94	20.00	0.93	0.11	0.11	0.24	0.40	0.03	4	98	107
FS	48.86	13.58	0.13	1.07	21.48	11.00	0.42	0.53	0.08	0.11	0.25	0.07	390	119	169
EM1/2	74.61	0.34	19.48	0.46	27.87	2.00	0.12	0.19	0.00	0.00	0.34	0.06	279	190	53
EM1	77.79	0.44	18.94	0.34	0.53	2.00	0.05	0.20	0.00	0.00	0.49	0.06	303	158	45
WM	78.18	0.98	17.84	0.15	0.89	3.00	0.03	0.17	0.00	0.00	0.34	0.06	282	103	46

Tabla 4.5.: Cantidades de productos indicados en la figura 4.17. para la carga n° 1465/2018 analizada en este trabajo (datos reales de proceso proporcionados por Atlantic Copper).

	1 ^{er} SB	2 ^o SB	CB
M0 (mata inicial)	146		
M1 (mata de recarga)		57	
Sílice (fundente)	10.5	4.6	
Recirculante (sólidos)	12	2.6	
Escoria final (generada)			16
Escoria final (recirculada)	20		11
Cobre metálico (chatarra)			41

A partir de las imágenes microestructurales correspondientes a las escorias de cada etapa de soplado, se deduce que existen patrones comunes entre ellas:

- Presencia de cristales de magnetita casi puros, lo cuales se encuentran dispersos uniformemente en la muestra (puntos 21, 26 y 30 en la fig. 4.18. y tabla 4.6.). A medida que evoluciona el soplado a escoria, incrementa el contenido de estos cristales, lo cual está en consonancia con los cálculos termoquímicos que estiman el incremento de la pO₂ (fig. 4.21.) y en consecuencia el aumento de magnetita en la escoria (tabla 4.6.).
- Matriz compuesta por solución sólida olivino fayalítico, presentando déficit de sílice respecto a la fórmula estequiométrica teórica del mismo, y la presencia de trazas de magnesio (puntos 24, 27 y 31 en la fig. 4.18. y la tabla 4.6.). Según las micrografías, la evolución del soplado a escoria propicia el descenso de la ratio Fe/SiO₂ de esta fase solución sólida olivino y, por otra parte, dado que la cantidad relativa de esta matriz es

menor como consecuencia del aumento del contenido de magnetita, la ratio global Fe/SiO₂ de la fase escoria es mayor a medida que evoluciona el soplado a escoria, lo cual está en consonancia con los cálculos termoquímicos (fig. 4.23.).

- Existencia de una fase dispersa formada por olivino fayalítico de mayor contenido en sílice que la mencionada en el punto anterior (matriz), y principalmente localizada alrededor de los cristales de magnetita (puntos 23, 28 y 32 en la fig. 4.18. y la tabla 4.6.).
- Presencia de partículas en forma de venas alargadas de alto contenido en cobre, el cual se presenta en dos formas: como sulfuro de cobre (puntos 22, 29 y 33 en la fig. 4.18. y la tabla 4.6.) y como óxido de cobre (punto 25 en la fig. 4.18. dcha. arriba y la tabla 4.6.). La presencia de estas fases aumenta a medida que avanza el soplado a escoria como puede verificarse en la figura 4.18. comparando S1/2, S1 y S2, lo cual es indicativo del aumento de las pérdidas de cobre a medida que evoluciona el proceso de solado a escoria. Este hecho queda reflejado además en los análisis químicos de las muestras (S1/2, S1 y S2 en la tabla 4.4.).

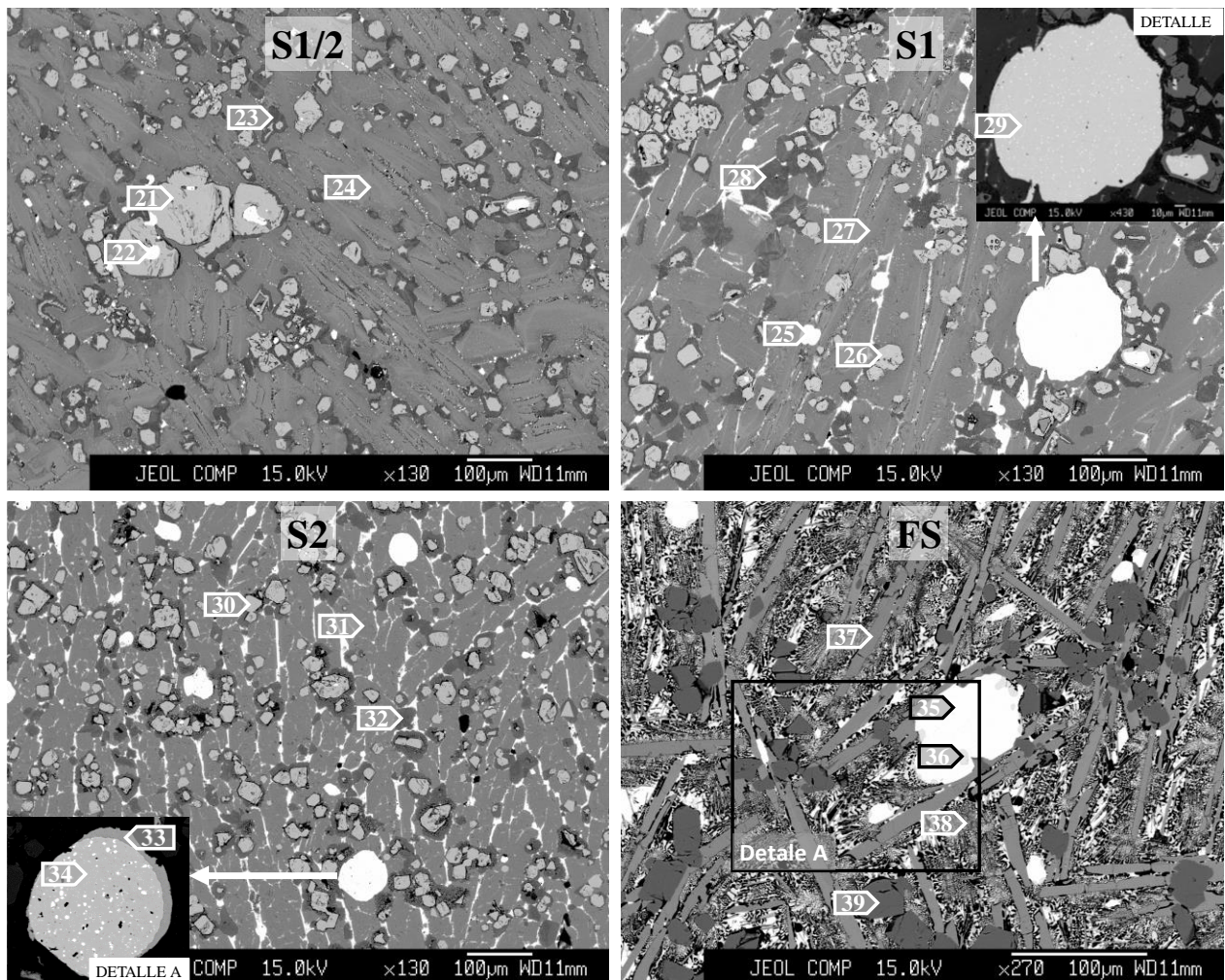


Fig. 4.18.: Imágenes BSE de la escoria generada a mitad del 1^{er} SB (S1/2) (arriba izq.), final del 1^{er} SB (S1) (arriba dcha.), final del 2^o SB (S2) (abajo izq.), y final del CB (FS) (abajo dcha.). Los puntos analizados se muestran en la tabla 4.6.

Muy diferente es la microestructura de la escoria final que se obtiene en la finalización del soplado a cobre como consecuencia de la oxidación indeseada de parte del cobre blíster debido a las elevadas presiones parciales en ese punto del proceso derivadas de la baja presencia de azufre en el sistema (se demuestra mediante cálculos termoquímicos en la sección 4.2.4.2.). Del estudio de la microestructura de esta escoria final, se desprenden los siguientes comentarios:

- Se encuentra presencia de óxido de cobre en elevada proporción, lo cual era esperable según los datos analíticos y los cálculos termoquímicos (fig. 4.25. y 4.26.). Estos últimos predicen mayor pO_2 al final de la etapa de soplado a cobre, y por tanto la inevitable oxidación parcial del cobre. La forma en la que se presenta el óxido de cobre es como grandes partículas redondeadas (punto 35 en la fig. 4.18. dcha. abajo, fig. 4.19. y tabla 4.6.) y en forma de pequeñas venas localizadas entre las otras fases presentes en la muestra. También pequeñas cantidades de óxido de hierro forman parte de algunas de estas partículas mencionadas (punto 36 en la fig. 4.18., fig. 4.19., y la tabla 4.6.).

Delafosita [(Cu,Fe)O] en forma de grandes cristales casi puros, con forma esquelética (punto 37 en la fig. 4.18. dcha. abajo, y la tabla 4.6.). Conectados a estos cristales se encuentran cristales de magnetita de forma cuadrada (punto 39 en la fig. 4.18. dcha. abajo, y la tabla 4.6.), la mayoría de los cuales se encuentran ubicados dentro de los cristales de delafosita.

- Existencia de una matriz compuesta por dos fases, una de las cuales está formada por óxido de cobre con pequeño contenido de óxido de hierro (composición similar a la del punto 36 en la fig. 4.18. y 4.19., y tabla 4.6.) y la otra contiene fayalita con mayor contenido de sílice que el marcado por la estequiometría teórica.

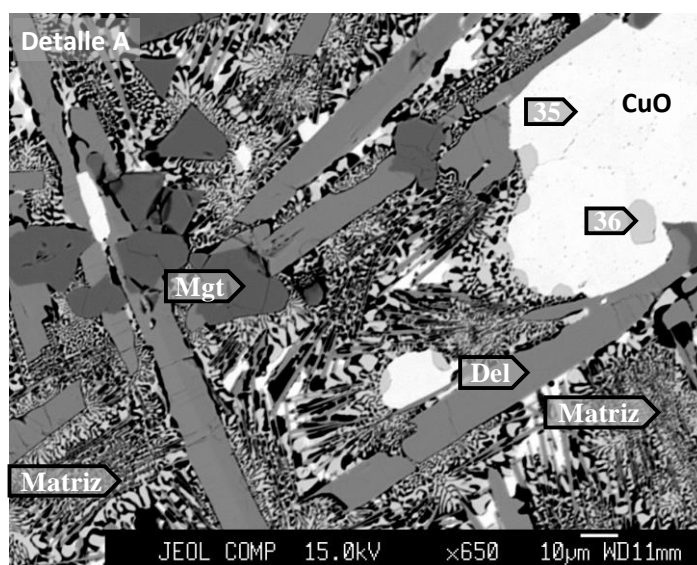


Fig. 4.19.: Imagen de detalle (detalle A) de la figura 4.18. (abajo dcha.) correspondiente a la escoria final generada al final del CB. Los puntos analizados se muestran en la tabla 4.6.

Tabla 4.6.: Datos composicionales de los puntos analizados en las figuras 4.18. y 4.19. (datos en wt%). CaO y MnO<0.02 para todos los casos.

Muestra	Punto	SiO ₂	FeO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	K ₂ O	NiO	As ₂ O ₅	MgO	PbO	Cu _x O	Cr ₂ O ₃	S	ZnO	Sb ₂ O ₅	TiO ₂
S1/2	21	0.088	93.072	0.054	0.835	-	0.074	-	0.045	-	0.03	0.193	0.012	0.698	-	0.002
	22	-	7.374	-	-	0.001	0.095	0.073	-	-	72.378	0.085	22.306	-	0.031	0.014
	23	39.006	56.106	0.11	0.752	0.267	0.058	0.103	0.024	0.183	0.092	0.028	0.297	0.553	0.075	0.019
	24	29.63	68.723	0.004	0.042	-	0.032	-	0.268	0.097	-	-	0.026	1.443	0.023	-
S1	25	-	3.208	-	-	-	0.048	6.01	-	-	89.956	-	-	-	1.116	-
	26	0.758	93.12	-	0.366	-	0.495	-	0.002	0.002	0.066	0.071	0.008	0.684	0.026	0.101
	27	34.953	62.443	0.106	0.279	0.08	0.046	-	0.291	0.214	0.133	0.031	-	2.377	-	0.02
	28	38.881	58.085	0.028	0.439	0.187	0.193	-	0.038	0.19	0.035	0.029	0.054	0.493	0.04	0.018
	29	0.004	0.268	-	0.001	0.011	0.035	0.179	-	-	78.357	0.051	20.726	-	0.011	-
S2	30	0.598	89.933	-	0.247	0.014	0.605	-	0.043	0.073	0.048	0.655	0.006	0.679	-	-
	31	37.445	60.264	0.096	0.203	0.094	0.175	-	0.293	0.258	0.251	-	0.018	1.571	0.004	0.019
	32	42.972	51.562	0.052	0.324	0.139	0.215	0.035	0.009	0.328	0.075	0.104	-	0.643	0.037	-
	33	0.008	2.533	-	-	-	0.039	0.036	0.014	0.162	75.967	0.038	20.718	0.023	0.055	0.024
	34	0.026	0.59	-	0.01	-	0.569	1.27	-	0.135	94.251	0.026	0.03	-	0.711	-
FS	35	-	0.78	-	0.002	-	0.013	0.107	-	0.067	99.784	-	0.017	0.058	0.021	-
	36	0.045	2.427	-	-	0.001	0.065	0.087	-	0.024	98.19	0.003	0.015	-	0.045	0.042
	37	0.041	48.979	-	0.214	-	0.125	-	0.024	-	51.594	0.021	-	0.023	-	0.052
	38	17.874	11.533	-	0.221	0.071	0.123	0.134	0.067	0.479	77.224	0.094	0.102	0.12	0.049	0.015
	39	0.121	76.231	0.022	0.43	-	11.829	-	0.375	0.013	3.274	2.046	0.019	1.769	-	0.024

En referencia a la fase mata, la microestructura de la fase mata inicial presenta una matriz compuesta a su vez por dos fases cuya diferencia entre ambas radica en la relación Cu₂S-FeS que poseen (puntos 1 y 2 en la fig. 4.20., izq. arriba; análisis en la tabla 4.7.). Además, presenta pequeñas cantidades de magnetita, cobre y plomo distribuidos de forma dispersa (puntos 3, 4 y 5 respectivamente en la fig. 4.20., izq. arriba).

A medida que avanza el proceso de soplado a escoria, la fase presente en la matriz de mayor contenido en Cu₂S adquiere gradualmente mayor proporción, así como mayor contenido de Cu₂S (fig. 4.20.), llegando a ser una matriz de textura homogénea (18 en la fig. 4.20.). El contenido de cobre pasa del 67.534 wt% Cu (punto 1 en la tabla 4.7.), al 79 wt% (puntos 6, 1 y 21 en la tabla 4.7.).

Estos resultados analíticos obtenidos están en consonancia con los cálculos termoquímicos, llevados a cabo, dado que la composición de la mata enriquecida al final de cada soplado a cobre está en entorno al 79 wt%.

Gracias a las imágenes BSE, queda evidenciada que la presencia de magnetita es constante a lo largo del proceso de conversión puesto que el contenido de la misma en las diferentes matas (inicial, de recarga y las enriquecidas después de cada soplado) se mantiene sin cambios (puntos negros, en la fig. 4.20.).

En las imágenes BSE se observa que el contenido de cobre metálico es mínimo para las muestras de mata, conteniendo pequeñas partículas de fases ricas en plomo (puntos 11 y 19 en la fig. 4.20. y la tabla 4.7.). En otras ocasiones, se trata de partículas de una sola fase rica en Pb (puntos 4, 13 y 17 en la fig. 4.20. y tabla 4.7.). Este hecho se explica mediante el diagrama de Ellingham [36] el cual predice que la oxidación del PbS se produce de forma más espontánea que la del Cu_2S (fig. 1.13.).

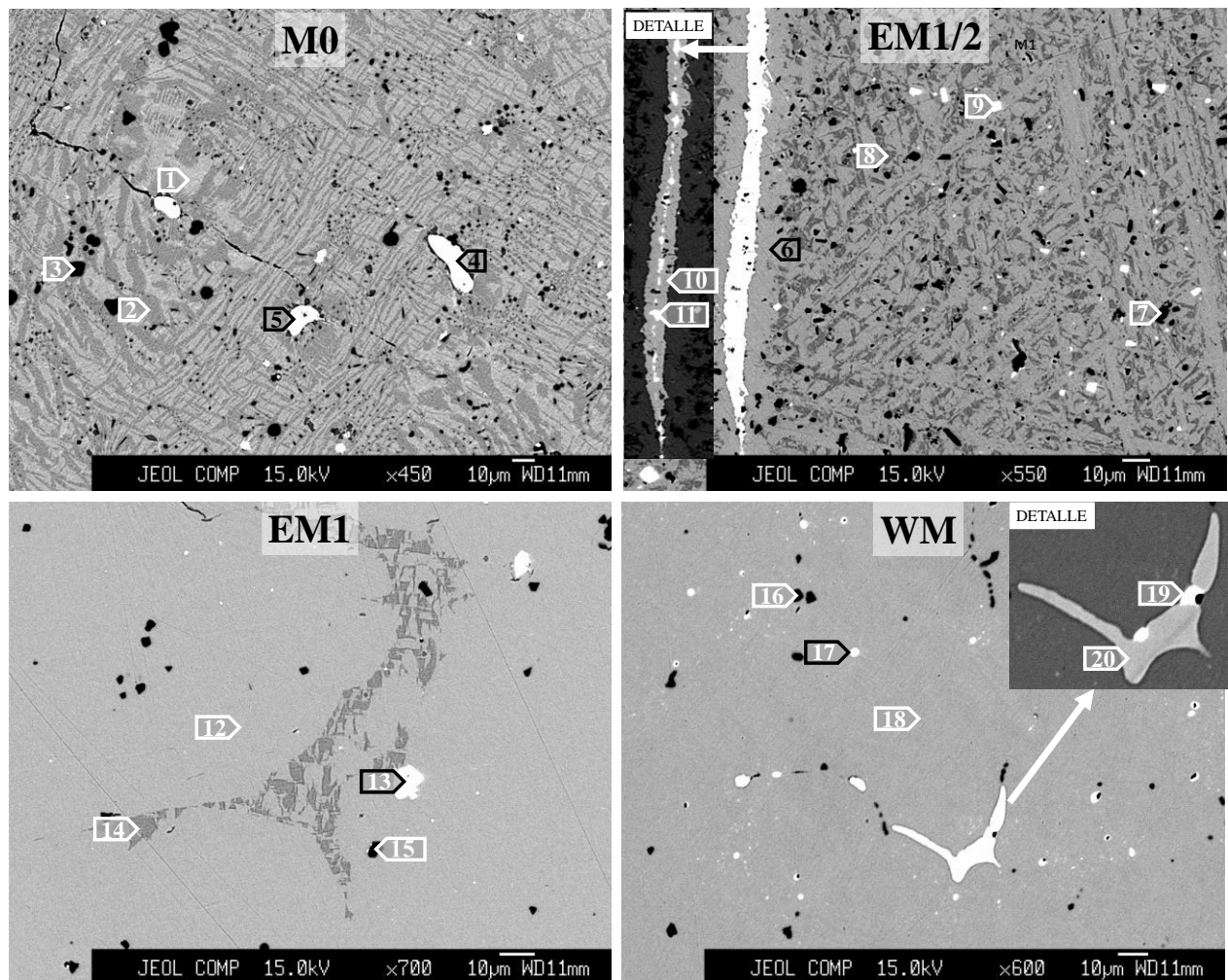


Fig. 4.20.: Imágenes BSE de la mata inicial procesada (M0) (arriba izq.), mata enriquecida a mitad del primer soplado a escoria (EM1/2) (arriba dcha.), mata enriquecida al final del 1^{er} SB (EM1) (abajo izq.), mata enriquecida al final del 2^o SB (WM) (abajo dcha.). Los detalles A son imágenes con mayor contrasta para visualizar fases de mayor peso molecular que el cobre. Los puntos analizados se muestran en la tabla 4.7.

Tabla 4.7.: Datos composicionales de los puntos analizados en la figura 4.20. (datos en wt%).

Muestra	Punto	S	Pb	Fe	As	Mo	Bi	Ni	Se	Cd	Cu	Sn	Sb	Zn
M0	1	24.552	-	10.081	0.127	0.13	-	0.039	0.063	0.096	67.534	-	0.019	-
	2	26.643	-	15.181	0.09	0.015	0.012	0.046	0.034	0.137	59.646	-	0.027	-
	3	0.062	0.089	64.208	0.001	0.107	0.014	0.158	-	0.024	2.74	-	0.004	0.256
	4	0.276	77.161	2.449	0.011	-	2.712	0.853	0.035	0.16	17.422	-	0.014	-
	5	0.058	0.003	1.644	0.068	0.102	-	0.571	0.089	0.113	99.134	-	0.02	-
EM1/2	6	20.057	-	0.164	0.005	-	-	0.061	0.048	0.071	79.397	-	0.037	-
	7	0.062	0.089	64.208	0.001	0.107	0.014	0.158	-	0.024	2.74	-	0.004	0.256
	8	22.749	-	5.553	0.047	-	0.108	0.061	-	-	72.446	-	0.019	-
	9	10.203	64.897	0.384	0.023	-	0.181	25.893	0.093	-	7.711	-	0.048	0.031
	10	0.062	0.055	0.164	0.121	0.077	0.062	0.038	0.013	0.099	99.559	-	0.033	-
	11	0.138	88.917	0.102	0.018	-	2.962	0.034	-	0.092	10.048	-	-	-
EM1	12	20.448	-	0.093	0.052	-	0.034	0.113	0.042	-	78.669	-	0.019	-
	13	9.921	66.709	0.018	0.025	-	0.161	26.314	0.011	0.144	5.165	-	-	-
	14	23.921	-	6.503	0.094	0.013	0.023	0.073	0.016	0.09	70.39	-	0.032	-
	15	0.069	-	64.114	0.05	0.11	-	0.448	0.01	0.078	2.993	0.045	-	0.37
WM	16	0.261	0.145	56.173	0.034	-	0.042	4.583	0.003	-	5.155	0.024	0.002	1.226
	17	3.245	58.39	0.334	10.13	-	3.589	0.368	0.07	0.106	8.243	-	1.606	0.155
	18	20.251	-	0.009	0.04	-	0.034	0.013	0.07	0.014	79.513	0.006	0.009	-
	19	3.851	60.224	0.68	6.001	0.366	3.248	0.246	-	0.072	7.493	0.019	1.499	0.121
	20	0.047	-	-	0.162	0.057	-	0.385	-	0.056	99.214	-	0.012	-

4.2.4.2. Cálculos termoquímicos de las condiciones de proceso en la conversión de la mata

A partir de los datos obtenidos anteriormente referente al estudio de las fases presentes en las diferentes etapas del proceso de conversión de la mata (sección 4.2.4.1.), se demuestra que es posible determinar las condiciones de proceso a lo largo de la conversión.

Dentro de estas condiciones de proceso, destacan los siguientes parámetros por su importancia en la degradación del refractario, lo cual es el motivo del presente trabajo de investigación: evolución de la pO_2 (y pSO_2), ratio Fe/SiO₂ de la escoria y la formación de cobre y escoria final.

La pO_2 y pSO_2 tienden a aumentar a medida que avanza el proceso de conversión (fig. 4.21.). Destaca el incremento de la pO_2 (1.0E-8 – 1.0E-9 atm.) hasta alcanzar valores en torno a 1.0E-4 atm. (y descenso de la pSO_2) al final del soplado a cobre, debido al extremadamente bajo contenido de azufre en este punto del proceso, propiciando la oxidación de parte del cobre blíster que será incorporado a la fase escoria por su naturaleza de óxido (fig. 4.25. y 4.26.).

La adición de recirculantes (R), sílice o mata nueva (M1) al principio del segundo soplado a escoria (fig. 4.17.) provoca la modificación de los valores de pO_2 y pSO_2 . Lo mismo ocurre al principio del soplado a cobre con la adición de metálicos y escoria final recirculada (fig. 4.21.).

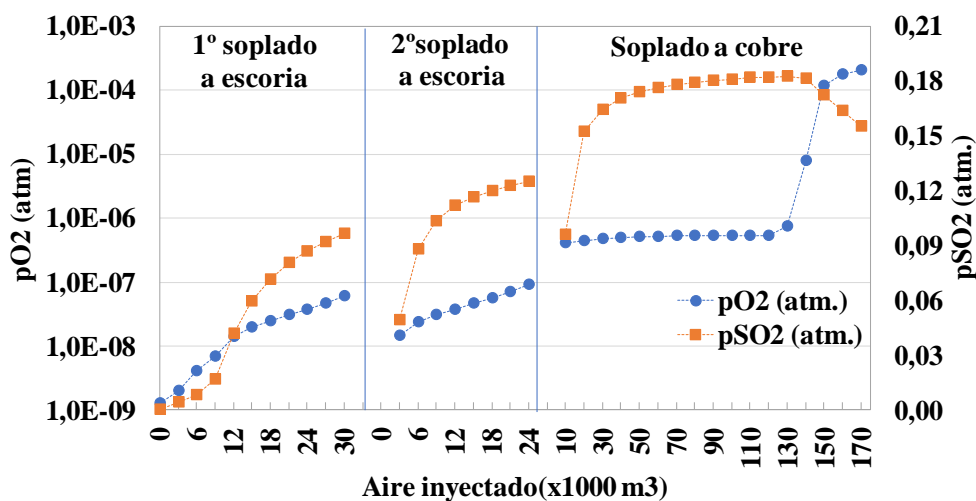


Fig. 4.21.: Análisis de la variación de la pO_2 y pSO_2 en la fase gas durante el proceso de conversión analizado en este trabajo, usando las bases termodinámicas de FactSage® y los datos analíticos de la tabla 4.4.

A partir de estos resultados, las pO_2 del inicio del soplado a escoria y cobre, así como a la finalización de los mismos son exactamente (fig. 4.22.): para el inicio y finalización del soplado a escoria son $2.27E-8$ y $2.38E-7$ atm. respectivamente, y para la finalización del soplado a cobre, el valor obtenido es $1.53E-4$ atm. En la figura 4.22., se localizan estos valores en el diagrama de predominancia Cu-S-O calculado a $1300^\circ C$ para este trabajo a partir de las bases de datos termodinámicas de FactSage®.

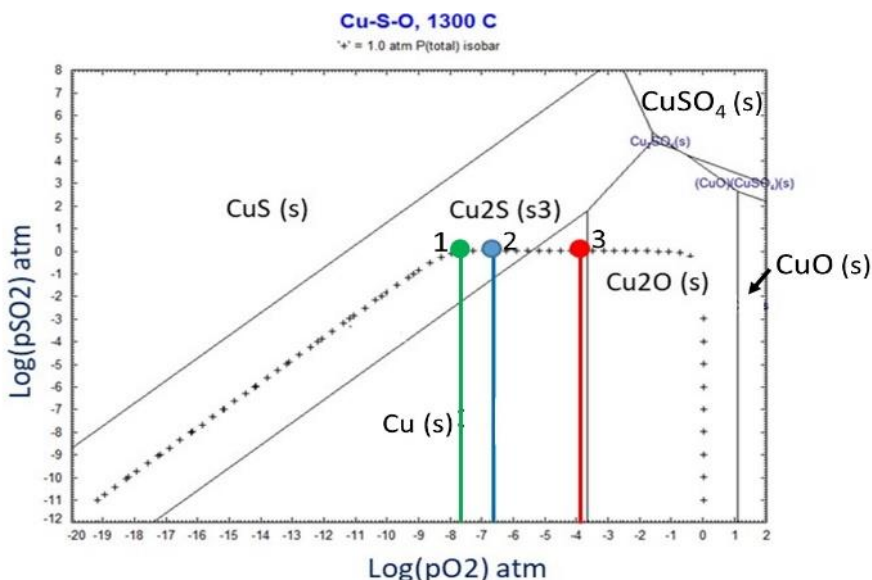


Fig. 4.22.: Diagrama de predominancia Cu-S-O a $1300^\circ C$ y 1 atm., obtenido usando las bases de datos termodinámicas de FactSage®. Se señala la pO_2 al inicio del 1º SB (#1), al final 2º SB (#2) y al final del CB (#3).

Los resultados de los cálculos termoquímicos correspondientes a los dos sopladados a escoria (fig. 4.23.) muestran que la mayor parte del hierro (y azufre) han sido retirados de la fase mata a la finalización de los sopladados a escoria. Como consecuencia, incrementa el valor de la ratio Fe/SiO_2 en la escoria desde 1.00-1.10 a 1.60-1.70. Esta observación está en consonancia con los datos analíticos de las muestras tomadas y analizadas en el presente trabajo (análisis de las escorias S1/2, S1 y S2 en la tabla 4.4.).

Respecto al contenido de cobre disuelto en la escoria, los valores al final de cada soplado a escoria son de 1.66 y 1.91 para el 1° y 2° SB respectivamente. Estos resultados termoquímicos son inferiores a los valores de cobre obtenidos en las muestras analizadas por AAS (2.08 y 4.02 para S1 y S2 en la tabla 4.4.). Esta diferencia entre los datos obtenidos mediante la simulación y los valores analíticos reside en las pérdidas mecánicas como consecuencia de la viscosidad de las escorias y la continua agitación provocada en la operación típica de los PSC. Mediante las bases de datos de FactSage®, se obtiene que los valores de viscosidad de la escoria van desde 0.24 to 0.07 poise en el primer SB, y desde 0.31 a 0.07 poise en el segundo SB.

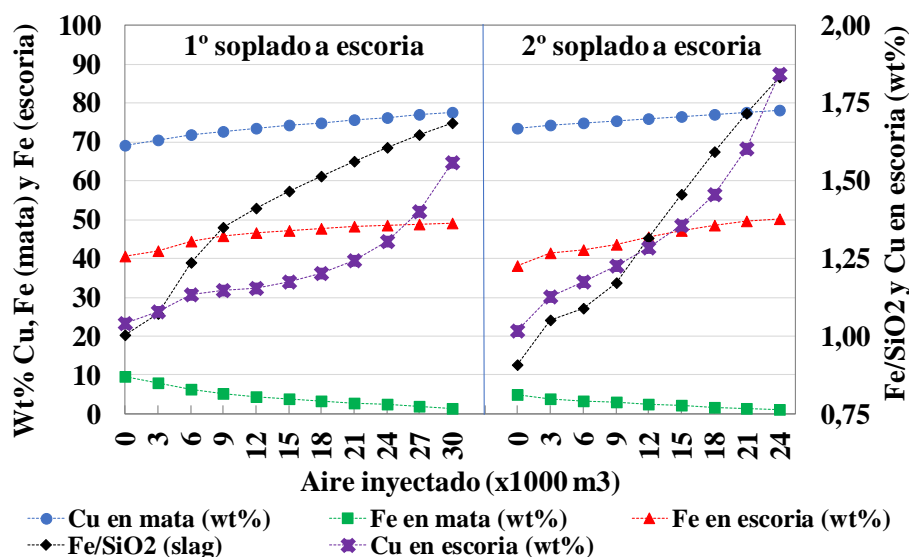


Fig. 4.23.: Evolución del contenido de Cu y Fe en la mata y del Fe y la ratio Fe/SiO_2 en la escoria a lo largo del 1^{er} y 2^o SB del proceso de conversión analizado. Resultados obtenidos usando las bases termodinámicas de FactSage® y los datos analíticos de la tabla 4.4.

La adición de sílice al baño de cara a generar la escoria fayalítica por combinación con el óxido de hierro es un parámetro controlable en la operación de conversión [3, 8, 14, 32, 37, 42], e influye directamente en el ajuste de la relación Fe/SiO_2 en las escorias [14, 32, 42]. Esta ratio Fe/SiO_2 determina las propiedades de la escoria desde el punto de vista físico y químico (viscosidad, contenido de magnetita, *liquidus* y *solidus* por ejemplo):

- Al disminuir la relación Fe/SiO_2 (a 1300°C), la viscosidad aumenta considerablemente (fig. 4.24.), aumentando en las pérdidas mecánicas de cobre en las escorias.

- Respecto al *liquidus*, su valor mínimo está dentro del rango Fe/SiO₂ de 1.45 a 1.50 para las muestras en este trabajo; una disminución en SiO₂ elevaría el *liquidus* ligeramente, pero una mayor adición de SiO₂ provoca un fuerte aumento (fig. 4.24.). Por lo tanto, la relación Fe/SiO₂ más apropiada en la escoria debe establecerse equilibrando las pérdidas químicas y mecánicas de cobre [42]. En este caso, la ratio Fe/SiO₂ de las escorias obtenidas en este trabajo ($\approx 1,70$) es apropiada por estar cerca del mínimo y en la región de menor viscosidad.

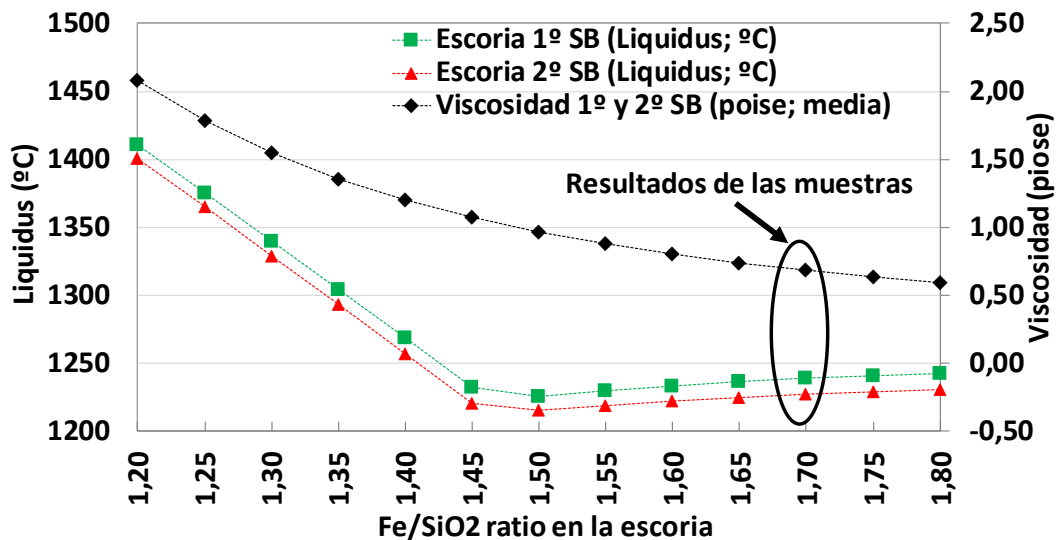


Fig. 4.24.: Dependencia del liquidus (°C) y la viscosidad (poise a 1300°C) de las muestras de escoria obtenidas al final del 1er y 2º SB (tabla 4.4.) en función de la ratio Fe/SiO₂. Resultados obtenidos usando FactSage® para llevar a cabo los cálculos termodinámicos.

Etapa muy diferente es la correspondiente al soplado a cobre, el cual está formado exclusivamente por sulfuro de cobre y el cobre formado como resultado del proceso de soplado y por la presencia residual de hierro en el sistema (consecuencia de la ineficiencia de retirada del hierro en el soplado a escoria).

En la figura 4.25. se representan los resultados de los cálculos termoquímicos referentes a la formación gradual de cobre blíster y la reducción de la presencia de mata a lo largo del soplado a cobre. Como consecuencia de la sobreoxidación del baño al final del soplado a cobre, se produce la oxidación parcial de cobre blíster, el cual acabará contenido en la fase escoria por su naturaleza oxidada (llamada escoria final). La formación de ésta, ha sido cuantificada en función del grado de oxidación provocado a consecuencia del soplado de aire en el sistema (fig. 4.25.).

Dado el extremadamente bajo contenido de azufre requerido en el cobre blíster al final de la conversión con la finalidad de optimizar la etapa de refinado térmico posterior (por debajo de 200 ppm; objetivo en Atlantic Copper), resulta ineludible la formación de óxido de cobre al final del soplado a cobre dada la elevada pO₂ del sistema como consecuencia de ello. Por otro lado, operativamente la finalización del soplado a cobre ha de perseguir el contenido de azufre objetivo establecido, minimizando la formación de escoria final gracias a reducir el tiempo de soplado innecesario (el tiempo adicional empleado reduce la eficiencia global de la operación

en la fundición). Los resultados de los cálculos termoquímicos mostrados en la figura 4.26. muestran el contenido de azufre del cobre blíster y la formación de óxido de cobre para la carga analizada en el presente trabajo: para 144.155 m³ de aire soplado total, se obtuvieron 200 ppm en el cobre blíster, siendo la cantidad de escoria final producida estimada de 18.4 tn con el 53.1 wt% de Cu₂O. Estos datos (cantidad y composición) estimados de la escoria final mediante cálculos termoquímicos se asemejan a los datos reales obtenidos en planta (tabla 4.5 y 4.4. respectivamente)

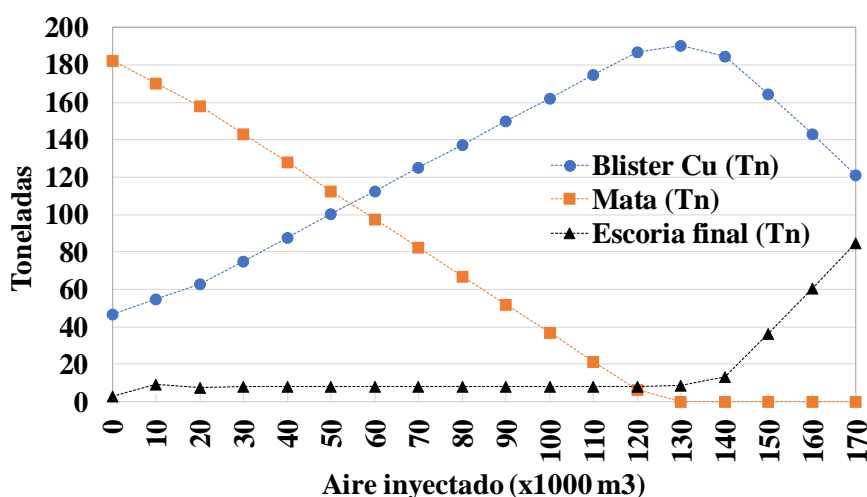


Fig. 4.25.: Simulación del CB usando las bases de datos termoquímicas de FactSage®. Se muestra la evolución de la cantidad de cada fase presente en el baño fundido (mata, cobre blíster y escoria final).

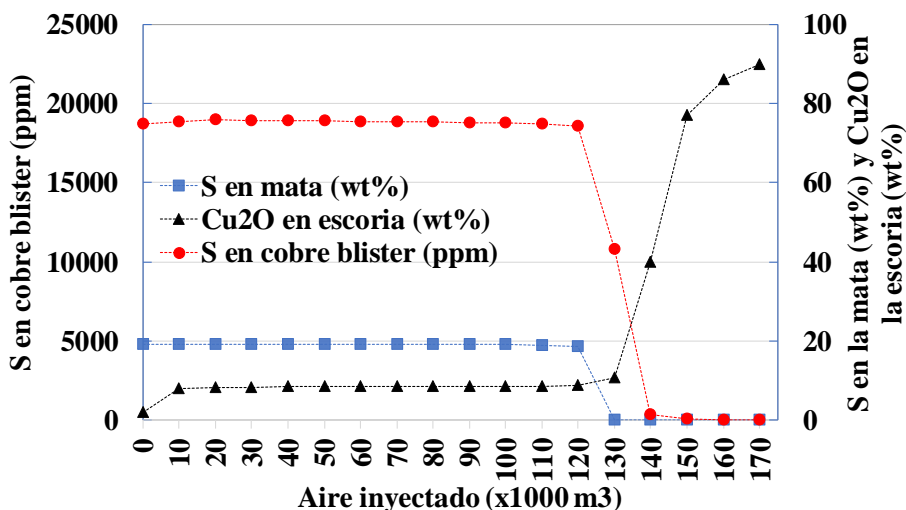


Fig. 4.26.: Simulación del CB usando las bases de datos termoquímicas de FactSage®. Se muestra la evolución del contenido de Cu₂O y Fe₃O₄ en la escoria final presente.

Además de los cálculos termoquímicos, es posible llevar a cabo la realización de balance de proceso [28] aplicado al proceso de conversión de la mata basado en balances de materia y energía, obteniéndose los datos del proceso diferenciando las fases que lo conforman. A continuación, se muestra ejemplo de ello partiendo de la composición química de las fases a

partir de muestras adicionales tomadas en planta (tabla 4.8.) y se plantean las ecuaciones de materia y energía para los componentes principales (cobre, hierro, azufre, sílice, oxígeno y nitrógeno), además del balance de energía correspondiente. Ello se lleva a cabo para los dos sopladados existentes: soplado a escoria (tabla 4.9.) y soplado a cobre (tabla 4.10.). Se ha de tener en cuenta que, para el caso del soplado a escoria, se ha tomado éste como una unidad, no haciendo falta diferenciar entre el primer y segundo sopladados.

Las ecuaciones del balance de materia para cada elemento considerado (Cu, Fe, S, O₂, N₂, SiO₂) se definen como se muestra en la ecuación 1.

$$\sum_k (C_i^k \times m_k)_{\text{Reactivos}} = \sum_j (C_i^j \times m_j)_{\text{Productos}} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde:

C_i es la concentración de cada elemento en una fase

m es la masa de cada fase

i es el elemento tenido en cuenta para la ecuación (Cu, Fe, S, O₂, N₂, SiO₂)

k y j son las fases consideradas

Para el balance de energía, se usa la siguiente ecuación general:

$$\sum_{k=1} m_k \cdot H_K^{298K} \text{ Reactivos} + \text{Pérdidas térmicas} = \sum_{j=1} m_j \cdot H_j^{1573K} \text{ productos} \quad (\text{Ec. 2})$$

La entalpía de los reactivos y productos se calcularon a 1300°C, salvo para el aire, la sílice y los recirculantes que fue de 25°C. Para ello se usó la base de datos FactPS de FactSage®. Las pérdidas térmicas han sido calculadas para este trabajo a partir del área del PSC, el coeficiente de conducción térmica del refractario usado, las temperaturas de 1300°C y 25°C dentro y fuera, velocidad del viento exterior de 1 m/s, espesor medio del refractario en la campaña (70% del original).

Los resultados de son expresados por tonelada de mata para el caso del balance aplicado al soplado a escoria y por tonelada de metal blanco para el caso del soplado a cobre (tabla 4.11.). Destacar que estos resultados son coherentes con los datos de proceso obtenidos.

Tabla 4.8.: Composición química de los principales elementos usados para el balance de materia y energía (wt%).

	Cu	Fe	S	Fe ₃ O ₄	SiO ₂
Mata	64.0	11.8	22.2		
Escoria	6.1	47.0		22.9	26.6
Metal blanco	78.0	0.9	20.2		
Escoria final	47.9	20.0		9.0	11.0
Recirculantes	36.1	26.0	8.1		12.6
Cobre blister	99.0				

Tabla 4.9.: Ecuaciones, variables, coeficientes y temperatura para el balance de materia y energía del soplado a escoria de la etapa de conversión de la mata del proceso metalúrgico de obtención de cobre (datos por 1000 kg de mata). Datos de entrada de la tabla 4.8.

Variables ==>	Coef.	masa O ₂ en aire	masa N ₂ en aire	masa SiO ₂ fund.	masa Recir- culant.	Masa Escor. final	masa Metal blanco	Masa Escor.	masa N ₂ en gas	masa SO ₂ en gas
Temperatura (°C)		25	25	25	1300	1300	1300	1300	1300	1300
Balance de Cu	640.3	0	0	0	-0.36	-0.48	0.78	0.06	0	0
Balance de Fe	117.5	0	0	0	-0.26	-0.20	0.01	0.47	0	0
Balance de S	222.3	0	0	0	-0.08	0	0.20	0	0	0.50
Balance de O ₂	0	-1	0	0	0	-0.12	0	0.15	0	0.50
Balance de N ₂	0	0	-1	0	0	0	0	0	1.00	0
Balance de SiO ₂	0	0	0	-1	-0.13	-0.11	0	0.27	0	0
Balance de Metal blanco	801.8	0	0	0	-0.45	0	0.99	0	0	0
Composición del aire	0	-1	0.27	0	0	0	0	0	0	0
Balance entálpico	76.7	0	0	15.16	2.61	2.21	0.29	-5.23	1.46	-3.60

Ecuaciones del balance

Tabla 4.10.: Ecuaciones, variables, coeficientes y temperatura para el balance de materia y energía llevado a cabo en el soplado a cobre de la etapa de conversión de la mata del proceso metalúrgico de obtención de cobre (datos por 1000 kg de mata). Datos de entrada de la tabla 4.8.

Variables ==>	Coef.	masa O ₂ en aire	masa N ₂ en aire	masa SO ₂ gas	masa Cu metálico	Masa escoria final	masa Cobre blister	masa N ₂ gas
Temperatura (°C)		25	25	25	25	1300	1300	1300
Balance de Cu	780	0	0	0	-0.99	0.50	0.99	0
Balance de Fe	9.2	0	0	0	-0.01	0.31	0	0
Balance de S	202	0	0	0.50	0	0	0	0
Balance de O ₂	0	-1	0	1	0	0.18	0	0
Balance de N ₂	0	0	-1	0	0	0	0	1
Balance entálpico	269.6	0	0	-3.66	0	-1.35	0.79	1.37
Composición del aire	0	1	-0.27	0	0	0	0	0

Tabla 4.11.: Resultados obtenidos del balance de materia y energía para los sopladados a escoria y cobre del proceso de conversión de mata. Datos expresados en kg por 1000 kg de mata en el soplado a escoria y en kg por 1000 kg de mata en el soplado a cobre.

	O ₂ en aire	N ₂ en aire	SiO ₂ fundente	Recircul.	Escoria final	Metal blanco	Escoria	SO ₂ en gas	Cu Blister	Cu Metálico
kg/1000 Kg mata (SB)	101.6	382.4	63.7	67.4	22.7	844.5	280.4	124.5		
kg/1000 Kg metal blanco (CB)	209.7	788.8			56.7			404	945.8	186.5

4.2.4.3. Análisis microestructural post-mortem del refractario usado en un PSC.

Debido a la interacción de las fases fundidas presentes en las diferentes etapas del proceso de conversión de la mata con el refractario, se genera una zona modificada químicamente en la cara caliente del refractario. Esta zona se manifiesta en forma de banda de reacción paralela a la cara caliente del ladrillo (punto 1 en la fig. 4.27. y fig. 4.28.), y además con la presencia de cobre infiltrado en la microestructura del refractario. Se demuestra que el grado de infiltración depende de la zona en la que se haya encontrado ubicado el refractario (tabla 4.12.), siendo mayor en la zona baja del baño donde la presión metalostática existente es superior al resto.

Mediante el análisis a escala macroscópica de las muestras obtenidas, se determina el espesor de esta banda de reacción (4-10 mm), el grado de infiltración o zona afectada por la interacción con el fundido (fig. 4.27.) además de la cantidad de refractario que el ladrillo ha perdido debido al proceso de desgaste durante el período de utilización del mismo (tabla 4.12.) en función de la zona del PSC.

De todas estas observaciones a nivel macroscópico, se obtienen los siguientes comentarios:

- Los ladrillos refractarios ubicados en la zona baja del baño poseen un grado de infiltración de cobre muy elevado, no presentando desgaste excesivo.
- La zona de toberas presenta un desgaste extremadamente elevado, teniendo en cuenta que el período de trabajo para el refractario ubicado en esta zona ha correspondido a una única campaña, lo cual coincide con trabajos previos de otros autores [60, 81, 114, 135, 155]. Características similares presenta la zona sobre las toberas (marea de escoria), aunque la medida remanente es algo mayor.
- La zona de gases presenta poco desgaste, teniendo en cuenta que la longitud remanente presentada en la tabla 4.12. corresponde a cuatro campañas de trabajo dado que no es zona cambiada en las preparaciones parciales intermedias. Además, el grado de infiltración es despreciable.

Tabla 4.12.: Longitud remanente de refractario, grado de infiltración y campañas de trabajo.

Localización	Longitud remanente (mm)	Distancia infiltrada (mm)	Camapañas de trabajo
Boca	65	35	4
Gas	272	2	4
Sobre toberas	280	70	1
Zona baja baño	263	260	2
Toberas	206	60	1

A esta escala macro, resultan evidentes las diferencias de propiedades de la zona afectada del refractario en la cara caliente con respecto al resto del refractario no afectado (original). Estas diferencias se basan en textura, densificación y aparición de micro fisuras fundamentalmente. Las micro fisuras (y macro) se encuentran localizadas en la zona afectada, siendo paralelas a la cara caliente del ladrillo. Dependiendo de la cercanía a la cara caliente, estas fisuras se encuentran más o menos rellenas de material que las ha infiltrado.

Dado que la banda de reacción posee propiedades diferentes a las del refractario original (mayor densidad, por ejemplo), es razonable pensar que tenga tendencia a desprenderse del resto del ladrillo refractario por la acción de choques térmicos y/o mecánicos durante la operación normal del PSC [62, 66, 80, 81, 156, 157]. Ello puede apreciarse en las figuras 4.27. y 4.28., donde se señala la banda de reacción creada y las fisuras formadas en la unión entre ésta y el resto del refractario no afectado por la degradación. El desprendimiento de esta banda de reacción daría lugar a la exposición de nuevas superficies del refractario a la acción de los fundidos del baño.

La exposición de estas nuevas partes del refractario (hasta ese momento habían permanecido internas), serán degradadas de igual forma que las anteriores, manteniendo el ciclo de degradación del refractario de forma continuada.

Por lo tanto, el refractario obtenido al final de una campaña de operación en un PSC, puede considerarse consecuencia de multitud de ciclos de degradación de este tipo; así pues, contra más ciclos de degradación, mayor será la degradación final obtenida al final de la campaña del refractario, la cual dependerá de la localización del mismo en el PSC (tabla 4.12.).

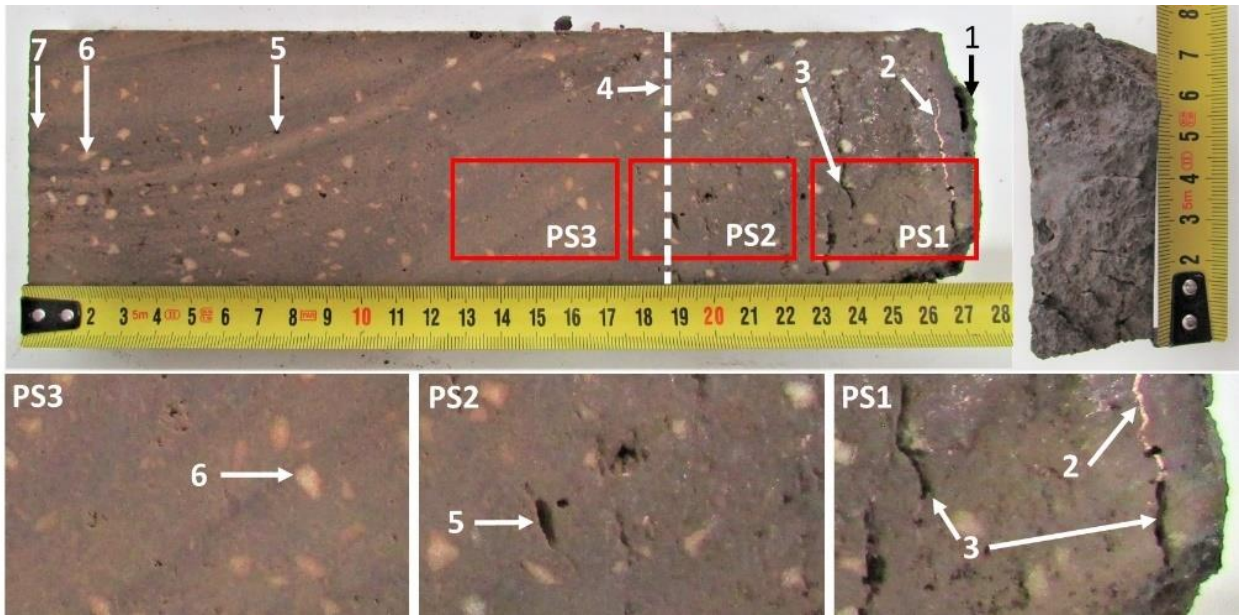


Fig. 4.27.: Corte de la parte central de un ladrillo refractario muestreado correspondiente a la zona baja del baño de un PSC después de una campaña de trabajo. 1: cara caliente; 2: fisura rellena de cobre; 3: fractura no rellena de cobre; 4: perfil de penetración; 5: poro; 6: grano de cromita (Chr); 7: cara fría; PS1, 2, 3: muestra finales para análisis microestructural (SEM).



Fig. 4.28.: Refractario remanente en la zona de toberas del PSC estudiado. Se muestra el spalling sufrido debido a la banda de reacción formada en la cara caliente.

Algunos autores [63, 67, 81, 156, 158] determinaron que la zona de mayor choque térmico y mecánico es la correspondiente a la zona de toberas, lo cual puede evidenciarse en el mayor desgaste observado en las muestras obtenidas en este trabajo.

Las medidas de la longitud remanente en la línea de toberas fueron tomadas a lo largo de la campaña a la finalización de cada carga individual y para cada tobera de las 50 que conforman el convertidor. De esta forma se evidencia la degradación progresiva de las mismas, siendo bastante proporcional al número de cargas procesadas (fig. 4.29.).

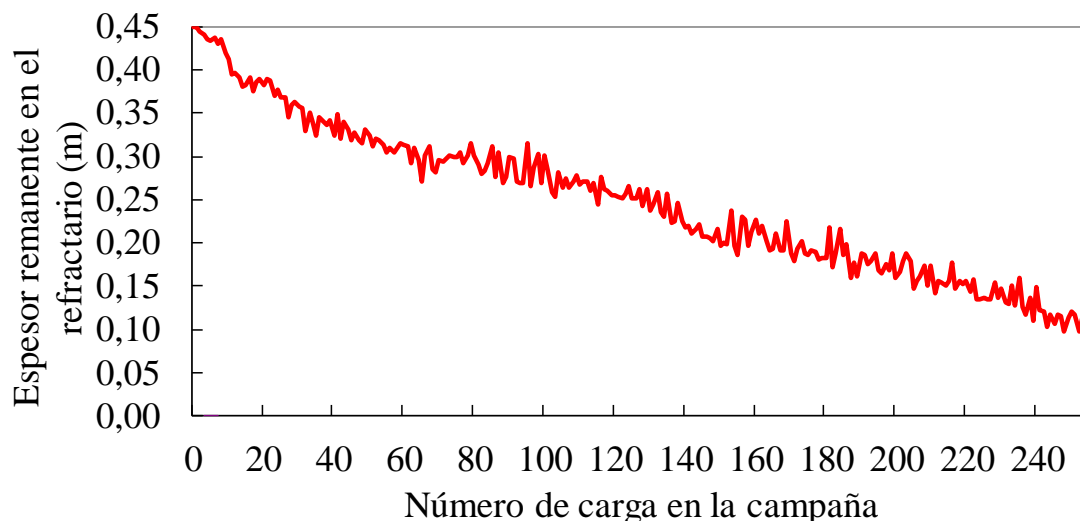


Fig. 4.29.: Medidas de la longitud de refractario remanente en la zona de las toberas. Valores correspondientes a medidas llevadas a cabo a la finalización de cada carga y expresados como valores medios de las 50 toberas del PSC estudiado.

A nivel micro, la banda de reacción contiene nuevas fases generadas como consecuencia de la interacción química con las fases fundidas, siendo determinadas mediante técnicas de análisis microestructural.

Se deduce así por tanto que la magnesia es retirada del refractario como consecuencia de la interacción química con la escoria del baño como se muestra en las figuras 4.30. y 4.31. En estas figuras, la línea de puntos es indicativa de la interfase entre la escoria atacante y el refractario.

Para el caso de la figura 4.30., la escoria del baño fundido ha penetrado en el refractario a través de una micro fisura de 200 μm de espesor, la cual ha ido rellenando a la vez que la propia escoria (inicialmente fayalítica) se ha ido transformando por interacción química con la magnesia del refractario en olivino de alto número de magnesio (Ol en. Fig. 4.30. y 4.31.). La magnesia sinterizada contenida en el refractario original ha desaparecido en la imagen. El número de magnesio de la solución sólida olivino formada varía en función del grado de contacto que haya existido entre la escoria infiltrada y el refractario.

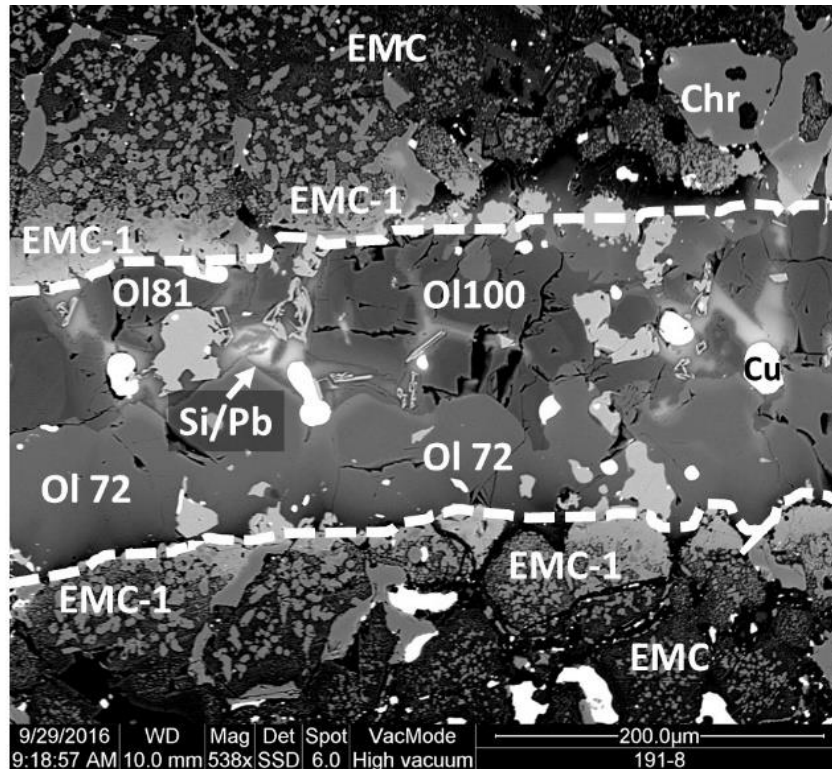


Fig. 4.30.: Imagen BSE de una micro-fisura en el refractario, cercana a la cara caliente (a 1 mm de la cara caliente). La escoria que ha rellenado la fisura ha interactuado químicamente con el refractario. EMC: magnesia-cromita electrofundida original; EMC-1: magnesia-cromita electrofundida después de la interacción química con la escoria; Chr: cromita; Ol(n°): olivino de alto Mg#; Cu: cobre metálico; Si/Pb: fase de elevado contenido en Si y Pb; líneas de puntos: límite de la fisura.

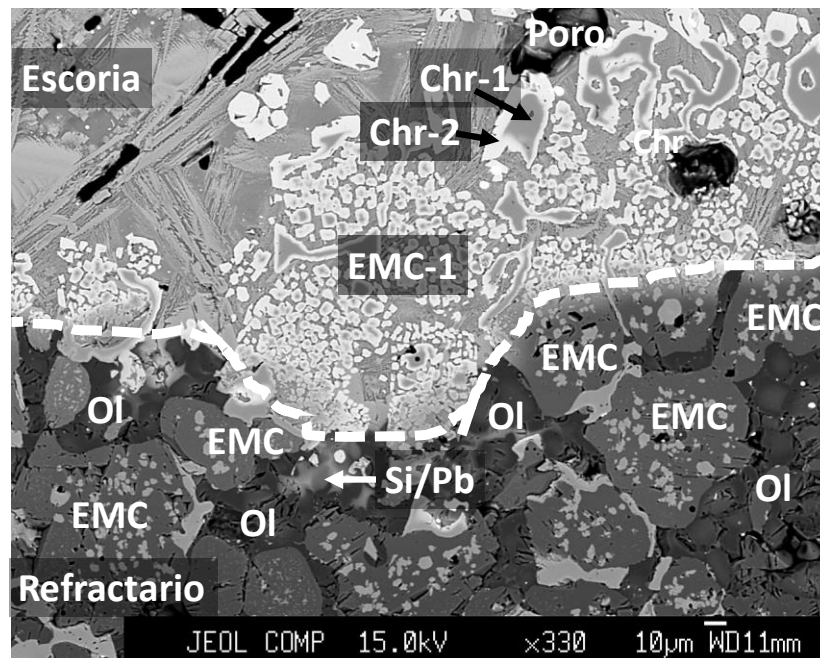


Fig. 4.31.: Imagen BSE de la cara caliente de refractario usado en un PSC en Atlantic Copper. EMC: magnesia-cromita electrofundida original; EMC1: magnesia-cromita electrofundida después de la interacción química con la escoria; Chr: cromita; Ol(n°): olivino de alto Mg#; Si/Pb: fase de elevado contenido en Si y Pb; línea de puntos: interfase entre la escoria y el refractario.

Esta solución sólida olivino formada tiende a cristalizar no sólo por bajada de la temperatura a medida que se encuentra en las zonas interiores del refractario (menor temperatura por el gradiente que posee el refractario en la pared del horno), sino por el incremento del contenido de magnesio que ha incorporado del refractario. Ello se debe a que el *liquidus* y *solidus* de la fase solución sólida olivino aumenta a medida que su número de magnesio es mayor, lo cual queda demostrado mediante el diagrama de fases binario del sistema fayalita-forsterita (fig. 4.32) [159], que ha sido calculado para este trabajo usando las bases termodinámicas de FactSage®; este diagrama de fases, al contener Fe-O, su dependencia es muy fuerte con la p_{O_2} .

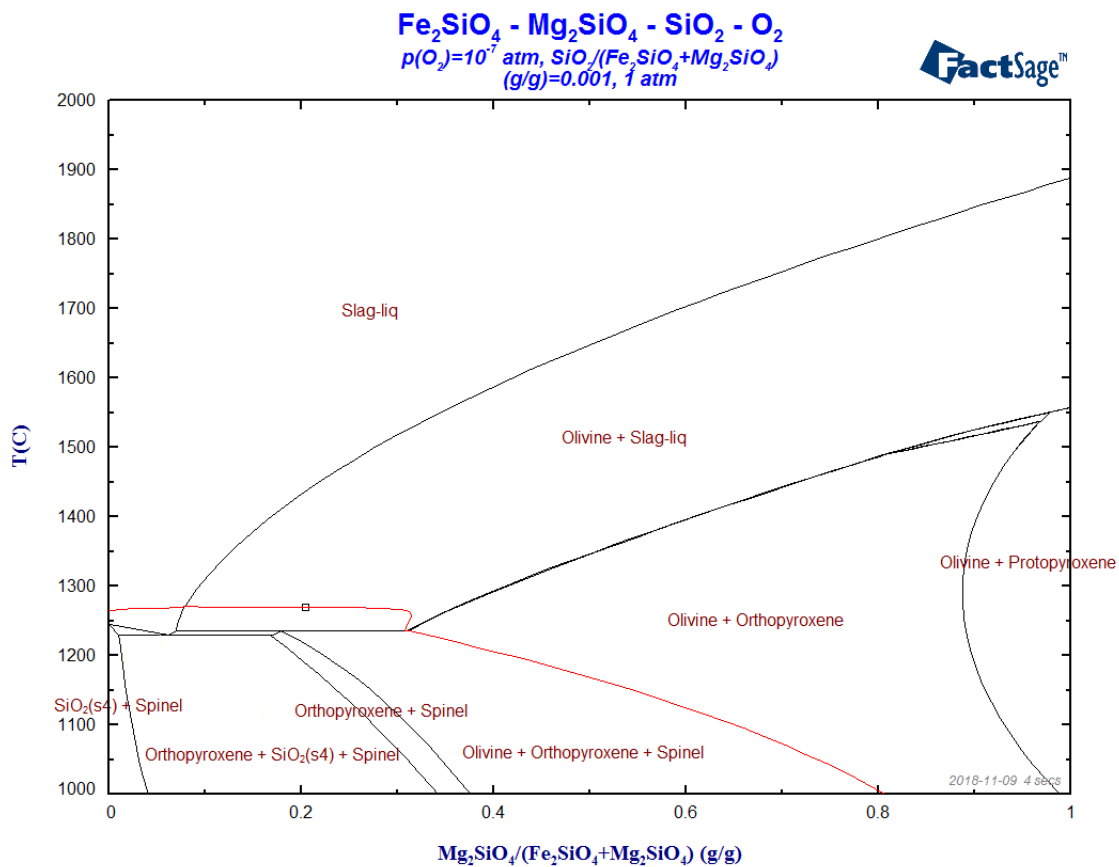


Fig.

4.32.: Diagrama binario fayalita-forsterita calculado usando bases termodinámicas de FactSage® en este trabajo.

Referente a los granos de EMC, su matrix (magnesia) que se encuentra entre la fase dispersa (granos de cromita) es retirada en las zonas en las que ha entrado en contacto con escoria del baño de escoria; por el contrario, los granos de cromita en estas áreas atacadas permanecen, mostrando degradación gradual (EMC-1 en fig. 4.30. y 4.31.) con una banda de reacción exterior de mayor contenido en hierro (Chr-2 en fig. 4.31.) que la zona interior (Chr-1 en fig. 4.31.). Esta corona de reacción de los granos de cromita depende mucho del tamaño del grano, por lo que, para granos de menor tamaño, esta corona llega fácilmente al núcleo del mismo.

Queda de manifiesto que la magnesia es fácilmente soluble en la escoria, dado que no se encuentran evidencias de procesos de degradación de la magnesia de forma parcial. Por el

contrario, la degradación parcial encontrada en los granos de cromita los cuales se encuentran zonados, denota un proceso de degradación más lento. Esta zonación varía desde tener la composición original de los granos en la parte central hasta la completa degradación en la zona más externa del mismo debido a la sustitución de las fases originales por hierro aportado por la escoria. Esta zonación es muy variable, yendo desde el caos de granos que presentan una corona exterior degradada de apenas pocas micras, hasta granos en los que esta corona ha llegado a alcanzar el centro del mismo (fig. 4.32. y fig. 4.34. detalle B).

Este grado de reacción que lleva a la zonación de los granos de cromita, han sido evaluados mediante el uso de cálculos termodinámicos, pudiéndose casar estos datos con las observaciones de las micrografías presentadas (sección 4.2.4.4.).

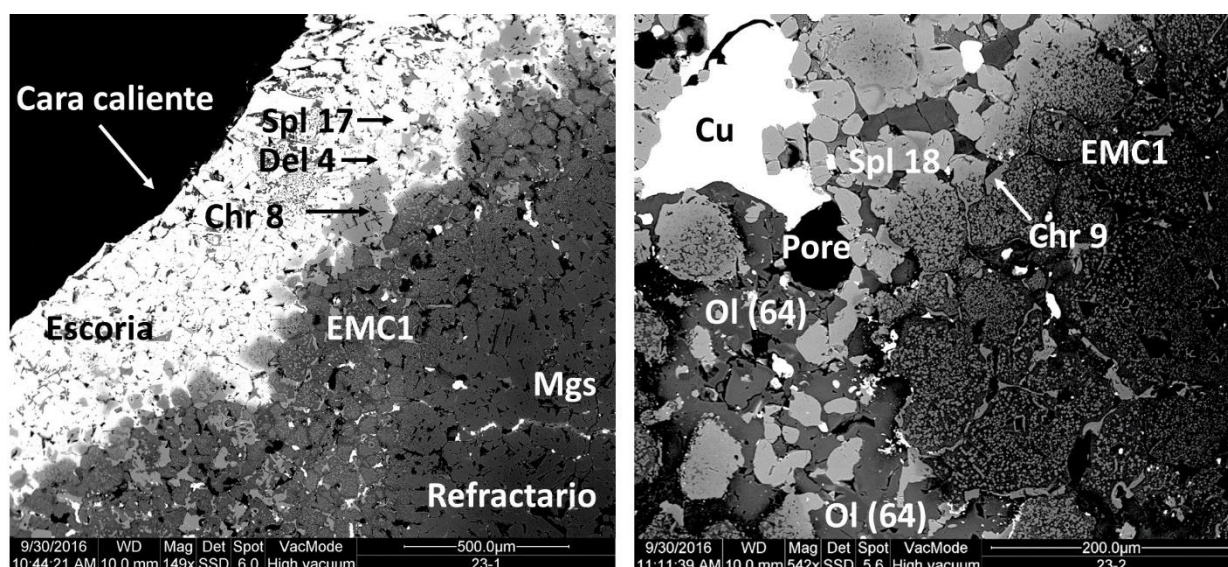


Fig. 4.33.: Imagen BSE de la zona afectada (cara caliente) de una muestra de ladrillo refractario localizado en la zona de toberas del PSC estudiado en este trabajo. EMC1: magnesia-cromita electrofundida; Chr: cromita; Spl: espinela; Mgs: magnesia; Ol: olivino; Del: delafosita. Datos analíticos en la tabla 4.13.

En lo que respecta a las diferencias encontradas por zonas del PSC, se determina que para el caso del refractario ubicado en la zona de la boca, toberas y la parte alta de las mismas (zona de salpicadura y marea del baño) el grado de degradación en la banda de reacción es muy elevado (fig. 4.33., 4.34. y 4.36.), lo cual explica el elevado desgaste sufrido por el refractario, reflejado en la baja medida remanente de los ladrillos obtenidos en estas zonas. Este elevado desgaste se refleja en la elevada disolución de la magnesia original y de las fases intergranulares (monticellita y cromita secundaria) en la escoria infiltrada, derivando en enriquecimiento de la escoria en magnesio. Por otra parte, los granos de cromita (magnesio-cromo espinela) presentes en estas muestras han sufrido una gran transformación química, encontrando que la corona de reacción exterior de estos granos ha llegado en la mayoría de los casos al centro del mismo. En muchos casos, los granos de EMC han sido fuertemente atacados por la acción de la escoria del proceso de conversión (fig. 4.34.).

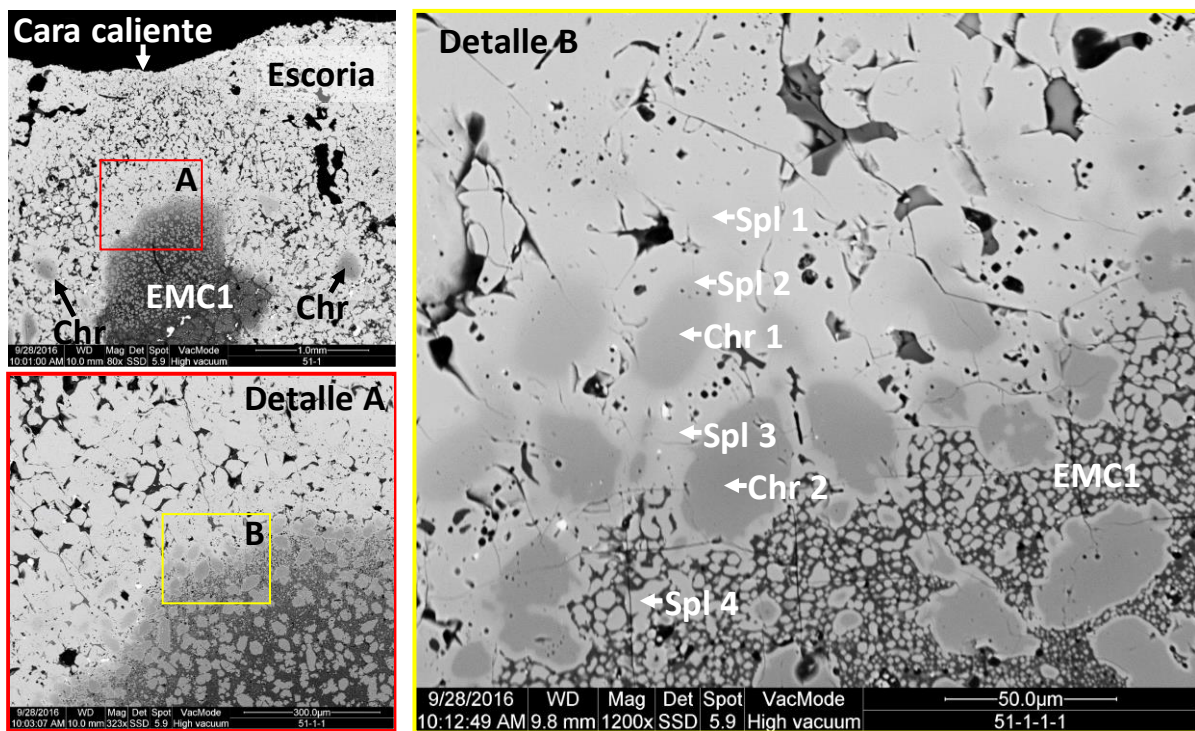


Fig. 4.34.: Imagen BSE de la zona afectada (cara caliente) de una muestra de ladrillo refractario localizado en la zona de la boca. La imagen de la derecha es un detalle del borde exterior de un grano de EMC afectado por la escoria. EMC1: magnesia-cromita electrofundida; Chr: cromita; Spl: espinela. Datos analíticos en la tabla 4.13.

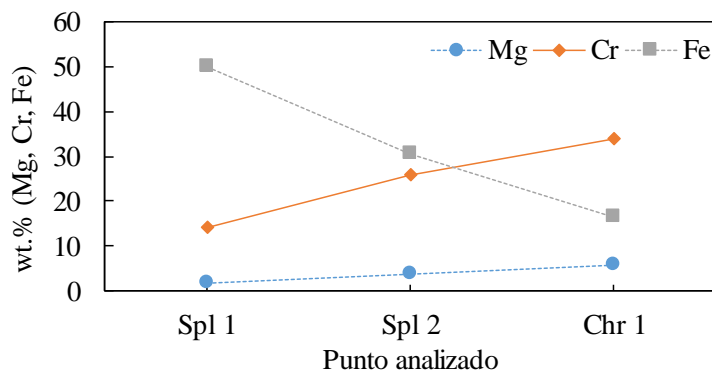


Fig. 4.35.: Variación composicional (zonación) de la región alrededor de un grano de cromita como consecuencia de la interacción química de la escoria; mostrado en la figura 4.34. (detalle B).

Referente al refractario ubicado en la zona de toberas y en la de salpicaduras sobre las mismas, además se observa elevada presencia de delafosita $[(Cu, Fe)O]$ en la escoria de la banda de reacción, y hay presencia de cobre infiltrado (fig. 4.33, 4.37 y 4.39): hasta 70 mm en el interior del refractario para el caso de la zona de salpicaduras y menores infiltraciones para el caso de la zona de toberas, formando gotas aisladas de cobre metálico, sulfuro de cobre y óxido de cobre.

Esta fuerte degradación química en la zona de las toberas y la parte superior de las mismas (zona de salpicaduras y agitación), sumada a la mayor temperatura de proceso, agitación del

baño debido a la inyección del aire de proceso por las toberas y efectos mecánicos debido a la limpieza de las toberas, provoca que la banda de reacción sea desprendida con relativa asiduidad, quedando zonas interiores del refractario expuestas a nuevos ciclos de degradación de forma continuada a lo largo de la vida del refractario.

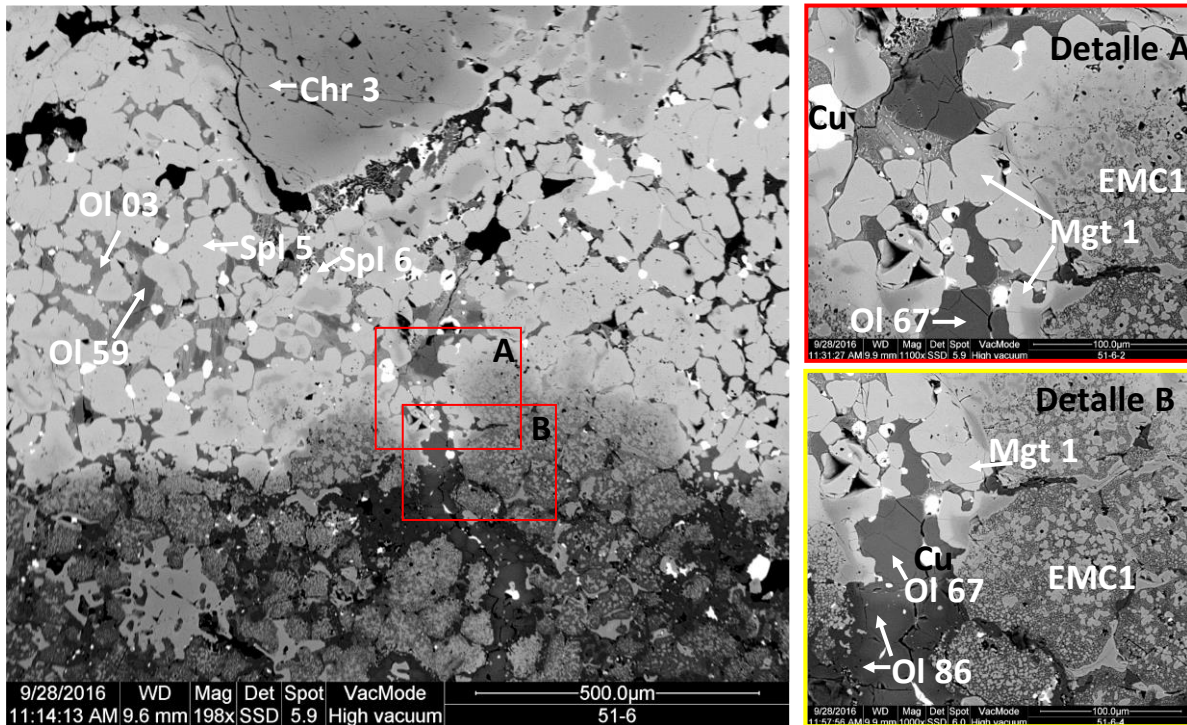


Fig. 4.36.: Imagen BSE de la zona afectada (cara caliente) de una muestra de ladrillo refractario localizado en la zona de la boca. La imagen dcha.-arriba (detalle A) muestra detalle de la interfase escoria-refractario. EMC1: magnesia-cromita electrofundida; Chr: cromita; Spl: espinela; Mgt: magnetita; Ol: olivino, Cu: cobre metálico. Datos analíticos en la tabla 4.13.

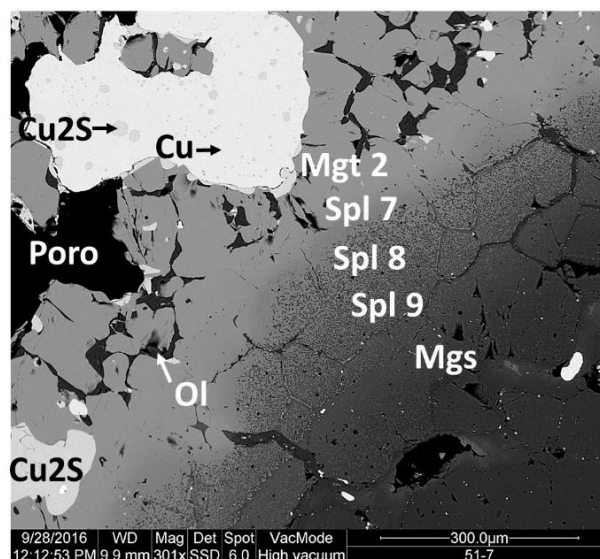


Fig. 4.37.: Imagen BSE de la zona afectada (cara caliente) de una muestra de ladrillo refractario localizado en la zona de la boca. Mgs: magnesia; Spl: espinela; Mgt: magnetita. Cu: cobre metálico; Cct: Chalcocite. Datos analíticos en la tabla 4.13.

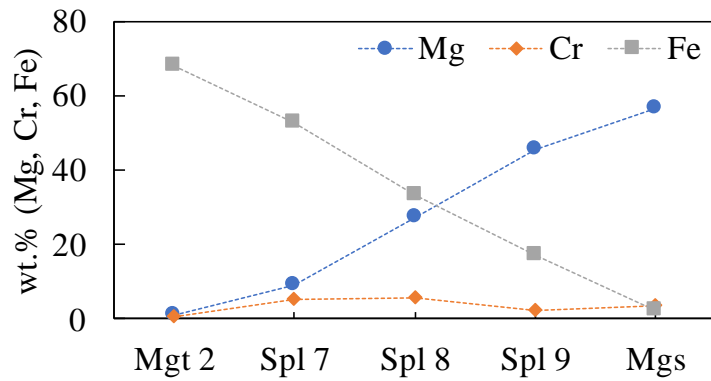


Fig. 4.38.: Variación composicional (zonación) como consecuencia de la interacción química con la escoria para la zona exterior de un grano de magnesita con anillo de EMC (fig. 4.37.).

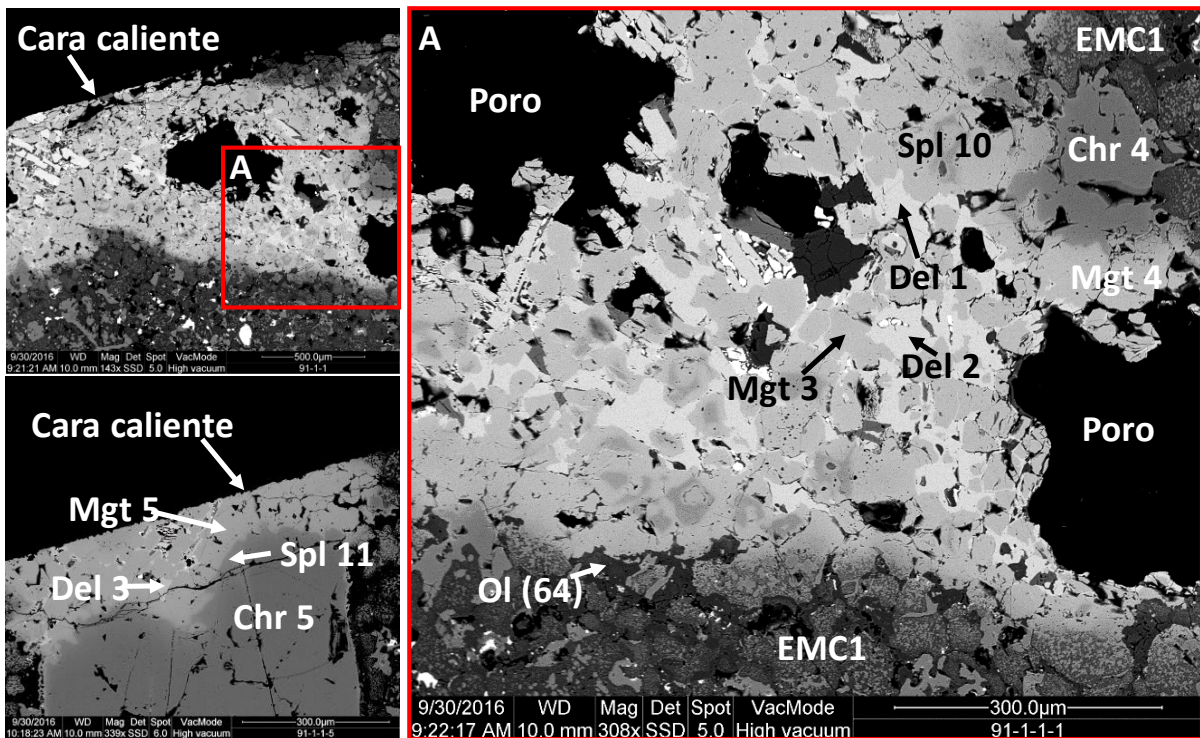


Fig. 4.39.: Imagen BSE de la zona afectada (cara caliente) de una muestra de ladrillo refractario localizado en la zona superior de las toberas. EMC1: magnesita-cromita electrofundida; Chr: cromita; Spl: espinela; Mgt: magnetita; Ol: olivino; Del: delafosita. Datos analíticos en la tabla 4.13.

A diferencia de la zona de toberas, sobre las toberas (salpicaduras y marea) y la boca, en la zona de gases no se aprecian cambios significativos ni infiltraciones en la microestructura del refractario cuando ésta es comparada con la correspondiente al refractario original (fig. 4.40.) y además la longitud de ladrillo remanente media es de 272 mm después de cuatro campañas de trabajo (tabla 4.12.). Ello es esperable, dado que este refractario no ha entrado en contacto con las fases fundidas durante el ciclo de operación, estando exclusivamente en contacto con la fase gaseosa. Tan sólo se encuentran cantidades traza de olivino de alto número de magnesio y de sulfato cálcico (CaSO_4) de forma puntual. La presencia del CaSO_4 es consecuencia de la

reacción entre en el SO_2 de los gases del proceso de conversión y el CaO contenido en el refractario a modo de impureza en las zonas intergranulares de la estructura (formando parte de la monticellita).

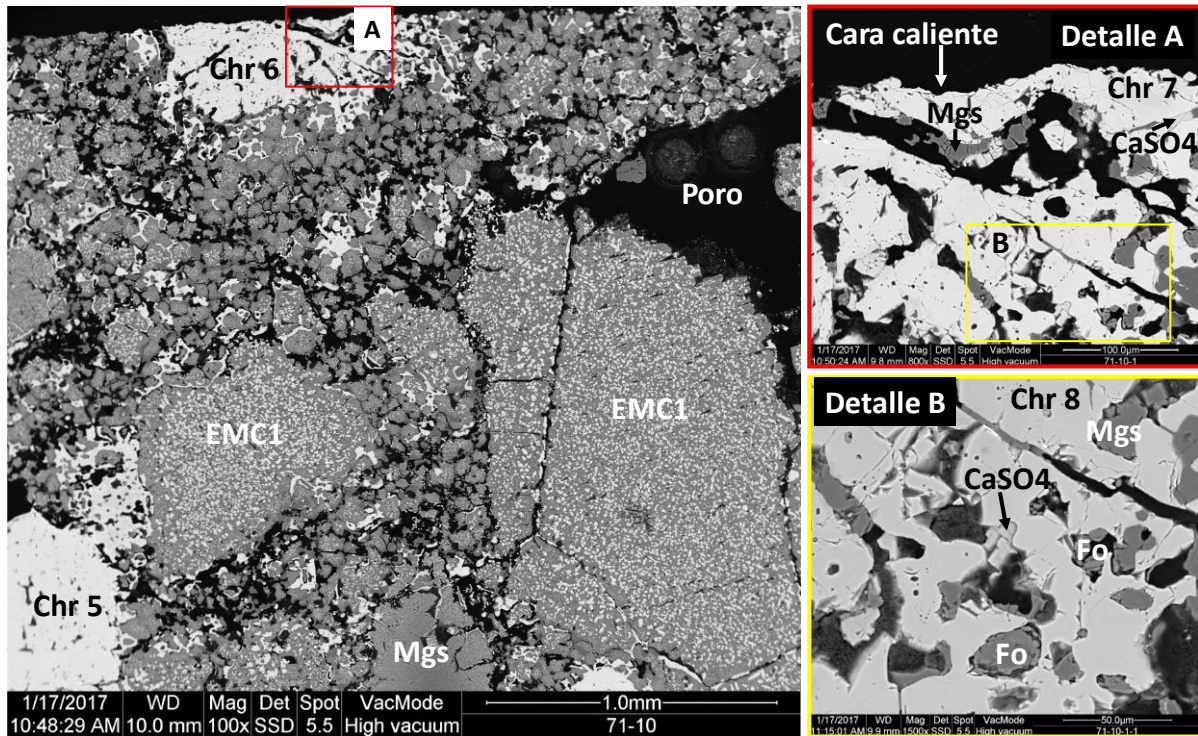


Fig. 4.40.: Imagen BSE de la zona afectada (cara caliente) de una muestra de ladrillo refractario localizado en la zona de gases. EMC1: magnesia-cromita electrofundida; Chr: cromita; Fo: forsterita; Mgs: magnesia.

En la zona baja del baño (fondo), además de los efectos descritos anteriormente de ataque provocado por la presencia de escorias fayalíticas (en menor grado en esta zona) (fig. 4.43.), lo que fundamentalmente se observan son infiltraciones masivas de cobre principalmente metálico (Cu^0) (fig. 4.41.) aunque también se encuentran pequeñas cantidades de sulfuros y óxidos de cobre, llegando hasta 260 mm de distancia infiltrada. La figura 4.42. muestra la determinación del perfil de infiltración a través del análisis microestructural. Ésta es la gran diferencia encontrada entre el refractario de esta zona baja del baño con el refractario de las otras zonas estudiadas.

Esta infiltración de cobre no se limita a la banda de reacción, sino que penetra más allá en el seno del refractario, debido a la fuerte presión metalostática del baño (en torno a 1.5 m de altura de líquido). Las fases intergranulares son disueltas por el cobre y los poros abiertos son rellenos de forma masiva, pero no existen evidencias de interacción química del cobre con las fases del refractario. Esta infiltración llega incluso a ocupar los espacios que se encontraban dentro de los propios granos de magnesia que conformaban el refractario original.

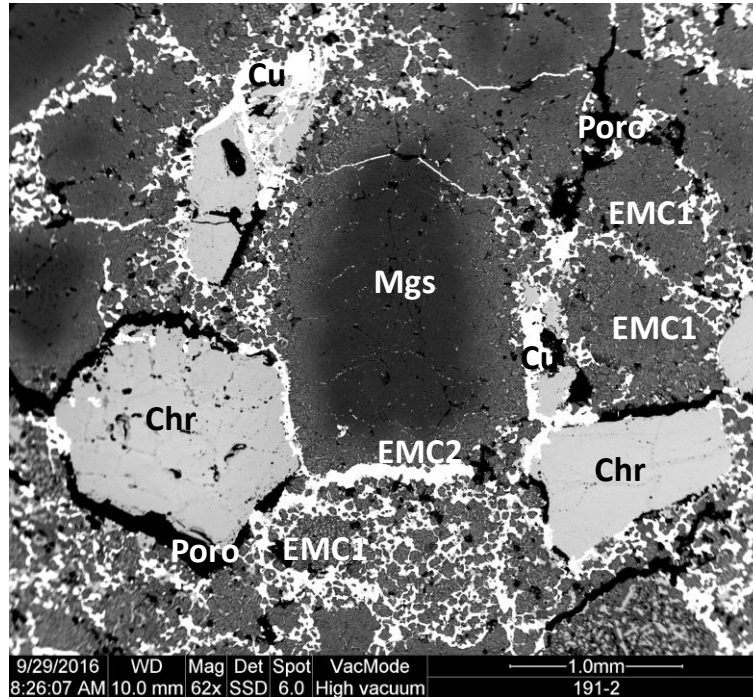


Fig. 4.41.: Imagen BSE de la zona afectada (cara caliente) de una muestra de ladrillo refractario localizado en la zona baja del baño. EMC1,2: magnesia-cromita electrofundida; Chr: cromita; Spl: espinela. Las venas blancas es cobre metálico infiltrado.

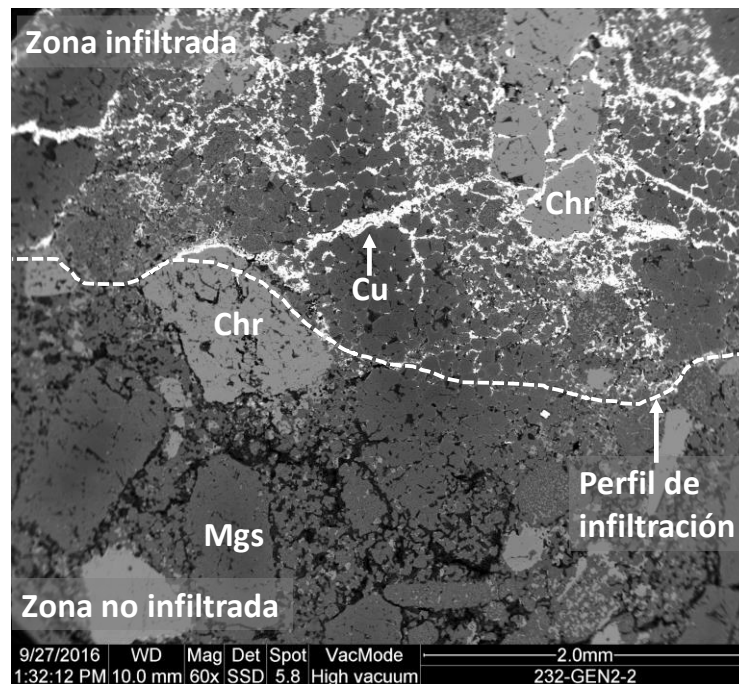


Fig. 4.42.: Imagen BSE de la zona afectada (cara caliente) de una muestra de ladrillo refractario localizado en la zona baja del baño. Se determina el perfil de infiltración del cobre (línea de puntos), separando la zona infiltrada de la no infiltrada. Chr: cromita; Mgs: magnesia. Las venas blancas es cobre metálico infiltrado.

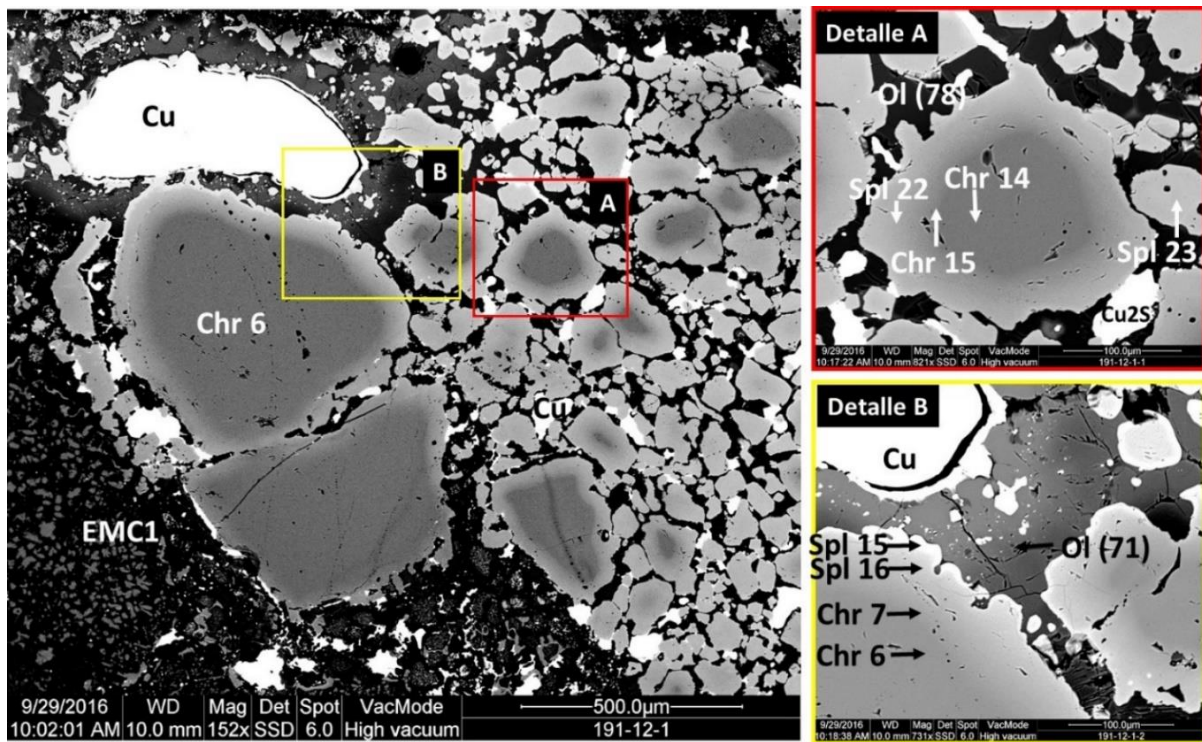


Fig. 4.43.: Imagen BSE de la zona afectada (cara caliente) de una muestra de ladrillo refractario localizado en la zona baja del baño. El detalle A muestra la zonación de un grano de cromita en la corona de reacción. El detalle B muestra la zonación en la corona de reacción de granos de cromita, así como las áreas intergranulares rellenas de solución sólida olivino. EMC1: magnesia-cromita electrofundida; Chr: cromita; Spl: espinela; Mgt: magnetita; Ol: olivino; Cu: cobre metálico. Datos analíticos en la tabla 4.13.

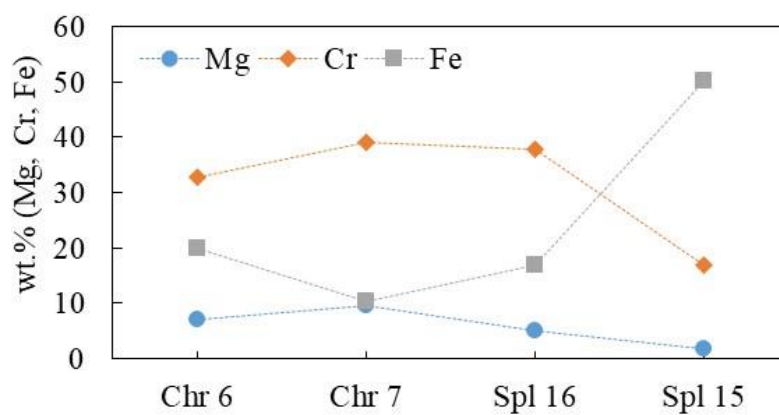


Fig. 4.44.: Variación composición (zonación) de la corona de reacción externa de un grano de cromita como consecuencia de la interacción química con la escoria, mostrado en la figura 4.43. (detalle B).

Tabla 4.13.: Análisis SEM-EDS de los puntos mostrados en las figuras 4.33., 4.34., 4.36., 4.37., 4.39., 4.43. (unidades en wt.%). No se denota presencia de Ca en las fases analizadas.

	O	Mg	Cr	Fe	Al	Si	Cu	Zn	Na	Ni
Fig. 4.34.										
Chr 1	32.98	5.61	34.01	16.40	4.66			4.0	1.8	0.3
Chr 2	35.25	12.13	37.78	9.13	5.46				0.3	
Spl 1	29.33	1.67	13.96	49.98	0.87		0.7	1.7	0.5	1.2
Spl 2	31.01	3.51	25.93	30.58	3.00		0.5	3.1	1.6	0.8
Spl 3	29.89	7.18	5.57	54.78	1.21				0.4	0.9
Spl 4	31.87	10.15	10.87	44.06	1.56			1.0		0.5
Fig. 4.36.										
Chr 3	36.23	12.58	40.25	5.45	5.27		0.2			
Mgt 1	28.90	1.02	5.54	62.52	0.18		0.1	0.8	0.2	0.7
Ol (03)	39.06	0.40		30.33	0.58	27.27	1.5			
Ol (59)	39.72	11.80		18.59	0.04	26.54	1.2	1.5	0.6	
Ol (67)	40.45	14.09		15.80	0.06	27.35		1.0	0.4	0.8
Ol (86)	39.82	27.75		10.00		20.14		0.8	0.4	0.7
Spl 5	29.06	1.39	13.65	51.31	0.51		0.8	1.7	0.2	1.4
Spl 7	31.92	2.24	35.25	20.19	4.37			4.2	1.8	
Fig. 4.37.										
Mgt 2	27.48	0.99	0.68	67.95		0.29	0.8	0.7		1.2
Spl 7	30.83	8.98	5.02	52.78	1.54	0.24				0.6
Spl 8	31.47	27.33	5.49	33.29	0.79	0.17		0.6		0.9
Spl 9	33.22	45.47	2.28	16.89	0.22	0.19		1.0		0.8
Fig. 4.39.										
Del 1	20.29			37.12			42.6			
Del 2	19.78			36.65			43.6			
Del 3	20.65			36.27			43.1			
Chr 4	36.22	14.21	37.89	4.02	7.67					
Chr 5	35.90	11.75	40.52	6.67	5.17					
Mgt 3	27.27	1.87	1.91	50.19			18.8			
Mgt 4	27.45	2.24	2.65	53.80			13.9			
Mgt 5	27.96	1.67		54.74			15.6			
Ol (64)	40.58	13.77	0.34	17.75	0.09	27.46				
Spl 10	30.50	9.11	5.53	50.92			3.9			
Spl 11	33.28	7.02	39.31	9.73	4.12		6.5			

	O	Mg	Cr	Fe	Al	Si	Cu	Zn	Na	Ni
Fig. 4.43.										
Chr 6	34.19	7.04	32.73	19.90	6.15					
Chr 7	35.28	9.44	39.15	10.33	5.79					
OI (71)	38.14	21.80		20.20		19.85				
Spl 15	30.40	1.73	16.89	50.11	0.87					
Spl 16	34.66	5.14	37.91	16.86	5.43					
Fig. 4.33.										
Del 4	20.64			36.52			42.8			
Chr 8	33.74	8.67	39.43	9.23	4.81		4.1			
Chr 9	36.40	14.07	32.80	8.71	7.62		0.4			
OI (64)	40.58	13.77	0.34	17.75	0.09	27.46				
Spl 17	33.61	6.40	37.82	8.67	4.72		8.8			
Spl 18	29.89	5.02	1.68	60.42	0.36	2.63				

4.2.4.4. Análisis mediante cálculos termoquímicos de la degradación del refractario usado en la etapa de conversión de mata.

De la evaluación mediante cálculos termoquímicos presentada en la sección 4.2.4.2. para el proceso de conversión de la mata, se determina que la pO_2 y la composición de las fases que conforman el baño fundido en cada momento de este proceso varían de forma considerable (fig. 4.21.).

Mediante el uso de cálculos termoquímicos aplicados a la interacción de las fases fundidas del proceso con el refractario, se pueden estimar las cantidades relativas de las nuevas fases formadas y su composición química, como consecuencia de esta interacción (fig. 4.45.).

Estos cálculos deben tener en cuenta las variaciones que pueden producirse en el proceso de conversión de la mata, las cuales se ha demostrado anteriormente que son fundamentalmente las relativas a la pO_2 , a la composición de las fases (sobre todo de la escoria), además de las cantidades relativas de cada una de las fases en contacto con el refractario que será degradado. Por ello, la simulación de la degradación llevada a cabo en este trabajo ha cubierto escenarios de diferentes pO_2 , ratios Fe/SiO₂ en la escoria, así como cantidades relativas de escoria-refractario en contacto. Éste último parámetro se puede utilizar para evaluar el grado de interacción en el seno de los poros de los refractarios debido a la infiltración de la escoria, dado que, en el seno de los poros, la cantidad relativa de escoria-refractario es diferente a la que pueda tener en la misma superficie. Para llevar a cabo estos cálculos, se parte de los datos composicionales de las fases presentes (tabla 4.14.).

Tabla 4.14.: Composición química del refractario (S.I.: system isopleth) y las fases fundidas (mata, escoria, metal blanco y escoria final) usados en este trabajo (unidades en wt%). Datos obtenidos durante un mes de operación en Atlantic Copper.

	Cu ₂ S	FeS	ZnS	PbS	Cu ₂ O	FeO	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	ZnO	PbO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Mata	80.19	14.51	0.69	0.37			3.50				0.55	0.22		0.09	0.15		
Escoria	2.84	0.82			4.27	38.49	22.86		2.07	0.19	26.63	0.86		0.14	0.23	0.18	0.54
Metal blanco	97.63	0.03	0.06	0.16			1.25				0.70			0.01	0.06		
Escoria final					54.48	14.70	11.20		1.40	1.11	10.68	0.80		0.15	0.21		
Refract. (S.I.)								8.2			1.4	5.0	19.5	65	0.9		

Los resultados referentes a las cantidades relativas de las fases formadas a raíz de la interacción fundidos-refractario para diferentes etapas del proceso y a diferentes temperaturas, son mostrados en la tabla 4.15., destacando lo siguiente:

- La mayor parte del metal blanco y mata permanecen después de la interacción química con el refractario, lo cual evidencia su baja capacidad de reacción química con las fases refractarias, por lo que se espera una baja capacidad de desgaste en el refractario como consecuencia del contacto de estas fases sulfuradas con el refractario. La mata posee cierta cantidad mínima de escoria disuelta como consecuencia del equilibrio de fases [14].

- No queda presencia de escoria tras la interacción química con el refractario, lo cual es consecuencia de la reactividad de esta fase fundida con el refractario para formar otras fases.

- Una fracción de la escoria final permanece después de la interacción química con el refractario. Una fracción considerable de la escoria final está formada por escoria fayalítica y espinela de magnetita que interactúan químicamente con el refractario [12], creando un alto contenido de olivino de magnesio y modificando la química de la espinela incorporando hierro en la estructura. Otra fracción es principalmente el óxido de cobre que interactúa parcialmente con el refractario [12, 156].

- El olivino de alto número de magnesio se forma como consecuencia de la presencia de SiO₂ en la fase escoria en contrato con el refractario. En el caso de la mata y el metal blanco, la formación de olivino de alto número de magnesio es mínima dado que tienen un contenido mínimo de SiO₂ porque son principalmente fases de sulfuradas [14].

- La fase mata restante después de la interacción de la mata (o metal blanco) con el refractario aumenta cuando la temperatura aumenta. Esto se debe a que la relación Fe / Mg en las soluciones sólidas del refractario (olivino y espinela) decrece a alta temperatura. Por lo tanto, la transferencia del hierro de la mata al refractario disminuye.

- Para los escenarios con mayor pO₂ (al final del soplado a escoria), el contenido de magnesia restante disminuye ligeramente, como evidencia de un desgaste refractario más intenso debido al escenario de mayores condiciones de oxidación.

CAPÍTULO 4: Resultados y discusión – Convertidor Peirce Smith

Tabla 4.15.: Distribución de fases en la banda de reacción resultado de la interacción química entre el refractario y las fases fundidas de la conversión de mata a diferentes condiciones (temperatura y pO_2). La ratio en volumen escoria/refractario = 1. Unidades wt%.

Fase fundida en contacto con el refractario	pO_2 (atm.)	Wt% de cada fase en los productos de reacción	Temperatura (°C)						
			1200	1225	1250	1275	1300	1325	1350
Mata	2.27E-08	Wt% Espinela	26.60	24.17	19.57	18.78	18.27	17.76	17.23
		Wt% Olivino	2.21	2.20	2.19	2.20	2.20	2.21	2.21
		Wt% Escoria líq.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		Wt% Magnesita	19.52	19.88	20.40	20.58	20.74	20.89	21.03
		Wt% Mata/metal	51.67	53.74	57.84	58.45	58.78	59.14	59.52
	2.38E-07	Wt% Espinela	28.70	28.49	28.22	27.83	27.17	25.97	23.74
		Wt% Olivino	2.21	2.21	2.21	2.22	2.22	2.22	2.22
		Wt% Escoria líq.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		Wt% Magnesita	18.97	19.10	19.24	19.41	19.60	19.84	20.16
		Wt% Mata/metal	50.12	50.20	50.32	50.55	51.01	51.96	53.88
Escoria	2.27E-08	Wt% Espinela	58.83	58.11	57.36	56.57	55.75	54.91	54.05
		Wt% Olivino	34.07	34.19	34.32	34.47	34.63	34.80	34.99
		Wt% Escoria líq.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		Wt% Magnesita	3.45	4.04	4.66	5.29	5.94	6.60	7.25
		Wt% Mata/metal	3.65	3.65	3.67	3.67	3.68	3.69	3.70
	2.38E-07	Wt% Espinela	60.53	60.01	59.46	58.85	58.20	57.51	56.80
		Wt% Olivino	33.82	33.90	33.99	34.09	34.21	34.33	34.46
		Wt% Escoria líq.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		Wt% Magnesita	1.99	2.43	2.90	3.41	3.94	4.50	5.07
		Wt% Mata/metal	3.67	3.67	3.65	3.65	3.65	3.66	3.66
Escoria final	1.53E-04	Wt% Espinela	32.24	31.54	30.74	29.85	28.86	27.78	26.61
		Wt% Olivino	15.84	15.78	15.70	15.58	15.40	15.15	14.78
		Wt% Escoria líq.	39.78	40.58	41.50	42.55	43.74	45.10	46.66
		Wt% Magnesita	12.14	12.09	12.06	12.03	12.00	11.97	11.94
		Wt% Mata/metal	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Metal blanco	2.38E-07	Wt% Espinela	16.50	16.40	16.27	16.12	15.97	15.80	15.61
		Wt% Olivino	2.38	2.38	2.38	2.38	2.38	2.39	2.39
		Wt% Escoria líq.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		Wt% Magnesita	20.02	20.05	20.10	20.16	20.23	20.30	20.37
		Wt% Mata/metal	61.11	61.17	61.26	61.34	61.41	61.51	61.62

Dado que la escoria se demuestra que es la fase fundida del proceso que más efecto degradante tiene sobre el refractario, resulta interesante estudiar la influencia de su composición sobre este efecto de degradación del refractario. Para ello se toma como referencia de composición de la escoria (ratio Fe/SiO₂) y la cantidad relativa de escoria en contacto con el refractario (ratio volumétrica)

De acuerdo a la bibliografía [42] y a los datos reales de proceso de Atlantic Copper, los valores típicos de esta ratio Fe/SiO₂ están en el rango 1.6-2.2. Por ello, se usan los valores de 1.25, 1.75 y 2.25 para este trabajo, y los valores de 0-1 (en escalones de 0.25) para la ratio volumétrica escoria-refractario en contrato. La presión parcial de oxígeno se fija en 2.38E-7 atm. que es el valor estimado al final del soplado a escoria de acuerdo a los cálculos termoquímicos llevados a cabo anteriormente en este trabajo. Los resultados son recogidos en las figuras 4.45 y 4.46, las cuales muestran la variación de las fases presentes resultantes; se extraen las siguientes observaciones:

- Para menores valores de Fe/SiO₂, y mayor cantidad relativa de escoria en contacto con el refractario, el contenido de magnesia es menor como consecuencia de la formación de olivino de alto número de magnesio a partir del olivino fayalítico que es la escoria. La formación de olivino está determinada por la cantidad de SiO₂, por lo que a menor Fe/SiO₂ en la escoria, mayor es la proporción de olivino formado. Además, la magnesia tiende a formar olivino de elevado número de magnesio y en cambio la degradación de la espinela viene determinada por el intercambio iónico hierro-magnesio.

Este resultado refuerza las observaciones de las micrografías llevadas a cabo en este trabajo y la de otros autores [62].

Además, destaca la bajada pronunciada del contenido de magnesia para valores bajos de escoria en contacto con el refractario: para ratio volumétrico de 0.5, el contenido de esta fase ha descendido desde valores cercanos al 60 wt% a valores por debajo de 20 wt%. Sin embargo, este descenso se ralentiza a medida que esta ratio aumenta. De forma inversa ocurre para el caso del olivino formado de elevado Mg#, cuya formación está determinada por la retirada de magnesia.

- No se aprecian variaciones significativas en la ratio Fe/SiO₂ y el número de magnesio el cual se mantiene por encima de 96, para cualquiera de los escenarios estudiados (fig. 4.54.). El hierro es incorporado preferentemente a la fase espinela, provocando menor contenido de hierro en la fase olivino (2.67-2.89%) bajo cualquiera de los escenarios estudiados.
- La fase espinela sufre importantes variaciones composicionales, principalmente debidas a la cantidad de escoria en contacto con el refractario, no siendo tan determinante la ratio Fe/SiO₂ en este caso. El cromo que está como MgCr₂O₄ (fig. 4.54.) es reducido progresivamente debido al aumento de la presencia de escoria en contacto con el refractario, pero la ratio Fe/SiO₂ no posee influencia significativa. La ratio Fe/Mg de la fase espinela aumenta drásticamente debido a la cantidad de escoria en contacto con el

refractario, aunque no se ve afectado por la ratio Fe/SiO₂. Ello es consecuencia de la masiva incorporación de Fe a la espinela, formando espinela rica en hierro (FeCr₂O₄ y MgFe₂O₄).

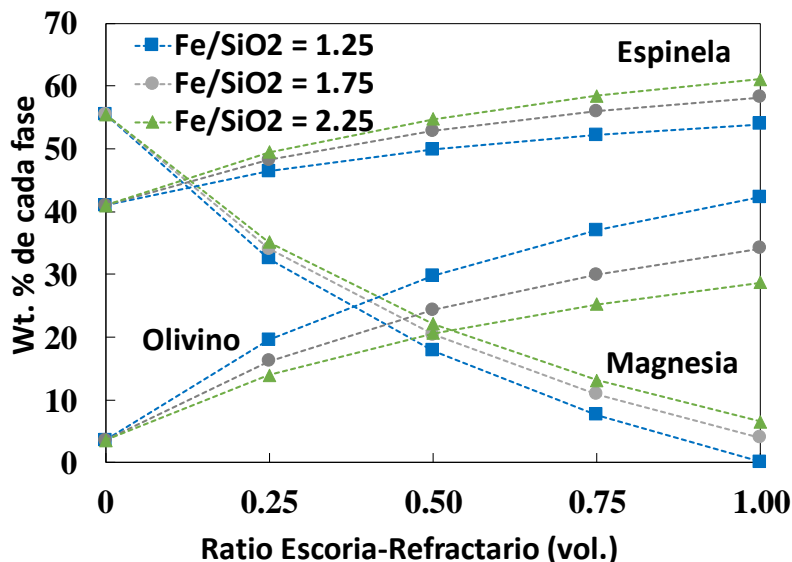


Fig. 4.45.: Fases olivino, espinela y magnesia en el sistema (wt%) como consecuencia de la interacción química entre la escoria y el refractario frente a la ratio volumétrica escoria-refractario y la ratio Fe/SiO₂ en la escoria. La pO₂ es 2.38E-7 atm. y 1300°C. Cálculos termoquímicos usando FactSage®.

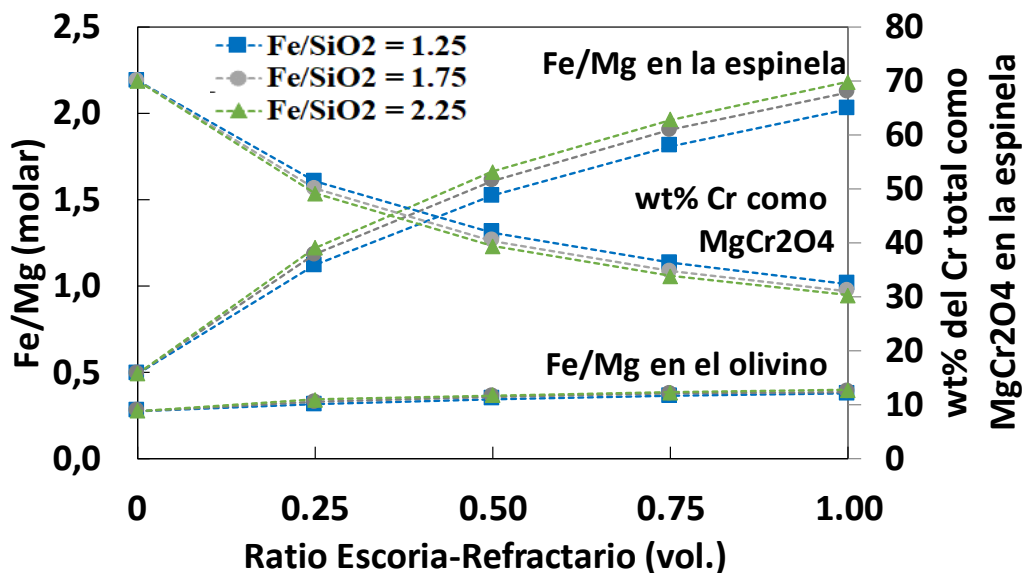


Fig. 4.46.: Cambios composicionales en las fases olivino y espinela a consecuencia de la interacción química escoria-refractario frente a la ratio volumétrica escoria-refractario y la ratio Fe/SiO₂ en la escoria. La pO₂ es 2.38E-7 atm. y 1300°C. Cálculos termoquímicos usando FactSage®.

Como consecuencia de la interacción química escoria-refractario, se produce la variación de propiedades no sólo químicas sino físicas del refractario ubicado en la cara caliente. La variación de densidad de la cara caliente (banda de reacción) se ha determinado en función de las fases formadas, mostrándose el resultado en la figura 4.47. Cuantifica que el aumento de densidad va desde valores de 3.5 a 4.1 g/cm³ para los escenarios estudiados, y no posee influencia cualitativa la composición de la escoria para los escenarios planteados.

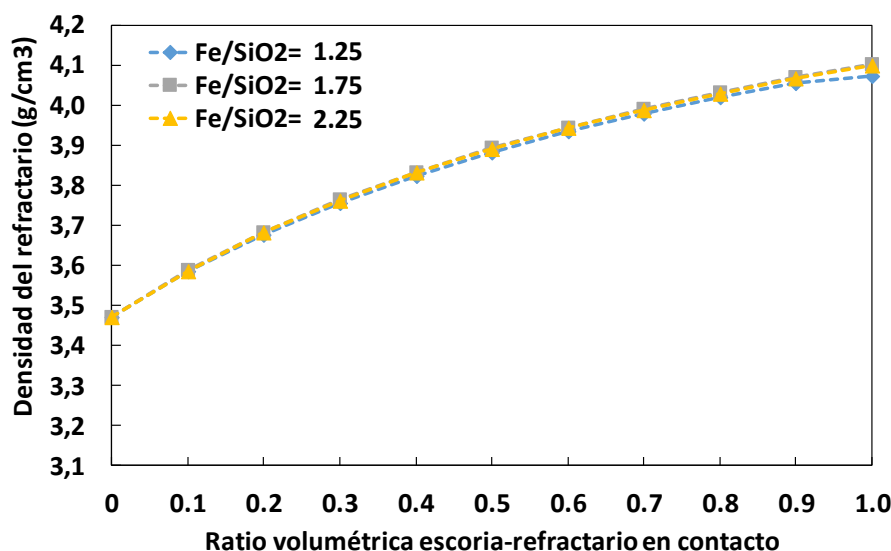


Fig. 4.47.: Densidad del refractario en la banda de reacción (gr/cm³) consecuencia de la interacción escoria-refractario, frente a la ratio en volumen escoria-refractario y la ratio Fe/SiO₂ en la escoria. Cálculos termoquímicos usando FactSage®.

Mediante cálculos termoquímicos, es posible analizar y predecir los dos efectos químicos más importantes referentes a la degradación del refractario: la disolución de la magnesia y la modificación de la espinela en base a ser enriquecida en hierro. Los resultados de este estudio son descritos a continuación.

Disolución de la magnesia

Mediante los cálculos termoquímicos, es posible cuantificar la eliminación de la magnesia del refractario original, así como la distribución del magnesio entre las fases resultantes de la interacción química de la escoria con el refractario. Los resultados de estos efectos se muestran en las figuras 4.48 y 4.49 respectivamente.

La fase magnesia contenida en el refractario original era de 56.21±1.18 wt%. Los resultados muestran que la mayor interacción química es la llevada a cabo por la fase escoria dado que la magnesia que permanece después de la interacción escoria-refractario es muy reducida (fig. 4.48). Por el contrario, más del 89-96 wt% de la magnesia original permanece inalterada después de la interacción con la mata o el metal blanco (fig. 4.48) dado que se tratan de fases

sulfuradas mayoritariamente. La fracción que contienen de óxidos es muy reducida y es debida al equilibrio de fases en la etapa de fusión según el diagrama de fases para el sistema FeS-FeO-SiO₂ propuesto por Yazawa [14].

De los resultados obtenidos (fig. 4.48 y 4.49) se destacan los siguientes comentarios:

- La eliminación de magnesio es menor para valores menores de presión parcial de oxígeno (fig. 4.48).
- El magnesio se distribuye por las fases olivino, escoria, magnesia y espinela, dependiendo de la fase fundida que entre en contacto con el refractario (fig. 4.49) y no se encuentran diferencias de distribución en función de la presión parcial de oxígeno.
- Para el caso de interacción de la escoria con el refractario, la mayor parte del magnesio del sistema entra a formar parte de la solución sólida olivino. Ello es debido a la naturaleza fayalítica de la escoria original.
- Para el escenario de la interacción entre la mata y el refractario (o el metal blanco que es prácticamente sulfuro de cobre puro), la mayoría del magnesio queda formando magnesia (fase original en el refractario), lo cual se explica por la baja capacidad de reacción de las fases sulfuradas con las del refractario.
- La interacción de la escoria final con el refractario da lugar a distribución del magnesio entre todas las fases mencionadas, de forma similar a lo que ocurre con la escoria fayalítica, aunque las proporciones varían.

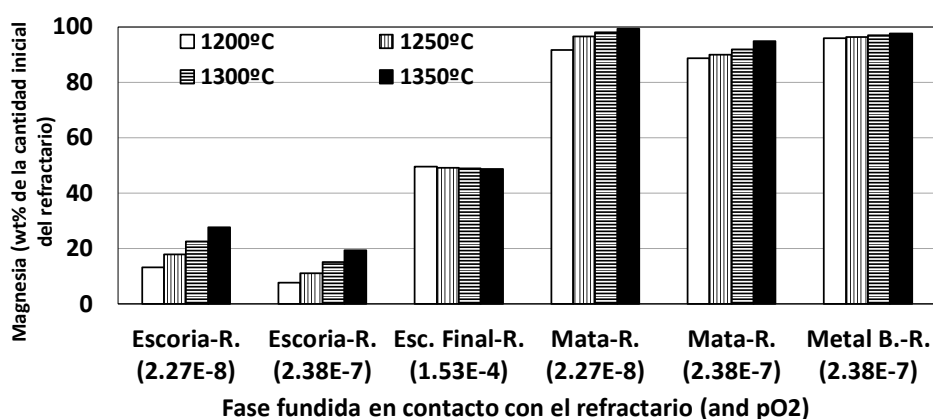


Fig. 4.48.: Magnesia remanente en los productos de la banda de reacción como resultado de la interacción química entre cada una de las fases fundidas presentes en la conversión de la mata y el refractario (a diferentes temperaturas). Expresado como wt% de la magnesia contenida en el refractario original. Entre paréntesis se indica la pO₂. Cálculos termoquímicos usando FactSage®.

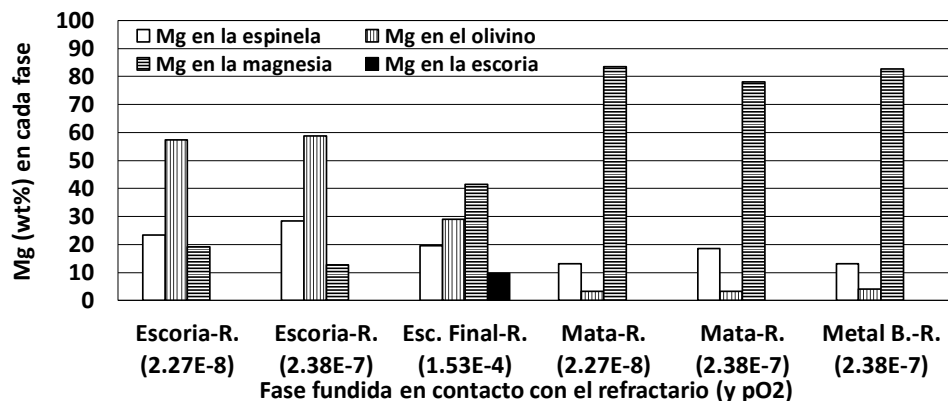


Fig. 4.49.: Distribución del magnesio entre las fases resultantes de la interacción química entre el refractario y cada una de las fases fundidas en el proceso de conversión de la mata a 1300°C. El valor de 100 wt% corresponde a la cantidad total de magnesio. Entre paréntesis se indica la pO_2 . Cálculos termoquímicos usando FactSage®.

Modificación de la espinela

Más del 99.98 wt% del cromo total del sistema (exclusivamente aportado por el refractario) queda en la fase espinela después de la interacción con las fases fundidas, como $MgCr_2O_4$, $FeCr_2O_4$, $AlCr_2O_4$ and $ZnCr_2O_4$.

En función de la interacción con cada tipo de fases fundida, la temperatura y la presión parcial de oxígeno (fig. 4.50.), el cromo varía la forma en el que se encuentra: en el refractario original, el 71.86% está como $MgCr_2O_4$, 23.18% como $FeCr_2O_4$ y 4.96% como $AlCr_2O_4$. La mayor influencia sobre el cromo viene dada por el hierro incorporado a la espinela por parte de las escorias (fig. 4.51.).

En este trabajo se han usado como parámetros de evaluación de la degradación de la espinela original del refractario la variación de la proporción de $MgCr_2O_4$ (fig. 4.50.) y de la ratio molar Fe/Mg (fig. 4.51.) en esta fase, bajo las diferentes condiciones de ataque analizadas. De ello se destaca lo siguiente:

- La degradación química de la fase espinela se produce en menor grado que el caso de la magnesia descrita anteriormente, dado que el cromo remanente formando $MgCr_2O_4$ asciende a 41.3 % del original (media del escenario de ataque de escoria; fig. 4.50.), mientras que, para el mismo caso, la magnesia remanente es del 16.77 % de la original (fig. 4.48.). Lo mismo puede aplicarse al caso de la interacción con la escoria final, pero a menor escala (esta escoria tiene menor capacidad de degradación).
- La mata y el metal blanco no tienen influencia en la fase espinela dado que ambos parámetros de referencia se mantienen cualitativamente constantes (no se muestran en las figuras 4.50. y 4.51. dado que no mostraron capacidad de modificación del refractario).

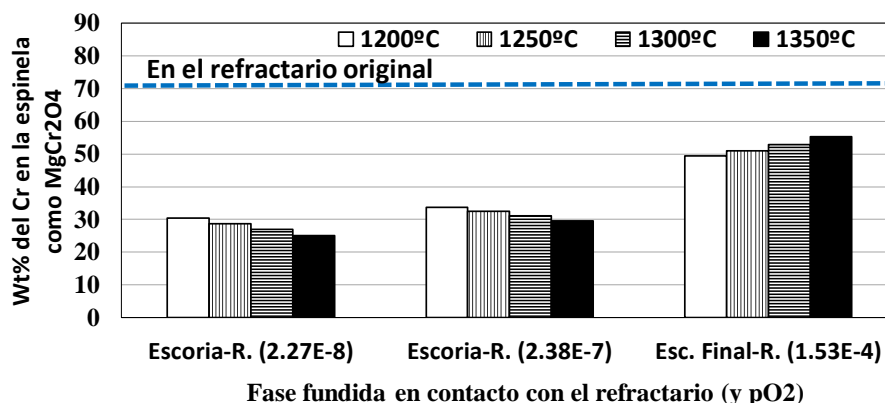


Fig. 4.50.: Porcentaje en peso del Cr total contenido en la fase espinela de la banda de reacción como consecuencia de la interacción química entre las fases fundidas escoria y escoria final con el refractario. Entre paréntesis se indica la pO_2 y la línea de puntos indica el Cr como $MgCr_2O_4$ en el refractario original. Cálculos termoquímicos usando FactSage®.

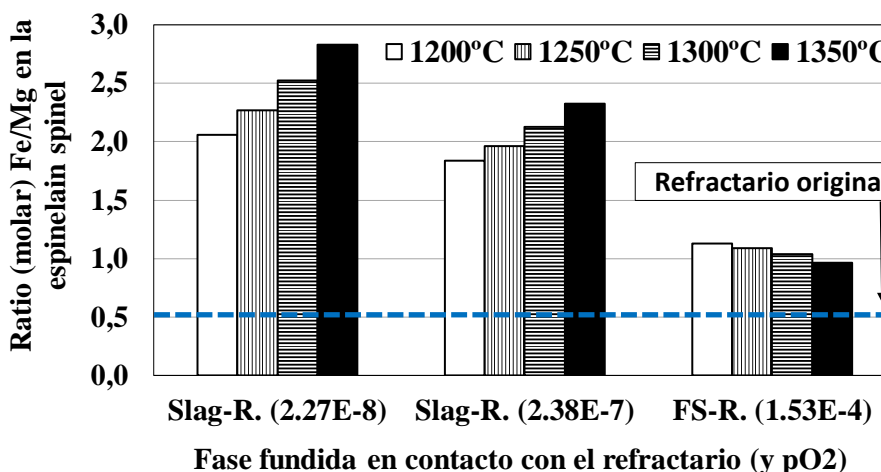


Fig. 4.51.: Ratio Fe/Mg (molar) en la fase espinela de la banda de reacción como consecuencia de la interacción química entre las fases fundidas (escoria y escoria final) y el refractario. Entre paréntesis se indica la pO_2 , y la línea de puntos indica la ratio Fe/Mg en la fase espinela para el refractario original. Cálculos termoquímicos usando FactSage®.

Estas conclusiones derivadas de los cálculos termoquímicos refuerzan las observaciones llevadas a cabo en el análisis post-mortem expuesto anteriormente, así como lo publicado por otros autores [12, 57, 62, 63, 64, 65, 78, 81, 157, 160]: la fase escoria es la que más capacidad de degradación posee siendo la fase cromo espinela la última fase del refractario en desaparecer por el ataque químico (fig. 4.31.).

Mediante el uso de cálculos termoquímicos, se ha desarrollado además la simulación de ataque del refractario con renovación de la escoria, simulando así condiciones más reales de proceso dado que la conversión se trata de un proceso llevado a cabo por lotes (proceso discontinuo). El escenario planteado ha sido poner en contacto escoria y refractario en proporción volumétrica de 1 (ratio volumétrica), e ir renovando la escoria con la misma composición inicial en idéntica proporción hasta en 4 ocasiones adicionales. Como parámetros de referencia de la degradación del refractario se ha usado los mismos que en los cálculos termoquímicos

anteriores: la variación composicional de la fase espinela y olivino (ratio Fe/Mg en ambas) y el cromo en la espinela formando MgCr_2O_4 (fig. 4.52.).

De los resultados se obtiene que el primer y segundo ataque de la escoria modifica muy significativamente el refractario pero los ataques posteriores poseen poca influencia dada la gran modificación del refractario llevada a cabo en los dos primeros (fig. 4.52.).

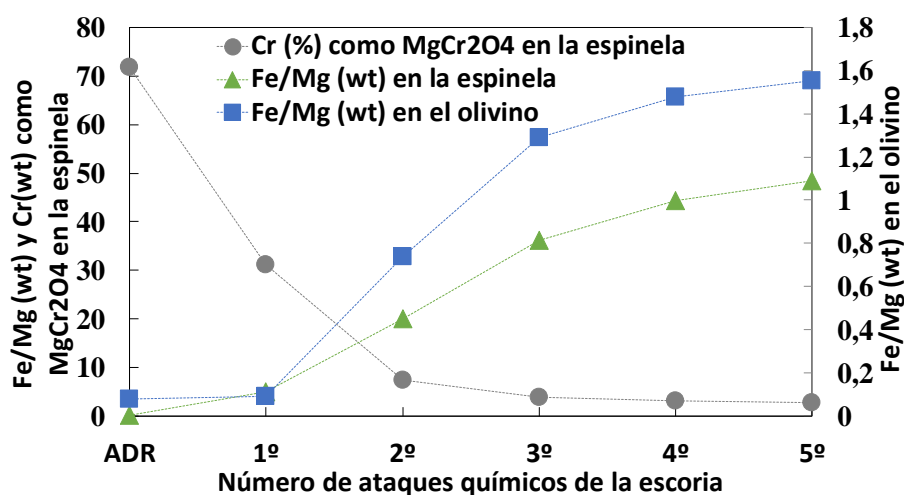


Fig. 4.52.: Wt% del Cr total como MgCr_2O_4 en la fase espinela y la ratio Fe/Mg (peso) en las fases espinela y olivino en la banda de reacción como consecuencia de la interacción química reiterada entre el refractario y la escoria fundida generada en la conversión de la mata. Se estudian varios ataques consecutivos de escoria sobre refractario (5); ADR: refractario original. Cálculos termoquímicos usando FactSage®.

Adicionalmente, en este trabajo se ha desarrollado la aplicación de la simulación a escala de un simple grano, aprovechando la sinergia entre el análisis microestructural post-mortem y cálculos termoquímicos. De esta forma se determina el grado de difusión de la escoria en un simple grano (fig. 4.53.). Se usa como parámetro la ratio Fe/Mg en la espinela del refractario bajo diferentes escenarios de proporciones escoria-refractario en contacto (fig. 4.53.).

Los resultados de la simulación son comparados con las variaciones composicionales encontradas en un grano de magnesio-cromo espinela atacado por escoria, en función de la distancia desde el perímetro al centro del mismo (fig. 4.53.). Los valores Fe/Mg obtenidos en los análisis (puntos A, B, C y D en fig. 4.53.) son comparados con los resultados termoquímicos, determinando el grado de difusión, descrito como la proporción equivalente escoria-refractario en contacto en cada punto (eje X): para el punto A es 1.75, para B es 0.55, para C es 0.22 y para D es cero.

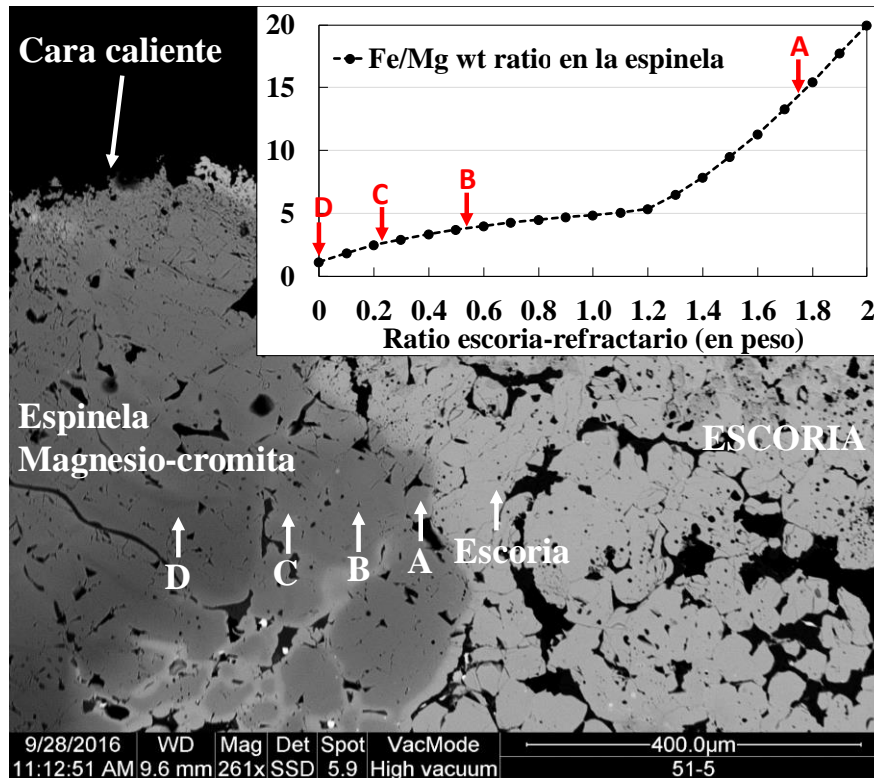


Fig. 4.53.: Imagen BSE de la cara caliente de una muestra de ladrillo refractario muestreado en un PSC para este trabajo. El grano de espinela magnesio-cromo es atacado por la fase escoria del baño. Los puntos A, B, C y D indican puntos analizados, los cuales se muestran en el gráfico insertado. Dicho gráfico es obtenido mediante cálculos termoquímicos usando FactSage®.

A partir de la composición de la banda de reacción, se determina el *solidus* de la misma (fig. 4.54.), demostrando que es superior a la temperatura de operación en el PSC (1300°C) para cualquier escenario analizado (>1350°C), por lo que se puede considerar a esta banda como una protección contra nuevas interacciones por parte de la escoria sobre el refractario.

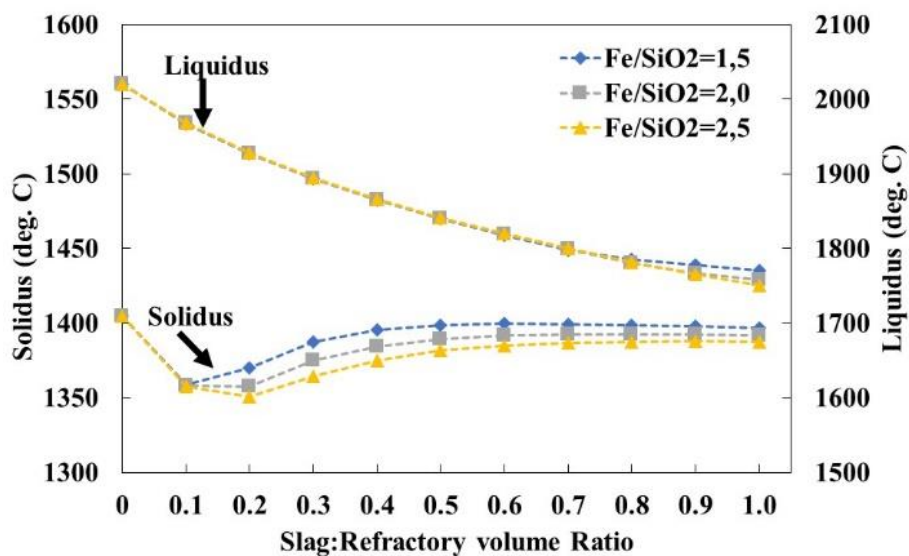


Fig. 4.54.: *Solidus* y *liquidus* (°C) del sistema resultante de la interacción química escoria-refractario frente a la ratio volumétrica escoria-refractario (eje X) y la ratio Fe/SiO₂ en la escoria.

4.2.5. Conclusiones

De acuerdo a las mediciones de refractario remanente de los ladrillos muestreados en el PSC estudiado, se demuestra que el perfil de desgaste en el cilindro del PSC no es simétrico, por lo que la ubicación del refractario en el mismo es determinante en lo que respecta al ataque químico de las fases fundidas del baño y al ataque físico provocado por los choques térmicos y mecánicos propios de la operación de conversión (por lotes). La zona de toberas y el área de influencia sobre las mismas sufre mayor desgaste del refractario lo cual está en línea con trabajos previos.

La escoria fayalítica generada en el proceso de conversión de la mata es el principal factor de degradación químico del refractario en un PSC, quedando su influencia restringida a la cara caliente y siendo su grado de infiltración mínimo. La interacción química de la escoria fayalítica genera una banda de reacción en la cara caliente del refractario con el que entra en contacto, la cual presenta mayor densidad que el resto del refractario no afectado, debido a la presencia de nuevas fases formadas como consecuencia de esta interacción química. Entre estas nuevas fases formadas, destaca la formación de una red de espinela modificada interconectada de alto contenido en hierro, además de solución sólida olivino de número de magnesio variable (mayoritariamente alto) en función del grado de contacto escoria-refractario que haya existido.

Del análisis post-mortem se obtiene que cuatro son las modificaciones provocadas en el refractario como consecuencia de la interacción con las fases fundidas del baño, las cuales son resumidas a continuación:

- Disolución de las fases intergranulares (monticellita y cromita secundaria) por ser fases de bajo punto de fusión. Este es el primer efecto que se deriva de la interacción del baño fundido con el refractario. Provoca que las uniones de grano desaparezcan y por tanto deriva en el debilitamiento de la estructura interna del refractario.
- Disolución de la magnesia original en la escoria fayalítica, dando lugar a solución sólida olivino con mayor número de magnesio. El hecho de que la magnesia residual sea muy reducida en las zonas donde se produce la presencia de escoria, demuestra que este proceso de disolución de la magnesia se encuentra muy favorecido.
- Incorporación de hierro en la estructura de los granos de cromita. Este proceso es bastante progresivo, lo cual queda evidenciado con la presencia de una corona de reacción en el perímetro externo del grano, de mayor contenido en hierro que la zona interior del mismo. La composición química varía a lo largo de la corona de reacción de los granos, siendo el contenido de hierro menor en las zonas interiores (zonación). A medida que avanza el proceso de degradación del grano, esta corona de reacción llega hasta la zona interior.
- La degradación química producida por el gas de proceso es mínima. El único producto de reacción es el Ca_2SO_4 por reacción del $\text{SO}_2(\text{g})$ y el CaO (impureza del refractario).

- No existe interacción química entre el cobre y el refractario, limitándose su influencia a la infiltración del mismo a través de la porosidad abierta, ocupando poros y zonas intergranulares. Dependiendo de la posición del refractario en el PSC, se han encontrado perfiles de infiltración hasta los 260 mm. Esta infiltración provoca la modificación de las propiedades físicas del refractario dado que debilita la estructura interna.

El desgaste del refractario puede definirse como un proceso cíclico, el cual comienza con la infiltración de las fases fundidas, seguido de un proceso reactivo localizado en la cara caliente entre estas fases y las del refractario, provocando la densificación de esta banda de reacción generada. Debido a la diferencia de densidad de esta banda de reacción con el refractario no afectado, los choques térmicos y mecánicos innatos de la operación discontinua de los PSC provocan el desprendimiento de la banda de reacción, dejando expuestas nuevas superficies de refractario al contacto del baño fundido y provocando su degradación. A mayor número de ciclos de este tipo, mayor será la degradación del refractario; por tanto, analizando la longitud remanente del refractario de los PSC, y más concretamente el ubicado en la zona de toberas y la parte alta de las mismas, el número de ciclos es muy elevado (para la duración de una campaña; 240 cargas) en comparación con otros tipos de hornos (SAF o AF) que serán analizados en las secciones 4.3 y 4.4 respectivamente.

Se demuestra que los cálculos termoquímicos sirven como potente herramienta de evaluación del proceso de conversión de mata llevado a cabo en los PSC, así como para la predicción de la degradación química del refractario debido a la interacción con las fases fundidas, entre lo que destaca la determinación de:

- La evolución de la transformación de la mata a lo largo de la conversión, así como la formación de la escoria en la etapa de soplado a escoria y la escoria final generada al final del soplado a cobre. Resulta de especial interés la determinación llevada a cabo de la evolución de la pO_2 a lo largo de todo el proceso la cual varía significativamente. El valor de la pO_2 y la composición y cantidad de las fases formadas (escorias) se demuestra determinante para la evaluación de la degradación del refractario.
- Los productos obtenidos resultado de la interacción química escoria-refractario en función de la composición (Fe/SiO₂) y cantidad de la escoria en contacto, así como de la pO_2 del sistema; de forma análoga a lo que ocurre en el proceso real. Se obtiene la distribución de las nuevas fases formadas, así como la composición de las mismas bajo diferentes condiciones. La utilización como parámetros de cuantificación de la degradación del refractario la evolución del contenido de magnesita, así como el contenido de MgCr₂O₄ y la ratio Fe/Mg en la fase espinela.
- El grado de densificación de la banda de reacción en la cara caliente del refractario y su dependencia de la cantidad y composición (Fe/SiO₂) de escoria en contacto con el refractario: mayor densificación a menor valor de este ratio y mayor cantidad de escoria en contacto con el refractario por unidad de volumen (fig. 4.47.).
- *Solidus* y *liquidus* de las nuevas fases formadas, que determinarán la cristalización de las mismas (o formación de vidrio en los casos que corresponda), actuando como barrera protectora ante nuevos ataques químicos por parte de los fundidos.

- La difusión de la escoria en la fase espinela del refractario (fig. 4.52.), gracias a la combinación de los cálculos termoquímicos y los análisis obtenidos de las imágenes BSE de granos atacados por escoria.
- Evaluación de ataque recursivo de la escoria al refractario, simulando la degradación del refractario con renovación de escoria (como en un horno real), obteniéndose que, tras el segundo ataque, la práctica totalidad del refractario es modificada (fig. 4.52.).

Los resultados de estos cálculos termoquímicos explican y enriquecen las observaciones obtenidas de los análisis post-mortem de las muestras analizadas, dado que además de llevarlas a cabo simulando las condiciones de proceso, es posible hacerlo en otros escenarios diferentes y comparar los resultados obtenidos. Esto último no sería posible hacerlo en un horno industrial, y difícilmente en un laboratorio.

De los resultados de estas simulaciones aplicadas a la interacción del refractario con cada fase fundida se obtienen las siguientes conclusiones principales:

- Para el escenario del refractario en contacto con escoria fayalítica:
 - o No queda escoria remanente original (tabla 4.15.).
 - o La fase magnesia del refractario original es drásticamente eliminada formando olivino de elevado número de magnesio. Basta con pequeñas cantidades de escoria para que la cantidad de magnesia retirada del sistema sea un porcentaje muy elevado (fig. 4.47.).
 - o Referente a la fase espinela (cromo espinela), la ratio Fe/Mg aumenta de forma importante (fig. 4.50.) y la presencia de $MgCr_2O_4$ original es reducida en el entorno del 60% (fig. 4.49.) debido al intercambio iónico Fe-Mg (Cr) con la escoria.
- Para el escenario del refractario en contacto con las fases sulfuradas del baño (mata e incluso metal blanco), el grado de interacción químico es mínimo dado que la mayor parte de la mata permanece en el sistema (tabla 4.15.), menos del 12 wt% de la magnesia original del refractario es afectada (fig. 4.47.) y respecto a la fase espinela del refractario no se aprecian modificaciones químicas cualitativas. Esto es consecuencia del carácter sulfurado de estas fases, y la pequeña interacción es explicada por el contenido residual de escoria que poseen, consecuencia del equilibrio de la separación de fases el cual no es total [14].
- Para el escenario de interacción entre la escoria final producida en los últimos estadios del soplado a cobre con el refractario, se demuestra interacción similar a la ocurrida con la escoria fayalítica, aunque los parámetros de cuantificación de la degradación reflejan un menor impacto. Ello se traduce en menor capacidad de eliminación de magnesia (fig. 4.47.) y menor modificación de la fase espinela del refractario (fig. 4.49. y 4.50.), quedando gran parte de la escoria final sin reaccionar (tabla 4.15.).

4.3. Degradación de materiales refractarios en Horno de Arco Sumergido

4.3.1. Introducción

El Horno de Arco Sumergido (SAF) dedicado a la recuperación de parte del cobre contenido en las escorias fayalíticas generadas en el proceso pirometalúrgico en Atlantic Copper, recibe las escorias procedentes de la etapa de fusión de concentrados la cual es llevada a cabo en un Horno Flash (FSF) y la de la etapa de conversión de la mata llevada a cabo en Convertidores Peirce-Smith (PSC).

Dicho horno SAF es cilíndrico (11m de diámetro), y de capacidad 215 m³ de escoria. El refractario está sometido a la interacción con las escorias fayalíticas procedentes del FSF y PSC's. Se ha de tener en cuenta que, aunque el baño de este tipo de hornos no se encuentre agitado (se busca reposo de la escoria para favorecer la decantación del cobre), lo que sí se produce es el movimiento en dirección vertical (arriba-abajo) propio del llenado y vaciado del mismo como consecuencia de los ciclos de operación establecidos.

La renovación del refractario de este horno SAF es llevada a cabo en Atlantic Copper cada 4 años, aunque para el presente estudio, se ha renovado después de una campaña de 6 años (mayo 2011- mayo 2017), durante los cuales ha tratado 4.5 millones de toneladas de escoria (suma de la procedente del FSF y de los PSC).

A diferencia de otros tipos de hornos (PSC o bien AF), durante la campaña de trabajo no se llevan a cabo reparaciones parciales del refractario, siendo por tanto el refractario muestreado el mismo desde el comienzo de la campaña para todas las zonas del horno estudiadas.

4.3.2. Objetivo del estudio

El objeto del presente estudio es analizar la degradación del refractario de un SAF dedicado a la operación de limpieza de escorias fayalíticas, después de 6 años de operación, determinando las diferencias existentes entre las diversas zonas del horno tanto en altura como perimetralmente. Se estudiarán las fases formadas como consecuencia de la degradación, así como su distribución.

Además, se establecerá sinergia entre los resultados del análisis post-mortem de las muestras refractarias obtenidas y estudio termoquímico llevado a cabo mediante el uso de las bases de datos termodinámicas y algoritmo de cálculo basado en la minimización de la energía libre de Gibbs de la herramienta FactSage®.

4.3.3. Muestreo

El muestreo del SAF se llevó a cabo en las instalaciones de Atlantic Copper el día 15 de mayo 2017 después de llevar a cabo una campaña de 6 años sin haber llevado a cabo renovación alguna del refractario, ni siquiera de forma parcial.

Destacar de manera especial las dificultades existentes para llevar a cabo este tipo de muestreos en un horno de estas características, dada la complejidad de compatibilizar las tareas de demolición con el muestreo, así como las mínimas oportunidades existentes para ello (la demolición se lleva a cabo en tan sólo un día después de 6 años). A estas dificultades se le ha de sumar que no es habitual tener acceso a un horno de estas características dentro de una empresa privada como la mencionada. Lo expuesto supone el conjunto de razones por las que cabe pensar que no se ha encontrado ningún trabajo de similares características en la literatura analizada para la industria del cobre.

El planteamiento del muestreo realizado se llevó a cabo diferenciando el refractario localizado en las zonas que se muestran en las figuras 4.55. y 4.56.: zona en contacto con los gases de proceso, dos zonas de contacto con la escoria (una de forma intermitente y otra de forma casi continuada) y por último la zona más baja que es la que se encuentra en contacto fundamentalmente con mata, aunque también ha entrado en contacto con escoria durante la operación.

En la zona de gases, se tomaron 8 muestras distribuidas a 90° a lo largo del perímetro, mientras que, para la zona en contacto con el baño fundido se tomaron 19 muestras a tres alturas y distribuidas a 90° igualmente (fig. 4.55.).

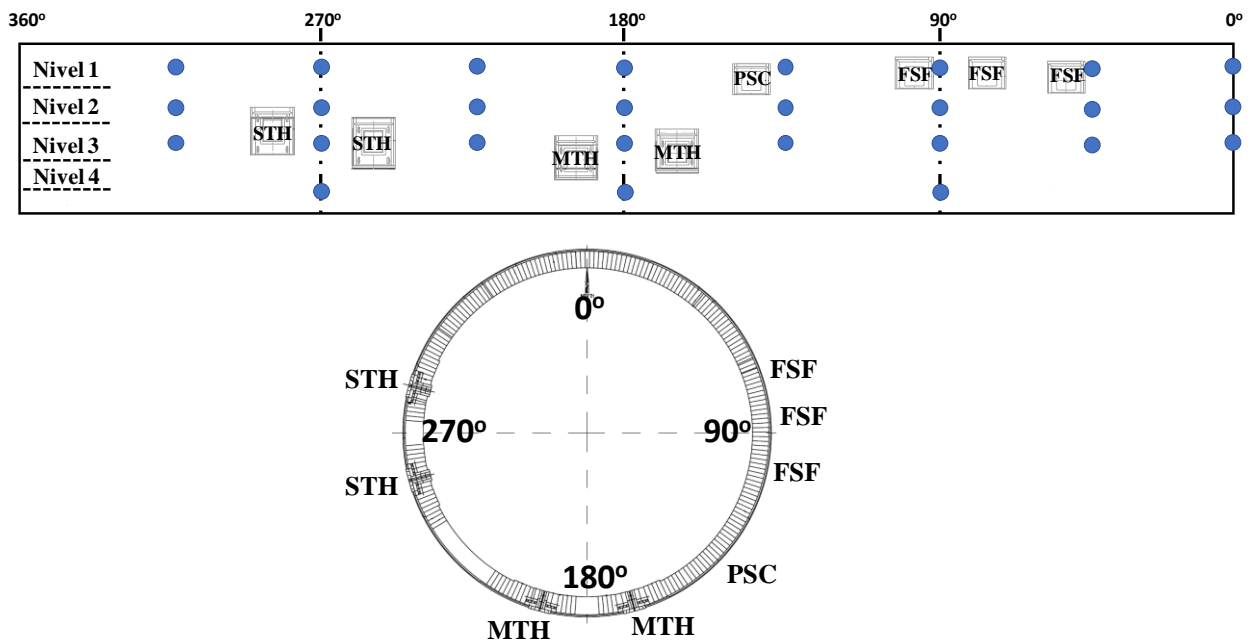


Fig. 4.55.: Localización de las muestras tomadas en el SAF (puntos azules) para el análisis post-mortem. FSF y PSC son las entradas de escoria del FSF y PSC's respectivamente; MTH y STH son las piqueras de salida de mata y escoria procesada respectivamente.

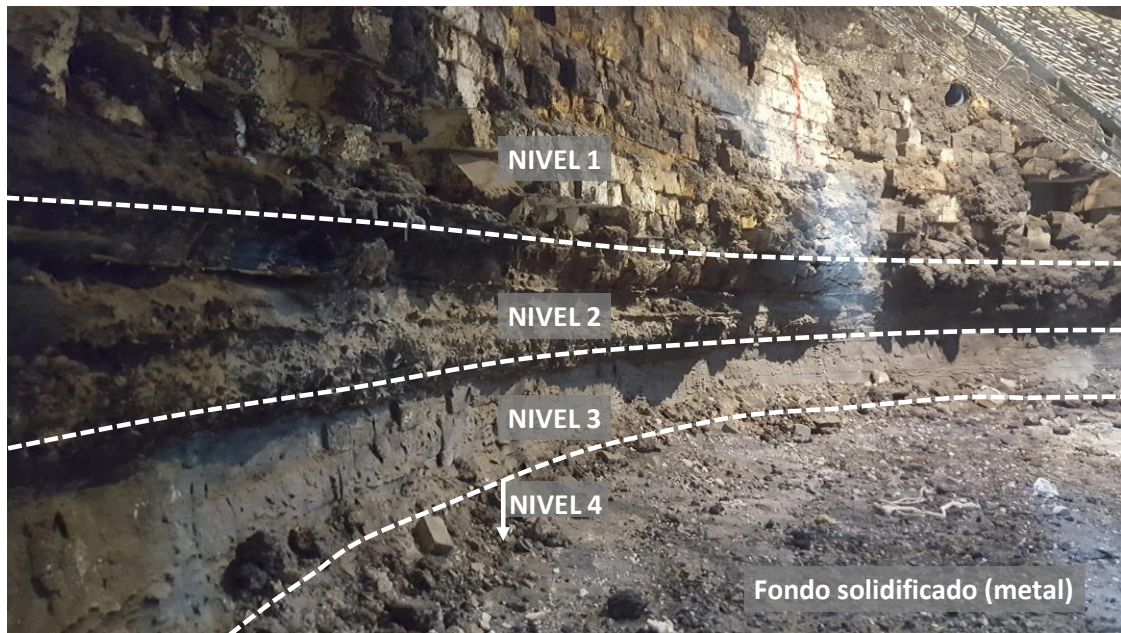


Fig. 4.56.: Interior del SAF estudiado en este trabajo de investigación durante las tareas de demolición del refractario. Nivel 1: el refractario ha estado sólo en contacto con gas; Nivel 2: zona parcialmente en contacto con escoria; Nivel 3: zona en contacto con escoria la mayor parte del tiempo; Nivel 4: zona principalmente en contacto con mata y también con escoria (no visible en la imagen por estar el fondo solidificado). Imagen tomada con el permiso de Atlantic Copper.



Fig. 4.57.: Detalles de cortes perpendiculares a la cara caliente de los ladrillos muestreados en el SAF, a partir de los cuales se han tomado las muestras finales (indicadas como PS). Línea de puntos: perfil de penetración. “1”: zona afectada en la cara caliente; “2”: fisuras generadas por degradación.

4.3.4. Resultados y discusión

4.3.4.1. Análisis microestructural post-mortem del refractario usado en un horno de Arco Sumergido.

Se diferencian claramente dos grandes zonas en el horno SAF, las cuales corresponden a la del refractario que ha estado en contacto exclusivamente con los gases del proceso, y la correspondiente a la que ha estado en contacto con el baño de escoria fundida.

A nivel macroscópico, el refractario de ambas zonas (gases y baño fundido) presentan las siguientes diferencias y puntos en común:

- Mucho menor grado de desgaste para el caso del refractario de la zona de gases (20.6% de desgaste), mientras que, en el caso del refractario en contacto con el baño, dicho desgaste resulta muchísimo más acusado, sobre todo en la zona donde se produce el mayor movimiento de la escoria (75.6% de desgaste) por los ciclos de llenado-vaciado.

Para la zona de marea del baño, no se aprecian diferencias significativas a diferentes alturas y en el perímetro del horno.

A partir de este desgaste, se puede estimar la velocidad de degradación media del refractario para ambas zonas: 12 mm por año para la zona de gases y 69 mm por año para la zona de marea de escoria (valor medio).

- Respecto a la zona afectada del refractario en la cara caliente del mismo, para ambos casos están comprendido entre 10-20 mm y en ambos casos dicha zona afectada es claramente visible y diferenciable del resto del ladrillo. Esta zona afectada presenta infiltraciones de material fundido para el caso del refractario de la zona de baño, mientras que, para el ubicado en la zona de gas, se encuentran rellenas por especies condensadas procedente de los gases (ricos en Zn y Pb), aunque en este caso muchas se encuentran no infiltradas.
- Se denota la presencia de micro-fisuras localizadas en la zona afectada, las cuales son prácticamente igual de abundantes en ambos casos (zona de gases y de baño).
- Se observa la presencia de acreciones en la cara caliente para el caso del refractario de la zona de gas (fig. 4.58.), mientras que para el caso del refractario del baño no se observa este hecho. En cambio, la zona afectada de este último está claramente modificada, con mayor densidad que el resto del refractario no afectado, a diferencia del refractario de la zona de gases, el cual no aparece con esta zona más densificada.



Fig. 4.58.: Izq.: Detalle de la zona afectada en la cara caliente del refractario (corte perpendicular a la cara caliente). La línea de puntos muestra la separación entre la zona afectada y la no afectada por el gas. Se indica la zona usada como muestra final para el análisis microestructural. Dcha.: vista frontal del mismo refractario obtenido.

Gracias al análisis microestructural de las muestras, se explica de forma más detallada las observaciones llevadas a cabo a nivel macro.

Zona de gases

Las imágenes BSE muestran que el refractario localizado en la zona de gases presenta evidencias de penetración del gas a través de la porosidad abierta y la micro fisuras, desapareciendo las fases intergranulares que estaban presentes en el refractario original. Estas zonas intergranulares se encuentran rellenas de los productos de condensación de la fase gaseosa que ha infiltrado el refractario ricos en Pb y Zn (fig. 4.59. y 4.60.).

Las imágenes BSE obtenidas evidencian que la penetración del gas no se ha producido más allá de los 15 mm desde la cara caliente del refractario por norma general.

Según las observaciones realizadas, a partir de los 12 mm, la capacidad de penetración del gas resulta muy reducida dado que sólo trazas de fases ricas en plomo son las que se observan a esa distancia en las zonas intergranulares (fig. 4.61. y 4.62.). Comparando la composición de estas fases ricas en plomo en zonas más interiores, resulta que poseen la misma composición que las presentes justo en la cara caliente del refractario (comparar A en fig. 4.61 con A en la fig. 4.59 y 4.60.).

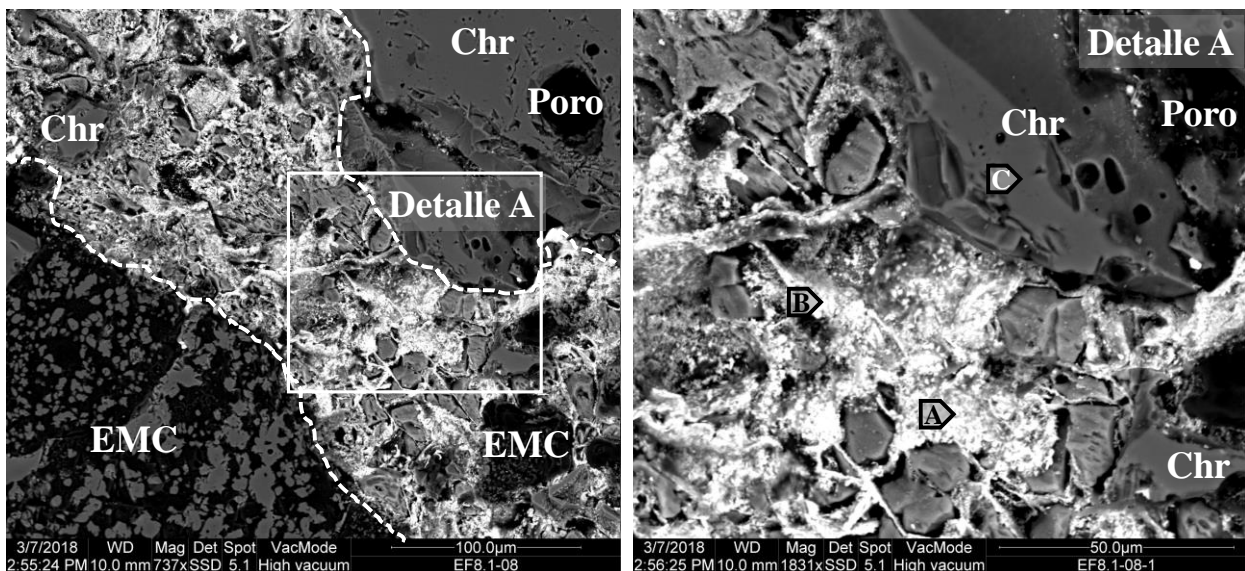


Fig. 4.59.: Imagen BSE de la cara caliente de refractario de magnesia-cromo ubicado en la zona de gases en el SAF muestreado. El área penetrada por el gas es indicada usando las líneas de puntos. Los puntos A, B y C son analizados y los resultados mostrados en la tabla 4.16.

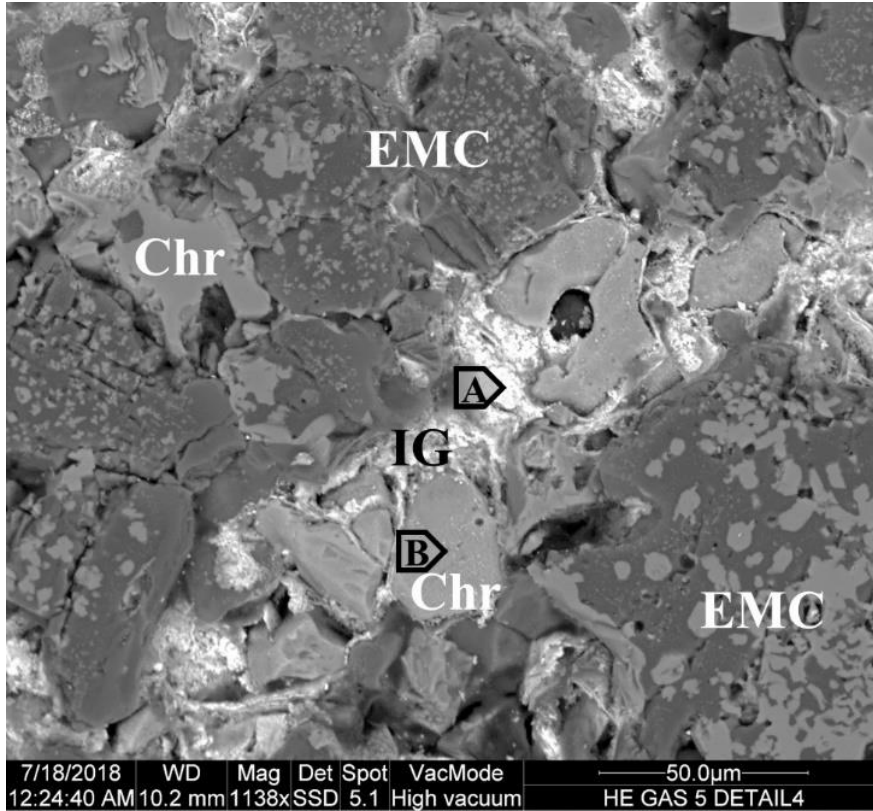


Fig. 4.60.: Imagen BSE de la cara caliente de refractario de magnesia-cromo penetrado por gas en el SAF estudiado. IG: gas penetrado. Los puntos analizados A y B se muestran en la tabla 4.16.

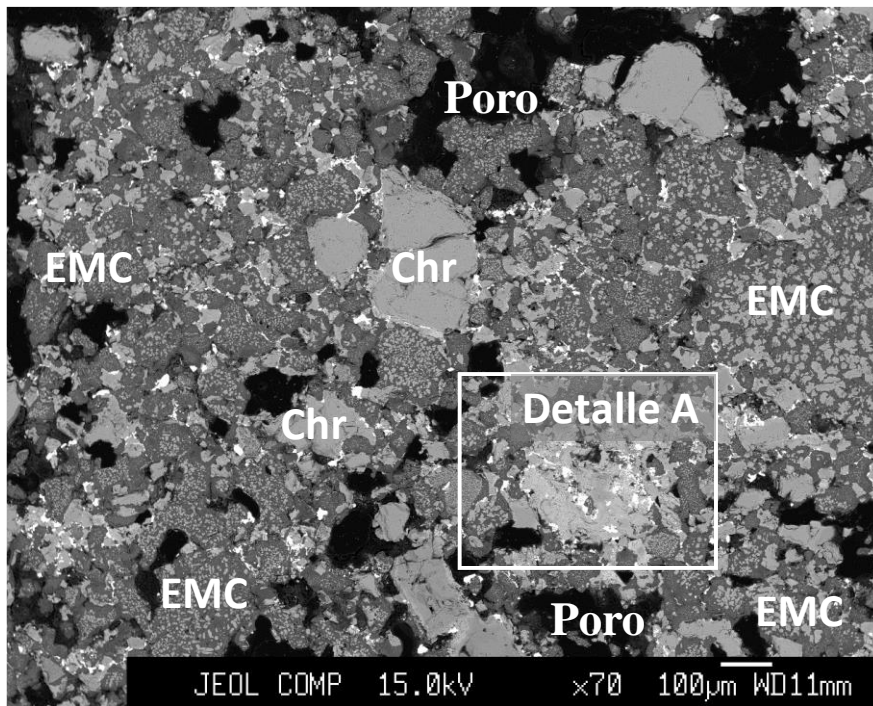


Fig. 4.61.: Imagen BSE del área del refractario correspondiente a la zona justo detrás de la cara caliente. Los puntos blancos son fases infiltradas (del gas) con elevado contenido de Pb.

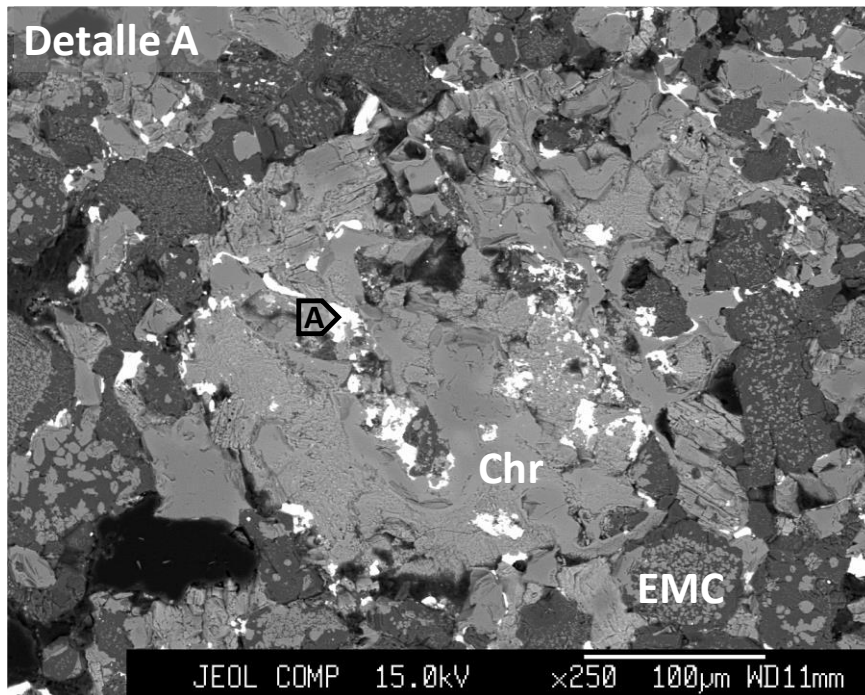


Fig. 4.62.: Detalle A de la figura 4.61. Los resultados del punto analizado A se muestran en la tabla 4.16.

Analizando las fases refractarias, queda de manifiesto que la fase gaseosa y los productos de su condensación no provocan ninguna interacción química con los granos que conforman la estructura interna del refractario, dado que ni siquiera los bordes de grano de estas fases refractarias han sido mínimamente afectados químicamente (fig. 4.59, 4.60., 4.61. y 4.62.).

Del análisis del producto de la condensación del gas infiltrado, se obtiene que no hay presencia significativa de elementos refractarios (tabla 4.16.), siendo el elemento mayoritario el plomo en las zonas interiores y el zinc en las más exteriores, el cual claramente proviene de la fase gaseosa (se demuestra mediante cálculos termoquímicos; fig. 4.72. y 4.73.).

Del análisis de la distribución de los elementos presentes en los productos de la condensación del gas, se demuestra que las especies con plomo penetran más que las de zinc, siendo estas últimas identificadas exclusivamente en las zonas más exteriores de la zona banda infiltrada del refractario, cerca de la cara caliente. A modo de ejemplo, se muestra imagen BSE de la condensación en la cara caliente del refractario en la figura 4.63. y 4.64. (los datos analíticos de los puntos marcados se muestran en la tabla 4.16.). Resulta evidente el descenso del contenido de zinc para zonas más interiores del área infiltrada, lo cual se demuestra comparando datos analíticos de las figuras 4.63. y 4.64. con los correspondientes a los puntos A de las figuras 4.59., 4.60. y 4.62.



Fig. 4.63.: Imagen BSE de material recogido de la cara caliente de muestra de ladrillos refractarios ubicados en la zona de gases del SAF. Se lleva a cabo análisis en ventana de la imagen completa y los resultados son mostrados en la tabla 4.16. (W = análisis en ventana de la imagen).

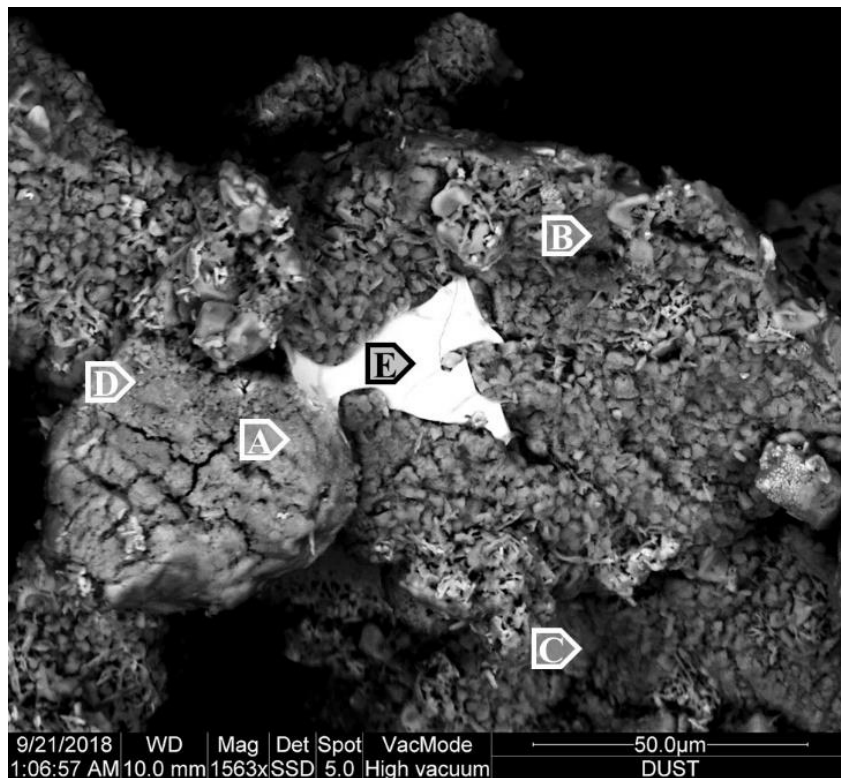


Fig. 4.64.: Imagen BSE de material recogido de la cara caliente de muestra de ladrillos refractarios ubicados en la zona de gases del SAF. Se indican los puntos analizados A-E, cuyos resultados son recogidos en la tabla 4.16.

Tabla 4.16.: Composición química de los puntos analizados en las figuras 4.59., 4.60., 4.62., 4.63. y 4.64. El dato “W” asociado a la figura 4.63. corresponde al análisis de la ventana completa de la imagen BSE. Unidades en wt.%. Las especies correspondientes a los puntos analizados se recogen en la tabla 4.20., calculadas usando cálculos termodinámicos (FactSage®).

		O	Cr	Fe	Mg	Si	Zn	Al	Cu	S	Ca	Na	K	Pb	As
Fig. 4.59.	A	35.11	0.75	1.34	1.38	0.47	1.07	0.16	0.68	9.07	0.99	0.03	0.27	48.69	
	B	16.84	0.46	1.25	1.15	0.09	0.62	0.05	0.43	4.61	1.35	0.04	0.39	72.71	
	C	38.01	32.28	3.79	13.79	0.01	0.09	11.76			0.01			0.02	
Fig. 4.60.	A	28.12	0.43	0.33	0.04		0.05			7.36	0.23		0.04	63.40	
	B	37.26	33.81	5.89	13.71		0.08	8.55			0.30	0.02	0.02	0.03	
Fig. 4.62.	A	15.23	0.03	0.42	1.40	0.03	0.20	0.02		11.98				70.69	
Fig. 4.63.	W	34.49			3.94	0.82	37.62			12.36	0.44		0.70	3.60	6.04
Fig. 4.64.	A	39.94			0.72		19.69			18.37	0.26		0.78	15.89	
	B	26.36			1.33	0.28	60.06	3.31	0.91	7.51			0.23		
	C	28.74		1.80	4.33	1.22	55.01	0.20	1.77	6.10			0.84		
	D	27.31		0.72	2.41	0.18	50.40			12.22			0.67	6.75	
	E	20.88					8.97							70.15	

Zona de baño fundido

Referente a la zona del recubrimiento de refractario en contacto con el baño fundido (escoria), microestructuralmente no se encuentran diferencias entre el ladrillo localizado en zonas diferentes del perímetro del horno, así como en altura. El análisis microestructural de la escoria muestra la presencia de cristales esqueléticos de fayalita de gran tamaño (Fa) rodeados de una matriz rica en sílice (vidrio) y gotas de mata de tamaño variable diseminadas (fig. 4.65.; análisis composicional en tabla 4.17.).

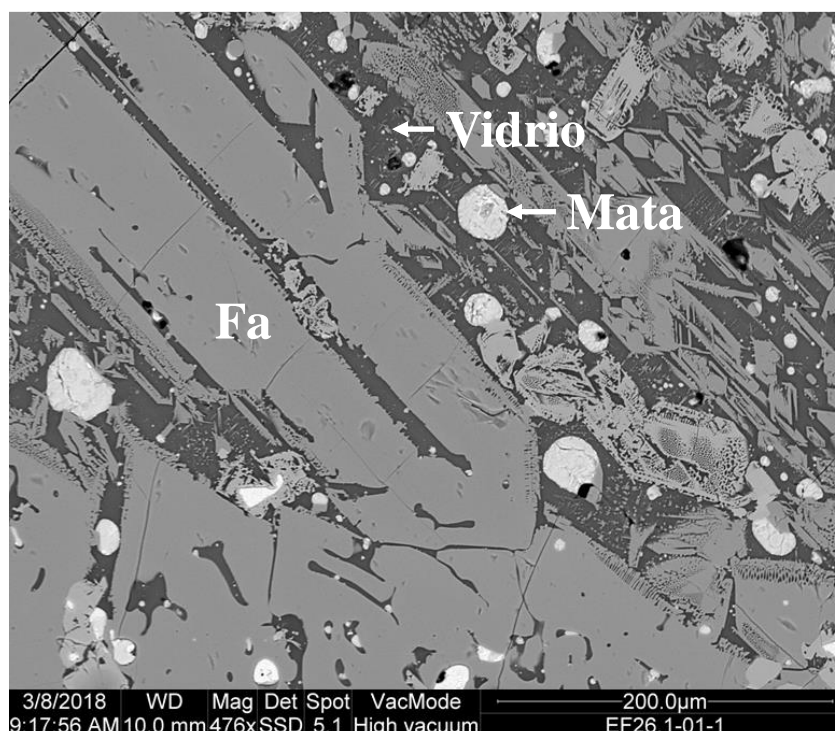


Fig. 4.65.: Imagen BSE de la escoria procesada del SAF. La composición de las fases señaladas se presenta en la tabla 4.17. (Fa: fayalita).

De la interacción entre la escoria y el refractario, se observan cambios microestructurales y composicionales en el mismo (fig. 4.66., 4.67., 4.68. y 4.70.) [62, 64, 80, 97, 113, 157]. Los mecanismos encontrados afectan a todas las fases presentes en la estructura del refractario: respecto a la magnesita, ésta sufre procesos de disolución, la cromita sufre cambios estructurales por incorporación de hierro y la EMC está sometida a proceso de degradación combinado entre los dos mencionados para la magnesita y la cromita.

Significativa es la presencia de dos interfases en la banda de reacción claramente definidas en la zona afectada del refractario en la cara caliente (bandas de reacción): interfase exterior e interior (ERL y IRL respectivamente en fig. 4.66., 4.67. y 4.68.). La diferencia entre ambas es que la ERL está formada fundamentalmente por elementos de la escoria y la presencia de componentes del refractario es muy escasa, mientras que para la IRL presenta mayor abundancia de elementos refractarios. Por tanto, se determina que la ERL presenta fuerte ataque del refractario por parte de la escoria dado que la fase olivino contiene cantidades reducidas de magnesio (bajo Mg#) y la fase cromita se encuentra muy modificada, cercana a su desaparición. En cambio, en el caso de la IRL, se puede considerar que el refractario se encuentra parcialmente atacado por la escoria y prueba de ello es la ratio Fe/Mg de los puntos B y C en IRL (5.29 y 20.58), los cuales son muy diferentes a G en ERL (103.8) (fig. 4.67. y tabla 4.17.). Las fases intergranulares en la IRL se presentan rellenas de olivino de elevado número de magnesio (Ol en fig. 4.69. con Mg# 82.6; punto 17 analizado en la tabla 4.17.).

No se encuentra presencia de fases intergranulares correspondientes al refractario original (monticellita y cromita secundaria), debido a la disolución de éstas por parte de la escoria infiltrada a través de los poros y fisuras en la cara caliente, incrementando el contenido de Mg en la misma (punto G en fig. 4.67., y puntos A y F en fig. 4.68.; análisis en la tabla 4.17.); número de magnesio del olivino 77-85 (fig. 4.67. y 4.68; tabla 4.17.).

Referente al proceso de degradación de la magnesita original del refractario, la presencia de granos de magnesita en el refractario original es bastante baja, habiendo desaparecido en su totalidad en la zona afectada (fig. 4.66., 4.67. y 4.68.) y como consecuencia formado olivino de elevado número de magnesio, el cual se localiza en las zonas intergranulares (puntos A y F en fig. 4.67.; análisis en tabla 4.17.). Esto va en línea con los estudios llevados a cabo en el caso del PSC (sección 4.2.). y de otros autores [57, 62, 98, 99, 157, 113] que han demostrado la elevada capacidad de formación de olivino de elevado Mg# cuando entra en contacto la escoria fayalítica con magnesita.

Este proceso de disolución de la magnesita en la escoria en la cara caliente de refractario se lleva a cabo de forma continuada en el tiempo debido a que la escoria es continuamente renovada y por tanto no se llega al límite de saturación en Mg de la misma. Para zonas interiores del refractario, el propio producto de reacción (forsterita) taponan los poros y fisuras evitando la entrada de nueva escoria adicional y por tanto sirviendo de barrera para degradaciones adicionales. Se ha de tener en cuenta que el *solidus* del olivino con 100 de Mg# es de 1890°C, por tanto, se puede deducir que esta fase se encuentra solidificada a la temperatura de trabajo del SAF y más aún en el interior del refractario (la temperatura es aún más baja), lo cual puede provocar aumento de volumen y por tanto la aparición de micro fisuras. Hay autores que remarcan la reducción de formación de olivino para valores Fe/SiO₂ mayores dado que la

presencia de la fase olivino está muy determinada por la cantidad de SiO_2 (de la escoria) [57, 62, 113], lo cual se demuestra termoquímicamente.

Para la composición obtenida de la escoria procesada del SAF (tabla 4.18.), su saturación teórica en magnesio es de 7.62 wt% MgO (FactSage®), para p_{O_2} igual a $4.0\text{E-}9$ atm. y 1165°C ; dado que el contenido de la escoria de PSC's es de 0.6 ± 0.3 wt% y del FSF es de 0.11 ± 0.09 wt% (valor medio), la capacidad de disolución es muy elevada hasta llegar a la saturación.

La cromita es enriquecida en hierro mediante intercambio Fe-Mg con la escoria, presentando los granos una corona de reacción tanto en el caso de la cromita primaria como la secundaria. Ello es signo de degradación más progresiva que el caso de la monticellita o bien la magnesia descrita anteriormente, siendo evidenciado que la cromita es la última fase del refractario en desaparecer debido al ataque de la escoria. Ejemplo de ello es lo que se ve en la figura 4.68. donde la cromita está presente tanto en ERL como en IRL (interfase externa e interna). Los puntos E y F de la figura 4.67. (detalle B) dan muestra de las diferencias composicionales entre el centro de un grano de cromita atacado y la corona de reacción, siendo esta última enriquecida en Fe y empobrecida en Mg y Cr. El espesor de esta corona es variable, siendo un parámetro de cuantificación del contacto que haya tenido con la escoria (tiempo y cantidad), para un mismo tamaño de grano; los granos ubicados en la ERL se encuentran muy atacados dada la mayor exposición a la escoria, mientras que los ubicados en IRL tienden a presentar coronas de reacción de menor espesor. Este proceso de degradación está controlado por la difusión iónica a través de la interfase en estado sólido, por lo que es necesario más tiempo para la degradación de las zonas interiores del grano, por lo que granos de mayor tamaño muestran mayor resistencia al ataque como se observa en las imágenes (D y F en fig. 4.67.).

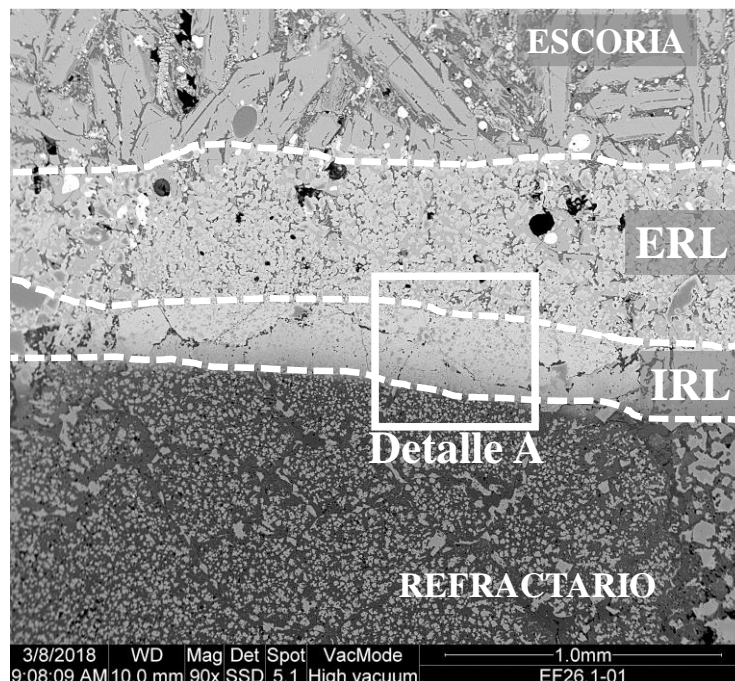


Fig. 4.66.: Imagen BSE de refractario atacado por escoria en el SAF. ERL y IRL son las interfases en la banda de reacción generadas como consecuencia de la interacción química escoria-refractario.

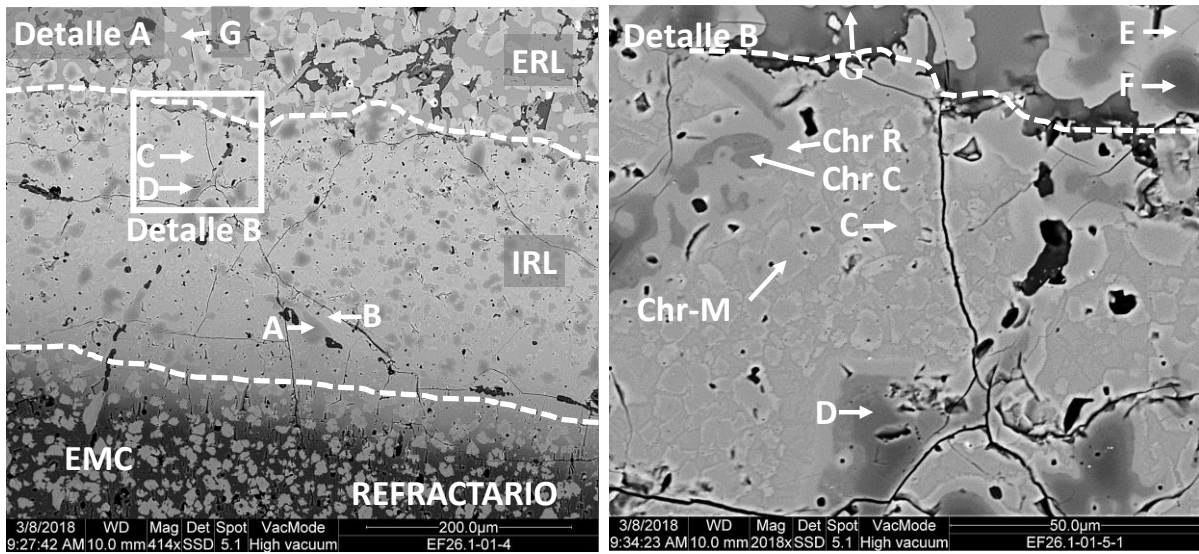


Fig. 4.67.: izq.: Detalle A de la fig. 4.66.; Dcha.: Detalle B obtenido del detalle A. Los datos composicionales de las fases se muestran en la tabla 4.17. ERL y IRL son las interfaces generadas como consecuencia de la interacción química escoria-refractario. Chr-M: grano de cromita modificado; Chr-R: corona de reacción de grano de cromita; Chr-C: zona interior no afectada de grano de cromita.

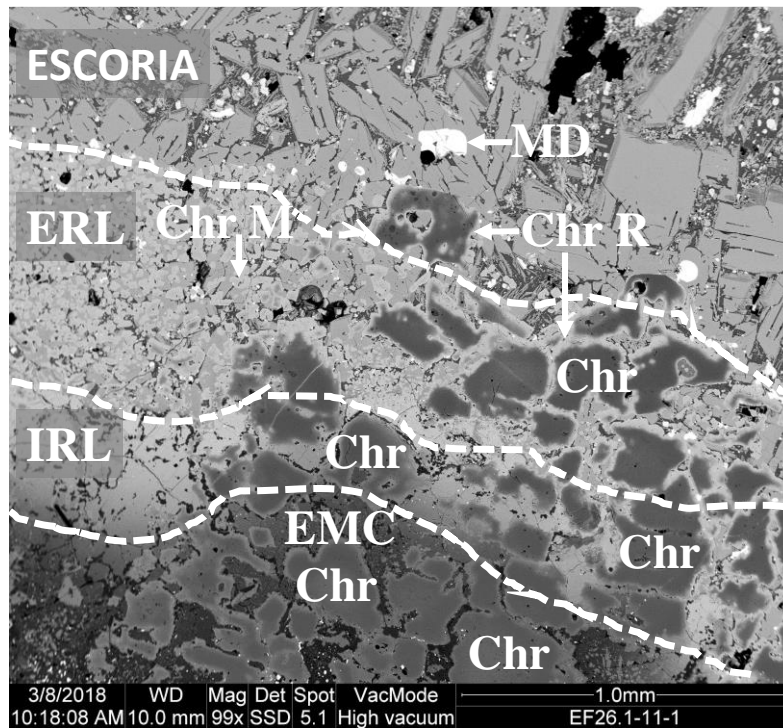


Fig. 4.68.: Imagen BSE de refractario atacado por escoria del SAF. ERL y IRL son interfaces en la banda de reacción como consecuencia de la interacción química escoria-refractario. Chr: fase cromita; Chr M: cromita totalmente modificada; MD: gota de mata; EMC: magnesio-cromita electrofundida.

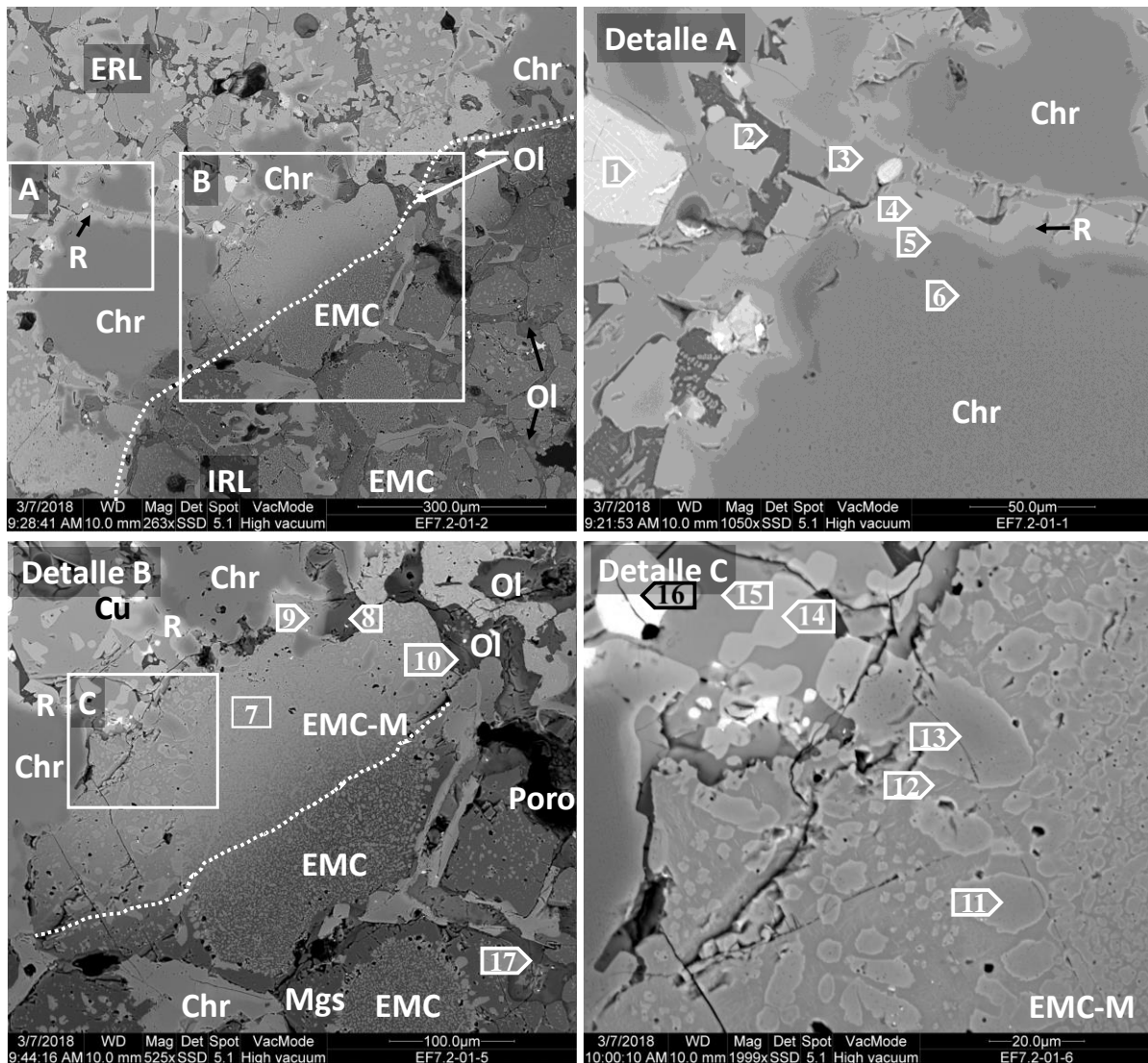


Fig. 4.69.: Imagen BSE de la interfase entre el escoria-refractario (banda de reacción) de muestra tomada en la zona de escoria del SAF. IRL: banda de reacción interna; ERL: banda de reacción externa; Chr: grano de cromita; EMC: magnesio-cromita electrofundida; R: corona de reacción alrededor de granos de cromita; Ol: olivino. La composición de los puntos analizados es mostrada en la tabla 4.17.

Un caso particular dentro de la degradación del refractario observado es el de los granos de EMC los cuales está compuestos por una matriz de magnesia y otra fase dispersa de cromita. Dada la configuración y el gran tamaño de dichos granos, la degradación de los mismos se observa muy progresiva, con una banda de reacción claramente definida.

El gran tamaño de estos granos y su ausencia de porosidad provoca que la reacción de degradación provocada por la escoria que entra en contacto con dichos granos se encuentre claramente impedida debido a resistencia física (difusión de elementos). La figura 4.70. muestra un claro ejemplo de esta resistencia que presenta este tipo de granos a la reacción de degradación, donde puede observarse la variación composicional en función de la distancia al borde exterior (zonación; fig. 4.70.): comparando la zona interior con la exterior, el contenido de Fe pasa del 8.55 al 32.78 wt% y el Mg baja desde el 44.11 al 20.69 wt%

La degradación de este tipo de granos queda localizada en el perímetro exterior de los mismos, siendo esta degradación llevada a cabo por efecto combinado de las dos descritas anteriormente: disolución química de la magnesia y modificación de la cromita por intercambio iónico Fe-Mg. Finalmente, para zonas muy atacadas se forma una única estructura combinada (espinelización).

Muy llamativa es la presencia de gotas de mata (Cu_2S y FeS) de tamaño muy variable (1-100 μm), en cambio no se ha detectado presencia de cobre elemental ni de formas oxidadas del cobre (ni delafosita). Estas gotas son consecuencia de la falta de separación entre la mata y la escoria en el proceso de decantación y el hecho de no encontrarse en forma elemental u oxidada es debido a la baja $p\text{O}_2$ ($4.0\text{E}-9$ atm., calculada en el presente trabajo usando FactSage®). Además, no se ha evidenciado interacción química entre estas gotas y el refractario, lo cual está acorde con los cálculos termoquímicos obtenidos.

Tabla 4.17.: Análisis SEM-EDS de los puntos mostrados en las figuras 4.65., 4.67. y 4.70 (unidades en wt.%).

	Punto	O	Cr	Fe	Mg	Si	Zn	Al	Cu	S	Ca	Na	K
Fig. 4.65.	Fa	33.6		50.9	0.7	14.9					0.2		
	Vidrio	41.2		10.3		29.0		8.9			6.5	1.3	2.9
	Mata			43.2					22.5	34.3			
Fig. 4.67.	A	38.3	24.6	23.8	7.5			5.8					
	B	33.3	8.5	47.2	8.9			1.3				0.8	
	C	30.7	1.3	64.9	3.2								
	D	34.7	21.7	32.2	5.5			5.2				0.8	
	E	32.1	8.9	54.2	0.1	1.1		2.8				0.8	
	F	35.4	29.0	26.1	3.0	0.1		5.4				1.0	
	G	31.3		51.9	0.8	14.5	0.9						0.6
Fig. 4.69.	1			18.64					52.87	28.49			
	2	43.42		8.88		28.50		8.43			5.04	1.63	4.11
	3	32.80	0.91	49.07	0.31	14.77	1.83				0.31		
	4	31.54	11.66	49.84	0.46		2.01	3.73			0.13		
	5	38.06	30.80	11.12	11.83			7.43			0.25		
	6	37.89	32.81	8.31	12.63			7.62			0.29		
	7	29.71	2.86	46.67	20.09			0.18					0.49
	8	40.48		17.92	20.58	18.53						1.95	0.54
	9	34.10	0.90	46.05	2.37	15.16	1.42						
	10	40.99		13.03	24.79	19.63						1.56	
	11	29.90	1.90	47.88	20.33								
	12	30.57	1.34	46.44	21.65								
	13	36.06	26.09	20.85	9.36			1.04	6.60				
	14	33.66		46.69	2.50	14.88	1.13						
	15	33.90		46.94	2.70	15.31	1.14						
	16			15.97						56.76	27.28		
	17	39.79		6.93	14.35	18.29						20.65	
Fig. 4.70.	A	37.7	4.0	16.4	25.2	15.4		1.3					
	B	37.5	9.6	8.6	44.1							0.3	
	C	37.5	9.7	8.6	44.1							0.2	
	D	34.8	9.9	23.1	30.6			1.3				0.3	
	E	33.2	9.8	32.8	20.7			1.9	1.7				
	F	40.7		17.6	21.9	19.0							0.3

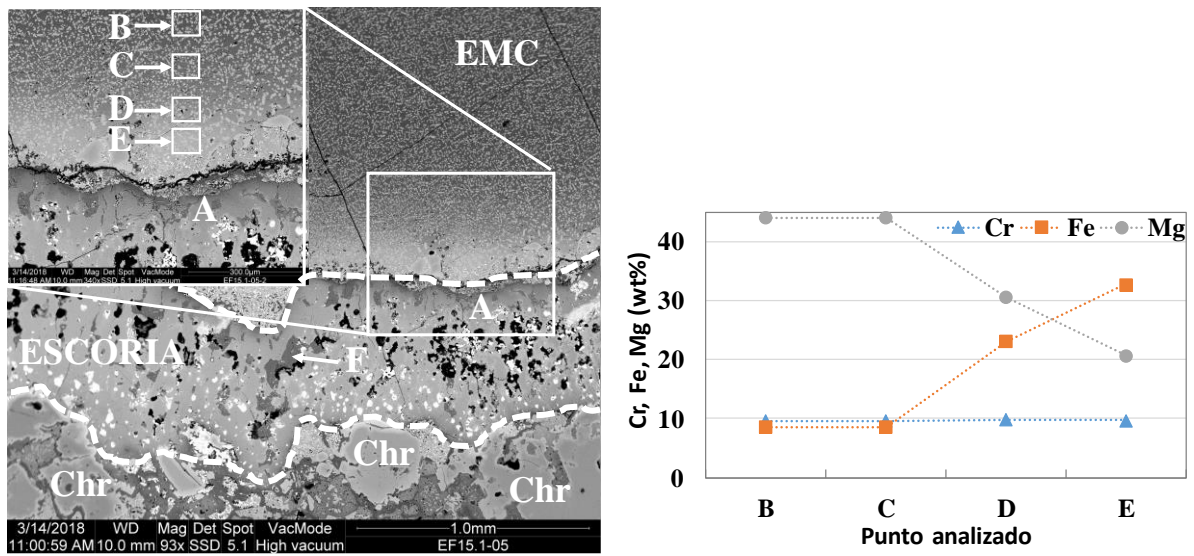


Fig. 4.70.: Imagen BSE de refractario atacado por escoria infiltrada en una fisura en el refractario. La composición de las fases se muestra en la tabla. El gráfico muestra la variación composicional del grano de EMC (zonación) como consecuencia de la interacción química de las escorias del SAF.

4.3.4.2. Análisis mediante cálculos termoquímicos de la degradación del refractario usado en horno de Arco Sumergido.

Para llevar a cabo los cálculos termoquímicos, se usan los datos analíticos de muestras de escorias del FSF y de los PSC's, así como muestras de la escoria final de salida del propio SAF en Atlantic Copper. La pO_2 del proceso en el SAF es previamente calculada usando las bases de datos de FactSage® a partir de la composición de la escoria final de salida del SAF (tabla 4.18.): $1.25E-10$ atm. Esta pO_2 está sometida a ciertas variaciones en el proceso según las condiciones [161], sobre todo propiciada por la cantidad de agente reductor adicionado al horno (coque) [8, 9]. Estos cálculos termoquímicos se basan en el diagrama FeO-Fe₂O₃-SiO₂ del trabajo de Muan (fig. 4.71.) [32].

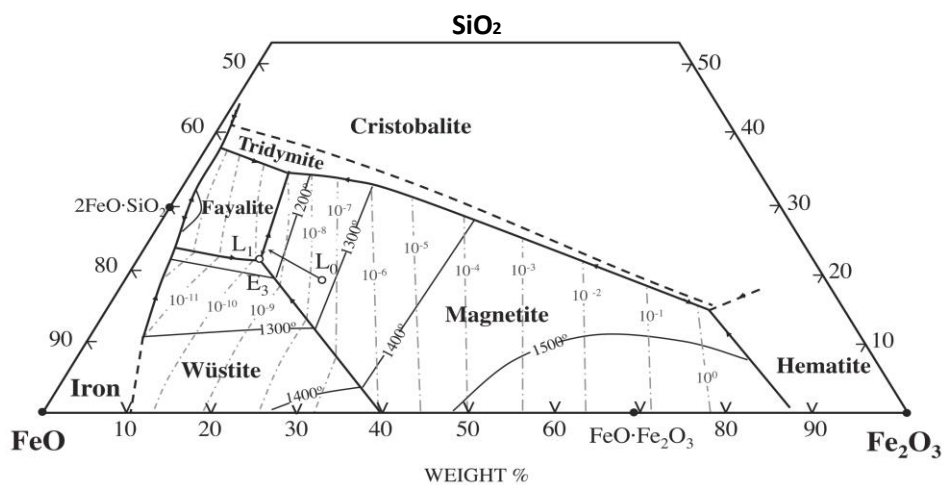


Fig. 4.71.: Diagrama de fases FeO-Fe₂O₃-SiO₂ [32].

4.3.4.2.1. Zona de gases

Los cálculos termoquímicos expuestos a continuación se han basado en los siguientes aspectos o parámetros:

- Temperatura de 1165°C como la que representa más fielmente la temperatura de la escoria cerca de la pared del horno (en contacto con la superficie del refractario).
- A partir de los datos analíticos de las escorias de salida del SAF, se obtiene la pO_2 del sistema mediante cálculos termodinámicos.
- A partir del análisis de los datos históricos de proceso, se determina que la proporción de escoria del FSF y de los PSC es de 83:17. A partir de esta proporción, se lleva a cabo la simulación de adicionar agente reductor (coque) hasta obtener las condiciones de pO_2 adecuadas al proceso, la cual ha sido determinada previamente a partir de la composición de la escoria de salida final. Por tanto, a partir de esta proporción de escoria de FSF:PSC, y estableciendo la pO_2 del proceso de acuerdo a lo expuesto, se obtiene mediante cálculos termoquímicos la composición del gas en equilibrio con este sistema planteado.

Dado que la presencia de coque flotando puede reducir la pO_2 de forma localizada en la superficie, de cara a tener en cuenta este aspecto, se lleva a cabo la simulación termodinámica a diferentes pO_2 (5E-11 y 5E-10 atm.).

- A partir del gas obtenido, se simula el proceso de condensación del mismo mediante bajada gradual de la temperatura, de forma que se determinan las especies que van condensando a cada temperatura, las cuales servirán para ser comparadas con las observaciones llevadas a cabo en las imágenes BSE de las muestras tomadas en la zona de gases del SAF.

Inicialmente se estima la pO_2 del sistema a partir de los datos composicionales de la escoria final (tabla 4.18.), siendo el resultado obtenido de 1.30E-10 atm. a 1165°C.

Mediante simulación, se obtiene la composición del gas (tabla 4.19.), partiendo de la composición de la escoria procesada del FSF y de los PSC en proporción 87:13 a 1165°C y a la pO_2 estimada anteriormente de 1.30E-10 atm.

Debido a la presencia de coque como agente reductor de la magnetita presente en las escorias a procesar, los componentes mayoritarios del gas son CO, CO₂ y H₂O, aunque no reaccionan con los componentes del refractario y no producen condensaciones a las temperaturas establecidas.

Tabla 4.18.: Composición química (wt%; normalizado) de la escoria del FSF, SAF y PSC usadas para los cálculos termoquímicos.

Wt%	SAF	FSF	PSC
Cu	-	-	2.12
Cu ₂ S	1.27	1.73	3.70
FeS	1.13	1.29	0.53
SiO ₂	30.17	30.79	27.27
Al ₂ O ₃	2.97	2.95	0.64
CaO	1.53	1.72	0.26
MgO	0.52	0.55	0.15
FeO	54.49	49.21	44.47
Fe ₂ O ₃	5.42	9.18	18.36
PbO	0.06	0.04	0.09
ZnO	1.28	1.36	1.52
As ₂ O ₃	0.07	0.08	0.07
Na ₂ O	0.62	0.58	0.44
K ₂ O	0.46	0.50	0.40

De igual forma que aparece en las imágenes BSE de las muestras obtenidas de la cara caliente del refractario muestreado (figuras 4.60 a 4.64. y tabla 4.16.), la simulación muestra que el zinc y el plomo son los elementos mayoritarios que están presentes en el gas procedente de la escoria como se muestra en la tabla 4.19. En forma de especies, el reparto queda de la siguiente forma bajo las condiciones de proceso establecidas: Zn (5.75E-02 mole%), PbS (4.94E-03 mole%), Pb (3.65E-3 mole%), PbO (1.33E-05 mole%) and ZnS (3.52E-06 mole%).

Tabla 4.19.: Composición (fracción molar) del gas generado en el SAF. Obtenida mediante cálculos termoquímicos (FactSage®) a diferentes pO₂ (atm).

pO ₂	5.00E-11	1.30E-10	5.00E-10
Pb	4.29E-05	2.98E-05	2.19E-05
Zn	3.36E-04	2.00E-04	1.02E-04
As	7.13E-06	2.42E-06	6.32E-05
Cu	5.10E-07	4.10E-07	3.15E-07
Fe	8.57E-07	8.43E-07	7.99E-07
S	2.39E-04	5.13E-04	2.70E-03
O	0.551	0.561	0.569
C	0.260	0.254	0.248
H	0.188	0.184	0.180

Se llevan a cabo cálculos termoquímicos del proceso de condensación de las especies contenidas en el gas del SAF (a diferentes valores de pO₂), comparando estos resultados teóricos (fig. 4.72.) con las observaciones llevadas a cabo en las imágenes BSE anteriormente descritas (figuras 4.60 a 4.64.) y de cara a obtener mayor información acerca de la secuencia de condensación de las especies. Los datos composicionales del gas de partida a diferentes pO₂, son recogidos en la tabla 4.19.

Tabla 4.20.: Especies de Zn y Pb correspondientes a los puntos analizados en las imágenes BSE y mostrados en la tabla 4.16. Datos calculados usando las bases termodinámicas de FactSage® (unidades en wt%).

		ZnO	PbO _x	(PbO)PbSO ₄	(PbO) ₂ PbSO ₄	PbSO ₄	Pb
Fig. 4.59.	A			5.62		64.70	
	B		5.85		81.13		
Fig. 4.60.	A				74.27		
Fig. 4.62.	A	0.05			24.91		49.16
Fig. 4.63.	W	45.42			3.97		
Fig. 4.64.	A	24.51				23.26	
	B	71.01					
	C	67.44					
	D	61.66				9.88	
	E	11.17	77.37				

Los resultados de dicha simulación (fig. 4.72.), muestran que la primera especie en condensar es el ZnO(s), por lo que es esperable que dicha especie rica en Zn se encuentre en las zonas menos interiores del refractario (justo en la cara caliente del mismo). Este hecho coincide con las observaciones llevadas a cabo en las imágenes BSE obtenidas del material que se encontraba en la superficie de la cara caliente del refractario (fig. 4.63. y 4.64.).

Posteriormente se produce la condensación del PbO(s), seguido del (PbO)_xPbSO₄(s), para finalmente hacerlo el PbSO₄(s) (fig. 4.72.). Por tanto, es de esperar encontrar estas especies ricas en Pb en zonas más interiores del refractario, lo cual coincide con las observaciones obtenidas de las imágenes BSE (fig. 4.60., 4.61. y 4.62.).

Se observan ciertos cambios en la secuencia de condensación en función de la pO₂, aunque para todos los casos el patrón es similar (fig. 4.72.). Para valores menores de pO₂, más tarde se produce la condensación de las especies (a menor temperatura) y la cantidad de condensados es mayor. Queda demostrado a nivel teórico (termodinámicamente) que la penetración del gas en el refractario del SAF es mayor para condiciones de operación que conlleven valores menores de pO₂ (fig. 4.72.), debido a que la cantidad de condensados es mayor y a menor temperatura.

Al igual que se pueden producir fluctuaciones en la pO₂ del SAF (por la adición de coque, por ejemplo), la temperatura es otro parámetro que está sujeto a variaciones debido a los ciclos de operación (operación por lotes). Por tanto, se lleva a cabo la simulación del proceso de condensación del gas generado en el SAF a diferentes temperaturas (1165 y 1200°C) de cara a evaluar el efecto de este tipo de variaciones y su implicación en la penetración del gas en el seno del refractario del horno. El resto de parámetros usados se mantienen constantes: pO₂ = 1.30E-10, ratio de escorias FSF:PSC igual a 83:13 y la composición de la escoria del FSF y de los PSC.

Los resultados (fig. 4.73.) muestran que la cantidad de gas generado es la misma, aunque el contenido de Zn y Pb es cuantitativamente mayor al aumentar la temperatura: 2.47 y 1.79 veces mayor respectivamente al pasar de 1165°C a los 1200°C.

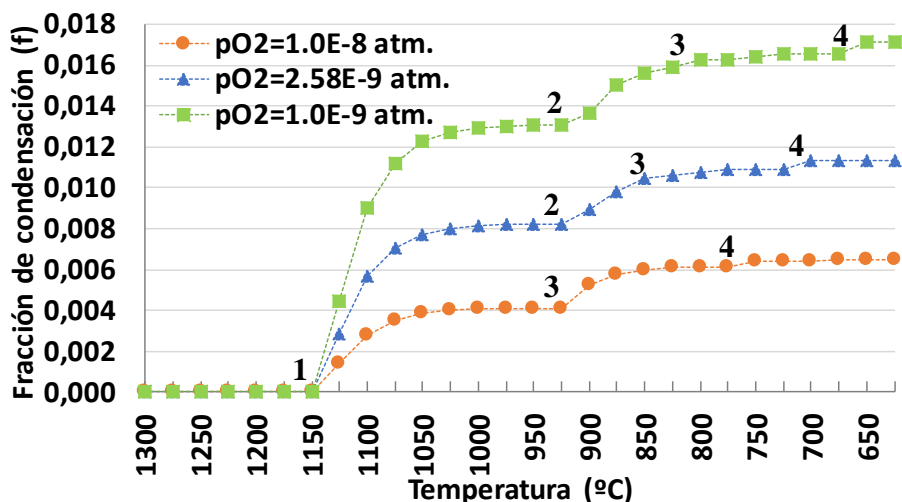


Fig. 4.72.: Fracción de condensación del gas generado en el SAF a 1165°C y diferentes pO₂. Los puntos (1, 2, 3, 4) indicando el inicio de la condensación de cada especie a partir del gas: 1 = ZnO(s); 2 = PbO(s); 3 = (PbO)_xPbSO₄(s); 4 = PbSO₄(s). Datos calculados usando las bases termodinámicas de FactSage®.

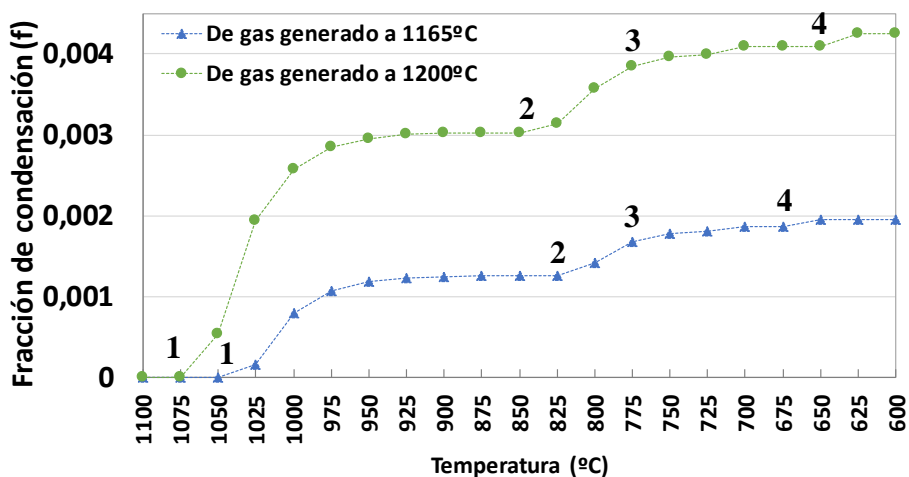
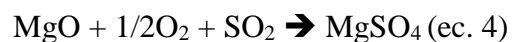
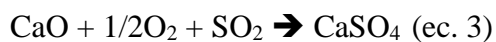


Fig. 4.73.: Fracción de condensación del gas generado en el SAF a pO₂ = 1.30E-10 atm. y diferentes temperaturas (1165 y 1200°C). Los puntos mostrados (1, 2, 3, 4) indican el inicio de la condensación de cada especie: 1 = ZnO(s); 2 = PbO(s); 3 = (PbO)_xPbSO₄(s); 4 = PbSO₄(s). Datos calculados usando las bases termodinámicas de FactSage®.

Termodinámicamente, la simulación muestra que no se producen reacciones químicas entre el refractario y el gas del SAF (a 1165-1200°C y pO₂ entre 5.0E-11 y 5.0E-10 atm) lo cual confirma las observaciones llevadas a cabo en las imágenes BSE (sección 4.3.4.1.). Ello va en línea con los resultados obtenidos por otros autores, los cuales destacan que la principal interacción química entre el gas y el refractario a alta temperatura (>700°C) es la que se lleva a cabo por el SO₂, dando lugar a MgSO₄, CaSO₄ y CaMg₃(SO₄)₄ (ec. 3 y 4) [85, 86]. Estas reacciones se ven aceleradas por la presencia de vapor [85] y afectan a la estructura interna del refractario por la propia reacción llevada a cabo y además por el incremento de volumen que conllevan lo cual puede derivar en la formación de micro fisuras.

En un horno SAF, el contenido de SO_2 en el gas es muy bajo (0.10 mole%; datos obtenidos mediante FactSage®, usando la composición de la escoria de este trabajo), por lo que este tipo de reacciones prácticamente no se dan (o se dan en una cantidad no significativa). Esta afirmación refuerza las observaciones llevadas a cabo en las imágenes BSE de las muestras analizadas, dado que no se detecta la presencia de CaSO_4 ni MgSO_4 (figuras 4.60. a 4.64.).



Desde el punto de vista termodinámico, la reacción del SO_2 con el CaO (ec. 3) se encuentra más favorecida que la correspondientes a la MgO (ec. 4) (fig. 4.74.). Con respecto a la estabilidad de estos productos formados, a la p_{O_2} estimada para el SAF (1.30E-10 atm.), el MgSO_4 es estable a temperaturas hasta los 692.9°C, y el CaSO_4 hasta 1033.5°C.

Además, la estabilidad de estas especies se encuentra influenciada por la p_{O_2} [87, 162, 163], lo cual ha sido evaluado en este trabajo usando las bases termodinámicas de FactSage® (fig. 4.75.), concluyendo que la estabilidad de estas especies se ve favorecida a mayor p_{O_2} y la variación de esta influencia es mayor para el caso del CaSO_4 comparado con el MgSO_4 .

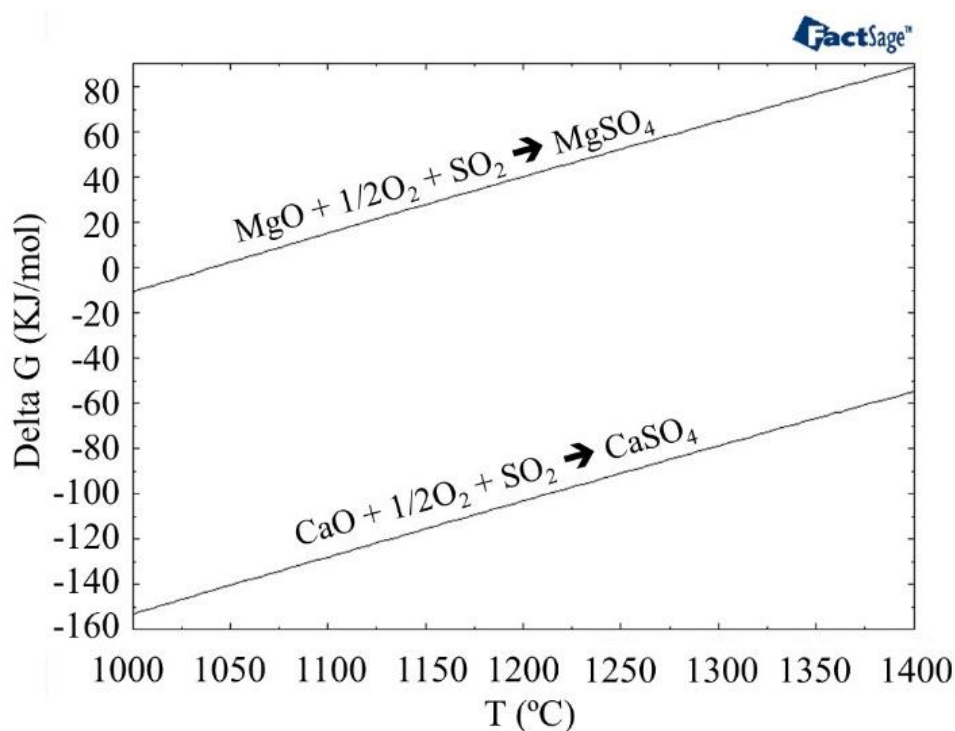


Fig. 4.74.: Energía libre de Gibbs correspondiente a las reacciones entre el CaO y MgO con el SO_2 (ec. 3 y 4) en función de la temperatura (FactSage®).

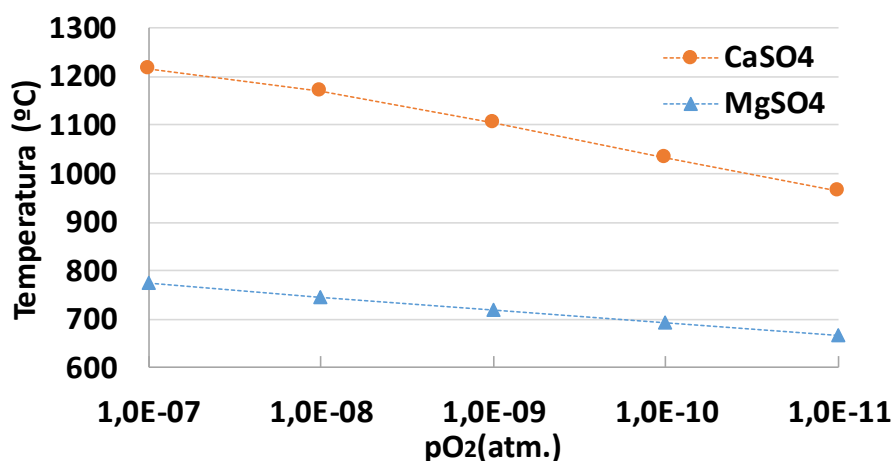


Fig. 4.75.: Máxima temperatura para la estabilidad del CaSO₄ y MgSO₄ en función de la pO₂. Calculado usando las bases termodinámicas de FactSage®.

4.3.4.2.2. Zona de baño fundido.

Según los datos operativos de Atlantic Copper, la proporción de escoria de FSF y de PSC sobre la escoria total procesada es de 80-85% para la de FSF y 15-20% para la de los PCS's. Para la simulación de la interacción entre la escoria y el refractario en el presente trabajo se usa la proporción FSF:PSC de 80:20, siendo la composición química de cada una de ellas la presentada en la tabla 4.21. adjunta (datos obtenidos de las bases de datos de Atlantic Copper).

Tabla 4.21.: Composición típica de la escoria procesada en el SAF estudiado en este trabajo de investigación (datos proporcionados por Atlantic Copper).

Escoria	Cu	S	Fe	Fe ₃ O ₄	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Pb	Zn
FSF	1.52 ±	0.99 ±	43.31	11.63 ±	29.3 ±	3.23 ±	1.4 ±	0.6 ±	0.09 ±	0.89 ±
	0.18	0.6	± 1.69	1.47	0.97	0.97	0.52	0.3	0.04	0.4
PSC	6.09 ±	1.06 ±	46.1 ±	24.64 ±	25.65	0.63 ±	0.25 ±	0.11 ±	0.16 ±	1.24 ±
	1.63	0.42	1.94	4.31	± 2.07	0.31	0.58	0.09	0.06	0.45
Salida	1.07 ±	0.62 ±	44.73	9.32 ±	29.09	2.95 ±	1.24 ±	0.57 ±	0.17 ±	0.92 ±
SAF	0.06	0.14	± 1.36	1.31	± 0.99	0.73	0.4	0.25	0.11	0.39

Para llevar a cabo cálculos termoquímicos aplicados a la interacción escoria-refractario, se toma la composición de las escorias de la tabla 4.21., pero obviando la parte sulfuro, dado que estos componentes no forman parte de la escoria *sensu stricto*. Los parámetros fijados para llevar a cabo la simulación son los siguientes:

- pO₂: a partir de los análisis por FRX de muestras tomadas a la salida del SAF (tabla 4.21.) y mediante cálculos termoquímicos se obtiene el valor de referencia de la pO₂ a usar (1.25E-10 atm.). Dadas las variaciones que puede sufrir el valor de la pO₂ debido a agentes operativos como por ejemplo la adición de coque o si se tiene en cuenta la

zona alta o baja del baño o bien la cantidad relativa escoria-coque, por ello se decide usar varios valores para cubrir un rango más amplio de presiones parciales de oxígeno (desde $1.00E-11$ a $5.00E-10$ atm.), de forma que la simulación sea más representativa.

La adición de coque y la variación de pO_2 del sistema es simulada en este trabajo, cuyos resultados se muestran en la figura 4.76. donde se demuestra que la adición reduce progresivamente la pO_2 , desde la adición de las primeras cantidades.

Dicha adición es la responsable de la reducción de la pO_2 por formación de CO_x y por tanto aleja el sistema (escoria fayalítica) del vértice del oxígeno en el diagrama de fases FeO-Fe₂O₃- SiO₂ (fig. 4.71.) [32], provocando la reducción del contenido de magnetita de la escoria y favoreciendo así la recuperación de cobre por decantación.

- Ratio volumétrico escoria-refractario en contacto: representa las cantidades relativas de escoria y refractario en contacto e interaccionando químicamente. Se toma como referencia el valor de 1, aunque se amplía el estudio para valores comprendidos entre 0-1 (cada 0.1). Dado que la entrada de datos de FactSage® es llevada a cabo en masa, se usa la densidad para pasar los datos volumétricos a masa. La densidad para la escoria es calculada aplicando ecuaciones empíricas de otros autores [164] a partir de la composición de la misma (3.65 kg/cm^3).
- Composición de la escoria procesada: dado que la escoria procesada en el SAF es una mezcla de escoria procedente del FSF y de los PSC's, se ha de tener en cuenta este hecho, por lo que se usa la proporción en peso real de acuerdo a los datos de proceso de Atlantic Copper. Este valor está en torno a 80:20 (FSF:PSC), aunque se contemplarán valores desde 100:0 a 60:40.
- La temperatura de referencia es 1165°C en la cara caliente del refractario, dada la refrigeración que posee la cara fría del refractario por la presencia de ducha de agua exterior en el casco del SAF.

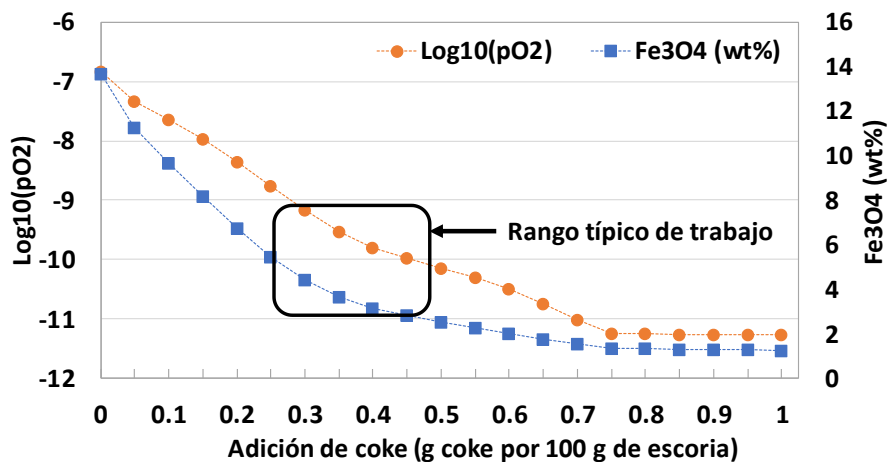


Fig. 4.76.: Variación de $\text{Log}_{10}(pO_2)$ y Fe_3O_4 (wt%) en la escoria como función de la adición de coque al SAF (a 1165°C y 1 atm.). La escoria usada para estos cálculos termoquímicos está compuesta de 80 wt% de FSF y 20 wt% de PSC. Se usan las bases de datos termodinámicas de FactSage®.

Las referencias usadas para evaluar la degradación del refractario son la cantidad relativa de las fases formadas, la distribución del magnesio entre dichas fases tomando como referencia la distribución inicial del mismo y la variación composicional y mineralógica de la fase espinela (ratio en peso Fe/Mg y contenido de $MgCr_2O_4$ *end-member*).

Evaluación de las nuevas fases formadas

En las tablas 4.22. y 4.23. se muestran las proporciones de las diferentes fases obtenidas a partir de cálculos termoquímicos de la interacción escoria-refractario, de los cuales se destaca:

- La composición de la escoria y la pO_2 determinan el contenido de magnesia en los productos de reacción (tabla 4.22.), siendo éste mayor para valores bajos de pO_2 y menor proporción de FSF. Para mayor cantidad de escoria en contacto con el refractario, menor es el contenido de magnesia en los productos de reacción, propiciando la formación de olivino de elevado número de Mg por incorporación de Mg a la escoria fayalítica inicial. Este efecto es muy notable, y ejemplo de ello es que para ratio volumétrico de 0.5 resulta que 2/3 de la magnesia ha sido eliminada del refractario original (tabla 4.23.).
- El contenido de espinela es reducido y la proporción de escoria aumenta para escenarios de interacción de baja pO_2 , debido a menor cantidad de hierro que es incorporado a la estructura de la espinela. Ello es causado por la mayor presencia de Fe^{2+} en el sistema bajo esas condiciones, el cual es más estable en la fase escoria. Además, este hecho es más notable a medida que aumenta la ratio volumétrico escoria-refractario en contacto.
- Los sulfuros contenidos en la escoria no reaccionan con las fases del refractario.

Tabla 4.22.: Proporción en peso de cada fase presente a raíz de la interacción química escoria-refractario en función de la pO_2 y composición de la escoria (medida como la proporción de las escorias FSF:PSC procesadas en el SAF; 100 = toda la escoria del FSF). Ratio volumétrico escoria-refractario igual a 1 y temperatura de 1165°C. Unidades en peso (wt%). Cálculos termoquímicos usando FactSage®.

pO_2 (atm.)	Fases	Ratio de las escorias FSF-PSC en contacto con el refractario				
		100	90	80	70	60
1.00E-11	Wt% Escoria	6.34	6.13	5.91	5.68	5.43
	Wt% Espinela	54.52	54.87	55.24	55.61	55.99
	Wt% Olivino	36.23	35.76	35.29	34.83	34.37
	Wt% Magnesia	2.92	3.24	3.56	3.88	4.20
5.00E-11	Wt% Escoria	5.20	5.01	4.82	4.62	4.41
	Wt% Espinela	57.77	58.11	58.45	58.80	59.15
	Wt% Olivino	35.86	35.39	34.92	34.45	33.99
	Wt% Magnesia	1.16	1.48	1.81	2.13	2.45
1.00E-10	Wt% Escoria	4.97	4.78	4.59	4.41	4.20
	Wt% Espinela	58.92	59.25	59.59	59.92	60.26
	Wt% Olivino	35.70	35.23	34.76	34.29	33.83
	Wt% Magnesia	0.42	0.74	1.06	1.39	1.71
5.00E-10	Wt% Escoria	4.79	4.57	4.35	4.14	3.91
	Wt% Espinela	59.82	60.52	61.22	61.92	62.38
	Wt% Olivino	35.39	34.91	34.43	33.95	33.71
	Wt% Magnesia	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tabla 4.23.: Proporción en peso de cada fase presente a raíz de la interacción química escoria-refractario en función de la pO_2 y ratio volumétrico escoria-refractario. Composición de la escoria igual a 1 (medida como la proporción de las escorias FSF:PSC procesadas en el SAF) y temperatura de 1165°C. Unidades en peso (wt%). Cálculos termoquímicos usando FactSage®.

pO_2 (atm.)	Fases	Ratio volumétrico escoria-refractario										
		0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
1.00E-11	Wt% Escoria	0.00	1.11	2.06	2.76	3.36	3.89	4.37	4.80	5.20	5.56	5.91
	Wt% Espinela	52.30	53.06	53.64	54.07	54.40	54.65	54.85	54.99	55.10	55.18	55.24
	Wt% Olivino	2.16	8.24	13.25	17.56	21.24	24.40	27.16	29.57	31.70	33.60	35.29
	Wt% Magnesita	45.54	37.59	31.05	25.61	21.00	17.05	13.63	10.64	8.00	5.66	3.56
5.00E-11	Wt% Escoria	0.00	1.02	1.87	2.46	2.95	3.36	3.72	4.04	4.33	4.58	4.82
	Wt% Espinela	53.03	54.18	55.08	55.82	56.41	56.91	57.32	57.67	57.97	58.23	58.45
	Wt% Olivino	2.15	8.17	13.13	17.39	21.03	24.16	26.88	29.26	31.37	33.24	34.92
	Wt% Magnesita	44.82	36.63	29.92	24.33	19.61	15.57	12.08	9.02	6.33	3.94	1.81
1.00E-10	Wt% Escoria	0.00	1.00	1.82	2.39	2.85	3.24	3.58	3.88	4.14	4.38	4.59
	Wt% Espinela	53.32	54.62	55.65	56.49	57.18	57.75	58.24	58.65	59.01	59.31	59.59
	Wt% Olivino	2.15	8.14	13.08	17.32	20.94	24.06	26.76	29.13	31.23	33.09	34.76
	Wt% Magnesita	44.53	36.24	29.44	23.80	19.03	14.95	11.42	8.34	5.63	3.22	1.06
5.00E-10	Wt% Escoria	0.00	0.97	1.75	2.28	2.71	3.07	3.37	3.64	3.88	4.09	4.35
	Wt% Espinela	53.95	55.56	56.86	57.92	58.79	59.53	60.15	60.68	61.15	61.56	61.22
	Wt% Olivino	2.14	8.08	12.97	17.17	20.75	23.83	26.50	28.85	30.91	32.76	34.43
	Wt% Magnesita	43.91	35.39	28.42	22.63	17.75	13.58	9.97	6.83	4.06	1.60	0.00

Distribución del magnesio

Debido a la interacción química entre la escoria y el refractario, el magnesio contenido inicialmente en las fases que conforman el refractario (mayoritariamente en la fase magnesita) es distribuido entre las nuevas fases formadas, reduciéndose la cantidad de magnesio en forma de magnesita inicial.

De los resultados de la simulación llevada a cabo se desprende que esta distribución depende del tipo de escoria (FSF o PSC), pO_2 y la cantidad relativa de escoria respecto a la cantidad de refractario (tabla 4.24. y 4.25.).

La fase magnesita queda muy reducida después de la interacción con la escoria, por lo que el magnesio en esta forma tiende a desaparecer, lo cual está acorde a las observaciones derivadas del análisis microestructural (fig. 4.78., 4.79. y 4.80.). El magnesio tiende a concentrarse en la fase solución sólida olivino $[(Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4)]$ de la escoria por sustitución iónica Fe-Mg en la posición M1 del olivino. Al ser la escoria del FSF más rica en fayalita respecto a la de PSC (y menor contenido de magnetita; tabla 4.21.), aumentar la proporción de escoria del FSF propicia este efecto (tabla 4.24.), así como a mayor pO_2 (fig. 4.77.) y mayor cantidad relativa de escoria en contacto con el refractario (tabla 4.25.). Estos resultados refuerzan las observaciones obtenidas del análisis microestructural en lo que respecta a la formación de fase olivino de alto número de magnesio en la banda de reacción de la cara caliente del refractario (fig. fig. 4.78., 4.79. y 4.80.), no encontrándose magnesita original.

Trabajar a pO_2 más reducidas en el SAF minimiza la desaparición de la magnesita (fig. 4.77.) y por tanto reduce la degradación del refractario, lo cual es beneficioso además para la recuperación de cobre de las escorias dado que habrá menor cantidad de cristales de magnetita

y por tanto menor viscosidad efectiva en la escoria favoreciendo la decantación de las gotas de mata [8].

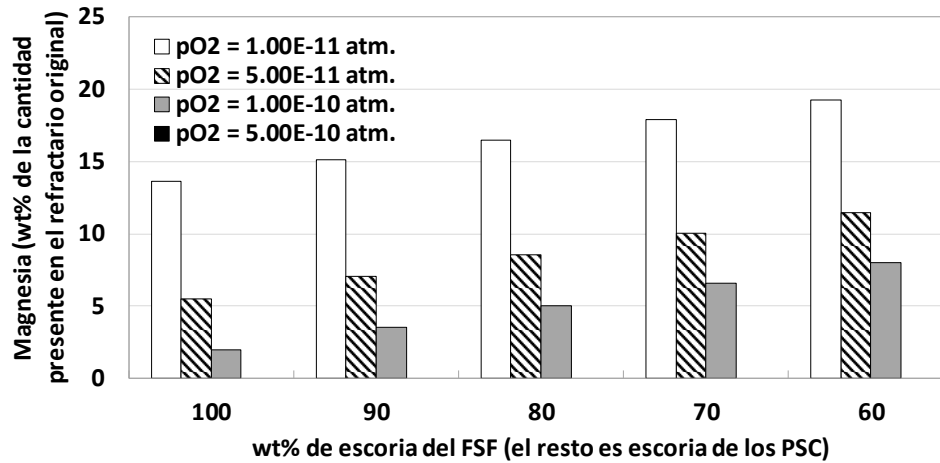


Fig. 4.77.: Magnesia remanente (como wt% de la magnesia original contenida) en los productos de reacción como consecuencia de la interacción química escoria-refractario en función de la pO₂ y proporción de escoria FSF:PSC (eje X) a 1165°C; ratio volumétrico escoria-refractario igual a 1. Cálculos termoquímicos usando FactSage®.

Tabla 4.24.: Distribución de la magnesia entre los productos de la interacción química entre la escoria procesada en el SAF y el refractario, en función de la pO₂ y la proporción de escoria del FSF y PSC (eje X). A 1165°C y ratio volumétrico escoria-refractario igual a 1. Cálculos termoquímicos usando FactSage®.

pO ₂ (atm.)	Wt% del Mg total en cada fase	Refractario original	Ratio de las escorias FSF-PSC en contacto con el refractario				
			100	90	80	70	60
1.00E-11	En la escoria	-	2.54	2.45	2.35	2.25	2.15
	En la espinela	16.35	22.46	22.29	22.13	21.97	21.81
	En el olivino	0.81	63.85	62.94	62.02	61.11	60.23
	En la magnesia	82.84	11.14	12.32	13.50	14.67	15.81
5.00E-11	En la escoria	-	2.35	2.26	2.17	2.08	1.98
	En la espinela	17.55	27.20	27.03	26.86	26.69	26.53
	En el olivino	0.84	66.01	65.05	64.10	63.16	62.24
	En la magnesia	81.61	4.44	5.66	6.87	8.07	9.25
1.00E-10	En la escoria	-	2.31	2.22	2.14	2.05	1.95
	En la espinela	18.05	29.30	29.13	28.96	28.79	28.62
	En el olivino	0.85	66.79	65.83	64.86	63.90	62.97
	En la magnesia	81.11	1.60	2.82	4.04	5.26	6.45
5.00E-10	En la escoria	-	2.20	2.13	2.07	2.00	1.93
	En la espinela	19.09	30.85	31.52	32.21	32.91	33.63
	En el olivino	0.86	66.95	66.35	65.73	65.09	64.44
	En la magnesia	80.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tabla 4.25.: Distribución de la magnesia entre los productos de la interacción química entre la escoria procesada en el SAF y el refractario, en función de la pO₂ y la ratio volumétrico escoria-refractario igual a 1. La escoria procesada está formada por 80% del FSF y 20% del PSC. Temperatura de 1165°C. Unidades en peso (wt%). Cálculos termoquímicos usando FactSage®.

pO ₂ (atm.)	Wt% of the total Mg in each phase	As- delivered refractory	Ratio volumétrico escoria-refractario										
			0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
1.00E-11	En la escoria	-	0.00	0.26	0.53	0.76	0.98	1.21	1.43	1.66	1.89	2.12	2.35
	En la espinela	16.35	16.35	16.76	17.27	17.83	18.42	19.03	19.64	20.26	20.88	21.50	22.13
	En el olivino	0.81	0.81	7.10	13.34	19.54	25.70	31.83	37.92	43.98	50.02	56.03	62.02
	En la magnesia	82.84	82.84	75.88	68.86	61.87	54.89	47.94	41.01	34.10	27.21	20.34	13.50
5.00E-11	En la escoria	-	0.00	0.26	0.51	0.73	0.94	1.14	1.35	1.55	1.76	1.96	2.17
	En la espinela	17.55	17.55	18.42	19.34	20.28	21.23	22.17	23.12	24.06	25.00	25.93	26.86
	En el olivino	0.84	0.84	7.29	13.72	20.11	26.48	32.81	39.12	45.40	51.66	57.89	64.10
	En la magnesia	81.61	81.61	74.03	66.44	58.88	51.36	43.87	36.41	28.98	21.58	14.21	6.87
1.00E-10	En la escoria	-	0.00	0.26	0.51	0.72	0.93	1.13	1.33	1.53	1.74	1.94	2.14
	En la espinela	18.05	18.05	19.10	20.21	21.32	22.43	23.54	24.64	25.73	26.81	27.89	28.96
	En el olivino	0.85	0.85	7.37	13.85	20.32	26.76	33.18	39.56	45.92	52.26	58.57	64.86
	En la magnesia	81.11	81.11	73.27	65.43	57.63	49.87	42.15	34.47	26.82	19.20	11.61	4.04
5.00E-10	En la escoria	-	0.00	0.26	0.50	0.72	0.92	1.12	1.32	1.52	1.71	1.91	2.07
	En la espinela	19.09	19.09	20.60	22.13	23.64	25.14	26.63	28.10	29.55	30.99	32.41	32.21
	En el olivino	0.86	0.86	7.51	14.12	20.74	27.32	33.88	40.42	46.94	53.43	59.90	65.73
	En la magnesia	80.04	80.04	71.64	63.24	54.90	46.61	38.36	30.16	22.00	13.87	5.77	0.00

Se lleva a cabo la simulación mediante cálculos termoquímicos de la formación de olivino en los espacios intergranulares de la banda de reacción interior como consecuencia de la interacción química escoria-refractario, determinando la capacidad de incorporar MgO por parte de la escoria. Dicha simulación se basa en la adición progresiva de MgO a escoria compuesta por 80 wt% de escoria de FSF y el resto de escoria de PSC, a 1165°C y pO₂ igual a 1.25E-10 atm.

Los resultados muestran que dicha adición da como resultado la formación de olivino de alto número de magnesio, siendo el valor inicial del número de magnesio de 7.75 y finalmente 90.75 después de las adiciones progresivas de MgO (fig. 4.78.).

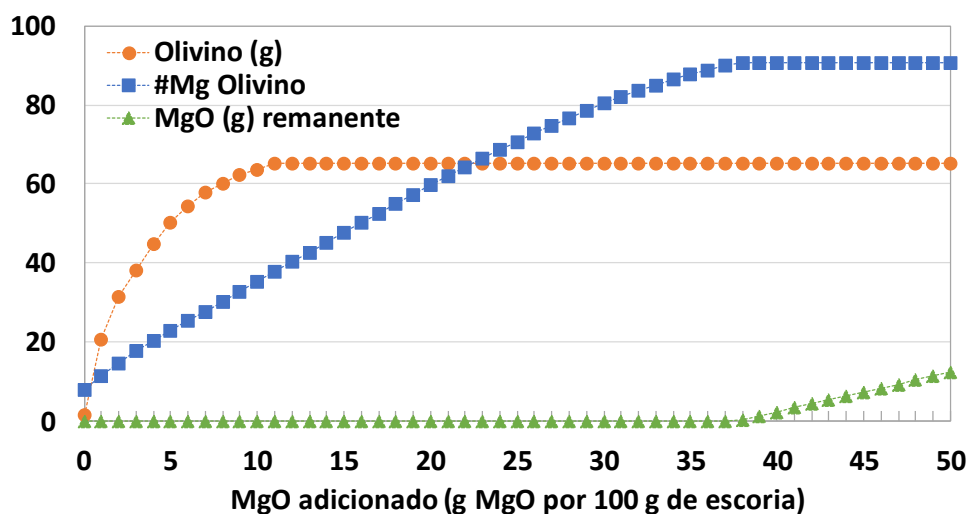


Fig. 4.78.: Efecto químico de la adición de MgO a la escoria procesada en el SAF (80 wt% escoria de FSF y 20 wt% de PSC). A 1165°C y pO₂ igual a 1.25E-10 atm. Cálculos termoquímicos usando FactSage®.

Además, es posible determinar la fracción de cristalización en función de dicha adición de MgO a la escoria; dicha adición tiende a incrementar la fracción de sólidos a pesar de mantener la misma temperatura (fig. 4.79.) dado que la solución sólida olivino llega a ser más forsterítica. Se ha de tener en cuenta que la forsterita es el *end member* de la solución sólida olivino con valor de *solidus* más elevado (la fayalita es el otro *end member* y su *solidus* es menor), por lo que la fracción de sólidos tenderá a incrementarse con la incorporación de Mg para una misma temperatura. Cuando se llega a la saturación, queda MgO no reaccionado en el sistema (37.75g por 100g de escoria) (fig. 4.78.).

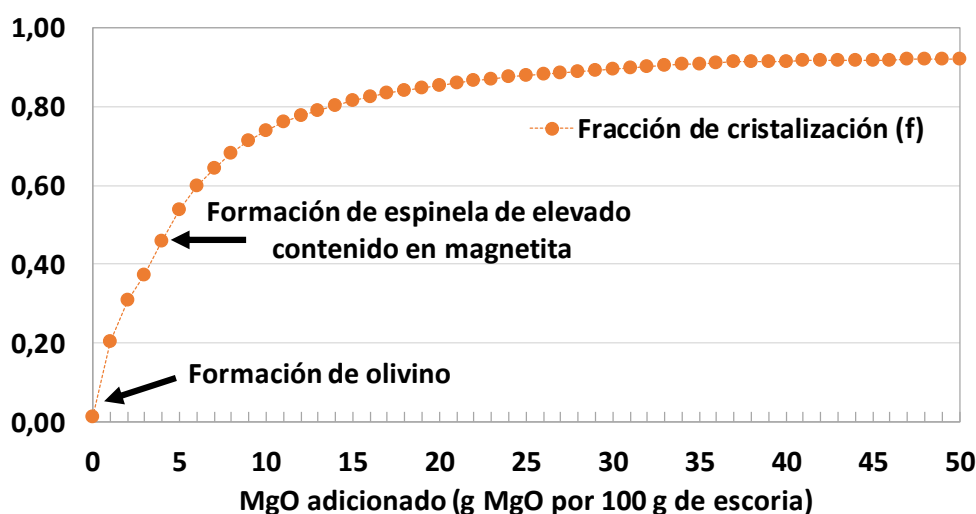


Fig. 4.79.: Fracción de cristalización frente a MgO adicionado a la escoria procesada en el SAF (80 wt% escoria de FSF y 20 wt% de PSC). A 1165°C y p_{O_2} igual a $1.25E-10$ atm. Cálculos termoquímicos usando FactSage®.

Modificación de la espinela

Los cálculos termoquímicos llevados a cabo en este trabajo demuestran que todo el cromo permanece en la fase espinela después de la interacción escoria-refractario (>99.98 wt% del Cr total) y que la forma en la que se encuentra el cromo en el refractario original fundamentalmente es $MgCr_2O_4$ ($60.18 \pm 2.87\%$), seguido de $FeCr_2O_4$ ($27.05 \pm 1.86\%$) y $AlCr_2O_4$ ($10.08 \pm 1.18\%$).

Los parámetros usados para llevar a cabo los cálculos termoquímicos han sido los mismos que anteriormente para la distribución del magnesio y los resultados obtenidos de evaluación se muestran como cantidad de $MgCr_2O_4$ y la ratio Fe/Mg en la espinela:

- Se denota rápido descenso del contenido inicial de $MgCr_2O_4$ en la espinela como consecuencia de la interacción química con la escoria (fig. 4.80. y 4.81.), debido a la incorporación de hierro de la escoria a la estructura de la espinela, para formar $(Mg,Fe)Fe_2O_4$ y $FeCr_2O_4$.

Para escenarios de muy baja pO_2 , este efecto no es tan notable debido a que la ratio Fe^{2+}/Fe^{3+} aumenta, y por tanto la cantidad de hierro incorporado a la espinela tiende a ser menor, permaneciendo más proporción de éste en la fase escoria (preferentemente como Fe^{2+}).

No se observan diferencias respecto al tipo de escoria (FSF o PSC), dado que la cantidad de hierro en ambas es similar (fig. 4.80.), en cambio la cantidad total de escoria en contacto con el refractario afecta claramente (fig. 4.81.).

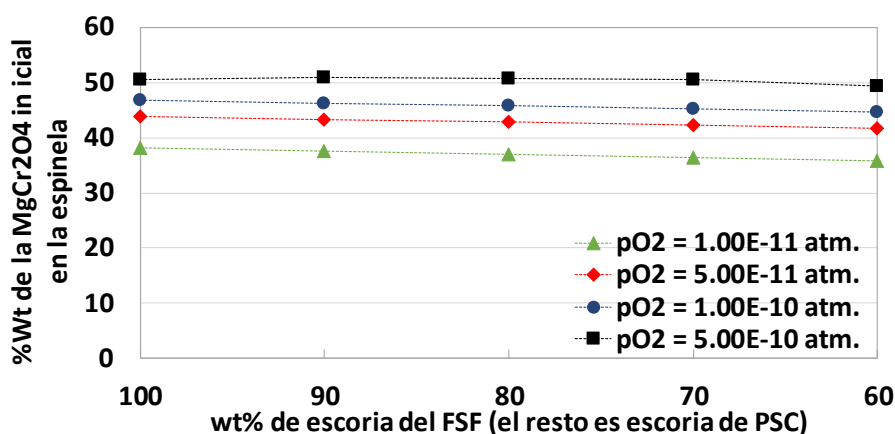


Fig. 4.80.: Cantidad de $MgCr_2O_4$ respecto a la inicial contenida en la fase espinela del refractario original como consecuencia de la interacción química escoria-refractario. En función de la pO_2 y la proporción de escoria de FSF y PSC (eje X). La ratio volumétrica escoria-refractario es 1 y la temperatura 1165°C. Cálculos termoquímicos usando FactSage®.

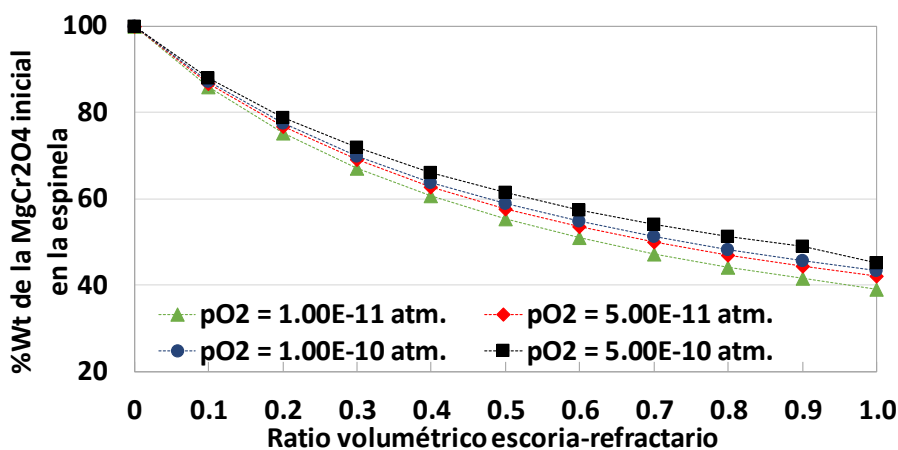


Fig. 4.81.: Cantidad de $MgCr_2O_4$ respecto a la inicial contenida en la fase espinela del refractario original como consecuencia de la interacción química escoria-refractario. En función de la pO_2 y el ratio volumétrico escoria-refractario. La composición de la escoria es 80 wt% de FSF y 20 wt% de PSC; la temperatura 1165°C. Cálculos termoquímicos usando FactSage®.

- Referente a la variación de la ratio Fe/Mg en la espinela, ésta no se ve afectada por la proporción de escoria del FSF o de PSC (fig. 4.82.) dado que la cantidad de hierro no es cualitativamente diferente en ambos tipos de escoria.

Por otro lado, la pO_2 y la cantidad relativa de escoria-refractario claramente influye en este parámetro (fig. 4.83.), de forma que, a mayor cantidad de escoria, mayor es el valor de la ratio dado que más hierro está disponible para ser incorporado a la espinela.

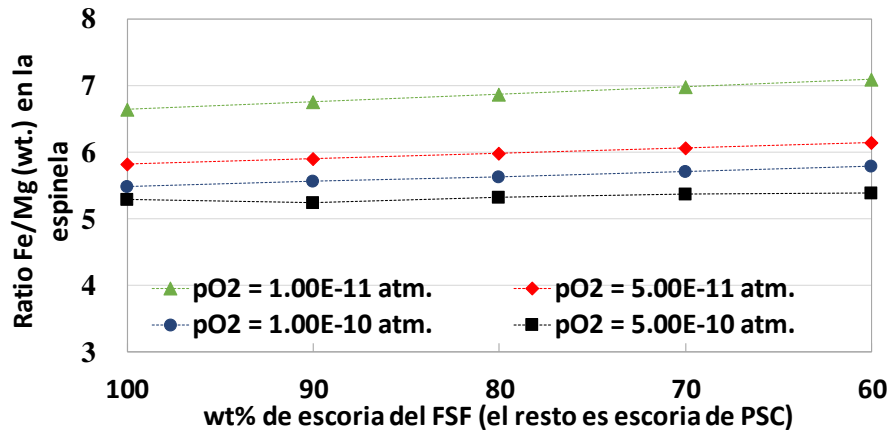


Fig. 4.82.: Ratio Fe/Mg (wt.) en la fase espinela en la banda de reacción como consecuencia de la interacción química escoria-refractario, en función de la pO_2 y la proporción de escoria de FSF y PSC (eje X). Cálculos termoquímicos usando FactSage®.

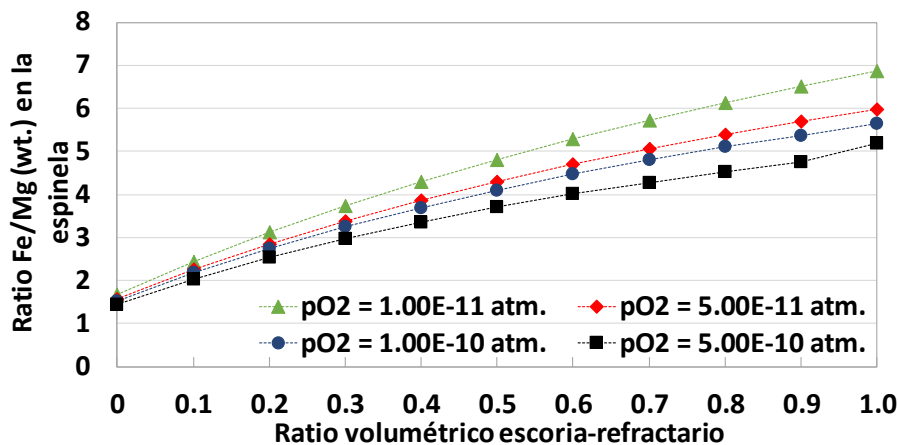


Fig. 4.83: Ratio Fe/Mg (wt.) en la fase espinela en la banda de reacción como consecuencia de la interacción química escoria-refractario, en función de la pO_2 y el ratio volumétrica escoria-refractario (eje X). La escoria está formada por 80% de escoria del FSF y 20 wt% de PSC, a 1165°C. Cálculos termoquímicos usando FactSage®.

4.3.5. Conclusiones

La degradación del refractario en la zona de gases de un SAF es muy discreta, limitándose la pérdida de espesor a valores del 20.6% después de 6 años de operación. El proceso de degradación está propiciado por la penetración del gas a través de la porosidad abierta y fisuras, generando condensaciones de elevado contenido en especies de zinc (fundamentalmente) y plomo en la zona degradada de la cara caliente. Esta degradación localizada en la cara caliente está fundamentada en el debilitamiento de la microestructura del refractario por la destrucción

de las fases intergranulares originales debido a la entrada de estas especies de la fase gaseosa (fig. 4.60., 4.61. y 4.62.).

A partir de cálculos termoquímicos es posible determinar la composición de las especies condensadas a partir del gas generados bajo diferentes condiciones de pO_2 , temperatura y composición de las escorias procesadas en el SAF: la cantidad de especies condensadas es propiciada a valores menores de la pO_2 (fig. 4.72.) y a mayores temperaturas (fig. 4.73.).

La simulación del proceso de condensación mediante variaciones graduales de temperatura permite determinar la secuencia de condensación de las diferentes especies [ZnO(s), PbO(s), $(PbO)_xPbSO_4(s)$ and $PbSO_4(s)$ por orden de condensación]. Los resultados de estos cálculos están en línea con los datos analíticos obtenidos de las especies condensadas en la cara caliente de las muestras refractarias tomadas: termodinámicamente, las especies de Pb son las últimas en condensar, lo cual explica la presencia exclusiva de especies de Pb en zonas más interiores en la cara caliente, respecto a las de Zn que limitan su presencia a áreas más superficiales.

Debido a que las escorias procesadas poseen cantidad residual de azufre, el contenido de SO_2 en los gases es mínimo generados en el SAF, por lo que la degradación del refractario debido a la interacción química con el MgO y CaO no es apreciable.

Referente al refractario en contacto con el baño fundido (escoria), éste presenta gran pérdida de espesor respecto a las dimensiones del refractario original, no encontrándose diferencias significativas entre las diferentes zonas del perímetro del horno (salvo en las zonas de piqueras debido al flujo de salida del fundido).

La degradación química del refractario por interacción con las escorias fayalíticas procesadas del FSF y PSC está localizada en la cara caliente del refractario, formando una banda de reacción de espesor discreto. Del análisis microestructural se obtiene el modo de degradación de las diferentes fases presentes originalmente en el refractario, siendo la resistencia a la degradación diferente para cada fase. La magnesia y la monticellita son fácilmente eliminadas mediante disolución de las mismas, dando lugar a la formación de olivino de elevado Mg# en el caso de la primera. Respecto a los granos de cromita, la degradación es claramente más gradual, evidenciándose en la presencia de corona de reacción de espesor y composición variable en función del grado de degradación, evidenciando la existencia de estado de no-equilibrio y problemas de cinética de difusión en los granos: mayor contenido de hierro en las zonas más exteriores y mayor contenido de elementos refractario en las zonas interiores. En muchos casos, la corona de redacción alcanza el centro del grano por lo que la degradación es completa.

La banda de reacción a su vez presenta dos zonas diferenciadas en función del patrón de degradación presentado: banda de reacción externa donde la degradación química de las fases afecta a las zonas intergranulares y a los granos de las diferentes fases presentes (magnesia, EMC y cromita); banda de reacción interna, en la que los granos que conforman la estructura no se ven afectados, mientras que las zonas intergranulares han sido disueltas y rellenadas (y los poros) con solución sólida olivino de elevado Mg# (más forsterítico). La solución sólida olivino llega a solidificar de forma súbita en forma de vidrio para una misma temperatura

(rápidamente), debido a poseer mayor *solidus* por el hecho de haber aumentado su número de magnesio.

Las observaciones microestructurales del análisis post-mortem son corroboradas mediante cálculos termoquímicos de la interacción escoria-refractario, no sólo para las condiciones de proceso, sino para posibles condiciones fuera de la operación estándar. Se demuestra que son una herramienta muy útil para evaluar la degradación del refractario, tomando como parámetros de la degradación la disolución de la monticellita y la magnesia para formar olivino de alto Mg# y la variación de $MgCr_2O_4$ y la ratio Fe/Mg en la fase espinela.

Debido a la diferente naturaleza de la banda de reacción respecto al resto del refractario químicamente no degradado, se producen efectos de espalación derivados de la influencia de los choques térmicos fundamentalmente, generando nuevas superficies que entrarán en contacto con la escoria y creándose un nuevo ciclo de degradación.

Al ser un horno estático, donde la operación se enfoca a propiciar el reposo de la escoria para favorecer la decantación de las partículas ricas en cobre, los choques mecánicos de cara a la integridad del refractario no son significativos. Por otro lado, a pesar que los ciclos de trabajo del SAF referentes a llenado y vaciado son muy lentos (movimiento del baño estimado en 5.56 mm/min para el SAF estudiado), no es descartable la influencia de ciertos efectos de choques térmicos y erosión, aunque su influencia en la degradación es muy reducida (69.3 mm/año de media) en comparación con otros tipos de hornos como los PSC o los AF. En los PSC y AF, el movimiento del baño fundido es muy elevado y los choques térmicos de vaciados y llenados son más pronunciados que en el SAF. El resultado queda evidenciado en la duración de la campaña, así como la gran degradación de la banda de reacción; se denota poca renovación de la misma, actuando como protección pasiva.

4.4. Degradación de materiales refractarios en Horno de Afino Térmico

4.4.1. Introducción

Los hornos de afino térmico procesan el cobre blíster producido en los PSC con el fin de reducir su contenido de azufre de cara a favorecer el proceso de electrorrefino posterior. La operación es llevada a cabo en dos etapas perfectamente diferenciadas: oxidación y reducción. El proceso es descrito en detalla de en la sección 1.3.5. de este documento.

La interacción de estas fases fundidas (cobre blíster y escoria final) provoca la degradación química del refractario, la cual será estudiada en este estudio

Esta degradación del refractario es más lenta que la llevada a cabo en los PSC, por lo que no ha sido tan estudiada por otros autores. Entre los pocos trabajos existentes, destaca el llevado a cabo por Petkov [12, 78], el cual desarrolló su trabajo focalizado a la degradación del refractario en los hornos de afino en la planta de Cumerio (Pirdop, Bulgaria), llegando a la conclusión de proponer mejora de la calidad del refractario de cara a aumentar la vida del mismo durante la campaña de trabajo.

En el presente estudio, se lleva a cabo el análisis post-mortem del refractario usado en un Horno de Afino Térmico de la planta de Atlantic Copper en Huelva (España) después de un año de operación (180.000 tn de cobre blíster procesadas), diferenciando entre las diferentes zonas del horno. A diferencia del trabajo de Petkov, este análisis post-mortem es enriquecido llevando a cabo cálculos termoquímicos de la degradación del refractario en contacto con las fases fundidas, preferentemente con la escoria generada. Esta escoria es llamada escoria final (la de los PSC al final del CB), la cual contiene más el 50 wt% de cobre, y otra parte es fayalita y magnetita fundamentalmente.

4.4.2. Objetivo del estudio

El objetivo perseguido en esta sección del presente trabajo es la obtención del modelo de degradación del refractario usado en los Hornos de Afino Térmico, mediante análisis post-mortem de muestras tomadas de un horno industrial usado en Atlantic Copper, y cálculos termoquímicos gracias al uso de las bases de datos y algoritmos de cálculo de FactSage®.

Dichos cálculos serán llevados a cabo bajo diferentes pO_2 del sistema, teniendo en cuenta diferentes cantidades relativas de escoria y refractario (ratio escoria-refractario en contacto), la temperatura y el contenido de Cu_2O y la ratio Fe/SiO_2 en la escoria final.

4.4.3. Muestreo

Se lleva a cabo un muestreo en un Horno de Afino Térmico que ha estado trabajando durante 12 meses en las instalaciones de Atlantic Copper; en concreto del Horno de Afino número 2. Las muestras fueron tomadas durante la demolición completa de dicho horno para llevar a cabo la renovación completa del refractario del mismo. Fueron tomadas muestras (ladrillos) de las diferentes zonas que conforman el horno, las cuales son: zona de boca (labio inferior), toberas, gases, nivel superior del baño y nivel inferior de baño (fondo). En la zona de la boca, el refractario está en contacto principalmente con la escoria, dado que se llevan a cabo etapas de escoriado del horno con la finalidad de retirar la máxima cantidad de escoria presente. Para la zona de gases, se tomaron muestras de la zona justo por encima del labio superior y a mitad de distancia entre este labio y la zona de piquera. Los ladrillos de la zona inferior del baño se obtuvieron en la parte más baja del baño, de forma que haya sido sometido a la máxima presión metalostática posible.

En total se analizaron 15 muestras correspondientes a estas cinco zonas descritas. Los ladrillos muestreados fueron cortados según se explica detalladamente en la sección 3.1., obteniéndose las muestras finales de los mismos para análisis por EPMA-WDS.

Para llevar a cabo los cálculos termoquímicos, se parte de los datos analíticos de muestras industriales de escoria de los Hornos de Afino tomadas en el proceso en Atlantic Copper, y analizadas mediante espectroscopia de absorción atómica (AAS); la magnetita fue analizada

usando medios magnéticos (Salmagan). Para el caso de los ladrillos refractarios, se tomó los datos composicionales proporcionados por el suministrador de los mismos.

4.4.4. Resultados y discusión

4.4.4.1. Escoria anódica

Dada la importancia de la escoria en el proceso de degradación del refractario [57, 62], en este trabajo se decide llevar a cabo la caracterización de dicha escoria a partir de muestras tomadas en los Hornos de Afino de Atlantic Copper.

Los resultados muestran que la composición química obtenida por Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS) es: 48.3 wt% Cu, 22.6 wt% Fe, 15.4 wt% Fe_3O_4 , 12.47 wt% SiO_2 , 0.98 wt% Zn, 0.61 wt% Al_2O_3 , 0.51 wt% Pb, 0.15 wt% CaO, 0.14 wt% MgO, 0.06 wt% As.

Además del análisis químico, se lleva a cabo análisis microestructural mediante EPMA-WDS (fig. 4.84. y análisis de las fases en la tabla 4.26.). De este análisis microestructural se concluye que la escoria presenta partículas de cobre oxidado de tamaño muy variable (punto 1 en fig. 4.84.), conteniendo hierro en muchas ocasiones (punto 2 en fig. 4.84.). Además, se encuentran cristales en forma elongada de delafosita $[(\text{Cu},\text{Fe})\text{O}]$ y Cu_2O en las zonas intersticiales de los mismos (punto 3 en fig. 4.84.) unidos a cristales en forma no elongada de magnetita con alto contenido de níquel (punto 5 en fig. 4.84.). Finalmente hay presencia de vidrio con contenido variable de óxido de cobre y hierro además de sílice (punto 4 en fig. 4.84.).

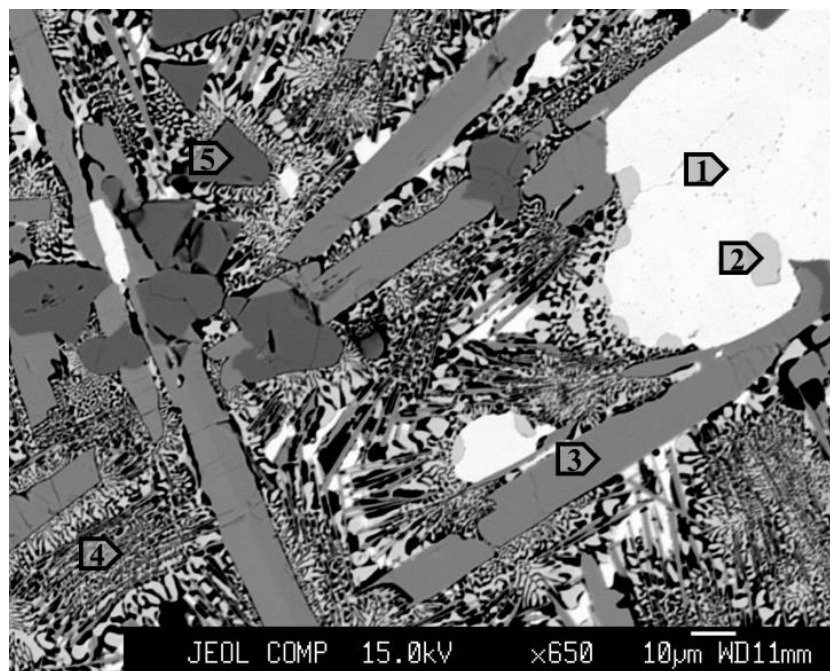


Fig. 4.84.: Imagen BSE de escoria obtenida en los hornos de afino. Los análisis de los puntos 1-5 se muestran en la tabla 4.26.

Tabla 4.26.: Composición química de los puntos 1-5 analizados en la figura 4.84. usando EPMA-WDS. Unidades en wt%.

	1	2	3	4	5
SiO ₂	-	0.045	0.041	17.874	0.121
CaO	0.004	-	0.003	0.004	-
FeO	0.78	2.427	48.979	11.533	76.230
Na ₂ O	-	-	-	-	0.022
Al ₂ O ₃	0.002	-	0.214	0.221	0.430
K ₂ O	-	0.001	-	0.071	-
NiO	0.013	0.065	0.125	0.123	11.830
As ₂ O ₅	0.107	0.087	-	0.134	-
MgO	-	-	0.024	0.067	0.375
PbO	0.067	0.024	-	0.479	0.013
CuO	99.784	98.190	51.594	77.224	3.274
Cr ₂ O ₃	-	0.003	0.021	0.094	2.046
S	0.008	0.007	-	0.055	0.009
ZnO	0.058	-	0.023	0.12	1.769
Sb ₂ O ₅	0.021	0.045	-	0.049	-
TiO ₂	-	0.042	0.052	0.015	0.024
MnO	-	0.004	0.019	0.022	0.002

4.4.4.2. Análisis post-mortem del refractario

A nivel macroscópico, se observa que los ladrillos presentan una banda de reacción en la cara caliente que ha estado en contacto con el baño fundido, y por detrás de ésta, se encuentra cobre infiltrado en forma metálica o forma oxidada (Cu_xO). Por tanto, los ladrillos muestran tres zonas perfectamente diferenciadas (fig. 4.85.): banda de reacción, zona infiltrada y zona no infiltrada (no afectada por el proceso de degradación). Destaca que la zona afectada presenta fisuras paralelas a la cara caliente las cuales han sido rellenadas en su mayoría por cobre infiltrado.

Tanto el grado de infiltración como a forma en la que se encuentra el cobre, además del espesor de refractario remanente, dependen de la localización del refractario en el horno (tabla 4.27.), siendo la zona de mayor infiltración la correspondiente a la zona baja del baño debido a la presión metalostática del baño fundido. Ello conlleva a presentar diferentes patrones de degradación en función de la localización en el horno.

Los ladrillos ubicados en la zona de la boca, toberas y nivel superior del baño (en contacto con escoria) son los más afectados por el proceso de degradación según los datos obtenidos de la observación a nivel macroscópico.

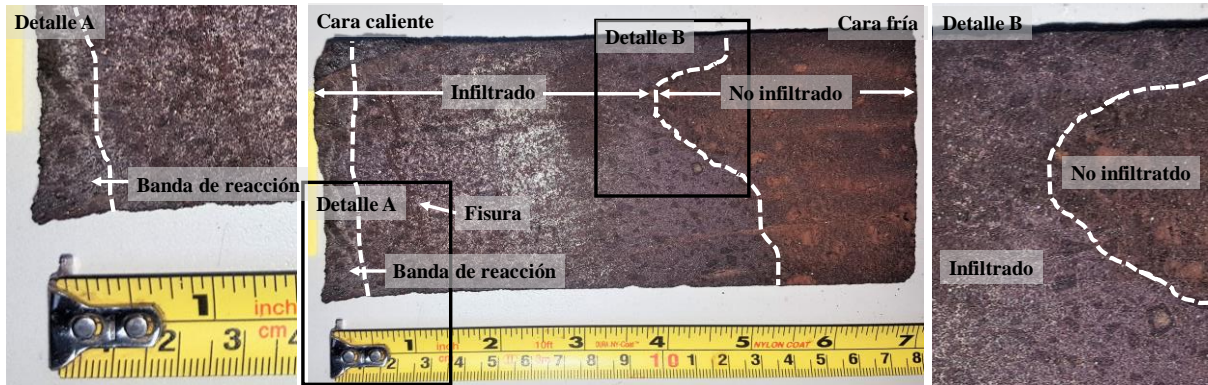


Fig. 4.85.: Corte de zona interior de ladrillo muestreado en la zona baja del baño del Horno de Afino estudiado en este trabajo después de un año de trabajo.

Tabla 4.27.: Espesor remanente (original era 375 mm) y grado de infiltración del refractario muestreado en función de la localización de los mismos en el Horno de Afino. Se presentan valores medios de cada zona (en mm).

Localización →	Boca	Gas	Zona escoria	Fondo	Toberas
Espesor remanente	278	331	158	339	286
Grado de infiltración (mm)	135	125	132	339	140

Del análisis microestructural se determina que las muestras correspondientes a los refractarios ubicados en las zonas de presencia de escoria, boca y toberas presentan características comunes las cuales se detallan a continuación:

- Banda de reacción mayor por la interacción química escoria- refractario.
- Esta banda de reacción presenta olivino de elevado número de magnesio, siendo el contenido de hierro residual en esta fase (punto 1 en fig. 4.86.; punto 2 en fig. 4.87. izq. y tabla 4.28.). Para el caso del refractario ubicado en la zona de toberas y del nivel superior el baño, se encuentra olivino relleno micro-grietas formadas como consecuencia de la entrada de escoria e incorporación de magnesio a la misma (punto 3 en fig. 4.90. izq. y tabla 4.28.; punto 2 en área entre líneas de puntos en fig. 4.87. dcha.).
- Presencia de olivino de iguales características en zonas más interiores a la propia banda de reacción (zonas aledañas a la misma), el cual junto con la elevada presencia de EMC del refractario original sirven de barrera contra procesos de infiltración adicionales a zonas interiores del refractario. Este efecto junto con la poca presión metalostática a la que se encuentran sometidos estos refractarios en estas ubicaciones del horno, explica que el grado de infiltración sea reducido.

- La presencia de cobre se da en forma oxidada (sobre todo Cu_2O) con cantidades pequeñas de delafosita $(\text{Cu,Fe})\text{O}$ (fig. 4.89. izq.) y se localiza fundamentalmente en la banda de reacción (punto 3 en fig. 4.86. y tabla 4.28.). En zonas interiores, la presencia de estas fases de cobre es residual. Para el caso de las muestras tomadas de la zona de las toberas y de la parte alta del baño, hay de cobre infiltrado en zonas más interiores de las muestras, tras la banda de reacción, rellenando los poros y las zonas intergranulares del refractario (fig. 4.89. dcha., punto 3 en fig. 4.87. izq. y punto 6 en fig. 4.88.; análisis en tabla 4.28.). Esta infiltración no llega a zonas tan interiores como en el caso del refractario ubicado en la zona baja del baño; sólo a zonas aledañas a la banda de reacción. No se aprecia ninguna degradación del refractario por interacción con el cobre.
- En la banda de reacción, los granos de cromita han sido transformados en una red continua de espinela modificada por la acción de las escorias (fig. 4.87. izq. y 11). Esta cromita modificada ha incorporado hierro (más en la zona externa), y en menor medida cobre procedente del baño (punto 2 en fig. 4.86.; punto 2 en fig. 4.90. izq.; punto 2 en fig. 4.88. y tabla 4.28.).

En determinadas ocasiones, se observa que los granos de cromita presentan una banda de reacción, debido a que la degradación del grano por incorporación de hierro y cobre del baño a su estructura sólo se ha producido de forma parcial, afectando por tanto a las zonas exteriores del mismo (punto 2 en fig. 4.90. dcha. y tabla 4.28.).

Para el caso del cobre, éste se encuentra incorporado también a la zona interior no afectada de los granos de cromita (punto 4 en fig. 4.90. izq.). De hecho, se detectan granos de cromita no afectados por escoria, pero habiendo incorporado cobre a su estructura interna aunque en muy baja proporción (contenido menor del 2 wt% Cu); $[(\text{Mg,Fe,Cu})(\text{Fe,Cr,Al})_2\text{O}_4]$ (punto 1 en fig. 4.87. izq. y punto 1 en fig. 4.87. dcha.; análisis en la tabla 4.28.).

Para el caso del refractario ubicado en la zona de las toberas, además de lo comentado, se encuentra degradación más significativa de los granos de EMC, aunque esta degradación se encuentra de forma parcial, evidenciando así la resistencia a la degradación que posee este tipo de granos (EMC) (EMC-M en fig. 4.90. izq.). En la zona afectada del grano (exterior), la matriz de magnesia ha sido disuelta en la escoria, mientras que la cromita (fase dispersa en la EMC), presenta degradación gradual, dando como consecuencia a la formación de una red de espinela modificada por incorporación de hierro y cobre a su estructura).

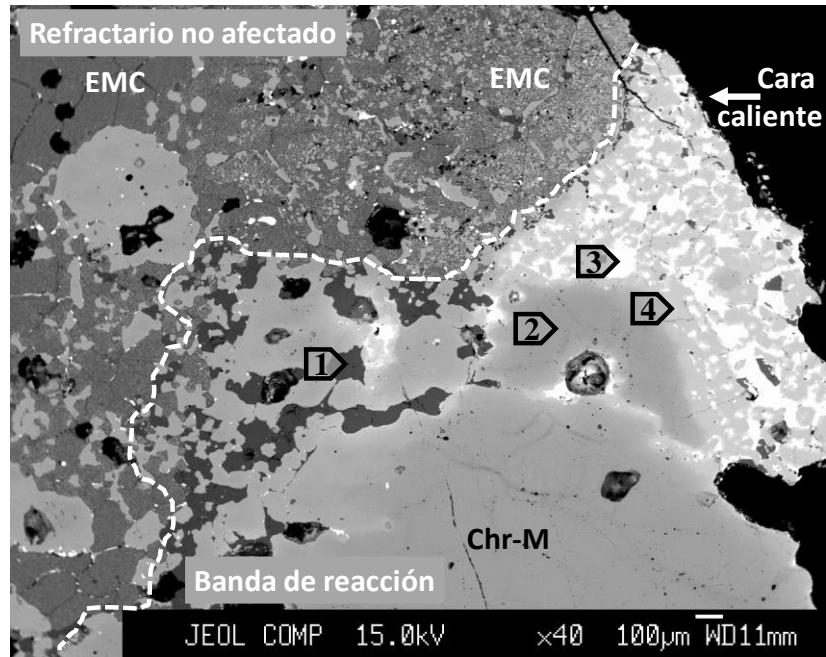


Fig. 4.86.: Imagen BSE de una muestra de refractario obtenido la zona de la boca (labio inferior) del Horno de Afino estudiado en el presente trabajo (Atlantic Copper; Huelva). Los análisis de los puntos señalados (1-4) se muestran en la tabla 4.28.

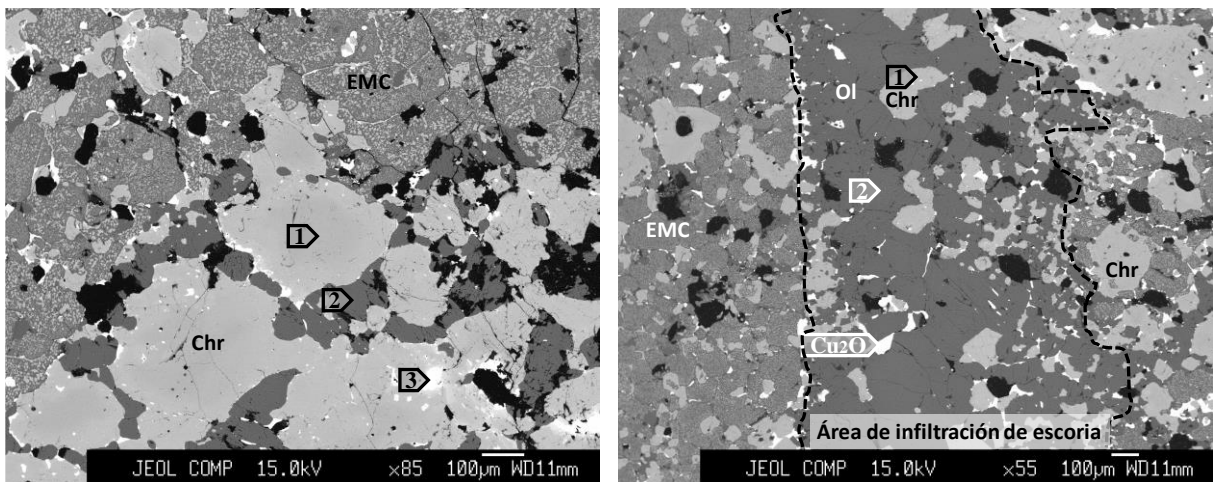


Fig. 4.87.: (Izq.) Imagen BSE de la cara caliente de muestra de refractario correspondiente a la zona alta de baño del Horno de Afino estudiado en el presente trabajo (Atlantic Copper; Huelva). (Dcha.) Imagen BSE de fisura en el refractario, rellena de escoria infiltrada (entre líneas punteadas), en la zona posterior a la cara caliente.

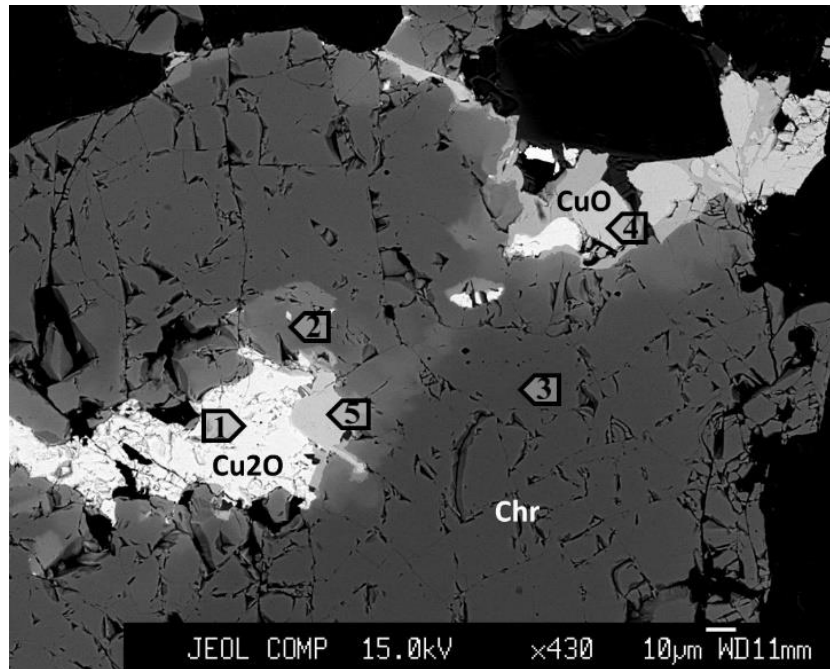


Fig. 4.88.: Imagen BSE de la cara caliente de muestra de refractario correspondiente a la zona alta de baño del Horno de Afino estudiado en el presente trabajo (Atlantic Copper; Huelva). Detalle de espinela de cromita modificada.

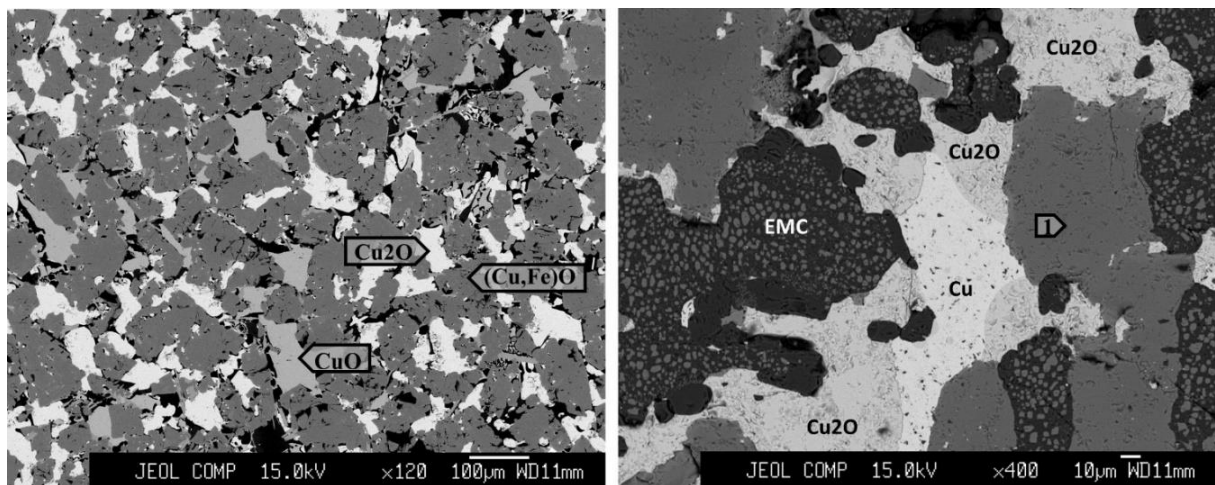


Fig. 4.89.: Muestra de refractario correspondiente a la zona de toberas del Horno de Afino estudiado en el presente trabajo (Atlantic Copper; Huelva). (Izq.) Cara externa de la cara caliente del refractario. (Dcha.) Zona interior a la banda de reacción de la muestra de refractario. Los análisis de los puntos marcados se muestran en la tabla 4.28.

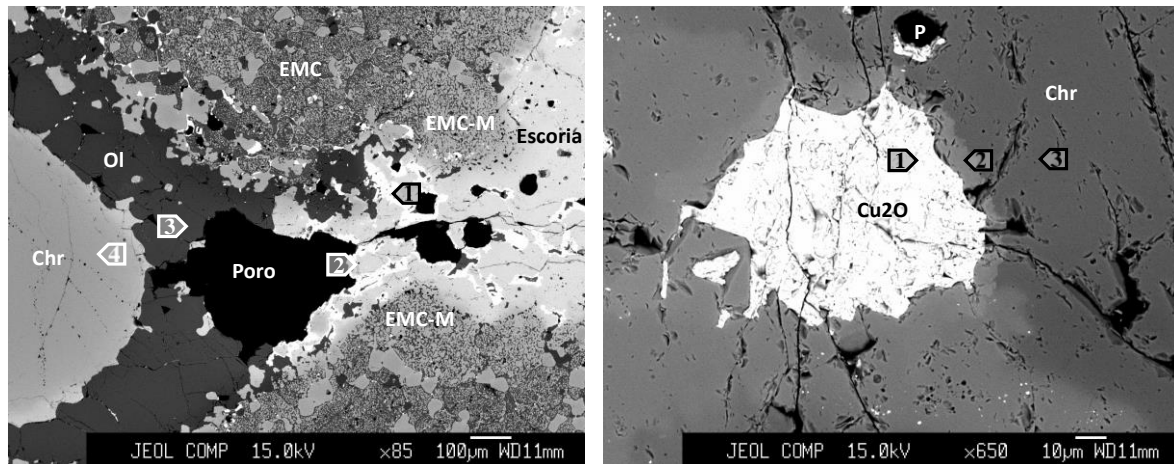


Fig. 4.90.: Muestra de refractario correspondiente a la zona de toberas del Horno de Afino estudiado en el presente trabajo (Atlantic Copper; Huelva). (Izq.) Detalle de infiltración de escoria a través de una micro-fisura del refractario en la cara caliente, creando una banda de reacción por interacción química en el refractario. (Dcha.) Detalle de la interfase entre una partícula de Cu_2O y cromita. Los puntos analizados se muestran en la tabla 4.28.

Del análisis microestructural del refractario ubicado en la zona baja del baño, se obtiene que el mecanismo de degradación fundamental es el provocado por la acción de la erosión del baño y la infiltración masiva de cobre debido a la elevada presión metalostática de dicha zona.

El cobre infiltrado en el refractario se encuentra en forma elemental, formando gotas de gran tamaño ($>200 \mu\text{m}$; fig. 4.91.), aunque también se encuentran partículas de menor tamaño de Cu_2O y $\text{CuO}\cdot\text{FeO}$. La infiltración llega en muchos casos hasta toda la longitud del refractario remanente (339 mm; tabla 4.27.); muy superior a la encontrada en otras zonas como boca, toberas o zona alta de baño. Además de las infiltraciones de cobre mencionadas, también se evidencia en algunas muestras presencia de banda de reacción por acción de la escoria, de forma similar a la encontrada en la zona de la boca, toberas o zona alta del baño (fig. 4.92.).

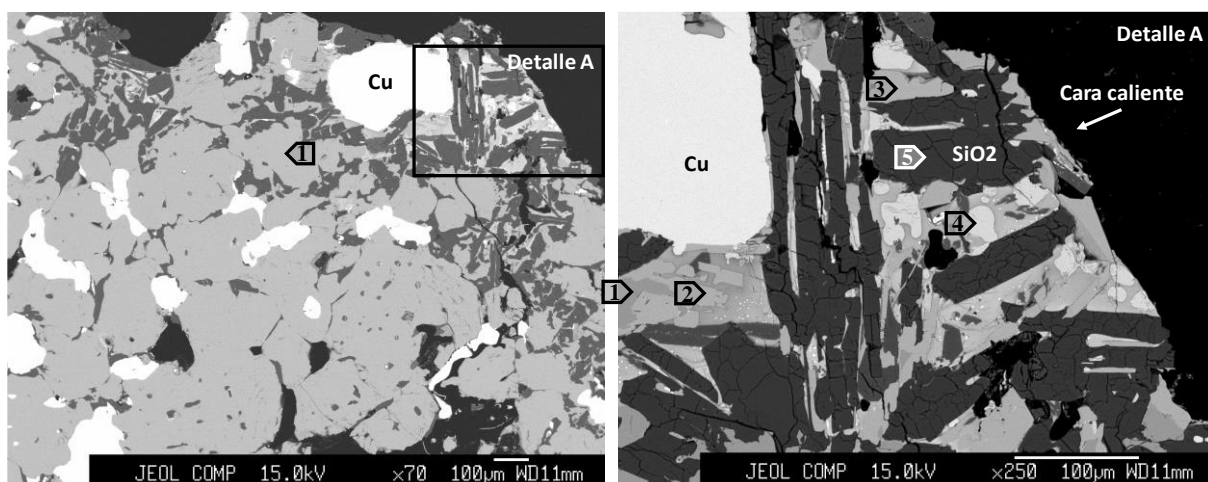


Fig. 4.91.: (Izq.) Imagen BSE de la cara caliente de muestra de refractario correspondiente a la zona del fondo del Horno de Afino estudiado en el presente trabajo (Atlantic Copper;). (Dcha.) Imagen BSE de detalle de la imagen de izquierda (detalle A).

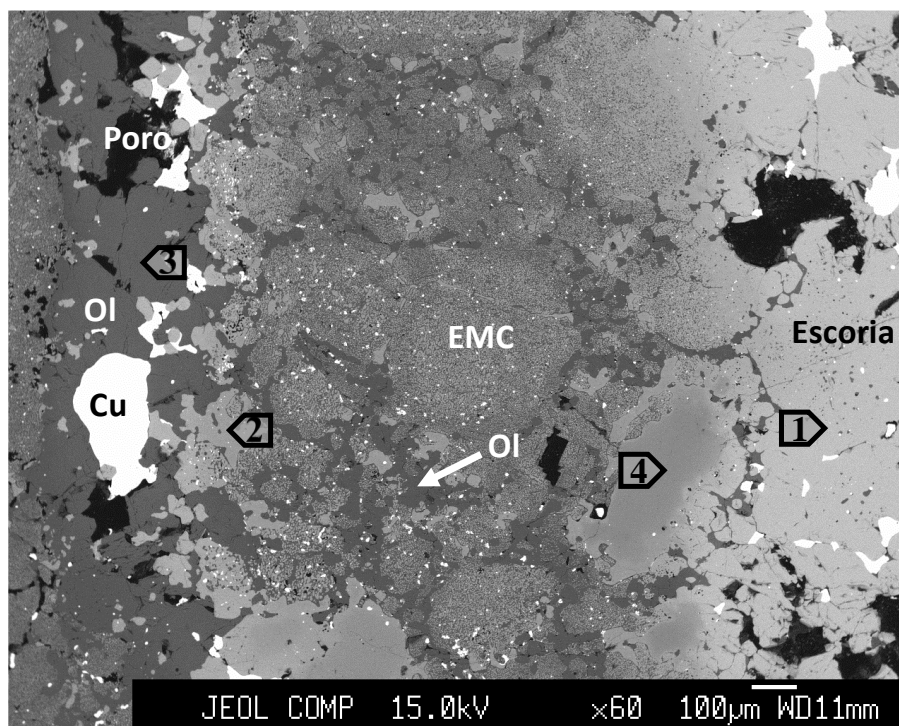


Fig. 4.92.: Imagen BSE de la cara caliente de muestra de refractario correspondiente a la zona del fondo del Horno de Afino estudiado en el presente trabajo (Atlantic Copper; Huelva). Se muestra detalle de la cara caliente del ladrillo refractario, así como la transición entre la escoria y el refractario.

Referente al refractario ubicado en la zona de gases, no se observa degradación por acción de las escorias dado que no se ha producido contacto físico del refractario con las mismas. Sí se encuentra en cambio la presencia de especies de cobre (Cu y Cu_xO) ocupando espacios intergranulares de la cromita y EMC (fig. 4.93.) aunque la penetración no sobrepasa algunos milímetros. El cobre elemental se encuentra en zonas más interiores del refractario en estas muestras, mientras que el cobre en forma de óxido está presente en zonas más exteriores cercanas a la cara caliente lo cual queda evidenciado en la figura 4.93.

Los espacios intergranulares han sido destruidos debido a esta infiltración (disolución), pero no se aprecia interacción química de estas fases infiltradas con los granos de refractario. La única observación al respecto es que los granos de cromita han incorporado pequeñas cantidades de cobre en su estructura (punto 1 en fig. 4.93. y tabla 4.28.)

Como consecuencia de lo expuesto, el refractario ubicado en la zona de gases presenta menor desgaste (mayor longitud remanente; tabla 4.27.).

CAPÍTULO 4: Resultados y discusión – Horno de Afino Térmico

Tabla 4.28.: Composición química de los puntos analizados en las figuras 4.86. a 4.92., usando para ello EPMA-WDS.

	Punto analizado	SiO ₂	CaO	FeO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	K ₂ O	NiO	MgO	PbO	Cu ₂ O	CuO	ZnO	Cr ₂ O ₃
Fig. 4.86.	1	41.003	0.297	1.2	0.01	0.043	0.007	-	49.967	-	3.917	-	1.58	0.165
	2	-	0.04	5.441	-	9.864	-	-	21.053	-	1.018	-	0.117	63.081
	3	-	0.008	0.378	-	-	0.009	-	-	-	103	-	-	0.142
	4	0.093	0.006	38.54	0.082	5.18	-	-	10.418	-	8.336	-	6.546	25.763
Fig. 4.93.	1	0.019	0.038	8.944	0.023	8.05	0.003	0.033	20.583	-	2.662	-	1.151	58.636
Fig. 4.89. (Dcha.)	3	0.035	0.028	23.512	0.012	13.065	-	0.014	22.032	-	0.754	-	0.53	39.319
Fig. 4.90. (Izq.)	1	9.081	0.036	2.343	0.053	0.522	0.08	0.027	0.1	1.113	87.891	-	0.041	0.159
	2	0.212	0.009	54.146	0.09	2.545	-	1.093	8.741	0.026	-	8.029	4.099	15.589
	3	39.22	0.056	4.759	0.031	0.048	-	0.665	50.851	-	1.886	-	1.249	0.107
	4	0.021	0.002	9.726	0.047	10.065	0.003	0.124	15.645	-	-	2.076	2.226	59.935
Fig. 4.90. (Dcha.)	1	-	-	0.563	-	-	0.003	0.061	0.041	0.01	100.14	-	-	0.268
	2	0.062	-	44.151	-	8.642	-	0.106	20.658	0.062	3.17	-	0.502	19.015
	3	-	0.025	7.189	-	22.054	-	-	22.015	-	1.212	-	0.267	48.009
Fig. 4.87. (Izq.)	1	-	0.974	9.746	0.006	15.264	-	0.05	21.555	0.014	0.637	-	0.538	48.053
	2	41.064	0.807	1.821	-	0.083	0.002	0.109	55.143	-	0.463	-	0.074	0.13
	3	0.027	-	0.334	-	0.021	-	0.003	0.001	-	100.55	-	-	0.257
Fig. 4.87. (Dcha.)	1	0.094	0.038	28.075	-	11.936	-	0.039	19.064	-	-	0.795	0.523	34.539
	2	36.132	0.54	2.683	0.025	0.031	0.004	0.165	49.599	0.042	0.391	-	0.089	0.072
Fig. 4.88.	1	0.057	0.013	0.27	-	-	-	-	0.009	-	99.608	-	-	0.273
	2	0.053	0.043	33.741	0.076	10.457	0.006	0.259	15.504	0.02	8.376	-	1.04	24.87
	3	-	0.092	10.18	0.037	14.722	0.005	0.051	21.496	-	0.923	-	0.601	50.17
	4	-	0.017	0.448	-	-	-	-	0.062	0.019	-	100.206	-	0.124
	5	0.036	0.051	34.463	-	2.254	0.002	-	0.242	0.031	-	54.125	-	8.463
Fig. 4.91.	1	0.162	-	75.806	0.081	1.893	-	1.277	4.19	0.022	3.731	-	5.625	0.043
	2	0.048	-	46.47	-	1.28	0.008	-	0.106	0.07	-	51.743	0.124	0.204
	3	-	-	44.764	-	1.074	0.004	0.167	0.246	-	-	51.913	0.145	0.046
	4	-	0.002	0.142	-	-	-	0.009	-	-	99.929	-	0.055	0.064
	5	96.07	0.009	0.12	0.095	0.295	0.034	-	-	-	0.313	-	-	0.051
Fig. 4.92.	1	0.082	0.003	75.007	0.067	1.63	-	1.008	3.923	0.036	1.441	-	2.638	8.454
	2	0.014	-	36.706	0.023	7.443	-	0.031	19.92	0.024	0.153	-	0.713	32.611
	3	41.214	0.245	5.872	-	0.11	-	0.179	52.478	0.033	0.058	-	0.316	0.046
	4	0.068	0.057	5.465	0.04	17.97	0.002	-	22.899	-	0.191	-	0.154	53.484

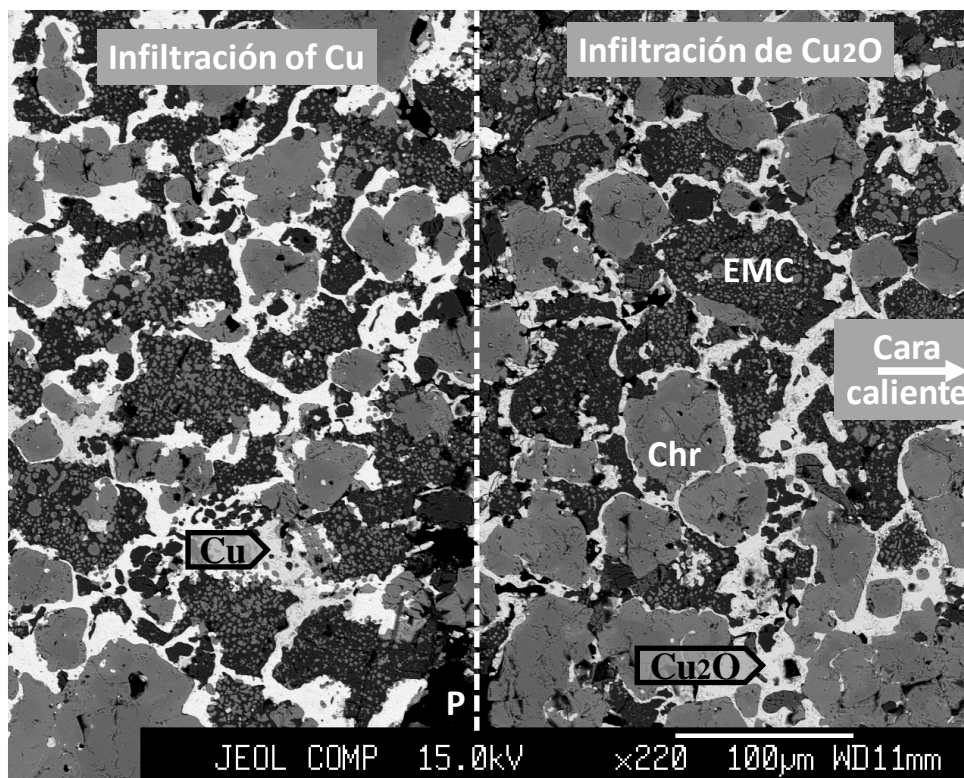


Fig. 4.93.: Imagen BSE de la cara caliente de muestra de refractario correspondiente a la zona de gases del Horno de Afino estudiado en el presente trabajo (Atlantic Copper; Huelva). La zona de la derecha (más cercana a la cara caliente) se encuentra infiltrada con Cu_2O mientras que la zona más interior (izq.) está infiltrada con cobre elemental.

4.4.4.3. Análisis mediante cálculos termoquímicos de la degradación del refractario usado en Horno de Afino Térmico.

Se llevan a cabo cálculos termoquímicos de la degradación del refractario usado en los Hornos de Afino Térmico a partir de los datos composicionales de las escorias anódicas (sección 4.4.4.1.) y de la composición del refractario (según datos técnicos del suministrador).

Resulta de especial importancia la $p\text{O}_2$ del sistema, dado que determinará el estado de oxidación del cobre como principal elemento presente, como demuestra el diagrama de predominancia Cu-O-S obtenido a partir de las bases termodinámicas de FactSage® (fig. 4.94.).

Durante el refinado térmico, se modifica la $p\text{O}_2$ de forma voluntaria dependiendo de la etapa del proceso, y en consecuencia la presencia de Cu_2O formando parte de las escorias anódicas. Para el presente trabajo, se lleva a cabo la estimación de la $p\text{O}_2$ y del contenido de Cu_2O en la escoria para la etapa del proceso de afino térmico correspondiente a la reducción, representando los resultados en la figura 4.95. Se concluye que existe un valor crítico de gas natural inyectado en la etapa de reducción a partir del cual la $p\text{O}_2$ decrece abruptamente, y en consecuencia el contenido de Cu_2O en la escoria, formando cobre elemental.

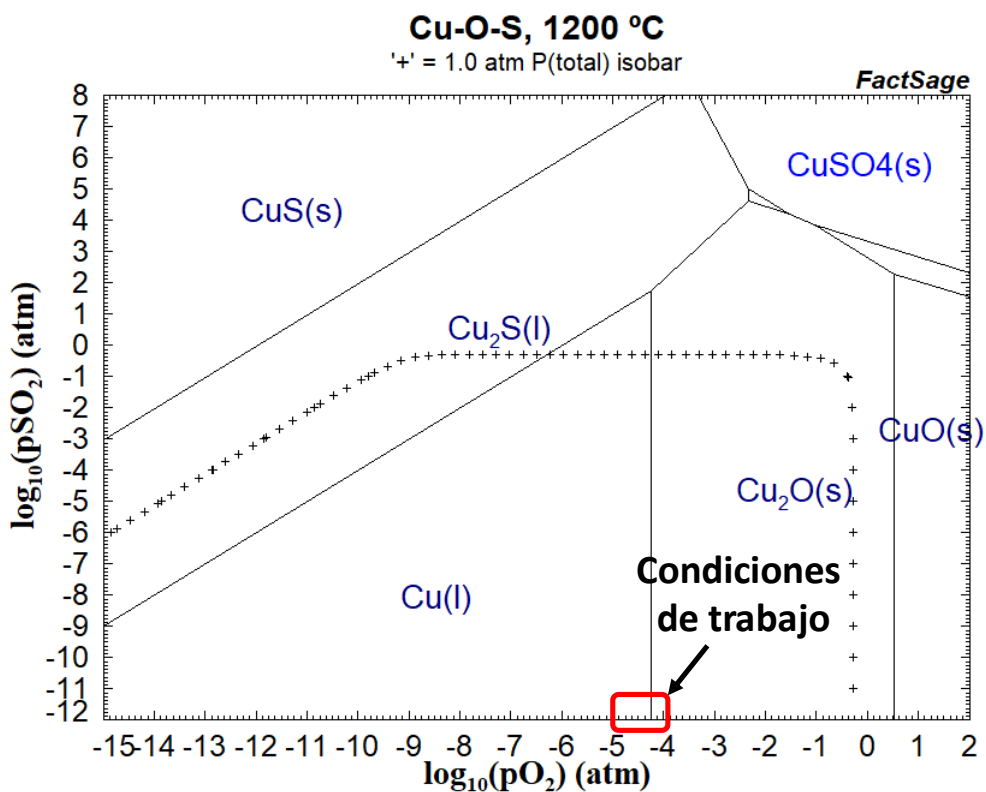


Fig. 4.94.: Diagrama de predominancia Cu-O-S a 1200°C, obtenido a partir de las bases termodinámicas de FactSage®.

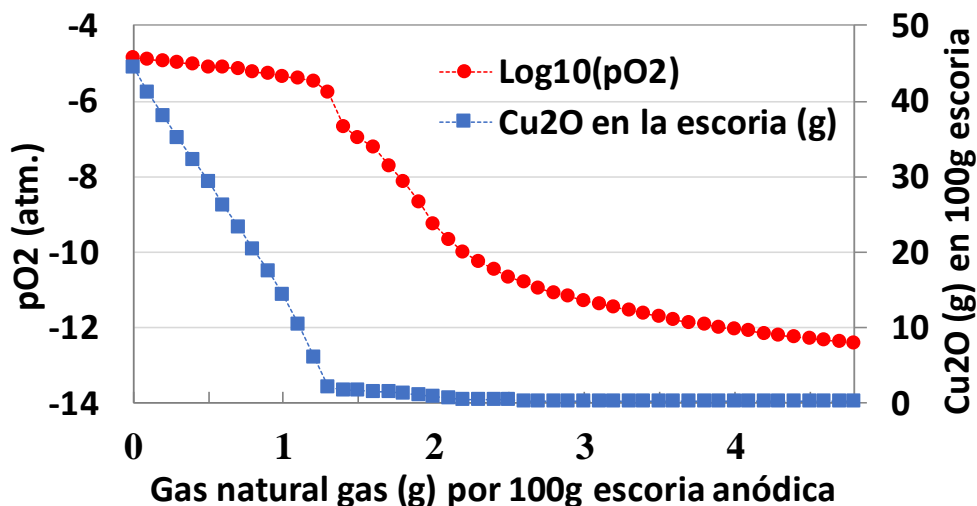


Fig. 4.95.: Simulación de la evolución de la pO₂ y del contenido de Cu₂O en las escorias anódicas, en función del gas natural inyectado en el baño durante la etapa de reducción en el refino térmico, usando FactSage®.

La simulación de la degradación del refractario por la interacción química con las escorias anódicas se lleva a cabo a diferentes pO₂ y temperaturas. Dicha simulación va enfocada determinar la disolución de la monticellita de las zonas intergranulares del refractario y de la magnesia. Así mismo, de la simulación se consigue determinar la degradación de la cromita,

usando como parámetros de referencia la variación de su contenido en MgCr_2O_4 y de la ratio Fe/Mg (en peso) como en el caso del PSC y SAF (secciones 4.2. y 4.3.).

Del estudio de la disolución de la monticellita, se demuestra que esta disolución es mayor en cobre elemental que en Cu_2O y aumenta en ambos casos fuertemente con la temperatura en la forma que se muestra en la figura 4.96. De hecho, aumentar 25°C (pasar de 1125 a 1150 $^\circ\text{C}$) provoca que la capacidad de disolución de monticellita se duplique tanto para el escenario el Cu como del Cu_2O . El valor de temperatura crítica a partir del cual comienza el proceso de disolución de la monticellita es 1120.3 $^\circ\text{C}$.

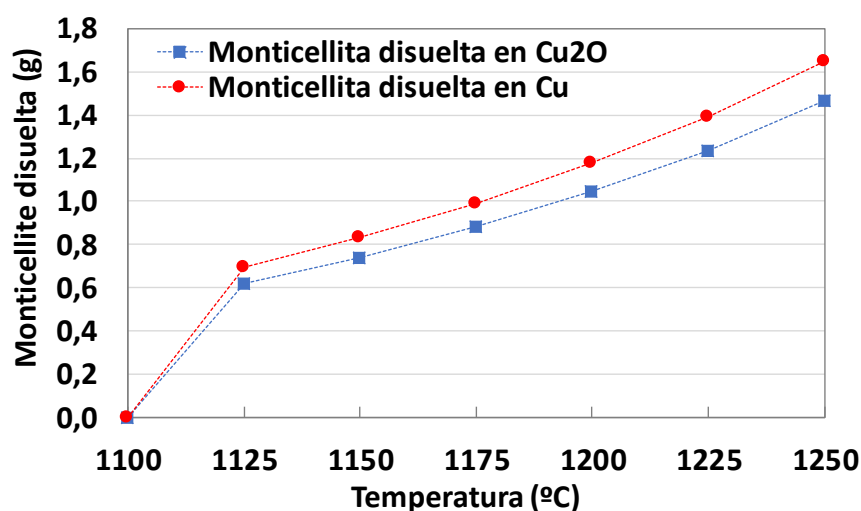


Fig. 4.96.: Disolución de la monticellita (3g) en cobre y Cu_2O (1g cada uno) en función de la temperatura. Cálculos termoquímicos usando FactSage®.

La $p\text{O}_2$ es estimada a partir de la composición obtenida de la escoria anódica (sección 4.4.4.1.), aplicando cálculos termoquímicos (FactSage®), siendo el valor $3.29\text{E}-5$ atm. Este valor servirá de referencia para las simulaciones a llevar a cabo.

De la simulación del proceso de disolución de la magnesita, se determina que no se encuentra influenciado por la $p\text{O}_2$ ni por la temperatura para los rangos estudiados ($1.0\text{E}-5$ to $1.0\text{E}-4$ atm. y $1100\text{-}1250^\circ\text{C}$) (fig. 4.97.). El resultado de este proceso de disolución de la magnesita en la escoria anódica da lugar a la formación de solución sólida olivino de elevado contenido de magnesio, el cual ha sido evaluado, siendo superior a 87 para cualquier escenario simulado. Este dato va en línea con los resultados obtenidos en las micrografías el análisis post-mortem del refractario (punto 1 en fig. 4.86., punto 3 en fig. 4.90., puntos 2 en fig. 4.87. izq. y dcha. y punto 3 en fig. 4.92.; datos analíticos en la tabla 4.28.).

Se ha de destacar que el grado de ataque a la magnesita no es demasiado elevado, dado que para el escenario de ratio volumétrico escoria-refractario igual a 1, aún permanece inalterada el 50% de la magnesita inicial (fig. 4.97.) Diferente es para el caso de las escorias fayalíticas estudiadas en las secciones 4.2.4.4. y 4.3.4.2.2. correspondientes al PSC y SAF).

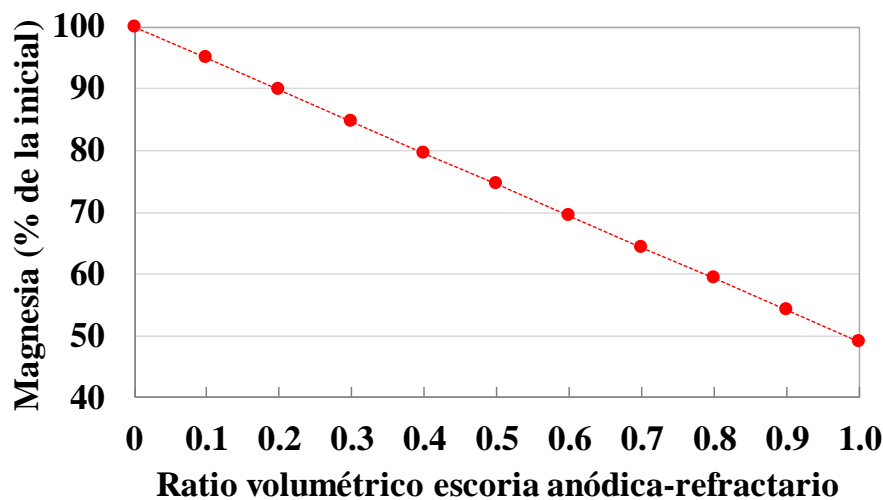


Fig. 4.97.: Variación del contenido de magnesita en el refractario en función de la ratio en volumen escoria anódica-refractario en contacto a 1200 °C. Cálculos termoquímicos usando FactSage®.

Referente a la degradación de la cromita la simulación es llevada a cabo teniendo en cuenta que la relación de refractario y escoria es de 1 (vol. Ratio). Los resultados muestran que la ratio Fe/Mg es modificada pasando de 0.6 al entorno de 3.0 (fig. 4.98.), y reducción del 40% del contenido original de $MgCr_2O_4$. Se denota que la variación de estos parámetros de referencia (Fe/Mg y $MgCr_2O_4$) resulta mayor cuando el contenido de hierro de la escoria en contacto con el refractario es mayor; aunque sus variaciones son más amortiguadas que para el caso analizado en el PSC y SAF.

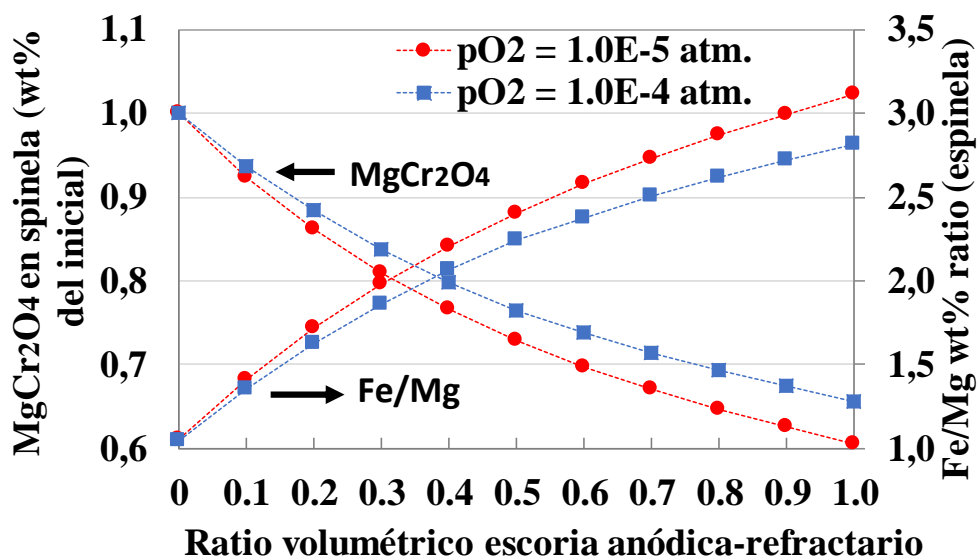


Fig. 4.98.: Variación de la ratio Fe/Mg y $MgCr_2O_4$ en la spinela en el refractario en función de la ratio en volumen escoria anódica-refractario en contacto a 1200 °C. Cálculos termoquímicos usando FactSage®.

4.2.5. Conclusiones

La degradación del refractario tiene una fuerte dependencia con la localización del mismo en el horno, de forma que el refractario ubicado en la zona de gases del horno presenta una degradación muy reducida (renovación cada 5 años), mientras que el ubicado en la zona de las toberas, parte alta del baño o la boca presenta por el contrario elevadísima degradación química (y física). El refractario localizado en la zona del fondo del baño, está sometido a grandes infiltraciones de cobre debido a la presión metalostática de la columna de metal fundido, pero la degradación que presenta no es tan severa como el refractario más en contacto con la fase escoria.

La escoria en este punto del proceso (escoria anódica) está formada, por una parte, de óxido de cobre, y por otra de fayalita y magnetita (similar a las escorias fayalíticas de PSC o FSF).

La sinergia entre el análisis post-mortem del refractario usado en un Horno de Afino Térmico industrial y el uso de cálculos termoquímicos para determinar la degradación del refractario a partir de bases termodinámicas, permite identificar los mecanismos de degradación del refractario en este tipo de hornos en el proceso de refinado del cobre (variaciones composicionales y texturales).

Se concluyen los siguientes aspectos a raíz del estudio realizado, aunque el peso de cada uno de ellos depende de la zona en la que se haya ubicado el refractario:

- Degradación por infiltración, la cual está propiciada fundamentalmente por la penetración de cobre (elemental y en forma oxidada) a través de la porosidad abierta y las microfisuras, llegando a las zonas intergranulares y disolviendo las fases presentes en estas zonas entre granos (monticellita y cromita secundaria) al tratarse de fases de bajo punto de fusión. Este efecto provoca el debilitamiento de la microestructura del refractario original, además de aumentar el grado de exposición de la superficie de los granos que conforman la estructura del refractario a ataques químicos de las fases fundidas.
- La infiltración de cobre no sólo provoca debilitamiento de la estructura interna del refractario, sino que la oxidación del cobre infiltrado puede provocar la aparición de microfisuras debido al aumento de volumen que conlleva la oxidación.
- Degradación por interacción química con la escoria anódica. Composicionalmente, esta escoria está formada por una parte de Cu_xO (en torno al 50 wt%) y otra similar a las escorias fayalíticas (fayalita y magnetita) (tabla 4.26. y fig. 4.84.). El hierro presente en la escoria es por tanto incorporado a la cromita (espinela), mediante proceso de intercambio iónico Fe-Mg y dando lugar a una red de espinela modificada (espinelización).

En muchos casos, los granos de cromita son modificados parcialmente, presentando así una corona de reacción rica en hierro en el perímetro exterior, la cual es de espesor

variable en función de la interacción que haya sufrido con la escoria (relación escoria-cromita) y el tiempo de contacto.

- Existe degradación química de la cromita por intercambio iónico Fe-Mg con la escoria, aunque es menos notable que en los casos analizados correspondientes al PSC y SAF.

Se observa además en este caso de los Hornos de Afino que la cromita también es modificada por la incorporación de cobre a su estructura, aunque esta cantidad es pequeña en la mayoría de los casos (<2 wt%), no observándose modificaciones cualitativas en la microestructura. Este efecto de incorporación de cobre a la cromoespinela puede darse acompañado de la incorporación de hierro mencionada anteriormente o no.

- Formación de solución sólida olivino de elevado número de magnesio como consecuencia del efecto de disolución del magnesio en la escoria (la parte fayalítica de la escoria). Debido a la gran capacidad de disolución de la magnesia en la escoria, este proceso se da incluso en zonas más interiores a la banda de reacción, ocupando por tanto regiones intergranulares, poros y fisuras en la zona justo detrás de la propia banda de reacción de la cara caliente. Este efecto es de menor grado comparado con el caso estudiado en el PSC y SAF.

El conjunto de estas degradaciones químicas provocadas por las fases fundidas sobre la estructura interna del refractario provoca su debilitamiento por la destrucción de las fases intergranulares, además de la aparición de nuevas fases en la cara caliente dando lugar a una banda de reacción la cual posee diferentes propiedades al resto del refractario (mayor densidad, diferente coeficiente de dilatación o de transmisión de calor). Esta diferencia de propiedades entre la zona afectada del refractario cercano a la cara caliente y el resto del mismo da lugar a ser más propenso a los efectos de choques térmicos y mecánicos que derivarán en espalación de la zona afecta.

4.5. Tests de infiltración y ataque

De cara a complementar los estudios post-mortem en hornos industriales y los cálculos termoquímicos realizados en el presente trabajo de investigación, se ha llevado a cabo la aplicación de tests de infiltración y mojabilidad, así como ataques controlados al refractario mediante métodos estáticos y dinámicos.

La utilidad de este tipo de técnicas se ha puesto de manifiesto por otros autores en trabajos anteriores (destaca el trabajo de revisión llevado a cabo por Malfliet [62] y el libro de Pourier [57]), aunque conviene destacar la necesidad de llevarlos a cabo para cada trabajo concreto dado que este tipo de tests son muy específicos, siendo no aconsejable extrapolar datos de un trabajo a otro dada la heterogeneidad de los materiales refractarios y así como la diferencia existente entre los fundidos puestos en contacto con ellos.

Dentro de estos tests, resulta destacable y una contribución novedosa el desarrollo de un test de ataque dinámico no convencional (sección 4.5.2.), llevado a cabo en una canal de salida de escoria del horno SAF estudiado en la sección 4.3.

4.5.1. Infiltración y mojabilidad

4.5.1.1. Introducción y fundamentos teóricos

La mojabilidad e infiltración de los materiales refractarios por las fases fundidas presentes en el baño de los hornos pirometalúrgicos, pueden considerarse como las primeras etapas dentro del ciclo de degradación que presentan estos materiales en operación.

Las fases fundidas mojan e infiltran la superficie del refractario en mayor o menor medida en función de su naturaleza, lo cual determinará su interacción posterior y en consecuencia el grado de degradación, aunque también se han de tener en cuenta otros factores como son la interacción química y las fases formadas como resultado de ello, las cuales sirven de barrera para futuras infiltraciones.

Los poros que forman parte de la microestructura de los refractarios de magnesia-cromo son de forma irregular, variando su longitud, curvatura, y sección a lo largo de los mismos [165]. A estos complicados factores geométricos se le suma la existencia de rugosidad en las paredes. Debido a esto, normalmente se usan aproximaciones ideales de poro único de geometría cilíndrica recta y sección constante, a lo que se les aplican factores de corrección [166].

La energía libre correspondiente al equilibrio de la entrada de una fase líquida en un poro desde el borde puede ser calculada por minimización de energía libre dependiendo de tres factores fundamentales los cuales forman parte de la ecuación 5[166]:

- La fuerza para contrarrestar el efecto de la gravedad.

- El trabajo aplicado por la presión ejercida.
- Los cambios en la tensión superficial.

$$\Delta G(z - 0) = (\pi r^2 z) \rho g \frac{z}{2} + (P - P_0) \pi r^2 z - 2 \pi r z \sigma \cos \theta$$

Ec. 5: Variación de la energía libre: desde el borde del poro (z=0) al punto final de infiltración (z).

Variables de ecuación 5:

P_0 = presión aplicada al líquido en el borde del poro (z = 0).

P = presión del gas dentro del poro más allá del frente de infiltración.

σ = tensión superficial de la fase fundida.

r = radio del poro.

ρ = densidad de la fase fundida.

θ = ángulo de contacto (equilibrio) entre la fase fundida y el sólido que conforma la pared del poro.

z = distancia infiltrada medida desde el borde del poro.

El concepto de equilibrio conlleva la condición $d(\Delta G)/dz = 0$ para la ecuación 5, lo cual hace obtener ecuación 6:

$$P_0 - P = z \rho g - \frac{2 \sigma \cos \theta}{r} = P_h + P_c$$

Ec. 6: Estado de equilibrio para la ec. 5. P_h = presión hidrostática; P_c = presión de capilaridad.

De la ecuación 6 se obtiene que para ángulos de contacto $\theta < 90^\circ$, la presión de capilaridad es favorable de cara a la infiltración, mientras que si $\theta > 90^\circ$, se requiere de presión externa para que se produzca la infiltración. Esto último es conocido como “fundidos que no mojan” [166]. Según la bibliografía, mayores presiones parciales de oxígeno provocan bajada del valor del ángulo de contacto [112].

La teoría expuesta corresponde a condiciones ideales, por lo que se ha de derivar al planteamiento de escenarios no ideales, donde intervienen otros factores que deben ser evaluados para llegar a conclusiones lo más cercanas a la realidad en la medida de los posible. Los factores a tener en cuenta para casar la idealidad con la realidad son: la rugosidad, la heterogeneidad de la superficie del poro, la distribución de poros (no existe sólo uno aislado) y la figura geométrica del poro no cilíndrica y de sección variable. A todos estos factores, los cuales son puramente geométricos, se les ha de sumar el efecto de las posibles reacciones que puedan tener lugar dentro de los poros entre las fases fundidas y las paredes refractarias, lo cual provoca cambios en la química del líquido (viscosidad o tensión superficial), la geometría de los poros (ensanchamiento por deterioro o bien obstrucción por deposición de nuevas fases)

[111, 167, 168, 169]. Todos estos factores pueden jugar un papel facilitador o un impedimento de cara al proceso de infiltración. Un buen ejemplo sería el comentado anteriormente en la sección 4.2.4.3. referente a la incorporación de magnesio a la escoria fayalítica, dando lugar a olivino de elevado número de magnesio el cual posee un *solidus* mucho mayor que la escoria fayalítica inicial y por tanto generando la rápida solidificación de esta nueva fase en los poros del refractario.

La única forma existente para evaluar estos factores es mediante técnicas empíricas aplicadas a cada caso concreto [166]. Ello es el motivo fundamental por lo que se han llevado a cabo estas pruebas controladas en el presente trabajo de investigación y no se ha optado por usar datos obtenidos por otros autores.

4.5.1.2. Objetivo del estudio

El objetivo ha sido analizar con precisión los siguientes aspectos:

- La infiltración de los refractarios industriales de magnesia-cromo utilizados en los hornos estudiados en el presente trabajo (secciones 4.2., 4.3. y 4.4.) por las fases fundidas presentes en el proceso pirometalúrgico de fabricación de cobre (escoria fayalítica, mata y cobre).

Se compara el volumen de infiltración y el tiempo necesario para alcanzar el nivel máximo infiltrado para cada pareja formada por una fase fundida y un substrato refractario.

- El comportamiento de la mojabilidad de esas fases fundidas en los principales constituyentes de los refractarios mencionados, para comprender mejor los resultados obtenidos.

Como se ha comentado anteriormente, gracias a estos experimentos se ha intentado evitar usar datos obtenidos por otros autores, y así poder tener los resultados reales (no aproximados) para el refractario y fases fundidas particulares del presente trabajo de investigación.

Las muestras de fases fundidas han sido tomadas de los propios hornos industriales analizados en este trabajo de investigación, y la técnica usada ha sido la adaptación de la técnica “sessile drop” la cual está generalmente asociada con los estudios de mojabilidad.

Además, como trabajo novedoso se ha tenido en cuenta incluir en este estudio el refractario de alúmina-cromo, el cual se ha comenzado a utilizar en algunas aplicaciones dentro de la pirometalurgia del cobre, aunque aún de forma muy discreta.

4.5.1.3. Metodología

Se ha usado la técnica “sessile drop”, que consiste en la determinación del ángulo de contacto (θ) formado por la gota de la fase líquida con el sustrato sólido estudiado. Para llevar a cabo el experimento, se ha de tener en cuenta la rugosidad de la superficie, la masa de fundido (baja) y el tipo de sustrato. Respecto al tipo de sustrato, lo ideal es que éste sea monocristalino, para eliminar el efecto de los bordes de grano, dado que puede distorsionar el valor del ángulo de contacto (modificación de la triple línea).

Además, se evalúa la evolución en el tiempo del ángulo de contacto de ambos lados de la gota (θ_{right} and θ_{left}) [166, 168]. El software para determinar el ángulo de contacto está basado en la imagen proyectada del sistema gota fundida-refractario, evaluando el contorno de dicha imagen proyectada de la gota fundida sobre el sustrato.

Los sustratos usados (evaluados) en el presente estudio han sido los que se presentan a continuación, los cuales no debemos olvidar que están formados por varios constituyentes policristalinos:

- Refractario de magnesia-cromo direct bonded (*db*).
- Refractario de magnesia-cromo de granos electrofundidos (*ef*).
- Refractario de alúmina-cromo de granos electrofundidos (*ef*).

Para la evaluación del ángulo de contacto y el grado de infiltración, se han usado diferentes fases fundidas procedentes de hornos correspondientes a diferentes etapas dentro del proceso pirometalúrgico en Atlantic Copper: mata del FSF (62% Cu) y escoria y cobre blíster de los PSC (tabla 4.29.). Las muestras fueron solidificadas y molidas a tamaño inferior a 0.149 mm, para tomar muestra final de 5-10 g. Esta muestra final fue conformada con la geometría de una briqueta cilíndrica de 1.5 mm x 3.0 mm con una prensa y la adición de agente ligeramente humectante para su aglomeración, para el caso de la mata y la escoria. En el caso del cobre blíster, éste es de carácter metálico, por lo que la preparación de esta muestra fue llevada a cabo por medios mecánicos (torneado de precisión).

Los sustratos se prepararon a partir de corte de muestras de los ladrillos refractarios industriales originales, a tamaño de 10 mm x 10 mm x 2 mm, a las cuales se les aplicaron un tratamiento de pulido, eliminando así posibles interferencias en los resultados finales debido a la presencia de rugosidades.

La muestra final fue introducida en baño de acetona con ultrasonidos durante 3 minutos para eliminar posible polvo que hubiera podido penetrar en los poros durante el proceso de corte y pulido.

Tabla 4.29.: Composición química de los sustratos refractarios estudiados y de las fases fundidas usadas en este estudio. Unidades en wt%.

Refractarios	MgO	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	P ₂ O ₅
Mg-Cr <i>ef</i>	65.00	19.50	1.40	0.90	8.20	5.00	-	-
Mg-Cr <i>db</i>	56.50	24.00	1.40	0.70	8.80	7.00	-	-
Al-Cr <i>ef</i>	-	31.00	3.80	-	0.50	56.50	5.50	1.30
Fases fundidas	Cu	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe	Pb	Fe ₃ O ₄
Mata	62.97	22.40	0.54	0.01	0.35	12.97	0.31	3.00
Escoria de PSC	47.56	0.15	9.20	0.40	0.70	19.34	1.98	-
Cobre blister	99.2	-	-	-	-	-	-	-

El equipo usado para llevar a cabo los experimentos ha sido un microscopio con calentamiento EM301 (fig. 4.99.), provisto de cámara de alta resolución para grabación y software para el procesado de las imágenes para determinar el volumen de la fase fundida en cada momento y su evolución sobre el sustrato de refractario.

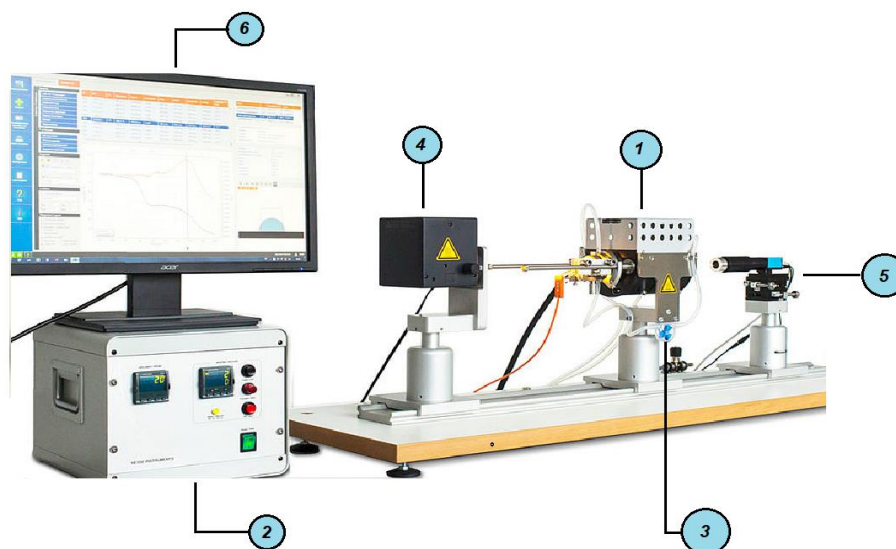


Fig. 4.99.: Microscopio con calentamiento EM01. ① Horno eléctrico de calentamiento (elementos de MoSi₂), ② Sistema de control del calentamiento ③ entrada de gas para control de la atmósfera, ④ fuente de luz y control de intensidad, ⑤ cámara de alta resolución para grabación de imágenes, ⑥ PC para el control del sistema y software para el procesado y análisis de las imágenes.

Los experimentos se llevaron a cabo colocando varias muestras fundidas sobre los sustratos, todo calentado en atmósfera de nitrógeno siguiendo una primera fase de subida de temperatura a ritmo de 60°C×min⁻¹ hasta los 1180°C para seguir a ritmo de 10°C×min⁻¹ hasta los 1350°C y finalmente mantener esta temperatura final durante 30 minutos. Este tiempo se estima como el necesario para obtener el estado estacionario del sistema en lo que respecta a la infiltración.

La forma geométrica de la imagen proyectada que va formando en el tiempo la gota fundida-sustrato (fig. 4.100.) es grabada y procesada mediante software de imagen, llevando a cabo el análisis de parámetros geométricos (línea base, altura y ángulos de contacto de ambos lados).

Gracias a este análisis geométrico de la forma de la gota en condición final estacionaria, se determina el volumen infiltrado comparando el volumen inicial con el final remanente sobre el sustrato. Se relaciona el volumen con los parámetros geométricos evaluados por el análisis de imagen mediante la ecuación 7 obtenida por Sommers y Jacobi [170]:

$$V = \left(\frac{\pi D^3}{24}\right) * \left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{\text{sen}^3\theta}\right)$$

Ec. 7: Ecuación obtenida por Sommers y Jacobi [170]

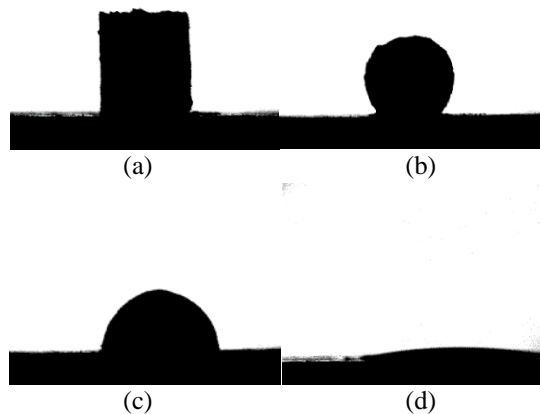


Fig. 4.100.: Imágenes grabadas mostrando la evolución del sistema gota fundida-sustrato. (a) estado inicial, (b) formación de esfera con muestra totalmente fundida, (c) formación de forma de hemisferio, (d) condición final estacionaria.

4.5.1.4. Resultados y discusión

Los resultados de los test llevados a cabo muestran ciertas diferencias debido a que el refractario que actúa como sustrato resulta un material muy heterogéneo por lo que el tamaño relativo entre la muestra fundida y los elementos microestructurales del refractario (tamaño de grano y poro) resultan de gran influencia.

Para este trabajo, el tamaño de gota es cercano al tamaño de los granos de la microestructura del refractario, por lo que ciertas diferencias son encontradas al hacer repeticiones de un mismo experimento, como puede observarse en las figuras 4.101., 4.102 y 4.103., aunque el patrón de comportamiento es muy similar, por lo que los resultados resultan válidos para cualquier caso. Además, para corroborar los datos se llevan a cabo 5 repeticiones, de las cuales se obtienen los resultados finales para cada sistema fase fundida-refractario (tabla 4.30.).

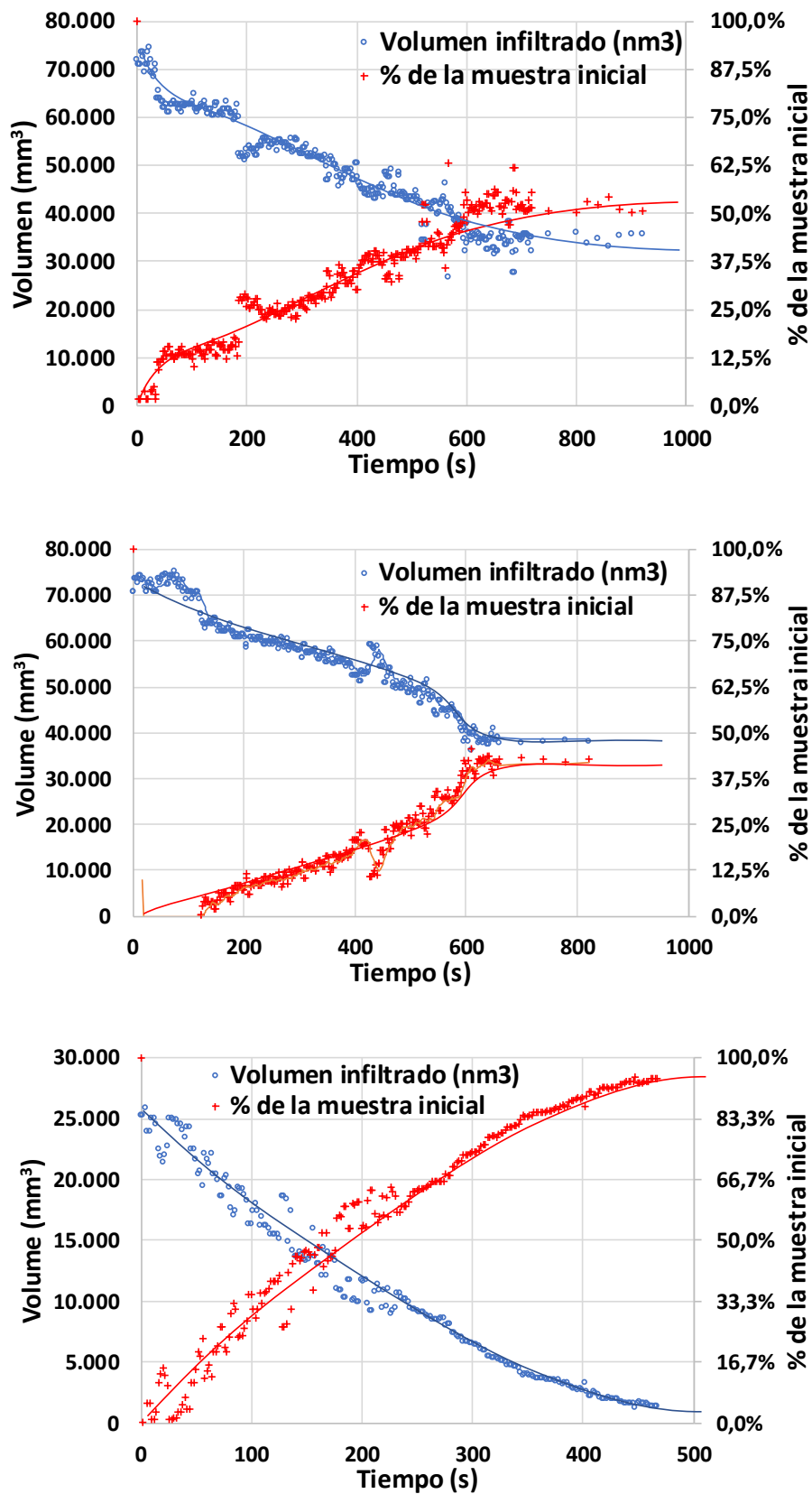


Fig. 4.101.: Evolución de la infiltración de la mata de FSF (como mm³ y porcentaje de muestra inicial) sobre MgCr *ef.*

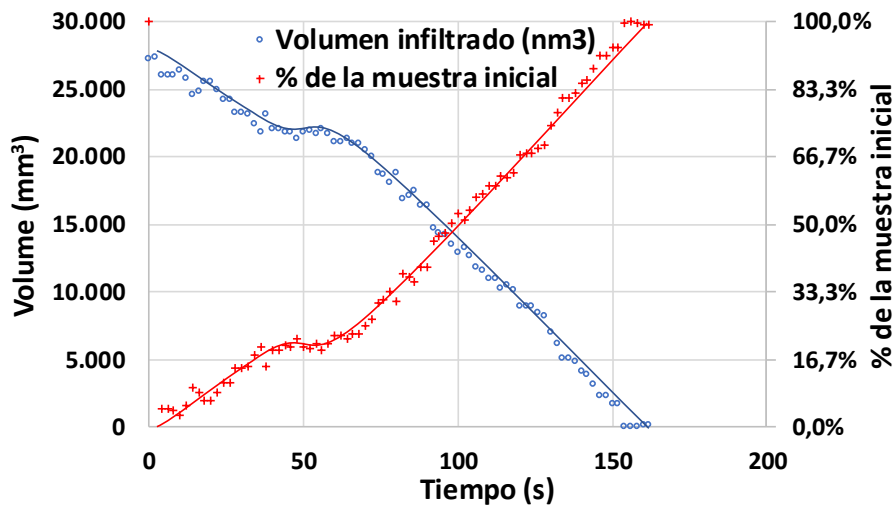
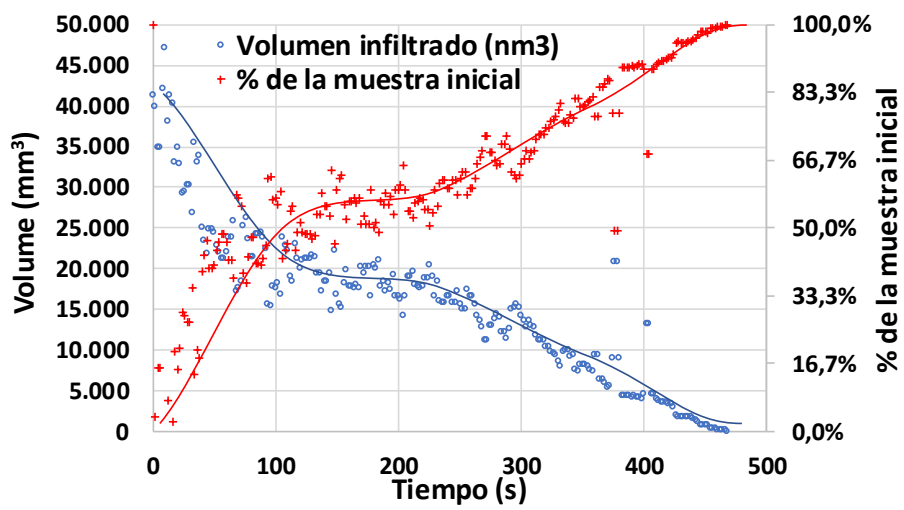
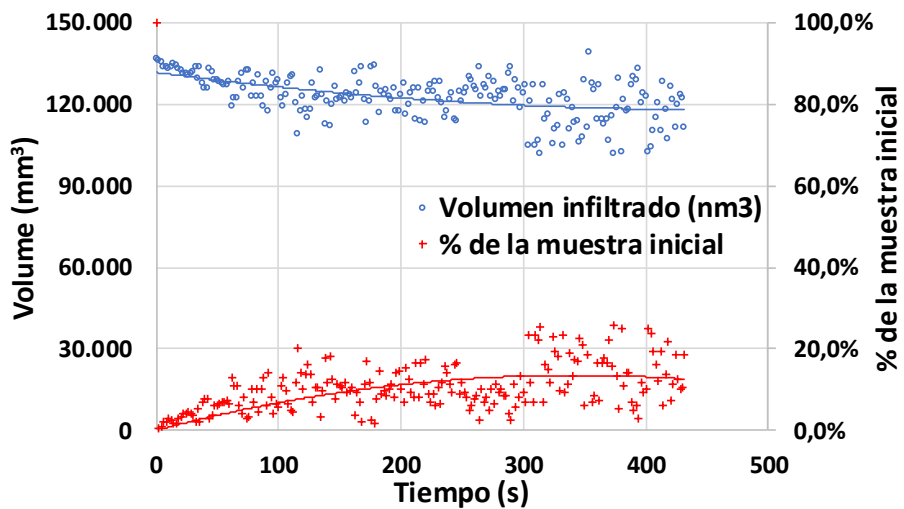


Fig. 4.102.: Evolución de la infiltración de escoria de PSC (como mm³ y porcentaje de muestra inicial) sobre MgCr db.



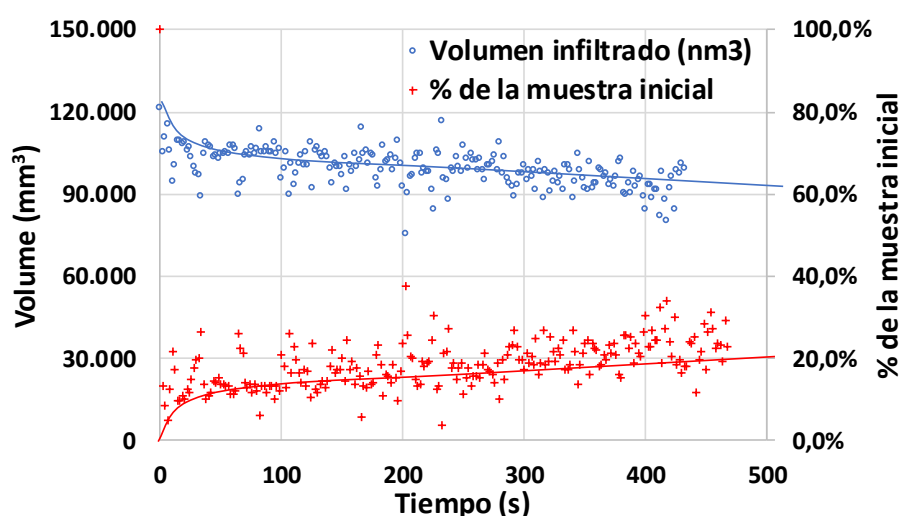


Fig. 4.103.: Evolución de la infiltración de cobre fundido (como mm³ y porcentaje de muestra inicial) sobre sobre refractario (a) Al-Cr *ef* y Mg-Cr *db* (b).

Tabla 4.30.: Resultados de la infiltración de las fases fundidas (vol.% de la cantidad inicial) y el tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario.

Sustrato refractario	Fase fundida	Vol.% de infiltración	Tiempo para alcanzar la máxima infiltración (s)
MgCr electrofundido	FSF mata	51.82 ± 10.14	627 ± 123
MgCr direct bonded	FSF mata	69.19 ± 25.21	863 ± 393
AlCr electrofundido	FSF mata	34.91 ± 6.44	734 ± 173
MgCr electrofundido	PSC Escoria	91.22 ± 7.03	144 ± 49
MgCr direct bonded	PSC Escoria	95.32 ± 9.04	329 ± 142
AlCr electrofundido	PSC Escoria	62.42 ± 19.02	201 ± 80
MgCr electrofundido	Cu	15.00 ± 3.43	664 ± 70
MgCr direct bonded	Cu	29.85 ± 11.28	683 ± 194
AlCr electrofundido	Cu	9.09 ± 2.78	504 ± 183

De cara a obtener mayor grado de información de la interacción física referente al proceso de infiltración entre las fases fundidas y los tipos de refractarios analizados, se lleva a cabo la medición experimental del ángulo de contacto aparente (θ) (sistema no ideal) entre cada fase fundida y el sustrato de refractario evaluado.

Se usa la misma metodología que para los experimentos de infiltración descritos anteriormente, aunque el calentamiento fue llevado a cabo a 20°C×min⁻¹ hasta obtener los 1180°C, y a 10°C×min⁻¹ hasta los 1350°C. Los sustratos evaluados fueron en este caso tres constituyentes básicos del refractario (materias primas), los cuales además no presentan porosidad, aunque no son componentes puros. Estas materias primas son, mineral de MgO, mineral de cromita y magnesia-cromo electrofundida. Para el caso concreto del mineral de cromita, aparecieron fracturas, las cuales fueron evitadas sometiendo la muestra a tratamiento térmico previo de 70°C durante 48 horas.

De la observación de los resultados, se obtiene que el ángulo de contacto en ambos lados de la gota formada ($\theta_{dcho.}$ y $\theta_{izq.}$) son bastante coincidentes en la mayoría de los casos (fig. 4.104. y tabla 4.31.). Se denota mucha diferencia entre los ángulos de contacto, así como entre las velocidades de propagación de la gota para cada caso estudiado (ver resumen en la tabla 4.31.).

Tabla 4.31.: Resumen de los resultados del porcentaje de líquido infiltrado, y el tiempo empleado en obtener el estado estacionario.

Substrato	Fase fundida	Dispersión de gota	θ_e (equilibrio)
Mineral MgO	FSF mata	Rápido	44
Mineral cromita	FSF mata	Lento	12
“Al-Cr” electrofundida	FSF mata	Rápido	67
Mineral MgO	PSC Escoria	Lento	14
Mineral cromita	PSC Escoria	Rápido/Lento	9
“Al-Cr” electrofundida	PSC Escoria	Rápido	52
Mineral MgO	Cu	Rápido	70
Mineral cromita	Cu	Rápido	69
“Al-Cr” electrofundida	Cu	Rápido	74

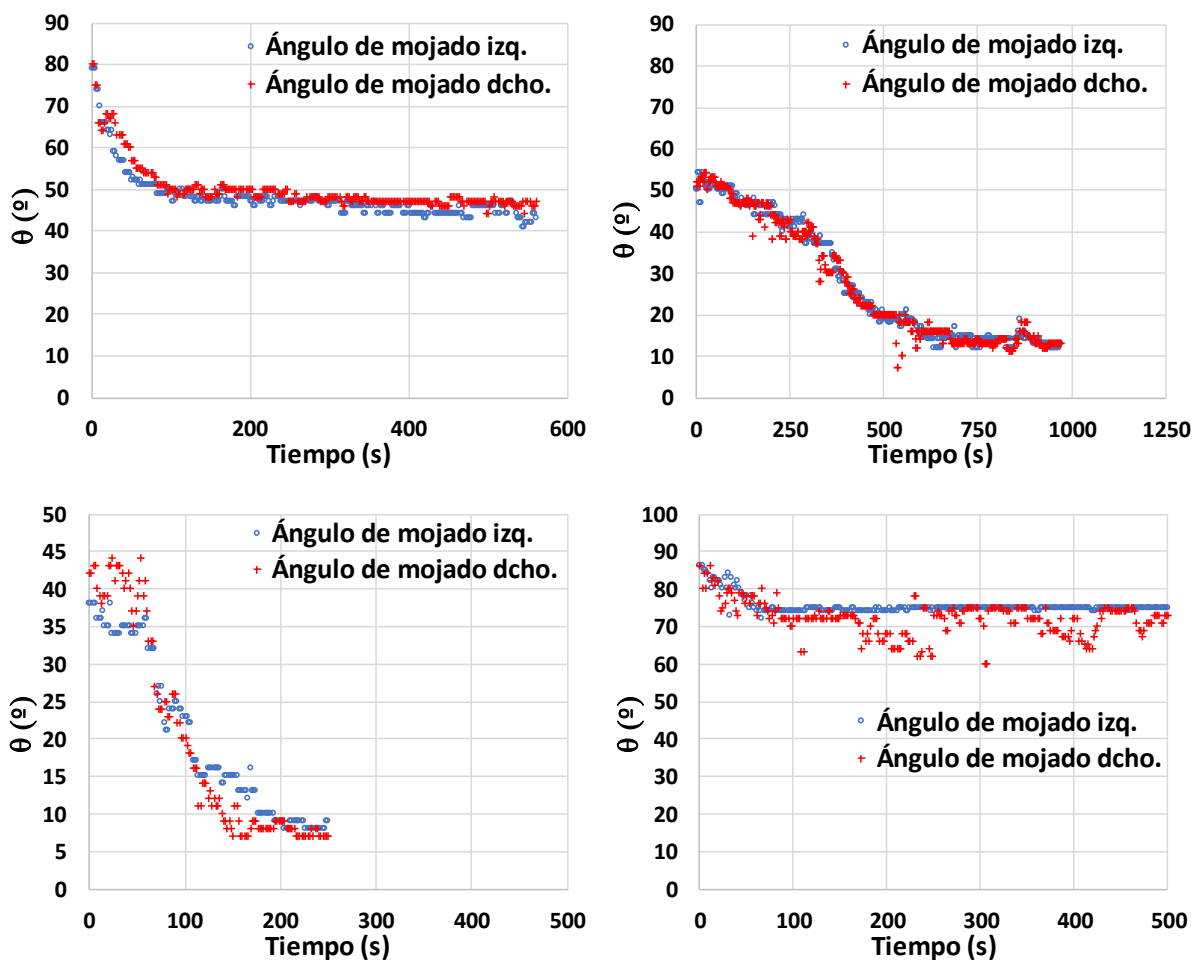


Fig. 4.104.: Evolución del ángulo de contacto entre mineral de MgO y mata (arriba izq.); mineral de cromita y mata (arriba dcha.); mineral de cromita y escoria de PSC (abajo izq.); Al-Cr electrofundida y Cu (abajo dcha.). Puntos rojos son $\theta_{dcho.}$ y los azules son $\theta_{izq.}$

4.5.1.5. Conclusiones

Teniendo en cuenta la importancia del fenómeno de mojabilidad e infiltración como primeros pasos de la secuencia de degradación del refractario, y además dada la complejidad microestructural de los materiales refractarios, resulta de especial interés llevar a cabo el estudio del fenómeno de infiltración basándose en resultados experimentales reales. Resultados basados en refractarios estudiados en el presente trabajo (y alúmina-cromo) y muestras de materiales fundidos obtenidas de los hornos industriales estudiados.

La técnica de “sessile drop” ha sido la opción utilizada de forma combinada con la cuantificación de material infiltrado, así como el análisis de la mojabilidad de las fases fundidas sobre los constituyentes puros a partir de los cuales se fabrican los refractarios.

Los resultados muestran que la microestructura de los refractarios basados en mayor proporción de material electrofundido presentan mejor comportamiento de cara a la resistencia a la infiltración por parte de las fases fundidas. Además, la sustitución de la magnesia por la alúmina como constituyente principal del refractario, mejora sensiblemente la resistencia a la infiltración del material.

4.5.2. Ataque dinámico

4.5.2.1. Introducción

Una forma clásica usada por otros autores para evaluar a escala laboratorio la degradación química de los refractarios ha sido llevar a cabo ataques estáticos a los refractarios usando probetas sobre las que se vierte material fundido y manteniendo su temperatura durante un tiempo determinado (12-15h normalmente). Posteriormente se evalúa el perfil de degradación, de forma macroscópica o bien mediante el uso de micrografías (menos habitual por el coste y el tiempo empleado).

Un paso más en este tipo de experimentos controlados son los ataques dinámicos, los cuales evalúan no sólo la degradación química producida por la fase fundida sobre el refractario, sino el efecto adicional de erosión provocado por el movimiento del fundido.

En el presente trabajo se ha planteado una forma innovadora para llevar a cabo ataques dinámicos a escala industrial, mediante la inmersión de una probeta de muestra refractaria en una canal de salida de escoria de un horno SAF por la que fluye escoria procesada del horno. Adicionalmente se han llevado a cabo experimentos de ataque estático los cuales serán comparados.

4.5.2.2. Objetivo del estudio

Los objetivos de llevar a cabo este tipo de ataque dinámico no convencional son los expuestos a continuación:

- Evaluar la degradación química del refractario en condiciones controladas de tiempo y cantidad de escoria en contacto con el mismo.
- Evaluar el efecto de la erosión provocada por el flujo de la escoria fundida que golpea el refractario por el efecto fluidodinámico de la escoria en movimiento respecto al refractario.

Destacar que con este tipo de ataque dinámico innovador se pretende obtener ciertas ventajas respecto a otro convencional llevado a cabo en laboratorios:

- Las condiciones son más reales que las llevadas a cabo en un ataque dinámico convencional de laboratorio, dado que la escoria es continuamente renovada de forma masiva (90 tph).
- La escoria que entra en contacto con el refractario es una escoria industrial (no sintética), por lo que resulta lo más acorde posible a la realidad de lo que es un proceso industrial.

4.5.2.3. Metodología

Los ataques estáticos fueron llevados a cabo formando crisoles con las muestras refractarias (fig. 4.105.), aportando 70 g de escoria de diferentes puntos del proceso: etapa de fusión en horno flash, etapa de conversión en horno convertidor Peirce Smith y escoria de salida de horno de limpieza de escorias (SAF).

Las muestras fueron fundidas en horno eléctrico siguiendo curva de calentamiento de 4°C/minuto hasta los 1200°C y de 1°C/minuto hasta llegar finalmente a los 1250°C que fue la temperatura a la que se llevaron a cabo los ensayos, manteniéndola durante 5 horas en atmósfera oxidante.

Después de los tests, se cortaron las muestras por la parte central, extrayendo la muestra final para el análisis mediante microscopía electrónica (EPMA-WDS) (fig. 4.106.).

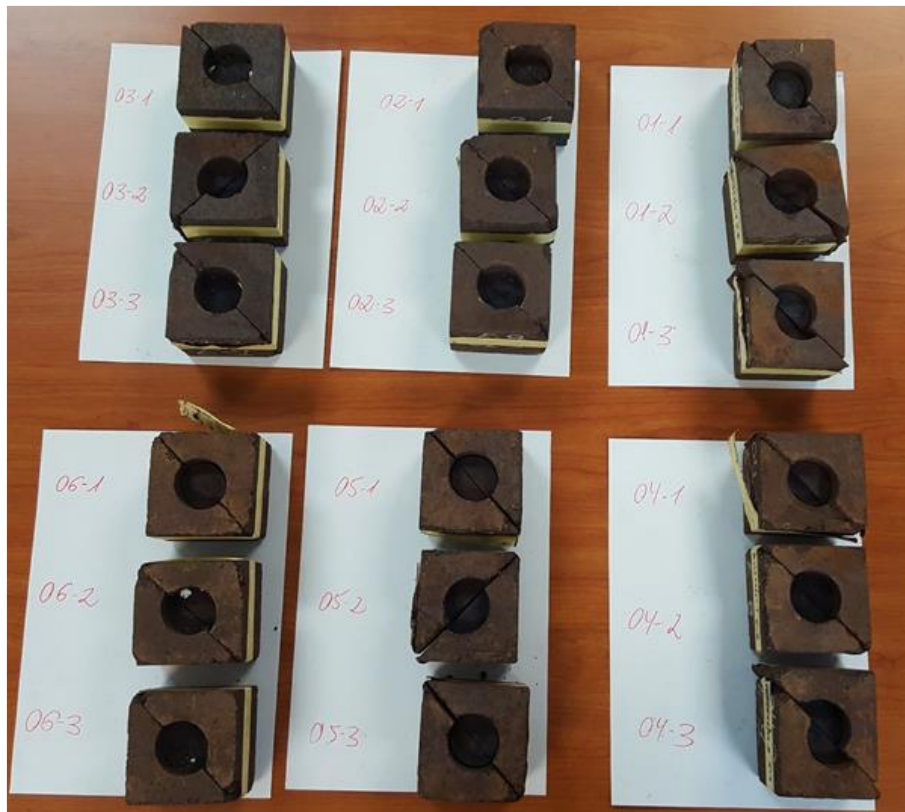


Fig. 4.105.: Crisoles de refractario para evaluación de resistencia a la degradación química mediante ensayos de ataque estático.



Fig. 4.106.: Perfil de los crisoles después de llevar a cabo los ataques estáticos. Se señala con círculo la muestra final tomada para llevar a cabo el análisis mediante EPMA-WDS.

La metodología usada para el ataque dinámico ha sido desarrollada específicamente en el marco de este trabajo de investigación, no encontrándose ningún trabajo similar en la literatura. Las probetas de refractario fueron colocadas en forma suspendida (asemejándose a un péndulo) en el interior de una canal de salida de escoria procesada del horno SAF de Atlantic Copper (fig. 4.107.).

La muestra final para análisis micrográfico se tomó de la zona inferior de la probeta (zona más sumergida) y en la cara que se encontraba enfrentada al flujo de escoria (fig. 4.107.-C). Esta muestra final fue preparada (pulida) como de se describe en la sección 3.1. para ser sometida a análisis micrográfico usando (EPMA-WDS).

El flujo de escoria en contacto con el refractario fue de 90 ± 15 tph; medido por volumetría y por el peso de la cantidad de escoria obtenida, dado que ésta es granulada con agua y resulta un producto de venta.



Fig. 4.107.: A: Posicionamiento de la probeta de refractario en la canal por la que fluirá la escoria fundida. B: Imagen durante uno de los test llevados a cabo (flujo de escoria de 90 ± 15 tph). C: Probeta de Mg-Cr después de uno de los test, donde se identifica la zona sumergida y la muestra final para análisis.

Los test se llevan a cabo para la evaluación de tres tipos de refractarios diferentes: dos refractarios de magnesia-cromo de liga directa de granos cuya diferencia entre ambos reside en la diferente proporción de EMC y además un refractario de naturaleza alúmina-cromo (composiciones en la tabla 4.33.). El tiempo de residencia de las probetas en la canal estando en contacto con el flujo de escoria (90 ± 15 tph; densidad de 3.78 g/cm^3 [164]) fue de 2, 4 y 8 horas, siendo la temperatura de la escoria $1280\text{-}1310^\circ\text{C}$ (medida in situ con termopares de inmersión).

Adicionalmente al ataque dinámico, se llevan a cabo cálculos termoquímicos usando las bases termodinámicas y algoritmo de cálculo basados en minimización de energía libre de Gibbs de FactSage®.

4.5.2.4. Resultados y discusión

4.5.2.4.1. Refractario original

Como punto de partida, se analizó la microestructura de los refractarios antes de ser usados en estos tests. Para el caso de los refractarios de magnesia-cromo, los resultados obtenidos son los presentados en la sección 4.1.2. dado que se usaron los mismos refractarios en este caso. La única diferencia encontrada ente los dos refractarios de magnesia-cromo reside en el contenido de EMC, siendo mayor para el tipo B que para el A (y viceversa para el contenido de magnesia).

Referente al refractario basado en alúmina-cromo, los aspectos más destacados son los expuestos a continuación que derivan de las observaciones de las imágenes BSE (fig. 4.108., 4.109., 4.111. y 4.112.; análisis en la tabla 4.33.):

- La fase más abundante está formada por alúmina-cromita-sílice electrofundida (Al-Cr-Si en la fig. 4.108.), estando formada la microestructura de esta fase por cristales de alúmina-cromita con proporciones variables de Al-Cr (AC1, AC2 y AC3 en la fig. 4.109. y tabla 4.33.) y cristales de gran tamaño de alúmina (>99.0 wt% Al₂O₃; E-Al en la fig. 4.108.) con corona de alúmina-cromita (E-AC). Esta corona de alúmina-cromita presenta variaciones composicionales en función de la distancia al cristal de alúmina (zonación), la cual se evidencia en la figura 4.109.
- Granos de Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂ electrofundido (AZS) conforman otra de las fases encontradas en este tipo de refractarios (fig. 4.108.).

La figura 4.112. muestra detalle de esta fase, formada por matriz de alúmina-sílice y fase dispersa con elevado contenido de zirconia y de tamaño muy variable; la composición química se muestra en la tabla 4.33.).

- Se observa baja porosidad, como consecuencia de que las diferentes fases o granos no poseen pocas regiones intergranulares como consecuencia de su naturaleza electrofundida. (fig. 4.109.).

La presencia de estos poros es dispersa (porosidad del 13 vol.% según el fabricante).

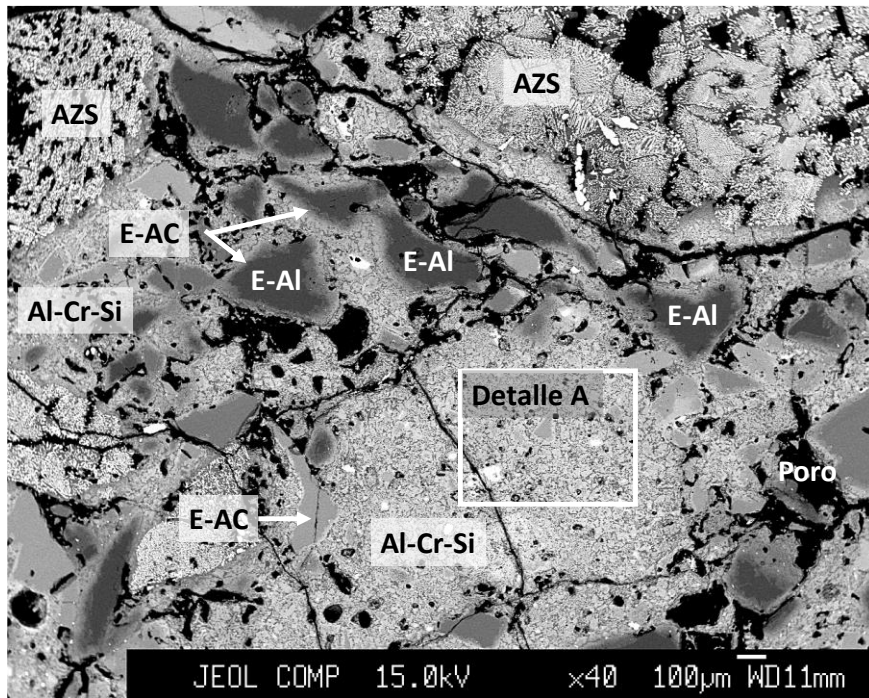


Fig. 4.108.: Imagen BSE donde se muestra la microestructura del refractario de alúmina-cromo antes de ser usado. AZS: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ electrofundida; E-Al: alúmina electrofundida; E-AC: alúmina-cromo electrofundida; Al-Cr-Si: alúmina-cromita-sílice electrofundida.

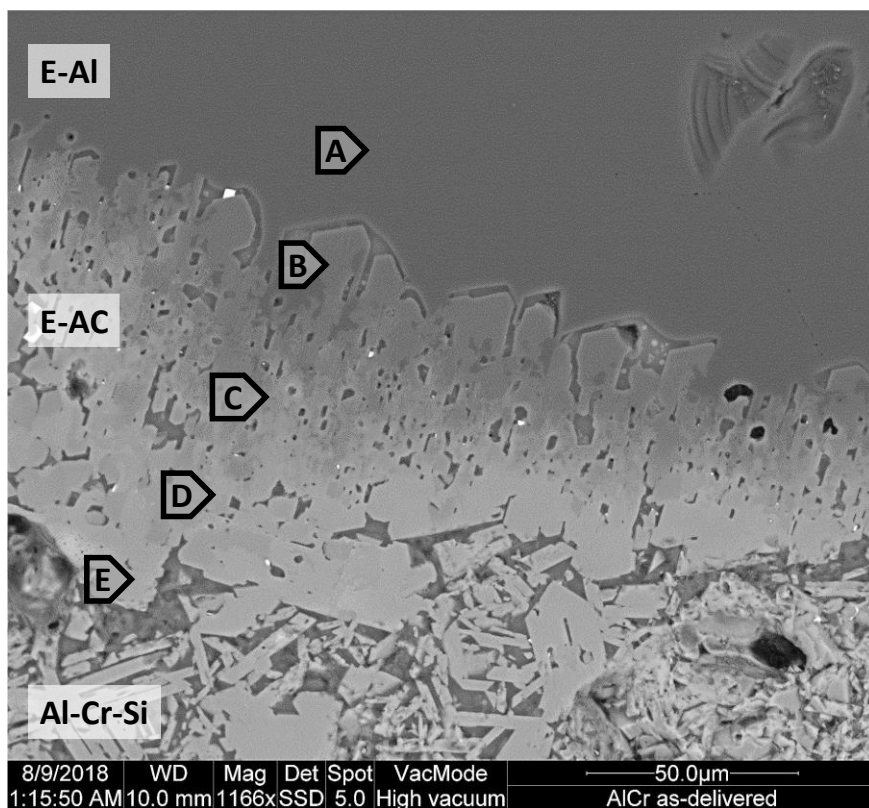


Fig. 4.109.: Detalle de borde de grano de alúmina electrofundida (E-Al) mostrando de forma magnificada de la corona de alúmina-cromo (E-AC) y la zona exterior de Al-Cr-Si. Se analizan los puntos A-E los cuales son mostrados en la figura 4.110.

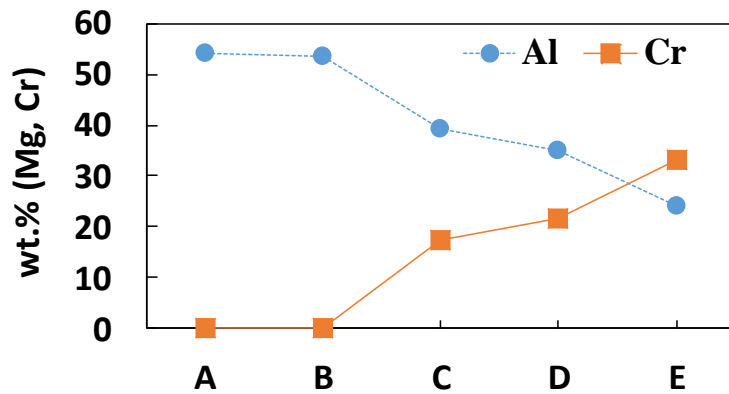


Fig. 4.110.: Variación de la composición (zonación) para la región alrededor de grano de E-Al como consecuencia del proceso de fabricación del refractario (fig. 4.109.).

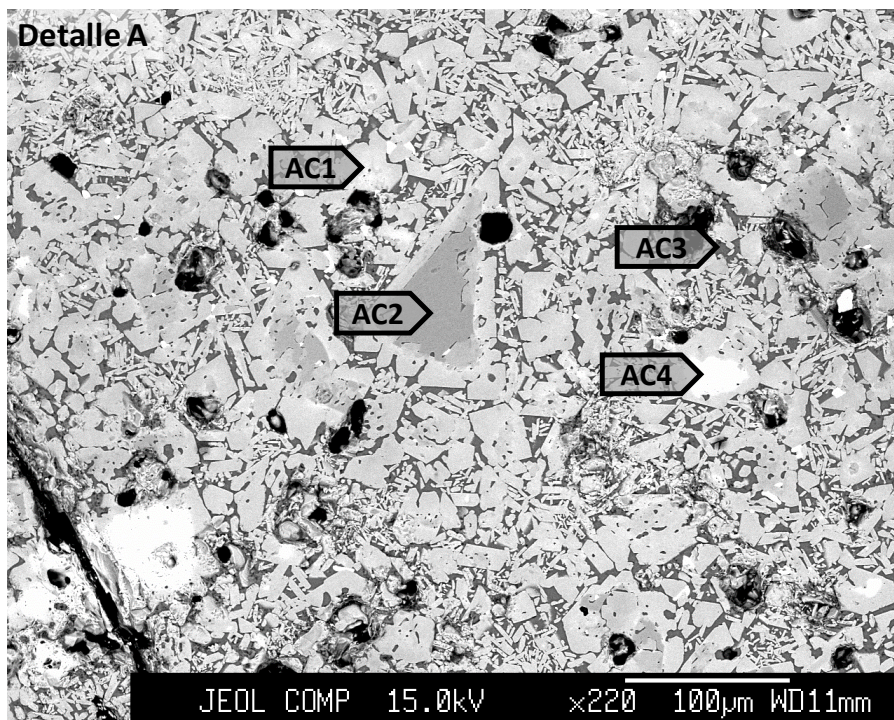


Fig. 4.111.: Detalle A de la alúmina-cromita-sílice electrofundida en la figura 4.108. La composición de los puntos analizados AC1, 2, 3, 4 se muestran en la tabla 4.33.

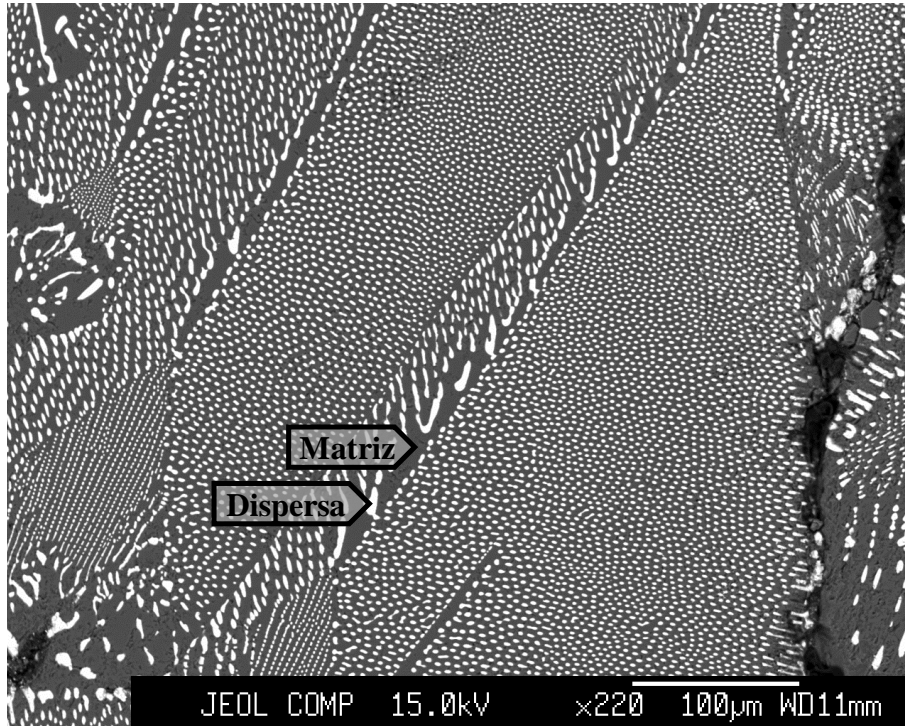


Fig. 4.112.: Imagen BSE de detalle de la fase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (AZS) de la figura 4.108. Los análisis de la matrix y la fase dispersa (disp.) se muestran en la tabla 4.33.

4.5.2.4.2. Resultados del test

La pérdida de volumen observada macroscópicamente en las diferentes probetas estudiadas es muy diferente, dependiendo ésta del tiempo en contacto con el flujo de escoria, así como del tipo de material evaluado (tabla 4.32.):

- Inicialmente la pérdida de volumen es mayor, y con el paso de las horas, ésta aumenta, pero a menor ritmo.
- Referente al material evaluado, el refractario de alúmina-cromo sufre desgaste mínimo (casi inapreciable), mientras que para el caso del refractario de magnesia-cromo éste es claramente mayor, destacando el caso de menor contenido de EMC en su estructura.

Tabla 4.32.: Datos de reducción de volumen (vol.%) de las probetas evaluadas mediante test de ataque dinámico llevado a cabo canal de escoria en este trabajo.

	Después de 2h	Después de 4h	Después de 8h
Tipo A	10	17	29
Tipo B	4	6	11.5
Tipo C	<1	<1	<1

Del análisis microestructural llevado a cabo a las muestras obtenidas de las probetas de los refractarios Mg-Cr y Al-Cr después de llevar a cabo el ataque dinámico, se obtienen los siguientes resultados destacables (refractario de magnesia-cromo: figuras de la 4.113. a 4.116.; refractario de alúmina-cromo: figuras 4.117. y 4.118.):

- Refractarios de magnesio-cromo:
 - Presenta banda externa formada por escoria del SAF (punto 3 en fig. 4.116. y tabla 4.33.): fundamentalmente fayalita con textura esquelética, pero con mayor contenido de MgO (0.97 wt%) que la escoria original (0.41 wt%) como consecuencia del contacto con el refractario (aunque por corto período de tiempo). Hay zonas de la muestra que no presenta esta banda (fig. 4.113. y 4.114.).
 - Banda más interior que la descrita anteriormente la cual es propiamente una banda de reacción (ERL) presentando granos de cromita atacados parcialmente con corona de reacción (puntos 1 y 2 en fig.4.116. y tabla 4.33.; y granos en la zona superior de la fig. 4.115. detalle A) y difícilmente encontrando granos de cromita totalmente atacados, salvo los de menor tamaño (fig. 4.116.).

La zona interior de los granos de cromita (no atacada), presentan la misma composición que la del refractario original, independientemente de la posición en la banda de reacción (L1, L2, L3 granos de cromita en fig. 4.115. detalle A y tabla 4.33.).

En esta banda de reacción, se denota la ausencia de magnesia en ninguna de sus formas en las que aparecía en el refractario original que eran como granos de magnesia o bien como matriz de la EMC. Esta magnesia original (matriz L3 en la fig. 4.115. detalle A y tabla 4.33.) ha sido disuelta por la escoria fayalítica formando solución sólida olivino de alto número de magnesio (matriz L1 en la fig. 4.115. detalle A y tabla 4.33.), que para el caso de los granos de EMC resulta un proceso más gradual que para los granos de magnesia sinterizada (fig. 4.115.-A).

- Segunda banda de reacción más alejada de la cara caliente (IRL; figuras de la 4.113. a 4.116.) donde los granos de EMC y cromita no se encuentran químicamente afectados, y con presencia en las zonas intergranulares de vidrio rico en magnesio (solución sólida olivino). El *solidus* de esta fase olivino es más elevado que la escoria original (olivino fayalítico; bajo número de Mg) debido a la incorporación del magnesio procedente del refractario por disolución, lo que provoca el sobre-enfriamiento súbito y en consecuencia la formación de vidrio.

De la simulación con FactSage®, se obtiene el valor del *solidus* para los escenarios de antes y después de la incorporación del Mg, teniendo en cuenta la composición de esta fase: 1060.9°C y 1303.2°C (punto 5 en la fig. 4.116. y tabla

4.33.) respectivamente, calculados a $pO_2 = 3.52E-9$ atm. Este nuevo *solidus* más elevado a consecuencia de la incorporación de magnesio, es superior a la temperatura existente de la escoria, por lo que se llega a estado sub-*solidus* de forma muy rápida. Debido a ello, no es posible que se dé la cristalización, formándose en su defecto vidrio.

El análisis del vidrio formado muestra mayor contenido en calcio que la escoria original, lo cual es consecuencia de la disolución de la monticellita que originalmente se encontraba en las zonas intergranulares (4 y 5 en fig. 4.116. y la tabla 4.33.).

- Las zonas más interiores del refractario no presentan cambios estructurales en comparación al refractario original (fig. 4.114. y 4.115.), presentando los granos de EMC, cromita y magnesia sin cambios, así como conservando las fases localizadas en las zonas intergranulares.

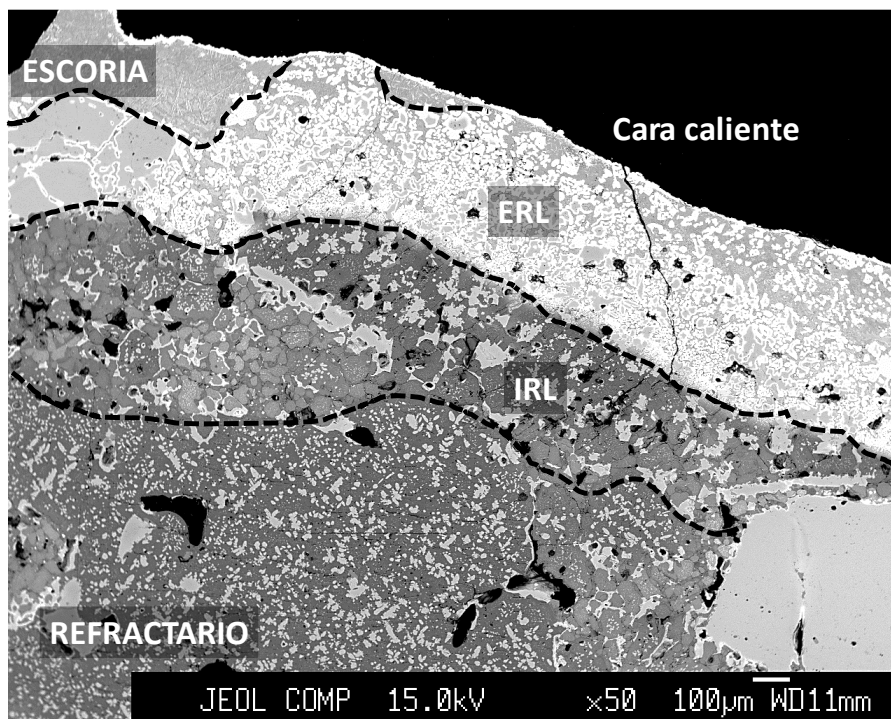


Fig. 4.113.: Imagen BSE de la cara caliente de una muestra de refractario de magnesio-cromo de elevado contenido en EMC después de haber sido sometida al ataque dinámico controlado descrito en este trabajo.

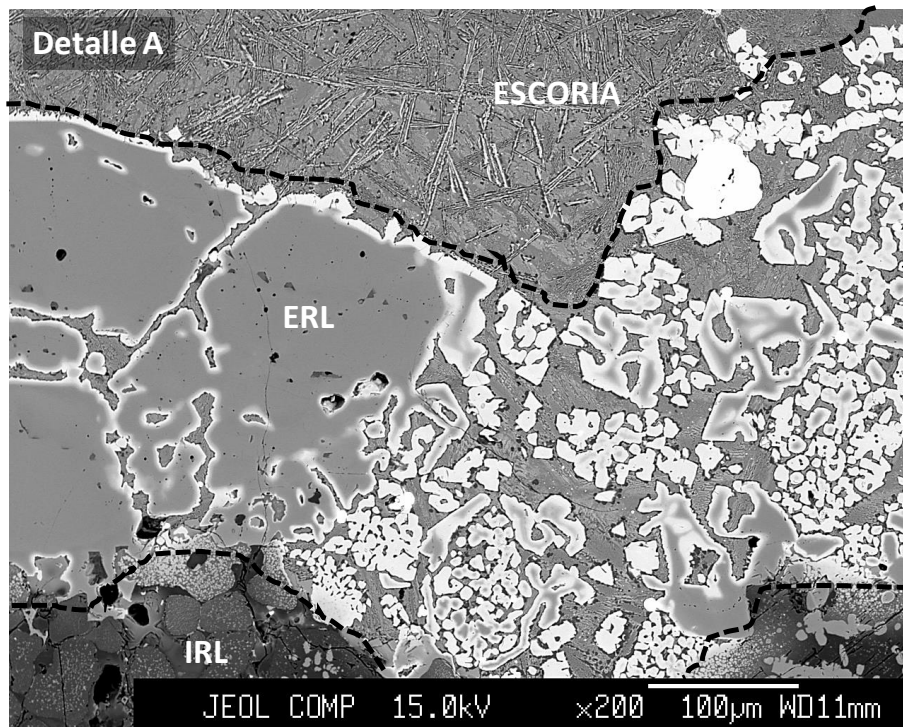
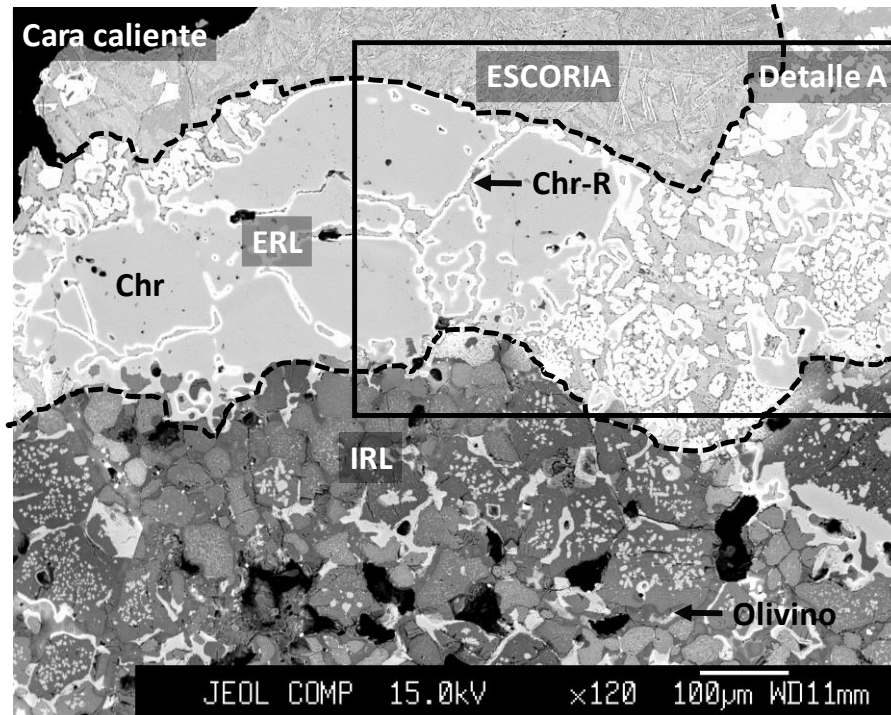


Fig. 4.114.: Imagen BSE de detalle de la figura 4.113. de la cara caliente del refractario en contacto con la escoria fundida procesada en el horno. Líneas de puntos: límites físicos de las bandas de reacción; ERL: banda de reacción exterior; IRL: banda de reacción interior.

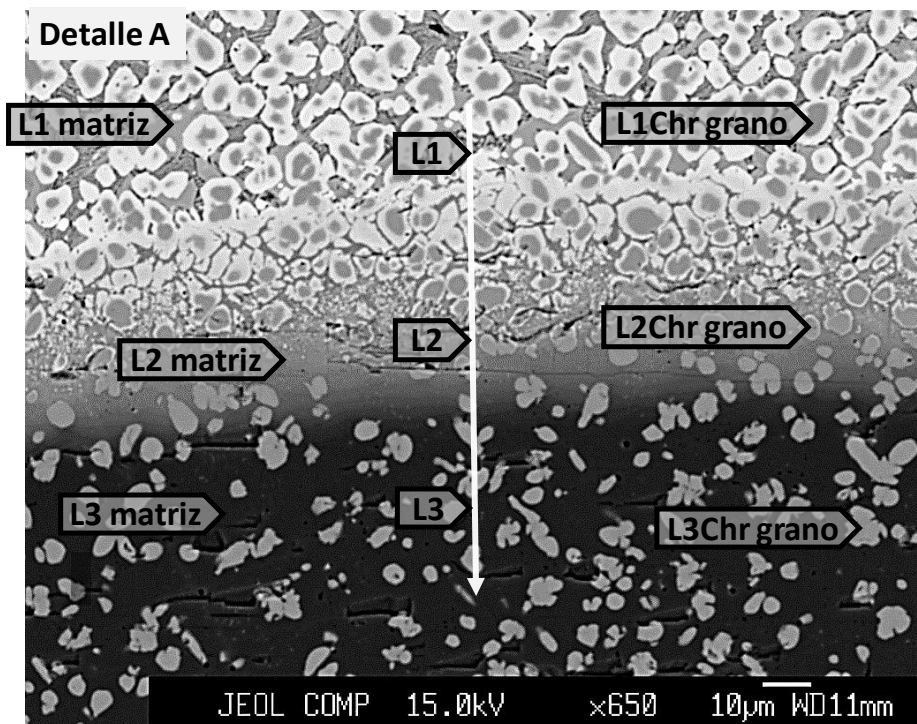
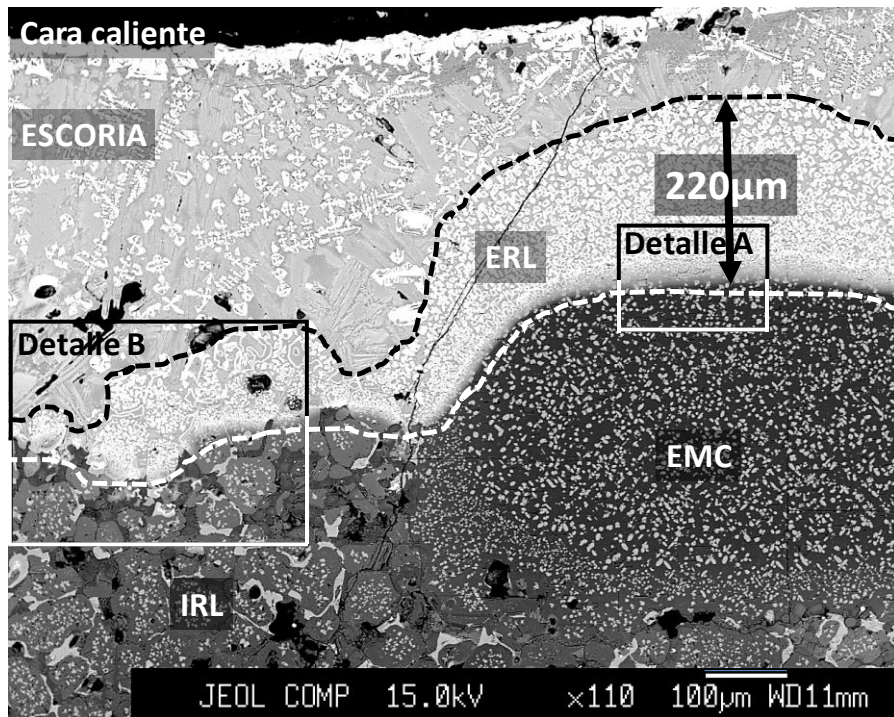


Fig. 4.115.: Imagen BSE de la degradación del refractario en su cara caliente en contacto con la escoria. Las imágenes A y B son detalles de la banda de reacción. Líneas de puntos: límites físicos de las bandas de reacción; ERL: banda de reacción exterior; IRL: banda de reacción interior; EMC: grano de magnesia-cromo electrofundido; EMC1: EMC atacado por escoria. El detalle B muestra la modificación química gradual de un grano de EMC en contacto con escoria; L1, L2 y L3 son niveles a los cuales se han llevado a cabo análisis (datos en la tabla 4.33.).

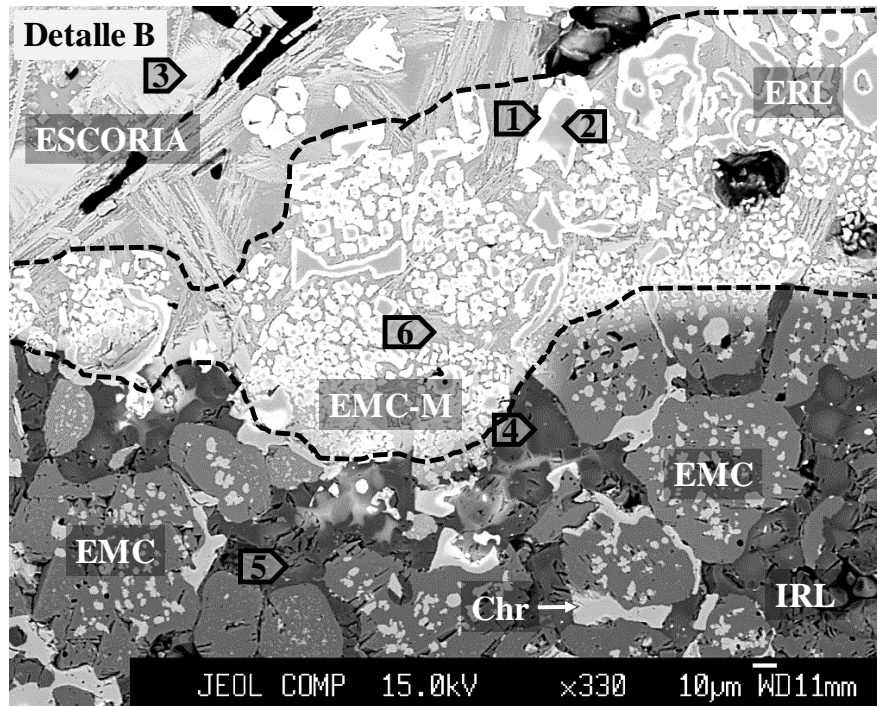


Fig. 4:116.: Detalle B en la figura 4.115. Líneas de puntos: límites físicos de las bandas de reacción; ERL: banda de reacción externa; IRL: banda de reacción interna; EMC: grano de magnesia-cromo electrofundido; EMC-M: EMC modificado por escoria; Chr: cromita. Los análisis de los puntos indicados se muestran en la tabla 4.33.

Si se comparan estos resultados de los ataques dinámicos con los obtenidos en los ataques estáticos, las similitudes son obvias, pero no sería posible haber obtenido conclusiones como las descritas, dado que el grado de ataque observado resulta muy poco avanzado. Ello se puede ver en las figuras 4.117. y 4.118. que se muestran a continuación y en los análisis químicos de la tabla 4.33.

Tabla 4.33.: Composición química de los puntos analizados en la figura 4.118., usando EPMA-WDS (unidades en wt.%).

Punto análisis	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	CuO	CaO	ZnO	TiO ₂	CuO	CaO	ZnO	TiO ₂
1	0,12	2,43	12,99	2,13	70,12	2,62	0,13	2,45	0,23	2,62	0,13	2,41	0,23
2	47,48	0,35	15,42	2,87	9,67	0,12	21,13	0,21	0,23	0,11	21,10	0,22	0,22
7	48,74	0,22	16,93	2,13	9,32	0,13	21,81	0,22	0,11	0,11	21,80	0,23	0,11
3	55,90	0,24	37,89	0,50	3,71	0,52	0,77	0,64	-	0,51	0,71	0,61	-
6	54,73	0,13	39,95	0,41	2,78	0,57	0,53	0,50	-	0,56	0,01	0,51	-
5	-	33,7	18,12	3,43	36,22	1,32	0,02	2,98	0,11	1,34	0	2,93	0,11
8	40,20	0,37	57,17	0,03	1,01	0,15	0,32	0,15	-	0,15	0,32	0,13	-
4	40,25	0,35	56,43	0,14	1,95	0,31	0,33	0,32	-	0,31	0,31	0,34	-
9	40,00	0,42	57,26	0,20	0,97	0,11	0,37	-	-	0,16	0,32	0,03	-

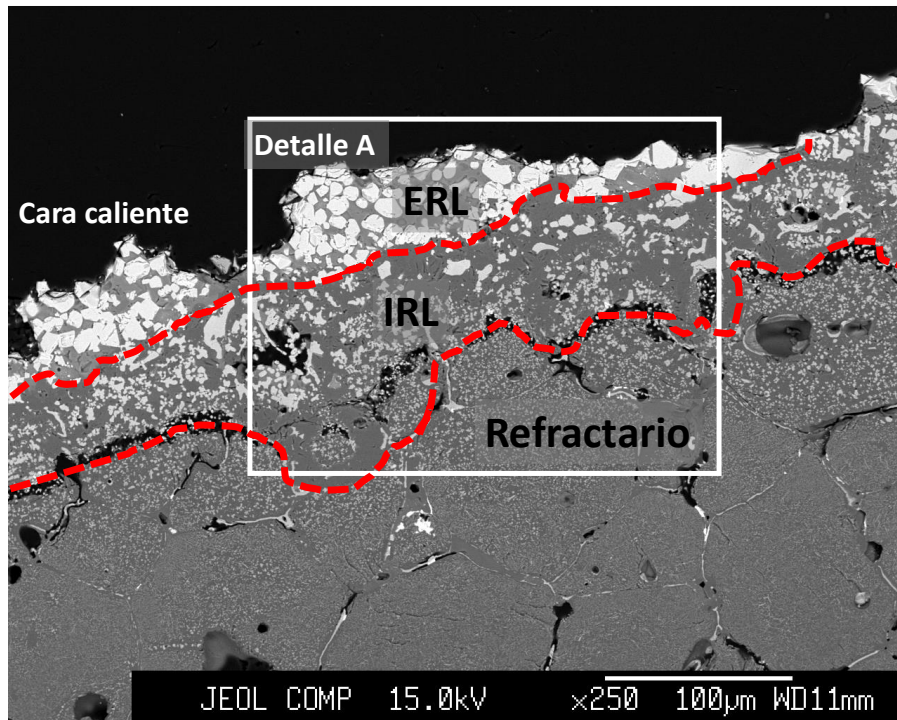


Fig. 4:117.: Cara caliente de refractario de magnesia-cromo de elevado contenido en EMC después de haber sido sometido a ataque estático por escoria de SAF. Líneas de puntos: límites físicos de las bandas de reacción; ERL: banda de reacción externa; IRL: banda de reacción interna.

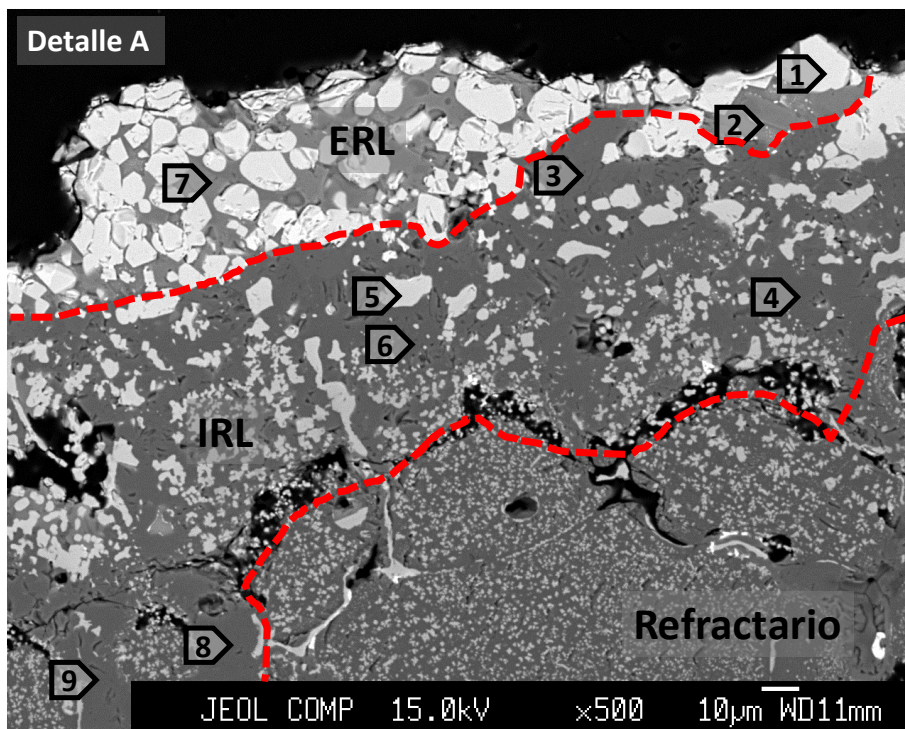


Fig. 4:118.: Detalle B en la figura 4.117. Líneas de puntos: límites físicos de las bandas de reacción; ERL: banda de reacción externa; IRL: banda de reacción interna; EMC: grano de magnesia-cromo electrofundido; EMC-M: EMC modificado por escoria; Chr: cromita. Los análisis de los puntos indicados se muestran en la tabla 4.33.

- Refractarios de alúmina-cromo:

- Presenta banda externa formada por escoria fayalítica del SAF (punto 8 en fig. 4.120. y tabla 4.34.), de igual forma la presentada en el caso de los refractarios de magnesia-cromo descritos anteriormente.
- A diferencia de los refractarios de magnesia-cromo, en este caso presenta banda de reacción única donde de evidencia la presencia de granos de alúmina-cromita dispersos químicamente modificados por la escoria; enriquecidos en hierro respecto a la original $[\text{Fe}(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4]$.

Esta degradación se presenta de forma gradual en, presentando corona de reacción con zonación: más hierro en las zonas perimetrales de los granos, siendo el contenido de Al y Cr el original en las zonas más interiores (puntos 11 y 17 respectivamente en la fig. 4.120. y tabla 4.34.).

El grado de ataque a los granos de Al-Cr puede ser evaluado gracias a las dimensiones de la corona de reacción (punto 9 en fig. 4.120. y tabla 4.34.). Además, se denota la presencia de vidrio en las zonas intergranulares, compuesto por sílice-alúmina con elevado contenido de hierro, (punto 7 en fig. 4.120. y tabla 4.34.).

- Las zonas más interiores a la banda de reacción, no presenta modificaciones microestructurales respecto al refractario original: alúmina electrofundida, alúmina-cromita electrofundida (puntos 13, 14 y 16 en fig. 4.120. y tabla 4.34.), Al-Zr-Si electrofundida (AZS) y vidrio (punto 18 en la fig. 4.120. y tabla 4.34.).
- La nueva espinela modificada generada a consecuencia de la interacción química con la escoria $[\text{Fe}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4]$ actúa como una buena barrera para nuevos ataques químicos [62, 171], lo cual queda evidenciado también en la pérdida de volumen tan extremadamente reducida (casi cero).

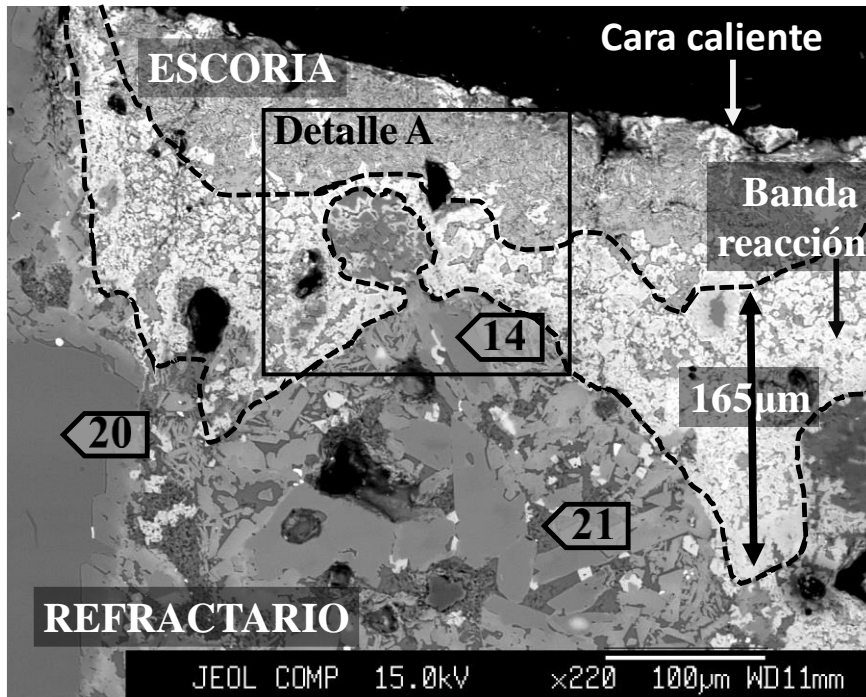


Fig. 4.119.: Imagen BSE de la banda de reacción en la cara caliente de refractario alúmina-cromo sometido al ataque dinámico controlado. Líneas de puntos: límites físicos de la banda de reacción. Los análisis de los puntos indicados se muestran en la tabla 4.34.

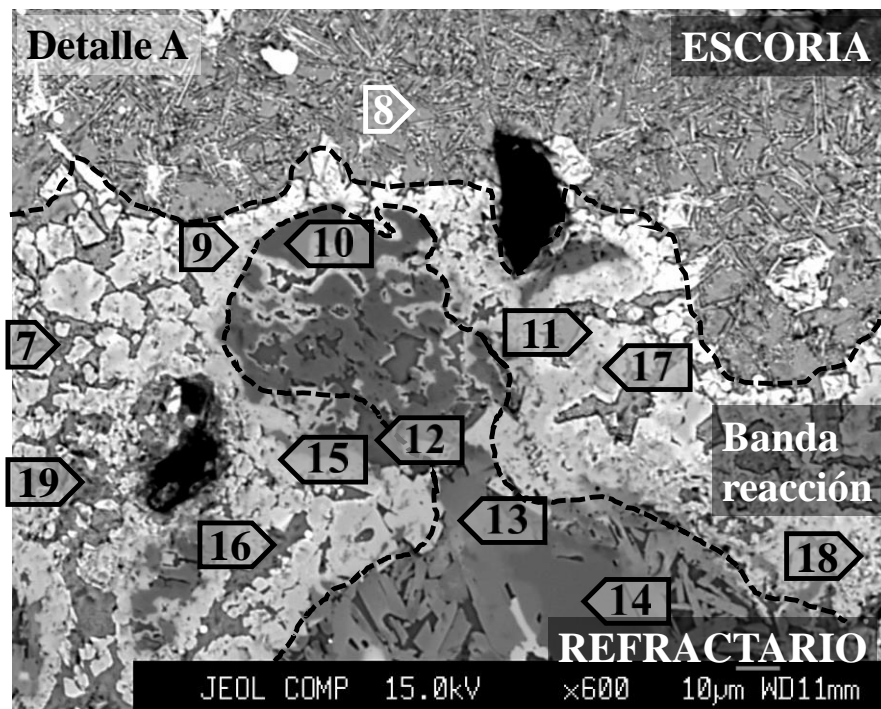


Fig. 4.120.: Detalle A corresponde a la banda de reacción de la figura 4.119. Líneas de puntos: límites físicos de la banda de reacción. Los análisis de los puntos indicados se muestran en la tabla 4.34.

CAPÍTULO 4: Resultados y discusión – Tests de infiltración y ataque

Tabla 4.34.: Composición química de los puntos analizados en las figuras 4.111., 4.112., 4.115., 4.116., 4.119. y 4.120., usando EPMA-WDS (unidades en wt.%). Los análisis de los refractarios originales son datos aportados por el suministrador.

		SiO ₂	ZnO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CuO	Na ₂ O	MgO	CaO	FeO	P ₂ O ₅	TiO ₂	ZrO ₂	Fe ₂ O ₃
Refractario	Tipo A	1.40	-	19.50	5.00	-	-	-	65.00	0.90	-	-	-	-	8.20
	Tipo B	1.42	-	24.39	7.11	-	-	-	57.42	0.71	-	-	-	-	8.94
	Tipo C	3.87	-	31.60	57.08	-	-	-	-	-	-	1.33	-	5.61	0.51
Fig. 4.115.	L1 (Chr corona)	0.06	0.96	9.03	1.76	0.03	0.05	0.01	8.68	0.01	74.25	-	0.24	-	-
	L1 (Chr grano)	-	0.04	53.62	12.87	-	-	0.03	22.10	0.04	12.25	-	0.23	-	-
	L2 (Chr grano)	0.03	0.06	54.16	11.72	0.01	-	0.01	21.88	0.07	12.47	-	0.21	-	-
	L3 (Chr grano)	0.02	0.06	54.13	12.38	-	-	0.02	22.14	0.05	11.23	0.01	0.23	-	-
	L1 (matriz)	32.13	1.70	1.45	0.06	-	0.15	0.06	11.32	0.08	53.64	0.04	0.04	-	-
	L2 (matriz)	0.24	0.98	3.23	0.31	0.05	0.11	0.04	64.53	0.41	32.13	0.01	0.02	-	-
	L3 (matriz)	0.06	0.01	4.01	0.21	-	-	-	93.59	0.03	3.28	-	0.06	-	-
Fig. 4.116.	1	0.54	0.94	1.12	2.29	0.02	0.05	0.03	0.82	0.03	87.19	0.01	0.62	-	-
	2	0.02	0.02	57.21	13.75	0.01	0.01	0.02	22.89	0.12	4.45	-	0.25	-	-
	3	43.60	2.45	-	2.12	0.74	0.29	0.39	0.97	2.44	44.26	0.05	0.14	-	-
	4	40.25	0.17	0.26	0.13	-	-	0.01	48.20	6.31	3.80	0.10	0.02	-	-
	5	38.85	0.42	0.26	0.07	-	-	0.02	42.84	1.63	16.36	0.03	0.03	-	-
	6	30.98	2.02	1.09	0.07	0.05	0.03	0.01	7.74	0.11	57.45	0.05	0.03	-	-
Fig. 4.111.	AC1	-	-	61.09	38.67	0.01	0.11	-	0.14	0.01	0.15	-	0.29	0.06	-
	AC2	-	0.01	41.34	59.05	-	-	-	0.17	0.02	0.04	0.11	0.41	0.02	-
	AC3	37.23	0.01	1.14	25.34	0.19	2.09	0.39	5.02	3.08	1.37	18.20	0.51	2.22	-
	AC4	-	0.01	93.17	3.30	-	0.03	-	0.04	0.01	0.05	-	0.46	-	-
Fig. 4.112.	Matriz	23.26	0.03	0.09	75.87	-	0.08	0.03	0.01	-	0.01	0.03	0.06	0.58	-
	Fase dispersa	-	0.03	0.10	0.40	-	0.03	-	0.02	0.02	0.05	-	0.11	97.94	-
Fig. 4.119 y 4.120.	7	49.57	0.93	1.36	7.25	2.04	0.20	0.66	1.01	2.10	30.48	0.42	0.06	0.19	-
	8	34.16	0.92	0.27	3.33	0.76	0.44	0.36	0.49	0.92	51.24	0.12	0.23	0.03	-
	9	1.87	1.91	27.01	14.93	0.14	0.06	0.14	0.33	0.06	50.66	-	0.33	-	-
	10	0.02	0.06	38.14	59.99	-	-	0.03	0.09	0.02	1.04	0.02	0.28	0.02	-
	11	2.69	1.62	31.52	12.81	0.11	0.24	0.19	0.41	0.05	48.13	0.04	0.34	-	-
	12	41.65	0.04	1.25	20.05	5.38	0.33	1.45	0.41	1.92	13.89	6.63	0.52	1.15	-
	13	0.06	-	51.19	48.38	0.03	0.05	0.03	0.24	0.02	0.57	-	0.50	0.03	-
	14	-	0.05	42.60	57.09	0.02	0.07	0.04	0.25	-	0.24	0.07	0.99	-	-
	15	0.04	-	49.17	51.50	-	-	-	0.10	0.01	0.04	0.01	0.17	0.04	-
	16	49.72	0.73	1.38	10.05	2.80	0.27	0.71	0.57	2.01	24.60	0.64	0.03	0.36	-
	17	0.04	0.45	38.40	22.12	-	0.28	0.01	1.29	-	33.60	-	0.20	0.01	-
	18	0.01	1.23	38.75	22.54	0.02	0.16	0.02	1.13	0.01	34.17	-	0.19	-	-
	19	34.77	0.55	2.05	7.07	2.04	0.07	1.00	0.44	1.67	30.29	0.78	0.09	0.23	-
	20	-	-	18.39	81.01	-	0.03	-	0.07	0.01	0.02	-	0.18	0.01	-
21	48.22	0.01	0.75	28.30	2.63	0.56	1.55	0.66	-	8.23	8.55	0.07	0.77	-	

4.5.2.4.3. Cálculos termoquímicos

La composición química de la escoria de salida del SAF fue evaluada mediante fluorescencia de rayos X (XRF) y el contenido de magnetita mediante Satmagan 135: 1.221 wt% Cu₂S, 0.352 wt% FeS, 29.598 wt% SiO₂, 52.146 wt% FeO, 9.340 wt% Fe₃O₄, 2.978 wt% Al₂O₃, 1.116 wt% CaO, 0.409 wt% MgO, 1.005 wt% ZnO, 0.091 wt% PbO, 0.645 wt% Na₂O, 1.208 wt% K₂O.

Como ha quedado de manifiesto en otras secciones de este trabajo (4.1., 4.2. y 4.3.), la presión parcial de oxígeno (pO₂) es un parámetro que claramente influencia los resultados termoquímicos de la interacción escoria-refractario debido a que determina la presencia de diferentes especies debido a la variación de los estados de oxidación de diversos elementos (definidos por el diagrama de predominancia en cada caso). Mediante el uso de las bases de

datos y algoritmos de cálculo de FactSage®, se determina que la pO_2 en este caso es de $3.52E-9$ atm., el cual será usado para los cálculos termoquímicos que a continuación se presentan en función de la cantidad relativa escoria-refractario en contacto (ratios en peso) (fig. 4.121. y 4.122.).

Se ha demostrado que uno de los principales procesos de degradación del refractario de magnesia-cromo es la disolución de la magnesia; como equivalencia con el refractario de alúmina-cromo se usará en este trabajo el parámetro de disolución de la alúmina contenida en el refractario original (tipo C). Lo mismo se aplicará para el caso de la fase espinela cuya formulación es AB_2O_4 [(Mg, Fe, Ni, Mn, Zn)(Fe, Cr, Al) $_2O_4$], siendo A y B cationes (de cargas +2 y +3, respectivamente); para el caso del refractario de magnesia-cromo, se usó en secciones anteriores el ratio Fe/Mg, por lo que en el refractario de alúmina-cromo, se usará el ratio Fe/Al.

En las figuras 4.121. y 4.122. se muestran los resultados de los cálculos termoquímicos llevados a cabo para ratio escoria-refractario en contacto igual a 1, de los cuales se pueden destacar los siguientes comentarios:

- La mayor parte del magnesio inicial del refractario de magnesia-cromo (tipos A y B) es disuelto (fig. 4.121.), formando un olivino de alto índice de magnesio; esto coincidió con el análisis de las imágenes de BSE (puntos 4 y 5 en la figura 4.116. y tabla 4.34.). En el tipo de material refractario de alúmina-cromo (tipo C), la fase de alúmina inicial fue eliminada completamente (18,4 wt% del refractario original) debido al ataque químico de la escoria.
- Originalmente, para los refractarios tipo magnesia-cromo (A y B), la ratio en peso Fe/Mg en la fase espinela de era de 1.25 and 1.06, respectivamente, y después del ataque con escorias alcanza los 6.07 y 5.30. En cambio, para el caso del refractario de alúmina-cromo, (C), la ratio Fe /Al varía desde el 0.02 original a 1.76 (fig. 4.122.).

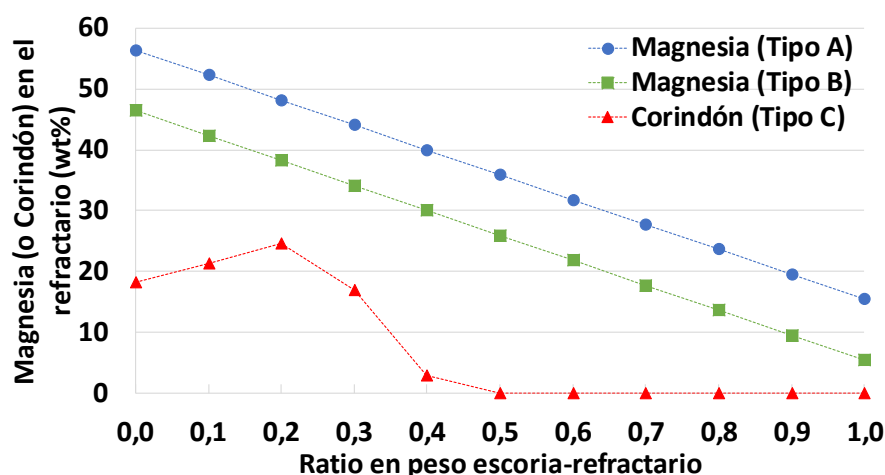


Fig. 4.121.: Contenido de magnesio (y alúmina) en el refractario estudiado en los ataques dinámicos, como consecuencia de la interacción química escoria-refractario (a diferentes ratios en peso de escoria-refractario).

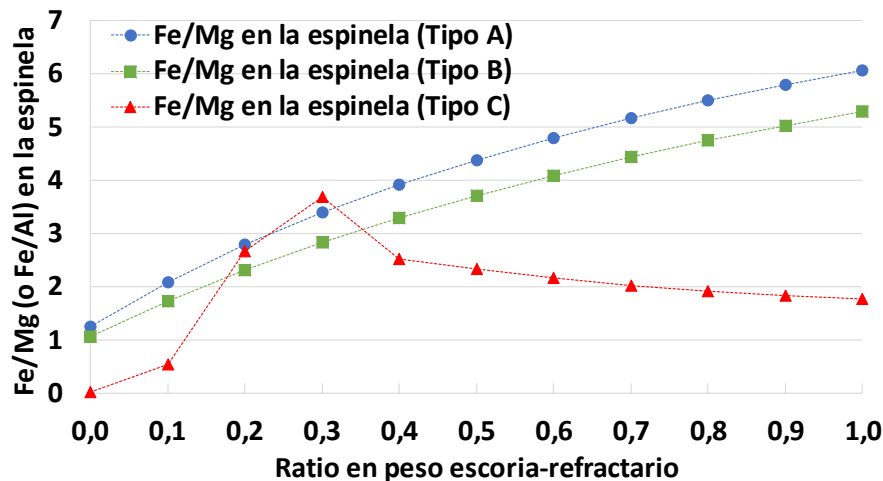


Fig. 4.122.: Ratio Fe/Mg (y Al/Fe) en la fase espinela de los refractarios estudiados en los ataques dinámicos, como consecuencia de la interacción química escoria-refractario (a diferentes ratios en peso de escoria-refractario).

Los cálculos termoquímicos de la simulación de la interacción entre la escoria del SAF y el refractario de magnesia-cromo son análogos a los obtenidos en la sección 4.3.4.2., los cuales han sido ampliamente desarrollados en dicha sección. Para el caso del refractario de alúmina-cromo, éstos muestran que la alúmina contenida en el refractario original es eliminada para formar principalmente escoria de alúmina-sílice. Ocurre de forma análoga a lo ocurrido con el MgO en el caso de los refractarios de Mg-Cr, pero dado que el contenido de alúmina en este tipo de refractarios es menor al MgO del refractario de Mg-Cr, el impacto de este efecto no es tan importante.

Referente al contenido de Fe/Al en la espinela, éste alcanza los 1.54, por lo que no se ve tan afectada como en el caso de la espinela de los refractarios de Mg-Cr.

La formación de vidrio en las regiones intergranulares de la banda de reacción interna del refractario de cromo-magnesia (fig. 4.116.) se simuló mediante cálculos termoquímicos con adiciones progresivas de MgO a 100 g. de escoria, con la composición química de la escoria muestreada en este trabajo (p_{O_2} igual a $3.52E-9$ atm. y temperaturas de 1200 y 1250°C). Los cálculos termoquímicos mostraron que las adiciones progresivas de MgO a la escoria promovieron la rápida formación de sólidos (la fracción de sólidos aumentó manteniendo la temperatura) (fig. 4.123.). En realidad, la escoria está en contacto con una cantidad relativamente alta de MgO en la capa de reacción interna y los poros en el refractario, por lo que, según estos cálculos termoquímicos, la formación de vidrio es una consecuencia de la rápida solidificación de la escoria fayalítica debida a la interacción con el MgO del refractario.

Se aplicó el mismo procedimiento para adiciones de Al_2O_3 a y misma composición de escoria (fig. 4.124.). Las diferencias con el MgO son que la fracción de sólidos igual a 1 se alcanza para Al_2O_3 más altos, y la variación de la fracción de sólidos con las temperaturas estudiadas no es tan notable. Una característica común de ambos casos es que bastaron pequeñas adiciones de MgO o Al_2O_3 (fig. 4.123. y 4.124.). Esto se deba a que el *liquidus* para pequeñas adiciones de MgO (o Al_2O_3) en ambos casos está por encima de la temperatura de estudiada (fig. 4.125.).

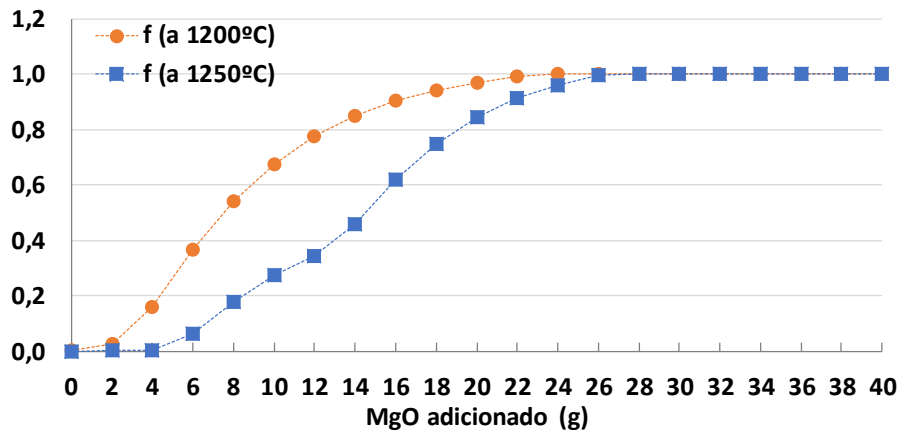


Fig. 4.123.: Variación de la fracción de sólidos (f) de la escoria de salida del SAF (100 g) en función de la adición de diferentes cantidades de MgO a la misma (cálculos termoquímicos usando FactSage® a pO_2 $3.52E-9$ atm.).

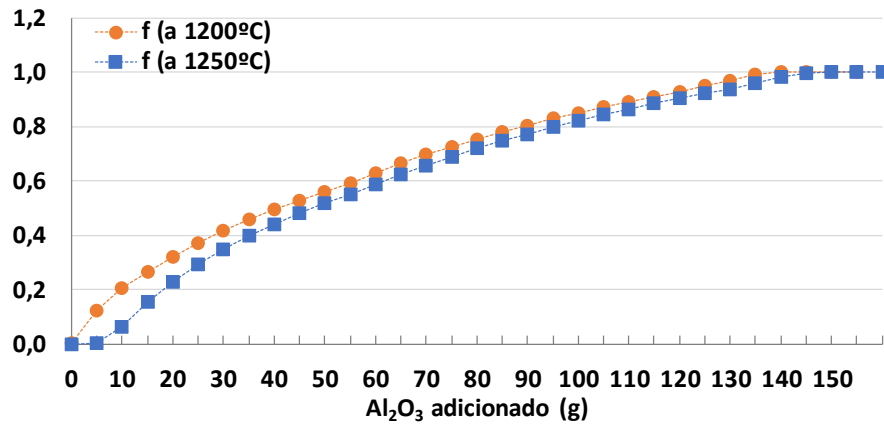


Fig. 4.124.: Variación de la fracción de sólidos (f) de la escoria de salida del SAF (100 g) en función de la adición de diferentes cantidades de Al₂O₃ a la misma (cálculos termoquímicos usando FactSage® a pO_2 $3.52E-9$ atm.).

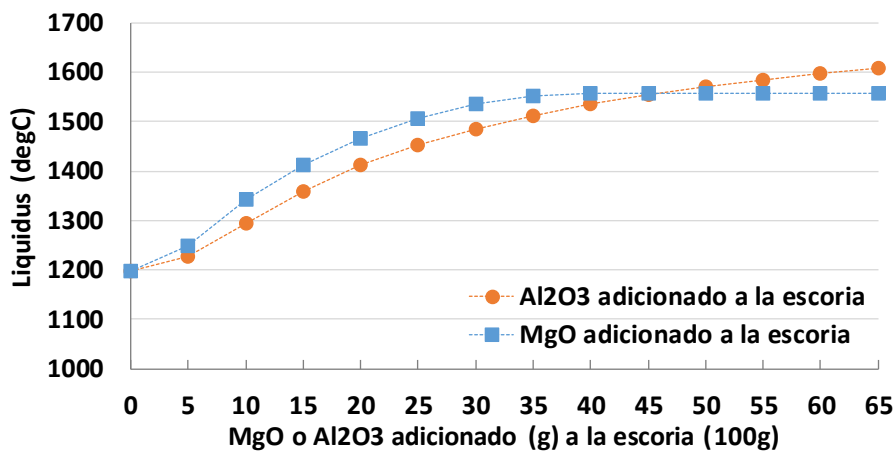


Fig. 4.125.: Variación del liquidus (°C) como consecuencia de la adición de MgO (o Al₂O₃) a la escoria de salida del SAF (100g) (cálculos termoquímicos usando FactSage® a pO_2 $3.52E-9$ atm.).

4.5.2.5. Conclusiones

El método novedoso desarrollado en este trabajo para llevar a cabo experimentos controlados de ataque dinámico basado en sumergir probetas de refractario en el flujo de una canal de salida de escoria de un horno SAF, resulta válido para evaluar la degradación de los refractarios por acción de las escorias.

Destaca respecto al método de ataque dinámico convencional y al método estático gracias a que el contacto con la escoria es mucho más intenso (90 tph de escoria), la escoria es procedente de un proceso industrial y no ha sido enfriada previamente y por último dicha escoria es renovada continuamente por lo que se evita la saturación de la misma en elementos refractarios (sobre todo Mg).

Otra novedad introducida en estos ataques es la evaluación de refractario basado en alúmina-cromo, del cual hay pocos estudios publicados en la bibliografía y que, hasta la fecha, su uso ha estado muy restringido en la industria pirometalúrgica del cobre.

Los resultados macroscópicos del ataque dinámico llevado a cabo muestran que las probetas atacadas muestran que la reducción de volumen del refractario de alúmina-cromo es despreciable (>1 vol.% en 8 horas), mientras que para el caso del refractario de magnesia-cromo, esta reducción de volumen es significativa, siendo mayor para el caso de refractario con menor contenido de EMC (y más magnesia) (29 vol.% en 8 horas). En cambio, para el refractario de mayor contenido de EMC, la reducción de volumen, aunque es significativa, ésta no es tan acusada (11.5 vol.% en 8 horas)

Para el caso del refractario de magnesia-cromo, se presentan dos bandas de reacción, radicando la diferencia entre ambas en que los granos de EMC y cromita no se encuentran atacados en la más interna, presentando olivino de elevado número de magnesio en las zonas intergranulares (fig. 4.116.). Los cálculos termoquímicos confirman la tendencia a la disolución por parte del MgO del refractario dado el límite de saturación que posee la escoria estudiada. Además, se demuestra termoquímicamente la posibilidad clara de existencia de olivino solidificado en zonas tan internas, dado que el aumento de magnesio en el olivino provoca la solidificación repentina del mismo formando vidrio (variación del *solidus* desde 1060.9°C a 1303.2°C a $p_{O_2} = 3.52E-9$ atm.), aun manteniendo la misma temperatura (fig. 4.123.).

En cambio, para el caso de refractario de alúmina-cromo, tan sólo se presenta una banda de reacción, donde los granos de alúmina-cromita se encuentran parcialmente atacados por la escoria, presentando una corona de reacción clara la cual contiene menor cantidad de alúmina y mayor de hierro (evidencia de ataque gradual). Además, entre los granos atacados se evidencia la presencia de vidrio de alto contenido de sílice-alúmina (fig. 4.120.). Los cálculos termoquímicos corroboran las observaciones microestructurales de las muestras dado que toda la alúmina tiende a ser disuelta y la espinela modifica su composición en base al aumento de la ratio Fe/Al en la misma; estos resultados muestran que la degradación química de este tipo de refractario no es tan acusada como en el caso del tipo magnesia-cromo (fig. 4.121. y 4.122.). De todas formas, conviene ahondar los estudios de este tipo de material de alúmina-cromo bajo condiciones de mayor presión parcial (Convertidor y Horno de Afino) y en condiciones industriales con la presencia de choques térmicos y mecánicos.

Referente a los granos de EMC en la banda de reacción externa para el caso del refractario de magnesia-cromo, la degradación es muy progresiva, como puede apreciarse en la figura 4.115. donde la matriz de magnesia es progresivamente enriquecida en hierro (detalle A en la fig. 4.115.) y la fase dispersa de cromita actúa de barrera del avance de la degradación del grano de EMC (L1, L2 y L3 en la fig. 4.115. detalle B y tabla 4.34.).

Referente a los granos de cromita, éstos presentan mayor capacidad para afrontar el ataque químico de las escorias, siendo la última fase en desaparecer debido a la difusión del hierro en la espinela de cromo [(Mg, Fe²⁺) (Al, Cr, Fe³⁺)₂ O₄].

CAPÍTULO 5
Conclusiones generales

5. Conclusiones generales

El análisis de las materias primas a partir de las cuales se fabrican los refractarios de magnesia-cromo, así como la caracterización microestructural de estos refractarios antes de ser usados en los hornos pirometalúrgicos, resulta de utilidad como punto de partida para entender los mecanismos de degradación identificados en los análisis post-mortem después de las campañas de trabajo en los hornos.

El desgaste del refractario, entendido como la pérdida de espesor del mismo, puede definirse como un proceso cíclico, cuyo primer paso es la infiltración de las fases fundidas procesadas en los hornos. Ello es seguido de un proceso reactivo localizado en la cara caliente entre estas fases y las del refractario, provocando la aparición de nuevas fases y la densificación de esta banda de reacción generada. Debido a la diferencia de densidad de esta banda de reacción con el refractario no afectado, los choques térmicos y mecánicos provocados por la operación propician el desprendimiento de dicha banda de reacción, dejando expuestas nuevas superficies de refractario al contacto del baño fundido e iniciando de nuevo el ciclo de degradación. A mayor número de ciclos de este tipo, mayor será la degradación del refractario, siendo el espesor de refractario perdido el indicativo del número de ciclos de degradación sufridos: destaca en este sentido la gran degradación del refractario ubicado en la zona de las toberas e los Convertidores Peirce Smith.

Los tres hornos estudiados en este trabajo de investigación corresponden a diferentes etapas del proceso pirometalúrgico de la industria del cobre (Convertidor Peirce Smith, Horno de Arco Sumergido y Horno de Afino Térmico), mostrando comportamientos diferenciados respecto a la degradación de su recubrimiento refractario.

La presencia de escorias fayalíticas determina la vida del refractario debido a la interacción química entre ésta y el refractario de magnesia-cromo usado en la industria del cobre. Además, resulta destacable la interacción no tanto química sino física de las especies ricas en cobre (cobre metálico o cobre oxidado). Además, el estudio de la interacción de las escorias anódicas sobre el refractario muestra menor capacidad de degradación en comparación con las escorias fayalíticas, aunque no se debe obviar dado que su potencial de degradación del refractario es significativo. Por último, destacar la baja influencia de los gases en la integridad de los refractarios, los cuales presentan comportamientos muy diferentes si comparamos los tres hornos estudiados.

A continuación, se destacan las conclusiones fundamentales obtenidas de las micrográficas:

- La escoria fayalítica provoca la degradación del refractario debido a la disolución de la magnesia, formando olivino de elevado número de magnesio y a la modificación de la espinela original por intercambio iónico hierro-magnesio lo cual provoca el aumento del contenido en hierro de la misma. La degradación de la magnesia es un proceso más rápido, en cambio, la correspondiente a la espinela (cromita) es mucho más gradual lo cual queda evidenciado en la formación de coronas de reacción alrededor de los granos de cromita, la cual es de mayor o menor espesor dependiendo del tamaño del grano y

del grado de ataque. La composición de estas coronas varía en función de la distancia hacia el interior del grano.

- La interacción química de la escoria fayalítica genera la aparición de una banda de reacción, la cual está formada a su vez por dos partes diferenciadas (banda de reacción externa e interna). La diferencia entre ambas radica en que la más interna no presenta las fases intergranulares rellenas de olivino de elevado número de magnesio, resultado de la disolución de la magnesia en la escoria fayalítica, y los granos de refractario sin signos de degradación alguno. En cambio, la banda de reacción externa presenta tanto la presencia de olivino de elevado número de magnesio y la degradación de los granos del refractario, lo cual puede ser degradación total o parcial dependiendo de la interacción que haya existido con la escoria fayalítica.
- Las fases intergranulares (monticellita) son disueltas por cualquier fase que infiltre al refractario. Ello es debido a su bajo punto de fusión, lo cual provoca el debilitamiento de la microestructura del refractario, así como la posibilidad de mayor contacto entre las fases fundidas y los granos individuales que conforman el refractario.
- El cobre y el óxido de cobre (Cu_xO) presenta mayor capacidad de infiltración que las escorias, aunque la interacción química con las fases refractaras no se produce. Provoca la destrucción de las fases intergranulares por el bajo punto de fusión de estas últimas. Dependiendo de la posición del refractario en los hornos, se han encontrado perfiles de infiltración hasta la misma cara fría del refractario (zonas de elevada presión metalostática en los Convertidores o en los hornos de Afino Térmico).
- Las escorias anódicas son poseen dos fracciones perfectamente diferenciadas: por un lado Cu_xO y por otro fayalita y magnetita. El Cu_xO infiltra el refractario a través de la porosidad abierta del mismo, provocando la destrucción de las fases intergranulares, y el fayalita y magnetita provoca la destrucción del refractario por interacción química de forma análoga a la provocada por las escorias fayalíticas.
- La degradación producida por el gas de proceso es mínima. Para el caso de los Convertidores, el único producto de reacción es el Ca_2SO_4 por reacción del $\text{SO}_2(\text{g})$ y el CaO (impureza del refractario), para el caso del horno de Arco Sumergido, se ha evidenciado la presencia de especies condensadas de elevado contenido en Zn y Pb que han destruido las fases intergranulares, pero no han tenido interacción química con las fases refractarias.

Comparando los resultados micrográficos obtenidos en los tres hornos estudiados en este trabajo de investigación, se evidencia que el mayor grado de ataque químico al refractario se produce en el horno de Arco Sumergido dado que se trata de un horno de limpieza de escorias fayalíticas y por tanto la presencia de éstas es continua en el tiempo durante toda la campaña de trabajo. A pesar de ello, el ciclo de desgaste del refractario no es tan acusado como en los

Convertidores Peirce Smith o en los hornos de Afino Térmico debido a las condiciones de operación del horno de Arco Sumergido, entre lo que destaca lo siguiente:

- La baja presión parcial de trabajo del Horno de Arco Sumergido en comparación con el resto de hornos estudiados provoca que la degradación química por parte de la escoria fayalítica sea menor por unidad de escoria en contacto con el refractario.
- El horno de Arco Sumergido es un horno estático, en el que conceptualmente se busca la ausencia de movimiento de la escoria fundida procesada de cara a favorecer la recuperación de cobre por decantación. Por tanto, la espalación del refractario por efecto de los choques mecánicos no es significativa. Ello es diametralmente opuesto a lo que ocurre en los Convertidores Peirce Smith, en los que la presencia de choques mecánicos en el refractario se da por efecto de la rotación de los mismos, cargas de material, movimiento del baño por el soplado de las toberas y pinchado de las toberas para ser desatascadas durante el soplado. Para el caso de los hornos de Afino Térmico, los choques térmicos no son tan notables, pero sí que son significativos debido a la rotación del horno y a la carga de los materiales por la boca, así como a la agitación del baño por soplado de las toberas (no tan notable como en el Convertidor dado que sólo posee dos toberas).
- Los choques térmicos en el horno de Arco Sumergido no son tan notables dado que los ciclos de llenado-vaciado son mucho más lentos que para el caso de los Convertidores Peirce Smith o los hornos de Afino Térmico.

Queda demostrado que los cálculos termoquímicos sirven como herramienta de evaluación y predicción de la degradación química del refractario provocada por las fases fundidas presentes en los hornos (secciones 4.2.4.4., 4.3.4.2., 4.4.4.3. y 4.5.2.4.3.) en función de los parámetros de operación: la composición (Fe/SiO_2) y cantidad de la escoria en contacto, así como de la $p\text{O}_2$ del sistema y la temperatura; análogo a lo que ocurre en el proceso real. Como parámetros de referencia de la degradación del refractario debido a las fases fundidas procesadas en los hornos, resulta útil la distribución de las nuevas fases formadas, así como la composición de las mismas bajo diferentes condiciones. Es destacable la evolución del contenido de magnesia, así como el contenido de MgCr_2O_4 y la ratio Fe/Mg en la fase espinela. Además, se evalúan los procesos de degradación del refractario por efecto de los gases, simulando la condensación de los mismos en el interior de los refractarios, corroborando las observaciones microestructurales.

Por tanto, los cálculos termoquímicos contribuyen a explicar y enriquecer las conclusiones obtenidas de los análisis post-mortem de las muestras analizadas, dado que permite simular las condiciones de proceso particulares de cada tipo de horno estudiado. Además, es posible hacerlo en otros escenarios diferentes y comparar los resultados obtenidos, lo cual resultaría muy complicado hacerlo en un horno industrial o en un laboratorio.

Además, los cálculos termoquímicos permiten la evaluación de los procesos metalúrgicos, como se ha llevado a cabo en este trabajo para el proceso de conversión de la mata (sección 4.2.4.2.), evaluando la evolución de la presión parcial de oxígeno y la composición y cantidad de las fases formadas (escorias), lo cual se demuestra determinante para la evaluación de la degradación del refractario.

El novedoso ataque dinámico llevado a cabo a diferentes refractarios en una canal por la que fluye escoria fayalítica de forma controlada (aislando de otros factores como choque térmico o mecánico) (sección 4.5.2.) ha resultado ser de mucha utilidad, yendo un paso más allá respecto a los ataques dinámicos convencionales, en lo referente al uso de escoria real, a la renovación de dicha escoria (constantemente en cada momento) y la gran acción de la erosión. Todo ello ha permitido la evaluación rápida de dichos refractarios. Destacar que se ha podido llevar a cabo la comparativa entre diferentes calidades de refractarios de magnesia-cromo y alúmina-cromo (usado de forma puntual en el proceso del cobre), demostrando que el grado de degradación de éste último es menor en comparación con el refractario de magnesia-cromo. De todas formas, conviene ahondar los estudios de este tipo de material de alúmina-cromo bajo condiciones de mayor presión parcial (convertidor y horno de afino) y en condiciones industriales con la presencia de choques térmicos y mecánicos.

CAPÍTULO 6
Referencias bibliográficas

- [1] A. Warczok, G. Riveros, R. Degel, J. Kunze, H. Oterdoom, Computer simulator of slag cleaning in an electric furnace, In: Proceedings Copper 2007, The Carlos Díaz Symposium on Pyrometallurgy, Volume III
- [2] C. Feneau,, 2002, Non-ferrous metals (from Ag to Zn), edited by Umicore Corporate Communication, Broekstraat 31, 1000 Brussels, Belgium
- [3] International Copper Study Group, The world copper factbook 2014. Lisbon, Portugal. <http://www.icsg.org/> (accessed 02 Dec. 2017). (última consulta 10-12-2018).
- [4] Andrews, Michael (1992). El nacimiento de Europa. Planeta/RTVE. ISBN 84-320-5955-2. Capítulo 3.
- [5] A. Ballester, L. F. Verdeja, J.P. Sancho, Metalurgia Extractiva. Volumen I: Fundamentos, Edited by Sintesis, Madrid, Spain, 2000. ISBN 84-7738-802-4
- [6] López Valverde, Rafael (2005), Historia del electromagnetismo, Junta de Andalucía, España [17 de mayo de 2008].
- [7] <https://es.statista.com/estadisticas/598910/produccion-mundial-de-cobre/> (última vez consultado 09-10-2018).
- [8] M. E. Schlesinger, M. J. King, K. C. Sole, W. G. Davenport, Extractive metallurgy of copper, fifth ed, Elsevier Science Ltd, Oxford,UK, 2011 (ISBN 978-08-096789-9).
- [9] J.P. Sancho, L.F. Verdeja, A. Ballester, Metalurgia Extractiva. Volumen II: Procesos de obtención, Edited by Sintesis, Madrid, Spain, 2000. ISBN 84-7738-803-2.
- [10] Arthur P. S., Hunt S. P., Isasmelt™ – 25 años de evolución continua. Simposio Internacional John Floyd sobre el desarrollo sustentable en el procesamiento de metales. 3 al 6 de julio de 2005, Melbourne.
- [11] Noranda Smelting Process – <http://www.noranda.com/> (última consulta 01-12-2018).

- [12] V. Petkov, Degradation mechanisms of copper anode furnace refractory linings, PhD, KU Leuven-Faculteit Ingenieurswetenschappen-Dept. MTM, 2007.
- [13] Rentz O., Krippner M., Haahre S. & Schultmann F., Report on best available techniques (BAT) in copper production, French-German Institute for Environmental Research, University of Karlsruhe, Germany, March 1999, p.167
- [14] A. Yazawa, A. Kameda, Copper smelting. I. Partial liquidus diagram for FeS-FeO-SiO₂ system, Technology Reports of the Tohoku University 16 (1953) 40-58.
- [15] Davenport W.G., King M.J., Sulfuric Acid Manufacture. Analysis, control and optimization; 2013; 2nd Edition; Editorial Elsevier Ltd.
- [16] H. Jalkanen, J. Poijärvi, H. Pajari. Slags of suspension smelting of chalcopyrite ores and copper matte converting. In R. L. Stephens & H. Y. Sohn (Eds.), Sulfide smelting 2002 (pp. 363-376). Warrendale, PA: TMS.
- [17] S. Demetrio, J. Ahumada, D.M. Ángel, E. Mast, U. Rosas, J. Sanhueza, et al. Slag cleaning: the Chilean copper smelter experience. JOM, 52(8) (2000), 20-25.
- [18] A. Sarrafi, B. Rahmati, H.R. Hassani, H.H.A. Shirazi, Recovery of copper from reverberatory furnace slag by flotation. Minerals Engineering, 17 (2004), pp: 457-459.
- [19] C.M. Acuna, M. Sherrington, Slag cleaning processes: a growing concern. Materials Science Forum (2005), pp: 475-479, 2745-2752.
- [20] C. Real, L. Hoyos, F. Cervantes, R. Miranda, M. Palomar-Pardave, M. Barron, J. Gonzalez, Fluid characterization of copper converters. ENIEF 2007 XVI Congreso sobre métodos numéricos y sus aplicaciones, Córdoba, Argentina, ISSN 1666-6070, 200.
- [21] D. Van Beers, M. Bertram, K. Fuse, S. Spatari, T.E. Graedel, The contemporary African copper cycle: one year stocks and flows. Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 93 (2003), pp: 147-162.
- [22] Q. Yue, S. W. Lu, S.K. Zhi, Copper cycle in China and its entropy analysis. Resources Conservation and recycling, 53 (2009), pp: 680-687.

- [23] M. Ruhrberg, Assessing the recycling efficiency of copper from end-of-life products in Western Europe. *Resources Conservation and Recycling*, 48 (2006), pp: 141-165.
- [24] D. Vexler, M. Bertram, A. Kapur, S. Spatari, T.E. Graedel, The contemporary Latin American and Caribbean copper cycle: 1 year stocks and flows. *Resources Conservation and Recycling*, 41 (2004), pp: 23-46.
- [25] R.J. Lifset, R.B. Gordon, T.E. Graedel, S. Spatari, M. Bertram, Where has all the copper gone: the stocks and flows project, part 1. *JOM*, 54(10) (2002), pp: 21-26.
- [26] Institute of Scrap Recycling Industries (ISRI, 2009)
- [27] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W. Ritchie, J.H.J. Scott, D.C. Joy. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*: Springer; 2017
- [28] W. G. Davenport, D.M. Jones, M.J. King, E.H. Partelpoeg, *Flash smelting: Analysis, Control and Optimization*, second ed., Wiley-TMS, Pennsylvania, U.S.A., 2004 (ISBN: 978-0873395779).
- [29] M. Shamsuddin, *Physical chemistry of metallurgical processes*, Edyted by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2016.
- [30] Koho V.I., Jokilaakso A., & Hanniala P., Flash smelting and converting furnaces: a 50 year retrospect, *Journal of Metals*, February 2000, p. 57-65
- [31] R. M. Parada Araya, *Combustión de concentrados de cobre en hornos de fusión flash*. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo (2015).
- [32] Muan A. Phase equilibria in the system $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *JOM*. 1955; 965-976.
- [33] F. Jiménez, M. Ramos, I. Pérez, A review of recent improvements to control weak acid production at the Huelva Smelter, In: *Proceedings 13th International Flash Smelting Congress*, 2-8 October 2011 Livingstone, Zambia.

[34] Larouche, P. (2001). Minor elements in copper smelting and electrorefining, M.Eng thesis. Canada: McGill University. http://digitool.library.mcgill.ca:8881/R/?func¼dbin-jump-full&object_id¼433978.

[35] Larouche, P., Harris, R., & Wraith, A. (2003). Removal technologies for minor elements in copper smelting. In C. Díaz, J. Kapusta & C. Newman (Eds.), Copper 2003-Cobre 2003, Vol. IV, Book 1: Pyrometallurgy of copper, The Herman Schwarze symposium on copper pyrometallurgy (pp. 385-404). Montreal: CIM.

[36] J.J. Moore, E.A. Boyce, M.J. Brooks, B. Perry, P.J. Sheridan, Metalurgia Química. Editorial Alhambra, Madrid, España, 1987. ISBN 84-205-1549-3.

[37] R.R. Moskalyk, A.M. Alfantazi, Review of copper pyrometallurgical practice: today and tomorrow, Miner. Eng. 16 (2003) 893-919. DOI: 10.1016/j.mineng.2003.08.002.

[38] L.M. Southwick, William Pierce and E.A. Cappalen Smith and their amazing copper converting machine, Journal of Metals, 60(10) (2008) 24-34. DOI:10.1007/s11837-008-0131-y

[39] “The original Peirce-Smith Converter”, Engineering and Mining Journal, (April 4, 1914), pp 718-720.

[40] Ka Wing Ng, Joël P.T. Kapusta, Ralph Harris, Albert E. Wraith, Roberto Parra, Modeling Peirce-Smith Converter Operating Costs, July 2005 JOM: the journal of the Minerals, Metals & Materials Society 57(7):52-57. DOI: 10.1007/s11837-005-0253-4

[41] D.K. Chibwe, G. Akdogan, C.Aldrich, R.H. Eric, CFD Modelling of Global Mixing Parameters in a Peirce-Smith Converter with Comparison to Physical Modelling, Chemical Product and Process Modeling, Volume 6, Issue 1 2011, Article 22. DOI: 10.2202/1934-2659.1584. Available at: <http://www.bepress.com/cppm/vol6/iss1/22>

[42] N. Cardona, P.J. Mackey, P. Coursol, R. Parada, R. Parra, Optimizing Peirce-Smith converters using thermodynamic modeling and plant sampling, Journal of Metals 64 (5) (2012) 546-550. DOI: 10.1007/s11837-012-0329-x.

[43] G. Roghani, Y. Takeda, K. Itagaki, Phase equilibrium and minor element distribution between FeO_x-SiO₂-MgO based slag and Cu₂S-FeS matte at 1573 K under high partial pressure of SO₂. Metallurgical and Materials Transactions B, 31B (2000), pp: 705-712.

[44] M.A. Caride, Microscopía electrónica de barrido y microanálisis por rayos X: Consejo Superior de Investigaciones Científicas; 1996.

[45] S.C.C. Barnett, The methods and economics of slag cleaning. Mining Magazine, 140 (1979), pp: 408-417.

[46] Y. Takeda, Thermodynamic evaluation of copper loss in slag equilibrated with matte. In F. Kongoli, C. Yamauchi & H. Y. Sohn (Eds.), Yazawa international symposium (2003), Vol. 1: Materials processing fundamentals and new technologies (pp. 359-373). Warrendale, PA: TMS.

[47] S.W. Ip, J.M. Toguri, Entrainment of matte in smelting and converting operations. In G. Kaiura, C. Pickles, T. Utigard & A. Vahed (Eds.), J.M. Toguri symposium on fundamentals of metallurgical processing (2000) pp: 291-302. Montreal: CIM.

[48] K.O. Fagerlund, H. Jalkanen, Some aspects on matte settling in copper smelting. In C. Díaz, C. Landolt & T. Utigard (Eds.), Copper 99eCobre 99, Vol. VI: Smelting, technology development, process modeling and fundamentals (1999), pp: 539-551. Warrendale, PA: TMS.

[49] Warczok A, Riveros G, Degel R, Kunze J, Oterdoom H, et al. Slag cleaning in circular and rectangular electric furnaces. In: A. E. M. Warner, eds. Proceedings of the Copper 2007, Vol. III Book 2; Montreal: p. 403-415.

[50] <https://www.woodmac.com/our-expertise/capabilities/mining-and-metals/> (última consulta 06-01-2019).

[51] M. Moats, W. Davenport, S. Demetrio, T. Robinson, G. Karcas, Electrolytic copper refining 2007 world tankhouse operating data. In G. E. Houlachi, J. D. Edwards & T. G. Robinson (Eds.), Copper 2007, Vol. V: Copper electrorefining and electrowinning (pp. 195-241). Montreal: CIM.

[52] Hazelett. (2011). The Contilanod process and Contilanod plants.

http://www.hazelett.com/casting_machines/copper_anode_casting_machines/the_contilanod_process/the_contilanod_process.php.

http://www.hazelett.com/casting_machines/copper_anode_casting_machines/contilanod_plants/contilanod_plants.php.

- [53] Koffel M. & Taschler Th., Refractories for the copper and lead industry, World of Metallurgy – ERZMETALL, vol. 59, 2006, p. 133
- [54] Ricardo Inoriza Tellería, Diseño básico de revestimientos refractarios, CADEM (Grupo EVE), Bilbao, España, 2011. ISBN: 978-84-8129-070X.
- [55] L.F. Verdeja, J.P. Sancho, A. Ballester, Metalurgia Extractiva. Materiales refractarios y cerámicos, Edited by Sintesis, Madrid, Spain, 2008. ISBN 978-84-975655-9-2.
- [56] Asociación Nacional de Fabricantes de Refractarios y Afines (ANFRE), Ingeniería de Refractarios. (2010) ISBN: 978-84-8198-825-3.
- [57] J. Pourier, M. Rigaud, Corrosion of Refractories: The Fundamentals, first ed., F.I.R.E. Compendium Series, Germany, 2017 (ISBN 978-3-87264-006-2).
- [58] Modern Refractory Practice, Harbison Walker Refractories Company, 1961, Fourth Edition.
- [59] A.E.R. Westman, H.R. Hugill, The packing of particles. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1930.tb16222.x>
- [60] V. V. Slovikovskii, A. V. Gulyaeva, Effect of heating unit lining warm-up regimes and refractory storage duration on refractory lining life, Refractories and Industrial Ceramics, Vol. 56, No. 3, September, 2015, pp: 225-229. DOI 10.1007/s11148-015-9820-6
- [61] V. V. Slovikovskii, “Study of elastomechanical and physicochemical properties of refractory objects with the aim of predicting nonferrous metallurgy unit lining life,” Novye Ogneupory, No. 10, 17 – 21 (2011).
- [62] A. Malfliet, S. Lotfian, L. Scheunis, V. Petkov, L. Pandelaers, P.T. Jones, B. Planpain, Degradation mechanisms and use of refractory linings in copper production processes: A critical review, J. Eur. Ceram. Soc. 34 (2014) 849-876. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.10.005.
- [63] C. Goñi, Desarrollo y aplicación de modelos de corrosión refractaria para un Convertidor Peirce Smith, PhD, Universidad de Concepción, Departamento de Metalurgia (Facultad de Ingeniería), 2004.

- [64] L. Chen, S. Li, P.T. Jones, M. Guo, B. Blanpain, A. Malfliet, Identification of magnesia-chromite refractory degradation mechanisms of secondary copper smelter linings, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 2119-2132.
- [65] D. Gregurek, C. Majcenovic, Wear mechanisms of basic brick linings in the non-ferrous metals industry: case studies from copper smelting furnaces, *RHI Bull.* 1 (2003) 17–21.
- [66] Í. Özdemir, Multi-scale modelling of thermal shock damage in refractory materials, PhD thesis, Eindhoven University of Technology (The Netherlands), 2009. DOI: 10.6100/IR643228.
- [67] Schlesinger ME. Refractories for copper production. *Miner. Process, Extr. Metall. Rev.* 16 (1996); 125-146.
- [68] T. Taschler, Refractory materials for the copper and lead industry, in: *Proceedings of Tehran international conference on refractories 302-320, 4-6 May 2004.*
- [69] James Douglas, Treatment of copper mattes in the Bessemer Converter, *Trans. IMM*, 8 (1899-1900), pp 2-48.
- [70] K. Goto, W.E. Lee, The direct-bond in magnesia chromite and magnesia spinel refractories, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (7) (1995) 1753-1760. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08885.x.
- [71] Singh DK, Ghosh B, Pal PG, Sarkar SD, Ghosh BN. Development of direct bonded magnesia-chrome bricks for copper industries. In: *Proceedings of international colloquium on refractories. 29-30 September, 1998; Aachen, Germany.*
- [72] Zubakov SM, Dyukov AL. Processes in the formation of direct intergrain bonds in magnesia spinel refractories. *Ogneupory (Refractories)*.1972; 9: 54-60.
- [73] D.K. Singh, B. Ghosh B, P.G. Pal, S.D. Sarkar, B.N. Ghosh, Development of direct bonded magnesia-chrome bricks for copper industries, in: *Proceedings of international colloquium on refractories, 29-30 September, Aachen, Germany, 1998.*
- [74] G. Gregurek, T. Prietl, S.B. Breyner, A. Ressler, N.M. Berghofer, Innovative magnesia-chrome fused grain material for non-ferrous metals refractory applications, *The Southern African Institute of Mining and Metallurgy* (2012).

[75] J. P Kapusta, Tony Warner, International Peirce-Smith Converting Centennial, Minerals, Metals and Materials Society, Published by Wiley 2010-05-27, Warrendale (2010). ISBN 10: 0873397363

[76] A. Warczok, G. Riveros, R. Degel, J. Kunze, H. Oterdoom, Slag cleaning in circular and rectangular electric furnaces, In: Proceedings Copper 2007, The Carlos Díaz Symposium on Pyrometallurgy, Volume III.

[77] R. Parra, J. Mochón, R. Martín, J. I. Verdeja, M. F. Barbés, L.F. Verdeja, N. Kanari, I. Ruiz-Bustanza, Bottom design optimization of electric arc furnace for ferromanganese production using nodal wear model, Institute of Materials, Minerals and Mining 36 (7) (2009) 529-536. DOI: 10.1179/174328109X443329.

[78] V. Petkov, P.T. Jones, E. Boydens, B. Blanpain, P. Wollants, Chemical corrosion mechanisms of magnesia-chromite and chrome-free refractory bricks by copper metal and anode slag, J. Eur. Ceram. Soc. 27 (2007) 2433-2444. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.08.020002E

[79] A. J. Rigby, M.P. Wiessler, Interactive 3D modeling of the refractory linings of vessels for copper production, In: Proceedings Copper 2007, The Carlos Díaz Symposium on Pyrometallurgy, Volume III.

[80] H. Barthel, Wear of chrome magnesite bricks in copper smelting furnaces, Interceramics 30 (1981) 250-255.

[81] V.V. Slovikovskii, A.V. Gulyaeva, More durable lining for horizontal copper-nickel converters, Refract. Ind. Ceram. 54 (6) (2014) 39–42, <http://dx.doi.org/10.1007/s11148-014-9633-z>.

[82] L. Chen, M. Guo, H. Shi, L. Scheunis, P.T. Jones, B. Blanpain, A. Malfliet, The influence of ZnO in fayalite slag on the degradation of magnesia-chromite refractories during secondary Cu smelting, J. Eur. Ceram. Soc. 35 (2015) 2641-2650. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.03.013.

[83] V. Bazán, E. Brandaleze, R. Parra, C. Goñi, Penetration and dissolution of refractory of magnetite-chrome by fayalite slag, Dyna 179 (2012) 48–55 (ISSN 0012-7353).

- [84] Makipaa, M. and Taskinen, P., “Refractory Wear in Copper Converters. I. Blister Copper / Refractory Interactions”, *Scand. J. Metall.*, vol. 9, (6), pp. 273-281, 1980
- [85] Fotoyi N., Eric R., Interaction of MgO-MgR₂O₄ (R:Al, Cr, Fe) refractories with SO₂-containing gases. Southern African Pyrometallurgy 2011. R. T. J. P. d. Hoed. Southern African Institute on Mining and Metallurgy, Johannesburg, 6-9 March 2011.
- [86] Podwórny J. Piotowski J. and Wojśa J., 2007, Investigations into the Kinetics and Mechanism of Gas-solid state processes in MgO-MgR₂O₄ (R: Al, Cr, Fe) Spinels-SO₂-O₂ system. *Ceram. Int.*, Vol. 33, No. 7, pp. 1587–1593.
- [87] McPherson, R., 1969, Magnesium Sulfate Formation in the Basic Linings of Copper Smelting Furnaces, *Am. Ceramic. Soc. Bull.*, Vol. 48, pp. 791–793
- [88] A.V. Guilyaeva, Effect of moisture on magnesia composition refractory strength properties and methods increasing refractory moisture resistance, *Refractories and Industrial Ceramics*, Vol. 55, No. 1, May, 2014, pp. 67-69.
- [89] Shuxin Zhou, Hydration mechanisms of magnesia-based refractory bricks, The University of British Columbia, December 2004.
- [90] A.Kitamura et al., Hydration Characteristics of Magnesia, *Taikabutsu Overseas*, 16, n°3 (1996), pp 3-11.
- [91] B. Mishra¹, S. K. Choudhury y J. N. Tiwari, Selection criteria of refractories for different furnaces in copper industry, Tehran International Conference on Refractories, 4-6 May 2004, pp. 354-367.
- [92] P. Dietrichs, R. Telle, M. Ayhan, Investigations on chrome-magnesia and magnesia-chrome bricks for application in converters and anode furnaces in the copper industry, In: Proceedings of unified international technical conference on refractories UNITECR, 6-9 September, Berlin, Germany, 1999.
- [93] R. Parra, L. F. Verdeja, M. F. Barbés, C. Goñi, V. Bazán, Analyzing furnace-lining integrity using nodal wear modeling, *Journal of Metals*, October 2005, 29-33.

[94] L. F. Verdeja, R. Parra, R. Parada, A. Alfonso, C. Marcos, C. Goñi, M. F. Barbés, Aplicación del MDN al estudio de la corrosión de los convertidores Peirce-Smith, Boletín de la sociedad Española de Cerámica y Vidrio 43 (2) (2004) 203-205.

[95] G. Oprea, Failure mechanisms of refractory linings for non-ferrous flash smelting furnace, In: Proceedings of Tehran International Conference on Refractories, 4-6 May, Tehran, Iran. 2004, pp. 290-31.

[96] H. Wang, D. Sichen, Improvement of resistance to slag penetration in magnesia-based refractory with colloidal alumina addition by means of a proper particle size distribution of MgO, Metallurgical and Material Transactions B 47 (B) (2016) 1858-1865. DOI: 10.1007/s11663.

[97] H. Wang, B. Glaser, D. Sichen, Improvement of Resistance of MgO-Based Refractory to Slag Penetration by *In Situ* Spinel Formation, Metallurgical and Material Transactions B 46 (2) (2015) 749-757. DOI: 10.1007/s11663-014-0277-7.

[98] M.S. Fedorov, L.N. Ertseva, L.B. Tsybulov, Corrosive interaction between slags high in copper and nickel oxides and magnesia, magnesia-chromite and chromite refractories, Refractories and industrial Ceramics 46 (5) 309-314. DOI: 10.1007/s11148-006-0003-3

[99] F. Golestani-Fard, A.S. Nikoo, S. Roshanfekar, The effect of slag basicity on corrosion of refractories in copper converter. In: Proceedings of unified international technical conference on refractories, 4-7 November, UNITECR, Cancun, México. 2001. pp: 514-524.

[100] S.V. Mulevanov, V.M. Nartsev, V.A. Doroganov, E.A. Doroganov, S.V. Zaitsev, Aspects of the corrosion of refractories in structured aggressive media, Refract. Ind. Ceram. 53 (4) (2012) 226–228, <http://dx.doi.org/10.1007/s11148-012-9510-6>.

[101] M. Suto, O. Nomura, K. Saito, M. Ogata, Low permeability magnesia-chrome bricks for the copper industry. In: Proceedings of international colloquium on refractories. 1998, pp. 4-9.

[102] S.K. Harza, P. Chakraborty, R.K. Sinha, D.K. Singh, K. Khandelwal, Direct bonded mag-chrome bricks for copper industry. In: Proceedings of Refractories in steel-making – 45th international colloquium on refractories, 16-17 September, Aachen, Germany. 2002, pp. 123-126.

- [103] C. Aksel, T. Aksoy, Improvements on the thermal shock behaviour of MgO–spinel composite, *Ceramics International* 38 (2012), pp.3673-3681. doi:10.1016/j.ceramint.2012.01.009
- [104] M.K. Haldar, H.S. Tripathi, S.K. Das, A. Ghos, Effect of compositional variation on the synthesis of magnesite–chrome composite refractory, *Ceramics International* 30 (2004) 911–915. doi:10.1016/j.ceramint.2003.10.012
- [105] Calkins, D., Gilbert, V. y Saccamano, M., Corrosión de materiales refractarios por escorias y vidrios fundidos. *Bol. Soc.Esp. Ceram.Vidrio*, 35 (2), pp.87-101.1996
- [106] A.A. Bustos, Injection phenomena and heat transfer in copper converters, PhD, The University of British Columbia, December 1984.
- [107] P. A. Olubambi, A. Andrews, T. S. Mothle, Strength Behavior of Magnesia-Based Refractories after Thermal Cycling, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol.11 (3); pp. 524–529 (2014) DOI:10.1111/ijac.12027
- [108] C. Baudín, Resistencia de los refractarios al choque térmico. I: Aproximación termoelástica y criterio de balance energético, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* Vol.32 (1993) 4, pp: 237-244.
- [109] J. Wojsa, J. Podwórny, Young's modulus of magnesia-chrome refractories, In: *Proceedings of 54th International Colloquium on Refractories 2011 – Refractories for Industrials*. October 19th and 20th, 2011, Aachen, Germany.
- [110] T. Utigard, A. Warczok, G. Plascencia, N. Behnood, M. Zamalloa, Interaction between copper mattes and refractories, In *Proceedings: Tehran International Conference on Refractories*, 4-6 May 2004
- [111] N. Eustathopoulos, R. Israel, B. Drevetb, D. Camel, Reactive infiltration by Si: Infiltration versus wetting, *Scripta Mater.* 62, (2010), 966. doi:10.1016/j.scriptamat.2010.02.030
- [112] K. Mukai, Z. Tao, K. Goto, Z. Li, and T. Takashima, Behavior of slag penetration into MgO refractory, *Trans. JWRI*, 30 (2001), pp. 443

[113] A.H. De Aza, Corrosión de materiales refractarios por escoria y vidrios fundidos, Bol. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 35 (2) (1996) 87-101.

[114] I.D. Kashcheev, V.P. Semyannikov, V.E. Gel'fenbein, V.M. Bibaev, T.V. Yarushina, V.P. Konygin, MgO-Al₂O₃-Cr₂O₃ refractories of increased corrosion resistance for nonferrous metallurgical furnaces, Refractories and Industrial Ceramics, Vol. 39, n 1-2, 1998, pp: 31-35.

[115] H. Fukuyama, J.R. Donald, J.M. Toguri,, Wetting behavior between fayalite-type slags and solid magnesia, J. Am. Ceram. Soc. 1997; 80(9):2229-36.

[116] J.R. Donald, J.M. Toguri, C. Doyle, Surface interactions between fayalite slags and synthetic spinels and solid solutions, Metall. Mater. Trans. B, 1998;29B, pp: 317-323.

[117] C.A. Rodríguez González, W.F. Caley, R.A.L. Drew, Copper Matte Penetration Resistance of Basic Refractories, Metallurgical and Materials Transactions B, volume 38B, April 2007, DOI: 10.1007/s11663-007-9031-8

[118] S.M. Zubakov, A.L. Dyukov, Processes in the formation of direct intergrain bonds in magnesia spinel refractories, Ogneupory (Refractories) 9 (1972) 54-60. DOI: 10.1007/BF01285772.

[119] V. V. Slovikovskii and A. V. Gulyaeva, Fused magnesia-based refractories with improved heat resistance, Refractories and Industrial Ceramics Vol. 55, No. 3, September, 2014. DOI 10.1007/s11148-014-9699-7

[120] M.E. Schlesinger, M.D. Crites, M.A. Somerville, S. Sun, Assessment of spinel-containing refractories for copper smelting and refining, J. Aust. Ceram. Soc., 1998;34(2):39-44.

[121] C.W. Bale, P. Chartrand, S.A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R.B. Mahfoud, J. Melancon, A.D. Pelton, S. Petersen, FactSage thermochemical software and databases, CALPHAD 26 (2) (2002) 189-228. DOI: 10.1016/S0364-5916(02)00035-4.

[122] C.W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand., S.A. Decterov, G. Eriksson, K. Hack, I. H. Jung, Y. B. Kang, J. Melancon, A.D. Pelton, C. Robelin, S. Petersen, FactSage thermochemical software and databases - recent developments, CALPHAD 33 (2009) 295-311. DOI: 10.1016/j.calphad.2008.09.009.

- [123] FactSage: www.factsage.com, Montreal, Canada (última consulta 10-03-2018).
- [124] I. H. Jung, “Overview of the applications of thermodynamic database to steelmaking process”, *Calphad*, 2010, vol. 34, pp. 332-362.
- [125] A.E. Gheribi, C. Audet, S. Le Digabel, E. Bélisle, C.W. Bale, A.D. Pelton, Calculating optimal conditions for alloy and process design using thermodynamic and property databases, the FactSage software and the Mesh Adaptive Direct Search algorithm, *CALPHAD* 36 (2012), pp. 135-143, <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2011.06.003>.
- [126] A.E. Gheribi, C. Robelin, S. Le Digabel, C. Audet, A.D. Pelton, Calculating all local minima on liquidus surfaces using the factsage software and databases and the mesh adaptive direct search algorithm, *J. Chem. Thermodyn.* 43 (9) (2011), pp. 1323-1330, <https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.03.021>.
- [127] Hidayat T., Henao H.M., Hayes P., Jak E., Phase Equilibria Studies of the Cu-Fe-O-Si System in Equilibrium with Air and with Metallic Copper, *Metallurgical and Materials Transactions B* (2012), 43b, pp. 1034-1045. DOI: 10.1007/s11663-012-9683-x
- [128] I. H. Jung, M. A. Van Ende, D. G. Kim, “Thermodynamic modeling of the F-containing oxide system and applications to refractory corrosion”, UNITECR 2011, Kyoto, Japan, 2011, Paper#1-E-15.
- [129] I. H. Jung, S. A. Decterov, A. D. Pelton, “Computer application of thermodynamic databases to corrosion of refractories”, *Taikabutsu*, 2004, 56, pp. 382-386.
- [130] I. H. Jung, M. A. Van Ende, M. K. Cho, Z. Cao, “FactSage thermodynamic database for steelmaking refractory research”, *China’s Refractories*, vol. 24, 2015, pp.15-21.
- [131] A. Almaraz, C. López, I. Arellano, M. A. Barrón, D. Jaramillo, F. Reyes, G. Plascencia, CFD modelling of fluid flow in a Peirce–Smith converter with more than one injection point, *Minerals Engineering* 56 (2014) 102–108. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2013.11.001>
- [132] J. Vaarno, J. Pitkälä, T. Ahokainen, A. Jokilaasko, Modelling gas injection of a Peirce-Smith converter, *Appl. Math. Model* (1998), 22, pp: 907-920.

- [133] A. Valencia, R. Paredes, M. Rosales, E. Godoy, J. Ortega, Fluid dynamics of submerged gas injection into liquid in a model of copper converter, *Int. Commun. Heat Mass Transfer* (2004), 31(1), pp: 21-30.
- [134] A. Valencia, M. Rosales, R. Paredes, C. León, A. Moyano, Numerical and experimental investigation of the fluid dynamics in a Teniente type copper converter, *Int. Commun. Heat Mass Transfer* (2006), 33, pp: 302-310.
- [135] A. Almaraz, C. López, M. A. Barron, G. Plascencia, Numerical and Physical Modeling of Turbulence in a Peirce-Smith Copper Converter, *Journal of Materials Science and Engineering A* 3 (7) (2013), pp: 510-518.
- [136] Brimacombe J.K., Meredith S.E. and Lee R.G.H., High-Pressure Injection of Air into a Peirce-Smith Copper Converter, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 15B, 243-250, 1984.
- [137] E.O: Hoefele, J.K. Brimacombe, Flow regimes in submerged gas injection, *Metallurgical Transactions B*, Volume 10B, December 1979, pp: 631-648.
- [138] X. Chen, Q. Chang, Y. Li, Optimization Design for the Converter by the Finite Element Method, 2010 Second International Conference on Computer Modeling and Simulation, pp: 477-480. DOI 10.1109/ICCMS.2010.115
- [139] F. Damhof, W.A.M. Brekelmans, M.G.D. Geers, Predictive FEM simulation of thermal shock damage in the refractory lining of steelmaking installations, *Journal of Materials Processing Technology* 211 (2011) 2091– 2105. doi:10.1016/j.jmatprotec.2011.07.005
- [140] X. Chen, Q. Chang, Y. Li, Optimization Design for the Converter by the Finite Element Method, 2010 Second International Conference on Computer Modeling and Simulation, IEEE Computer Society, pp: 477-480. DOI 10.1109/ICCMS.2010.115.
- [141] Y. Hino, Y. Kiyota, Y. Hattori, Thermal Stress Analysis of BOF Accounting for Friction Force Experimentally Measured, *ISIJ International*, Vol. 50 (2010), No. 8, pp. 1125–1133.
- [142] A.V. Zabolotsky, Computer simulation of thermal shock in refractory linings of metallurgical installations, *Mathematical Models for Engineering Science*, ISBN: 978-960-474-252-3.

- [143] C. Fasching, D. Gruber, H. Harmuth, Simulation of micro-crack formation in a magnesia spinel refractory during the production process, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 4593-4601. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.08.012
- [144] R. Parra, L. F. Verdeja, M. F. Barbés, C. Goñi, V. Bazán, Analyzing furnace-lining integrity using nodal wear modeling, *Journal of Metals*, October 2005, 29-33.
- [145] L. F. Verdeja, R. Parra, R. Parada, A. Alfonso, C. Marcos, C. Goñi, M. F. Barbés, Aplicación del MDN al estudio de la corrosión de los convertidores Peirce-Smith, *Boletín de la sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 43 (2) (2004) 203-205.
- [146] C. Goñi, M. F. Barbés, V. Bazán, E. Brandaleze, R. Parra, L.F. Verdeja, The mechanism of thermal spalling in the wear of the Peirce-Smith copper converter, *J. Ceram. Soc. Jap.* 118 (8) (2006) 672-675.
- [147] L. F. Verdeja, R. Parra, J. P. Sancho, J. Bullón, Corrosion mechanism and wear prediction of the sole of an electric arc furnace, *ISIJ International* 43 (2) (2003) 192-200.
- [148] R. Parra, J. Mochón, R. Martín, J. I. Verdeja, M. F. Barbés, L.F. Verdeja, N. Kanari, I. Ruiz-Bustanza, Bottom design optimization of electric arc furnace for ferromanganese production using nodal wear model, *Institute of Materials, Minerals and Mining* 36 (7) (2009) 529-536. DOI: 10.1179/174328109X443329.
- [149] D.K. Singh, S.K. Hazra, P. Chakraborty, R.K. Sinha, Process and selection of refractories in copper industries. In: *Proceedings of Tehran international conference on refractories*, 4-6 May, Tehran, Iran 2004, pp: 329-335.
- [150] G. Oprea and M. Brothers, "Selection Criteria of Refractories for Non-Ferrous Smelting Furnaces", *Proceedings of CIMTEC 2002*, Florence, Italy, July 14-19, 2002
- [151] D. L. Whitney, B. W. Evans, Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist* 95 (2010) 185-187. DOI: 10.2138/am.2010.3371.
- [152] C. A. Schneider, W. S. Rasband, K. W. Eliceiri, "NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis", *Nature methods* 9 (7) (2012): 671-675.

[153] ImageJ software: <https://imagej.nih.gov/ij/> (última consulta 06-02-2019).

[154] <https://www.rapiscansystems.com/en/products/satmagan-135> (última consulta 28-07-2018).

[155] V. V. Slovikovskii, A method of reducing the thermal stresses in the lining of the tuyere belt in a nonferrous metallurgy converter, *Refractories and Industrial Ceramics* Vol. 49, No. 3, 2008, pp: 216-218.

[156] A.J. Rigby, Wear mechanisms of refractory linings of converters and anode furnaces, in: *Proceedings of the EPD congress 1993 converting, fire refining and casting* 155-168.

[157] S. Zhang, et al., Penetration and corrosion of magnesia grain by silicate slags. *British Ceramic Transactions* 99 (6) 248-255. DOI: 10.1179/096797800681036.

[158] C. Goñi, M. F. Barbés, V. Bazán, E. Brandaleze, R. Parra, L.F. Verdeja, The mechanism of thermal spalling in the wear of the Peirce-Smith copper converter, *J. Ceram. Soc. Jap.* 118 (8) (2006) 672-675.

[159] S.A. Decterov, I.H. Jung, A.D. Pelton, Thermodynamic modeling of the FeO-Fe₂O₃-MgO-SiO₂ system, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 (12), pp: 2903-2910 (2002).

[160] G. R., Rigby, B. Hamilton, A study of basic bricks from copper anode furnaces, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 44 (5) (1961) 201-205.

[161] Henao H, Pizarro C, Font J, Moyano A, Hayes P, 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(B): 1186-1193.

[162] Hugget L.G., 1957, Rotary Cement Linings Refractory Problems in Burning-zone. *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, Vol. 56, pp. 87–109.

[163] A. Gerle, J. Podwórny, J. Wojsa, W. Zelik, High temperature gaseous corrosion resistance of MgO-containing refractories- A comparative study, *Ceramics International* 42 (2016) 15805-15810. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.07.047.

[164] Utigard TA, Warczok A. Density and viscosity of copper/nickel sulphide smelting and converting slags, In: Proceedings of Copper 95 International Conference, vol. IV. 26-29 November, 1995; Santiago, Chile.

[165] N. Eustathopoulos, M. G. Nicholas, B. Drevet, Wettability at high temperatures, Pergamon, Amsterdam, 1999.

[166] G. Kaptay, T. Matsushita, K. Mukai, T. Ohuchi, On different modifications of the capillary model of penetration of inert liquid metals into porous refractories and their connection to the pore size distribution of the refractories, Metallurgical and Materials Transactions B 35 (3) 2004, 471-486. <https://doi.org/10.1007/s11663-004-0048-y>

[167] X. B. Zhou, J. Th. M. De Hosson, Reactive wetting of liquid metals on ceramic substrates, Acta mater. vol. 44 (2) (1996), 421-426. DOI: 10.1016/1659-6454(95)00235-9

[168] V. Bougiouri, R. Voytovich, N. Rojo-Calderon, J. Narciso, N. Eustathopoulos, The role of the chemical reaction in the infiltration of porous carbon by NiSi alloys, Scripta Mater. 54 (2006), 1875-1878. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.02.015>

[169] R. Israel, R. Voytovich, P. Protsenko, B. Drevet, D. Camel, N. Eustathopoulos, Capillary interactions between molten silicon and porous graphite, J. Mater. Sci., 45 (8) (2005), pp. 2210-2217.

[170] Andrew D. Sommers, Anthony M. Jacobi, “Calculating the volume of water droplets on topographically-modified, micro-groove aluminum surfaces”, International Refrigeration and Air Conditioning Conference at Purdue, July 14-17, 2008: <http://docs.lib.purdue.edu/iracc>

[171] L. Chen, A. Malfliet, J. Vleugels, B. Blanpain, M. Guo, Degradation mechanisms of alumina-chromia refractories for secondary copper smelter linings, Corros. Sci. 136 (2018) 409–417.

CAPÍTULO 7
Índices

7.1. Índice alfabético

Alúmina-cromo: 83, 205, 213, 216, **217**, **227**, 230.

Análisis post-mortem: **153**, **158**, **189**, 201, 237.

Ataque dinámico: **213**.

Ataque estático: 213.

Banda de reacción: 128, **131-138**, **154**, **165**, 168, 179, **185**, **189**, **221**, **227**, 233, **237**.

Cálculos termoquímicos: **121**, **142**, **170**, **197**, **229**, **235**.

Cobre: 29, 31.

Condensación: 160-186.

Convertidor Peirce Smith: 36, 47, **73**, **112**.

Densificación: 129, **154**, 237.

EPMA-WDS: 97, 187, 214, 229.

Escoria anódica: 82, **188**, 199, 201.

Escoria fayalítica: 79, 83, 123, 143, 148, **153**, 155, **165**, 177, **221**, 227, 231, **238**.

Espalación (spalling): 63, **85**, **130**, 186, 202, **239**.

FactSage®: 97, **122**, 166, **170**, **197**, 230.

Gases: 41, 64, 72, 76, 79, **128**, **137**, **160**, **171**, **185**, **195**, 237.

Horno de Afino: **77**, **186**.

Horno de Arco Sumergido: **76**, **156**.

ImageJ: 95, 103, 109, 112.

Infiltración: 79, 83, 128, 138, 154, 189, 194, 201, **203**, **237**.

Interacción química: 79, 131, 143, 147, **153**, 174, 179, **185**, 195, **201**, 227, **238**.

Liquidus: 44, 124, 133, 154, 231.

Magnesia-cromo: **66**, 82, 93, **101**, 107, 205, 217, **221**.

Materias primas: 60, **101**.

Mojabilidad: 83, **203**.

Muestreo: 94, **113**, **157**, **187**.

Óxido de cobre: 36, 117, 125, 135, 143, 188, **201**, **238**.

Presión parcial de oxígeno: 113, 118, 121, 142, 166, 170, 184, 197, 229, 233.

Refractario remanente: 130, 153, 189, 194.

SEM-EDS: **96**, 103, 106, 108, 141, 169.

Solidus: 123, 133, 152, 154, 165, 182, 186, 205, 221, 233.

7.2. Índice de figuras

	Página
Fig. 1.1. Imagen de cobre nativo.	29
Fig. 1.2. Producción minera de cobre en el mundo (miles de toneladas/año) [5, 6].	30
Fig. 1.3. Producción mundial de cobre refinado (miles de toneladas/año). SX-EW: Solvent extraction-electrowinning technology.	30
Fig. 1.4. Esquema general del proceso pirometalúrgico de obtención de cobre (fuente: Extractive Metallurgy of Copper [7]).	32
Fig. 1.5. Distribución de capacidad de fusión de concentrados por tipo de hornos [6]. Fuente: ICSG Directory of Copper Mines and Plants –H1 2018 Edition.	33
Fig. 1.6. Recreación en 3D del interior de un Horno Flash. Cortesía de Outotec.	34
Fig. 1.7. Curva de equilibrio para la transformación de SO_2 a SO_3 [11].	35
Fig. 1.8. Cobre catódico obtenido mediante electrorrefino.	37
Fig. 1.9. Vista interior del reposador de un Horno Flash en operación. Imagen obtenida en Atlantic Copper.	43
Fig. 1.10. Sección isoterma a 1200°C del diagrama de fases del sistema Fe-O-S- SiO_2 [31]	44
Fig. 1.11. Diagrama de fases del sistema FeO- Fe_2O_3 - SiO_2 donde se muestra la superficie liquidus que determina la saturación en FeO, sílice y magnetita [30].	44
Fig. 1.12. Vista interior de caldera recuperadora de calor que trata gases de la fusión en Horno Flash en Atlantic Copper.	45
Fig. 1.13. Diagrama de Ellingham para reacciones de oxidación [60].	46
Fig. 1.14. (izq.) Vista de un PSC después de finalizar la curva de calentamiento del refractario (antes de recibir material fundido). Imagen tomada del convertidor estudiado en este trabajo. (dcha.) Disposición exterior de un PSC.	47
Fig. 1.15. Imagen interior de Horno Eléctrico de Atlantic Copper en operación con los electrodos no sumergidos en el baño. Se indican los componentes principales del mismo.	51
Fig. 1.16. Imagen de sistema de regulación hidráulico de electrodo en horno SAF. Cortesía de Atlantic Copper.	52
Fig. 1.17. Imagen de Horno de Afino usado en Atlantic Copper.	53
Fig. 1.18. Imagen de rueda de moldeo para cobre anódico. Cortesía de Atlantic Copper.	54

Fig. 1.19. Refinería electrolítica (cortesía de Atlantic Copper).	55
Fig. 1.20. Principales materiales básicos y localización de los componentes principales refractarios [48].	57
Fig. 1.21. Configuración del refractario en la pared de un horno pirometalúrgico (cilindro de un PSC). Se muestra detalle de la configuración del refractario aislante y el no aislante o de trabajo de Mg-Cr.	59
Fig. 1.22. Diagrama de empaquetamiento de dos fracciones de tamaños de sólidos (Westman y Hugill [167]).	61
Fig. 1.23. Curva de velocidad intrínseca de secado y la contracción del material.	62
Fig. 1.24. Ejemplo de curva de calentamiento de refractario en un horno pirometalúrgico. Se señalan las etapas que conforman dicha curva.	64
Fig. 1.25. Recreación de horno Bessemer [37].	67
Fig. 1.26. Esquema del proceso Nedmag para obtención de magnesia sinterizada de alta pureza (>99 wt% MgO).	68
Fig. 1.27. Esquema de diseño del horno flash; vista lateral y frontal indicando las partes fundamentales. Cortesía de Atlantic Copper (Huelva, España).	70
Fig. 1.28. Vista interior de la instalación de refractario en la cámara de reacción de un Horno Flash. Imagen obtenida por colaboración de Atlantic Copper (Huelva, España).	71
Fig. 1.29. Vista interior de la instalación de refractario en el reposador de un Horno Flash. Imagen obtenida por colaboración de Atlantic Copper (Huelva, España).	71
Fig. 1.30. Vista interior de la instalación de refractario en la cámara de salida de gases de un Horno Flash. Imagen obtenida por colaboración de Atlantic Copper (Huelva, España).	72
Fig. 1.31. Esquema de diseño de pared de reposador de uno horno flash con coolings de refrigeración.	73
Fig. 1.32. Esquema de diseño de un Convertidor Peirce Smith. Cortesía de Atlantic Copper y RHI-Magnesita.	74
Fig. 1.33. Vista interior de la instalación completa de refractario de un Convertidor Peirce Smith antes de su puesta en servicio. Imagen obtenida por colaboración de Atlantic Copper (Huelva, España).	75
Fig. 1.34. Recreación en 3D del interior y elementos de un Horno de Arco Sumergido. Cortesía de RHI-Magnesita (Viena, Austria).	76

Fig. 1.35. Detalle de la bóveda suspendida de un horno SAF. Se muestra el sistema de cuelgues mediante vigas y piezas cerámicas embebidas en la bóveda.	77
Fig. 1.36. Recreación en 3D del interior y elementos de un Horno de Afino. Cortesía de RHI-Magnesita (Viena, Austria).	78
Fig. 3.1. Esquema de obtención de las muestras finales para análisis a partir del ladrillo refractario muestreado.	94
Fig. 3.2. Detalle de toma de muestra de escoria en la boca de un PSC.	95
Fig. 3.3. Microscopía de barrido electrónico (SEM-EDS) modelo FEI-QUANTA 200 utilizada en este trabajo (Universidad de Huelva).	96
Fig. 3.4. Microsonda electrónica (EPMA-WDS) modelo JEOL JXA-8200 utilizada en este trabajo (Universidad de Huelva).	97
Fig. 3.5. Interfaz de presentación del software FactSage® versión 7.1. utilizado para llevar a cabo las simulaciones termoquímicas en el presente trabajo de investigación.	98
Fig. 4.1. Imágenes de materias primas de los refractarios usados en este trabajo. (arriba izq.) cromita de mina; (arriba dcha.) EMC; (abajo izq.) Magnesia del proceso Nedmag (99%MgO); (abajo dcha.) Magnesia electrofundida.	101
Fig. 4.2. Imagen BSE de magnesia-cromo electrofundida usada como materia prima en el proceso de fabricación de refractarios de magnesia-cromo estudiados en el presente trabajo de investigación. Los detalles A y B se muestran en la figura 4.3. Chr: cromita; Mtc: monticellita.	102
Fig. 4.3. Imágenes BSE de detalle de la magnesia-cromo electrofundida, tomadas a partir de la figura 4.2. Chr: cromita; Mgs: magnesia. Los análisis de los puntos indicados (Chr y Mgs) se muestran en la tabla 4.1.	103
Fig. 4.4. Imagen BSE (tamaño 317 x 273 μm) de magnesia-cromo electrofundida usada como materia prima en el proceso de fabricación de refractarios de magnesia-cromo estudiados en el presente trabajo de investigación. A partir de esta imagen se ha calculado la distribución de tamaños de la fase dispersa mostrada en la fig. 4.5.	104
Fig. 4.5. Distribución de tamaños de la fase dispersa (cromita) en la magnesia-cromo electrofundida. Datos obtenidos a partir del estudio de la imagen de la figura 4.4. cuya área total es de 317 x 273 μm (0.0865 mm^2). Mediana (μm^2), desviación estándar y número total de partículas (N).	104
Fig. 4.6. Imagen BSE de cromita usada como materia prima en el proceso de fabricación de refractarios de magnesia-cromo estudiados en este trabajo de investigación. Los puntos 1, 2 y 3 son fases analizadas cuyos datos analíticos se muestran en la tabla 4.2.	105

Fig. 4.7. Imágenes BSE de detalle de la magnesita electrofundida. Mgs: magnesita. Los detalles A y B se muestran en la figura 4.8.	106
Fig. 4.8. Imágenes BSE de detalle de la magnesita electrofundida, tomadas a partir de la figura 4.7. (detalles A y B). Mgs: magnesita. Los análisis de los puntos indicados se muestran en las tablas insertadas en las propias imágenes (análisis por SEM-EDS).	106
Fig. 4.9. Imágenes BSE de detalle a diferente escala de la magnesita sinterizada. Mgs: magnesita. Los análisis de los puntos indicados (1 y 2) se muestran en la tabla insertada en la propia imagen (análisis por SEM-EDS).	107
Fig. 4.10. Imagen BSE de refractario Mg-Cr original. EMC1, 2, 3: Magnesita-cromo electrofundida; Chr1: cromita primaria; Mgs: magnesita.	108
Fig. 4.11. BSE image of original refractory brick. EMC1, 2, 3: electrofused magnesita-chromite; Chr: chromite; Mtc: monticellite; Mgs: magnesita; V: electrofused magnesita-chromite analyzed as a window; blue line remarks magnesita grain rounded by MCE. The image on the right is a detail of the image on the left.	109
Fig. 4.12. Detalle de grano de magnesita rodeado de corona de EMC2. Los resultados del análisis de distribución de tamaños y número de granos de cromita en la corona se presentan en la figura 4.13.	110
Fig. 4.13. Distribución de las partículas (área) de cromita en la corona exterior alrededor de los granos de magnesita (fig. 12). Se muestra la comparativa entre la zona interna y externa de dicha corona: distribución del área, mediana (μm^2), desviación estándar y número de partículas (N). El área estudiada ha sido de 0.0016 mm^2 en ambos casos.	110
Fig. 4.14. Delta de energía libre de Gibbs para la reacción de formación de la monticellita en función de la temperatura ($^{\circ}\text{C}$). Calculado usando las bases termodinámicas y algoritmo de cálculo de FactSage®.	111
Fig. 4.15. Imagen BSE representativa de refractario original (izquierda), y la misma imagen procesada usando el software ImageJ con los poros en negro (derecha) para determinar la porosidad y el diámetro equivalente medio.	112
Fig. 4.16. Esquema en 3D del PSC muestreado en Atlantic Copper, donde se muestran las diferentes áreas de las que se compone y de las que se han tomado los ladrillos de muestra para el presente estudio (MA, GA, SA, LA y TA). Cortesía de RHI-Magnesita.	114
Fig. 4.17. Diagrama esquemático del proceso de conversión de mata analizado en este trabajo (carga n° 1465/2018). Se indican las muestras tomadas en este trabajo (M0, M1, M3, R, EM1, EM2, WM, S1, S2, S3 y FS).	115
Fig. 4.18. Imágenes BSE de la escoria generada a mitad del 1 ^{er} SB (S1/2) (arriba izq.), final del 1 ^{er} SB (S1) (arriba dcha.), final del 2 ^o SB (S2) (abajo izq.), y final del CB (FS) (abajo dcha.). Los puntos analizados se muestran en la tabla 4.6.	117

- Fig. 4.19. Imagen de detalle (detalle A) de la figura 4.18. (abajo dcha.) correspondiente a la escoria final generada al final del CB. Los puntos analizados se muestran en la tabla 4.6. 118
- Fig. 4.20. Imágenes BSE de la mata inicial procesada (M0) (arriba izq.), mata enriquecida a mitad del primer soplado a escoria (M1/2) (arriba dcha.), mata enriquecida al final del 1er SB (M1) (abajo izq.), mata enriquecida al final del 2º SB (M2) (abajo dcha.). Los detalles A son imágenes con mayor contrasta para visualizar fases de mayor peso molecular que el cobre. Los puntos analizados se muestran en la tabla 4.7. 120
- Fig. 4.21. Análisis de la variación de la pO_2 y pSO_2 en la fase gas durante el proceso de conversión analizado en este trabajo, usando las bases termodinámicas de FactSage® y los datos analíticos de la tabla 4.4. 122
- Fig. 4.22. Diagrama de predominancia Cu-S-O a 1300°C y 1 atm., obtenido usando las bases de datos termodinámicas de FactSage®. Se señala la pO_2 al inicio del 1er SB (#1), al final 2º SB (#2) y al final del CB (#3). 122
- Fig. 4.23. Evolución del contenido de Cu y Fe en la mata y del Fe y la ratio Fe/SiO₂ en la escoria a lo largo del 1er y 2º SB del proceso de conversión analizado. Resultados obtenidos usando las bases termodinámicas de FactSage® y los datos analíticos de la tabla 4.4. 123
- Fig. 4.24. Dependencia del liquidus (°C) y la viscosidad (poise a 1300°C) de las muestras de escoria obtenidas al final del 1er y 2º SB (tabla 4.4.) en función de la ratio Fe/SiO₂. Resultados obtenidos usando FactSage® para llevar a cabo los cálculos termodinámicos. 124
- Fig. 4.25. Simulación del CB usando las bases de datos termoquímicas de FactSage®. Se muestra la evolución de la cantidad de cada fase presente en el baño fundido (mata, cobre blíster y escoria final). 125
- Fig. 4.26. Simulación del CB usando las bases de datos termoquímicas de FactSage®. Se muestra la evolución del contenido de Cu₂O y Fe₃O₄ en la escoria final presente. 125
- Fig. 4.27. Corte de la parte central de un ladrillo refractario muestreado correspondiente a la zona baja del baño de un PSC después de una campaña de trabajo. 1: cara caliente; 2: fisura rellena de cobre; 3: fractura no rellena de cobre; 4: perfil de penetración; 5: poro; 6: grano de cromita (Chr); 7: cara fría; PS1, 2, 3: muestra finales para análisis microestructural (SEM). 130
- Fig. 4.28. Refractario remanente en la zona de toberas del PSC estudiado. Se muestra el spalling sufrido debido a la banda de reacción formada en la cara caliente. 130

Fig. 4.29. Medidas de la longitud de refractario remanente en la zona de las toberas. Valores correspondientes a medidas llevadas a cabo a la finalización de cada carga y expresados como valores medios de las 50 toberas del PSC estudiado.	131
Fig. 4.30. Imagen BSE de una micro-fisura en el refractario, cercana a la cara caliente (a 1 mm de la cara caliente). La escoria que ha rellenado la fisura ha interaccionado químicamente con el refractario. EMC: magnesia-cromita electrofundida original; EMC-1: magnesia-cromita electrofundida después de la interacción química con la escoria; Chr: cromita; Ol(n°): olivino de alto Mg#; Cu: cobre metálico; Si/Pb: fase de elevado contenido en Si y Pb; líneas de puntos: límite de la fisura.	132
Fig. 4.31. Imagen BSE de la cara caliente de refractario usado en un PSC en Atlantic Copper. EMC: magnesia-cromita electrofundida original; EMC1: magnesia-cromita electrofundida después de la interacción química con la escoria; Chr: cromita; Ol(n°): olivino de alto Mg#; Si/Pb: fase de elevado contenido en Si y Pb; línea de puntos: interfase entre la escoria y el refractario.	132
Fig. 4.32. Diagrama binario fayalita-forsterita calculado usando bases termodinámicas de FactSage® en este trabajo.	133
Fig. 4.33. Imagen BSE de la zona afectada (cara caliente) de una muestra de ladrillo refractario localizado en la zona de toberas del PSC estudiado en este trabajo. EMC1: magnesia-cromita electrofundida; Chr: cromita; Spl: espinela; Mgs: magnesita; Ol: olivino; Del: delafosita. Datos analíticos en la tabla 4.13.	134
Fig. 4.34. Imagen BSE de la zona afectada (cara caliente) de una muestra de ladrillo refractario localizado en la zona de la boca. La imagen de la derecha es un detalle del borde exterior de un grano de EMC afectado por la escoria. EMC1: magnesia-cromita electrofundida; Chr: cromita; Spl: espinela. Datos analíticos en la tabla 4.13.	135
Fig. 4.35. Variación composicional (zonación) de la región alrededor de un grano de cromita como consecuencia de la interacción química de la escoria; mostrado en la figura 4.34. (detalle B).	135
Fig. 4.36. Imagen BSE de la zona afectada (cara caliente) de una muestra de ladrillo refractario localizado en la zona de la boca. La imagen dcha.-arriba (detalle A) muestra detalle de la interfase escoria-refractario. EMC1: magnesia-cromita electrofundida; Chr: cromita; Spl: espinela; Mgt: magnetita; Ol: olivino, Cu: cobre metálico. Datos analíticos en la tabla 4.13.	136
Fig. 4.37. Imagen BSE de la zona afectada (cara caliente) de una muestra de ladrillo refractario localizado en la zona de la boca. Mgs: magnesia; Spl: espinela; Mgt: magnetita. Cu: cobre metálico; Cct: Chalcocite. Datos analíticos en la tabla 4.13.	136
Fig. 4.38. Variación composicional (zonación) como consecuencia de la interacción química con la escoria para la zona exterior de un grano de magnesia con anillo de EMC (fig. 4.37.).	137

- Fig. 4.39. Imagen BSE de la zona afectada (cara caliente) de una muestra de ladrillo refractario localizado en la zona superior de las toberas. EMC1: magnesia-cromita electrofundida; Chr: cromita; Spl: espinela; Mgt: magnetita; Ol: olivino; Del: delafosita. Datos analíticos en la tabla 4.13. 137
- Fig. 4.40. Imagen BSE de la zona afectada (cara caliente) de una muestra de ladrillo refractario localizado en la zona de gases. EMC1: magnesia-cromita electrofundida; Chr: cromita; Fo: forsterita; Mgs: magnesia. 138
- Fig. 4.41. Imagen BSE de la zona afectada (cara caliente) de una muestra de ladrillo refractario localizado en la zona baja del baño. EMC1,2: magnesia-cromita electrofundida; Chr: cromita; Spl: espinela. Las venas blancas es cobre metálico infiltrado. 139
- Fig. 4.42. Imagen BSE de la zona afectada (cara caliente) de una muestra de ladrillo refractario localizado en la zona baja del baño. Se determina el perfil de infiltración del cobre (línea de puntos), separando la zona infiltrada de la no infiltrada. Chr: cromita; Mgs: magnesia. Las venas blancas es cobre metálico infiltrado. 139
- Fig. 4.43. Imagen BSE de la zona afectada (cara caliente) de una muestra de ladrillo refractario localizado en la zona baja del baño. El detalle A muestra la zonación de un grano de cromita en la corona de reacción. El detalle B muestra la zonación en la corona de reacción de granos de cromita, así como las áreas intergranulares rellenas de solución sólida olivino. EMC1: magnesia-cromita electrofundida; Chr: cromita; Spl: espinela; Mgt: magnetita; Ol: olivino; Cu: cobre metálico. Datos analíticos en la tabla 4.13. 140
- Fig. 4.44. Variación composición (zonación) de la corona de reacción externa de un grano de cromita como consecuencia de la interacción química con la escoria, mostrado en la figura 4.43. (detalle B). 140
- Fig. 4.45. Fases olivino, espinela y magnesia en el sistema (wt%) como consecuencia de la interacción química entre la escoria y el refractario frente a la ratio volumétrica escoria-refractario y la ratio Fe/SiO₂ en la escoria. La pO₂ es 2.38E-7 atm. y 1300°C. Cálculos termoquímicos usando FactSage®. 146
- Fig. 4.46. Cambios composicionales en las fases olivino y espinela a consecuencia de la interacción química escoria-refractario frente a la ratio volumétrica escoria-refractario y la ratio Fe/SiO₂ en la escoria. La pO₂ es 2.38E-7 atm. y 1300°C. Cálculos termoquímicos usando FactSage®. 146
- Fig. 4.47. Densidad del refractario en la banda de reacción (gr/cm³) consecuencia de la interacción escoria-refractario, frente a la ratio en volumen escoria-refractario y la ratio Fe/SiO₂ en la escoria. Cálculos termoquímicos usando FactSage®. 147
- Fig. 4.48. Magnesia remanente en los productos de la banda de reacción como resultado de la interacción química entre cada una de las fases fundidas presentes en la conversión de la mata y el refractario (a diferentes temperaturas). Expresado como wt% de la magnesia contenida en el refractario original. Entre paréntesis se indica la pO₂. Cálculos termoquímicos usando FactSage®. 148

- Fig. 4.49. Distribución del magnesio entre las fases resultantes de la interacción química entre el refractario y cada una de las fases fundidas en el proceso de conversión de la mata a 1300°C. El valor de 100 wt% corresponde a la cantidad total de magnesio. Entre paréntesis se indica la pO_2 . Cálculos termoquímicos usando FactSage®. 149
- Fig. 4.50. Porcentaje en peso del Cr total contenido en la fase espinela de la banda de reacción como consecuencia de la interacción química entre las fases fundidas escoria y escoria final con el refractario. Entre paréntesis se indica la pO_2 y la línea de puntos indica el Cr como $MgCr_2O_4$ en el refractario original. Cálculos termoquímicos usando FactSage®. 150
- Fig. 4.51. Ratio Fe/Mg (molar) en la fase espinela de la banda de reacción como consecuencia de la interacción química entre las fases fundidas (escoria y escoria final) y el refractario. Entre paréntesis se indica la pO_2 , y la línea de puntos indica la ratio Fe/Mg en la fase espinela para el refractario original. Cálculos termoquímicos usando FactSage®. 150
- Fig. 4.52. Wt% del Cr total como $MgCr_2O_4$ en la fase espinela y la ratio Fe/Mg (peso) en las fases espinela y olivino en la banda de reacción como consecuencia de la interacción química reiterada entre el refractario y la escoria fundida generada en la conversión de la mata. Se estudian varios ataques consecutivos de escoria sobre refractario (5); ADR: refractario original. Cálculos termoquímicos usando FactSage®. 151
- Fig. 4.53. Imagen BSE de la cara caliente de una muestra de ladrillo refractario muestreado en un PSC para este trabajo. El grano de espinela magnesio-cromo es atacado por la fase escoria del baño. Los puntos A, B, C y D indican puntos analizados, los cuales se muestran en el gráfico insertado. Dicho gráfico es obtenido mediante cálculos termoquímicos usando FactSage®. 152
- Fig. 4.54. Solidus y liquidus (°C) del sistema resultante de la interacción química escoria-refractario frente a la ratio volumétrica escoria-refractario (eje X) y la ratio Fe/SiO₂ en la escoria. Cálculos termoquímicos usando FactSage®. 152
- Fig. 4.55. Localización de las muestras tomadas en el SAF (puntos azules) para el análisis post-mortem. FSF y PSC son las entradas de escoria del FSF y PSC's respectivamente; MTH y STH son las piqueras de salida de mata y escoria procesada respectivamente. 157
- Fig. 4.56. Interior del SAF estudiado en este trabajo de investigación durante las tareas de demolición del refractario. Nivel 1: el refractario ha estado sólo en contacto con gas; Nivel 2: zona parcialmente en contacto con escoria; Nivel 3: zona en contacto con escoria la mayor parte del tiempo; Nivel 4: zona principalmente en contacto con mata y también con escoria (no visible en la imagen por estar el fondo solidificado). Imagen tomada con el permiso de Atlantic Copper. 158
- Fig. 4.57. Detalles de cortes perpendiculares a la cara caliente de los ladrillos muestreados en el SAF, a partir de los cuales se han tomado las muestras finales 158

(indicadas como PS). Línea de puntos: perfil de penetración. “1”: zona afectada en la cara caliente; “2”: fisuras generadas por degradación.

- Fig. 4.58. Izq.: Detalle de la zona afectada en la cara caliente del refractario (corte perpendicular a la cara caliente). La línea de puntos muestra la separación entre la zona afectada y la no afectada por el gas. Se indica la zona usada como muestra final para el análisis microestructural. Dcha.: vista frontal del mismo refractario obtenido. 159
- Fig. 4.59. Imagen BSE de la cara caliente de refractario de magnesia-cromo ubicado en la zona de gases en el SAF muestreado. El área penetrada por el gas es indicada usando las líneas de puntos. Los puntos A, B y C son analizados y los resultados mostrados en la tabla 4.16. 160
- Fig. 4.60. Imagen BSE de la cara caliente de refractario de Mg-Cr penetrado por gas en el SAF estudiado. IG: gas penetrado. Los puntos analizados A y B se muestran en la tabla 4.16. 161
- Fig. 4.61. Imagen BSE del área del refractario correspondiente a la zona justo detrás de la cara caliente. Los puntos blancos son fases infiltradas (del gas) con elevado contenido de Pb. 161
- Fig. 4.62. Detalle A de la figura 4.61. Los resultados del punto analizado A se muestran en la tabla 4.16. 162
- Fig. 4.63. Imagen BSE de material recogido de la cara caliente de muestra de ladrillos refractarios ubicados en la zona de gases del SAF. Se lleva a cabo análisis en ventana de la imagen completa y los resultados son mostrados en la tabla 4.16. (W = análisis en ventana de la imagen). 163
- Fig. 4.64. Imagen BSE de material recogido de la cara caliente de muestra de ladrillos refractarios ubicados en la zona de gases del SAF. Se indican los puntos analizados A-E, cuyos resultados son recogidos en la tabla 4.16. 163
- Fig. 4.65. Imagen BSE de la escoria procesada del SAF. La composición de las fases señaladas se presenta en la tabla 4.17. (Fa: fayalita). 164
- Fig. 4.66. Imagen BSE de refractario atacado por escoria en el SAF. ERL y IRL son las interfases generadas como consecuencia de la interacción química escoria-refractario. 166
- Fig. 4.67. izq.: Detalle A de la fig. 4.66.; Dcha.: Detalle B obtenido del detalle A. Los datos composicionales de las fases se muestran en la tabla 4.17. ERL y IRL son las interfases generadas como consecuencia de la interacción química escoria-refractario. Chr-M: grano de cromita modificado; Chr-R: corona de reacción de grano de cromita; Chr-C: zona interior no afectada de grano de cromita. 167
- Fig. 4.68. Imagen BSE de refractario atacado por escoria del SAF. ERL y IRL son interfases generadas como consecuencia de la interacción química escoria-

refractario. Chr: fase cromita; Chr M: cromita totalmente modificada; MD: gota de mata; EMC: magnesio-cromita electrofundida.

Fig. 4.69. Imagen BSE de la interfase entre el escoria-refractario (banda de reacción) de muestra tomada en la zona de escoria del SAF. IRL: banda de reacción interna; ERL: banda de reacción externa; Chr: grano de cromita; EMC: magnesio-cromita electrofundida; R: corona de reacción alrededor de granos de cromita; Ol: olivino. La composición de los puntos analizados es mostrada en la tabla 4.17. 168

Fig. 4.70. Imagen BSE de refractario atacado por escoria infiltrada en una fisura en el refractario. La composición de las fases se muestra en la tabla. El gráfico muestra la variación composicional del grano de EMC (zonación) como consecuencia de la interacción química de las escorias del SAF. 170

Fig. 4.71. Diagrama de fases FeO-Fe₂O₃-SiO₂ [30]. 170

Fig. 4.72. Fracción de condensación del gas generado en el SAF a 1165°C y diferentes pO₂. Los puntos (1, 2, 3, 4) indicando el inicio de la condensación de cada especie a partir del gas: 1 = ZnO(s); 2 = PbO(s); 3 = (PbO)_x PbSO₄(s); 4 = PbSO₄(s). Datos calculados usando las bases termodinámicas de FactSage®. 174

Fig. 4.73. Fracción de condensación del gas generado en el SAF a pO₂ = 1.30E-10 atm. y diferentes temperaturas (1165 y 1200°C). Los puntos mostrados (1, 2, 3, 4) indican el inicio de la condensación de cada especie: 1 = ZnO(s); 2 = PbO(s); 3 = (PbO)_x PbSO₄(s); 4 = PbSO₄(s). Datos calculados usando las bases termodinámicas de FactSage®. 174

Fig. 4.74. Energía libre de Gibbs correspondiente a las reacciones entre el CaO y MgO con el SO₂ (ec. 1 y 2) en función de la temperatura (FactSage®). 175

Fig. 4.75. Máxima temperatura para la estabilidad del CaSO₄ y MgSO₄ en función de la pO₂. Calculado usando las bases termodinámicas de FactSage®. 176

Fig. 4.76. Variación de Log₁₀(pO₂) y Fe₃O₄ (wt%) en la escoria como función de la adición de coque al SAF (a 1165°C y 1 atm.). La escoria usada para esta simulación termoquímica está compuesta de 80 wt% de FSF y 20 wt% de PSC. Se usan las bases de datos termodinámicas de FactSage®. 177

Fig. 4.77. Magnesia remanente (como wt% de la magnesia original contenida) en los productos de reacción como consecuencia de la interacción química escoria-refractario en función de la pO₂ y proporción de escoria FSF:PSC (eje X) a 1165°C; ratio volumétrico escoria-refractario igual a 1. Cálculos termoquímicos usando FactSage®. 180

Fig. 4.78. Efecto químico de la adición de MgO a la escoria procesada en el SAF (80 wt% escoria de FSF y 20 wt% de PSC). A 1165°C y pO₂ igual a 1.25E-10 atm. Cálculos termoquímicos usando FactSage®. 181

Fig. 4.79. Fracción de cristalización frente a MgO adicionado a la escoria procesada en el SAF (80 wt% escoria de FSF y 20 wt% de PSC). A 1165°C y pO ₂ igual a 1.25E-10 atm. Cálculos termoquímicos usando FactSage®.	182
Fig. 4.80. Cantidad de MgCr ₂ O ₄ respecto a la inicial contenida en la fase espinela del refractario original como consecuencia de la interacción química escoria-refractario. En función de la pO ₂ y la proporción de escoria de FSF y PSC (eje X). La ratio volumétrica escoria-refractario es 1 y la temperatura 1165°C. Cálculos termoquímicos usando FactSage®.	183
Fig. 4.81. Cantidad de MgCr ₂ O ₄ respecto a la inicial contenida en la fase espinela del refractario original como consecuencia de la interacción química escoria-refractario. En función de la pO ₂ y la ratio volumétrica escoria-refractario. La composición de la escoria es 80 wt% de FSF y 20 wt% de PSC; la temperatura 1165°C. Cálculos termoquímicos usando FactSage®.	183
Fig. 4.82. Ratio Fe/Mg (wt.) en la fase espinela en la banda de reacción como consecuencia de la interacción química escoria-refractario, en función de la pO ₂ y la proporción de escoria de FSF y PSC (eje X). Cálculos termoquímicos usando FactSage®.	184
Fig. 4.83. Ratio Fe/Mg (wt.) en la fase espinela en la banda de reacción como consecuencia de la interacción química escoria-refractario, en función de la pO ₂ y la ratio volumétrica escoria-refractario (eje X). La escoria está formada por 80% de escoria del FSF y 20 wt% de PSC, a 1165°C. Cálculos termoquímicos usando FactSage®.	184
Fig. 4.84. Imagen BSE de la escoria obtenida en los hornos de afino. Los análisis de los puntos 1-5 se muestran en la tabla 4.27.	188
Fig. 4.85. Corte de zona interior de ladrillo muestreado en la zona baja del baño del Horno de Afino estudiado en este trabajo después de un año de trabajo.	190
Fig. 4.86. Imagen BSE de una muestra de refractario obtenido la zona de la boca (labio inferior) del Horno de Afino estudiado en el presente trabajo (Atlantic Copper; Huelva). Los análisis de los puntos señalados (1-4) se muestran en la tabla 4.29.	192
Fig. 4.87. (Izq.) Imagen BSE de la cara caliente de muestra de refractario correspondiente a la zona alta de baño del Horno de Afino estudiado en el presente trabajo (Atlantic Copper; Huelva). (Dcha.) Imagen BSE de fisura en el refractario, rellena de escoria infiltrada (entre líneas punteadas), en la zona posterior a la cara caliente.	192
Fig. 4.88. Imagen BSE de la cara caliente de muestra de refractario correspondiente a la zona alta de baño del Horno de Afino estudiado en el presente trabajo (Atlantic Copper; Huelva). Detalle de espinela de cromita modificada.	193
Fig. 4.89. Muestra de refractario correspondiente a la zona de toberas del Horno de Afino estudiado en el presente trabajo (Atlantic Copper; Huelva). (Izq.) Cara	193

externa de la cara caliente del refractario. (Dcha.) Zona interior a la banda de reacción de la muestra de refractario. Los análisis de los puntos marcados se muestran en la tabla 4.29.

Fig. 4.90. Muestra de refractario correspondiente a la zona de toberas del Horno de Afino estudiado en el presente trabajo (Atlantic Copper; Huelva). (Izq.) Detalle de infiltración de escoria a través de una micro-fisura del refractario en la cara caliente, creando una banda de reacción por interacción química en el refractario. (Dcha.) Detalle de la interfase entre una partícula de Cu_2O y cromita. Los puntos analizados se muestran en la tabla 4.29. 194

Fig. 4.91. (Izq.) Imagen BSE de la cara caliente de muestra de refractario correspondiente a la zona del fondo del Horno de Afino estudiado en el presente trabajo (Atlantic Copper; Huelva). (Dcha.) Imagen BSE de detalle de la imagen de la izquierda (detalle A). 194

Fig. 4.92. Imagen BSE de la cara caliente de muestra de refractario correspondiente a la zona del fondo del Horno de Afino estudiado en el presente trabajo (Atlantic Copper; Huelva). Se muestra detalle de la cara caliente del ladrillo refractario, así como la transición entre la escoria y el refractario. 195

Fig. 4.93. Imagen BSE de la cara caliente de muestra de refractario correspondiente a la zona de gases del Horno de Afino estudiado en el presente trabajo (Atlantic Copper; Huelva). La zona de la derecha (más cercana a la cara caliente) se encuentra infiltrada con Cu_xO mientras que la zona más interior (izq.) está infiltrada con cobre elemental. 197

Fig. 4.94. Diagrama de predominancia Cu-O-S a 1200°C , obtenido a partir de las bases termodinámicas de FactSage®. 198

Fig. 4.95. Simulación de la evolución de la $p\text{O}_2$ y del contenido de Cu_2O en las escorias anódicas, en función del gas natural inyectado en el baño durante la etapa de reducción en el refinado térmico, usando FactSage®. 198

Fig. 4.96. Disolución de la monticellita (3g) en cobre y Cu_xO (1g cada uno) en función de la temperatura. Cálculos termoquímicos usando FactSage®. 199

Fig. 4.97. Variación del contenido de magnesia en el refractario en función de la ratio en volumen escoria anódica-refractario en contacto a 1200°C . Cálculos termoquímicos usando FactSage®. 200

Fig. 4.98. Variación de la ratio Fe/Mg y MgCr_2O_4 en la espinela en el refractario en función de la ratio en volumen escoria anódica-refractario en contacto a 1200°C . Cálculos termoquímicos usando FactSage®. 200

Fig. 4.99. Microscopio con calentamiento EM01. ① Horno eléctrico de calentamiento (elementos de MoSi_2), ② Sistema de control del calentamiento ③ entrada de gas para control de la atmósfera, ④ fuente de luz y control de intensidad, ⑤ cámara de alta resolución para grabación de imágenes, ⑥ PC para el control del sistema y software para el procesado y análisis de las imágenes. 207

Fig. 4.100. Imágenes grabadas mostrando la evolución del sistema gota fundida-sustrato. (a) estado inicial, (b) formación de esfera con muestra totalmente fundida, (c) formación de forma de hemisferio, (d) condición final estacionaria.	208
Fig. 4.101. Evolución de la infiltración de la mata de FSF (como mm ³ y porcentaje de muestra inicial) sobre MgCr <i>ef</i> .	209
Fig. 4.102. Evolución de la infiltración de escoria de PSC (como mm ³ y porcentaje de muestra inicial) sobre MgCr <i>db</i> .	210
Fig. 4.103. Evolución de la infiltración de cobre fundido (como mm ³ y porcentaje de muestra inicial) sobre sobre refractario (a) Al-Cr <i>ef</i> y Mg-Cr <i>db</i> (b).	211
Fig. 4.104. Evolución del ángulo de contacto entre mineral de MgO y mata (arriba izq.); mineral de cromita y mata (arriba dcha.); mineral de cromita y escoria de PSC (abajo izq.); Al-Cr electrofundida y Cu (abajo dcha.). Puntos rojos son $\theta_{dcho.}$ y los azules son $\theta_{izq.}$	212
Fig. 4.105. Crisoles de refractario para evaluación de resistencia a la degradación química mediante ensayos de ataque estático.	215
Fig. 4.106. Perfil de los crisoles después de llevar a cabo los ataques estáticos. Se señala con círculo la muestra final tomada para llevar a cabo el análisis mediante EPMA-WDS.	215
Fig. 4.107. A: Posicionamiento de la probeta de refractario en la canal por la que fluirá la escoria fundida. B: Imagen durante uno de los test llevados a cabo (flujo de escoria de 90 ± 15 tph). C: Probeta de Mg-Cr después de uno de los test, donde se identifica la zona sumergida y la muestra final para análisis.	216
Fig. 4.108. Imagen BSE donde se muestra la microestructura del refractario de alúmina-cromo antes de ser usado. AZS: Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -SiO ₂ electrofundida; E-Al: alúmina electrofundida; E-AC: alúmina-cromo electrofundida; Al-Cr-Si: alúmina-cromita-sílice electrofundida.	218
Fig. 4.109. Detalle de borde de grano de alúmina electrofundida (E-Al) mostrando de forma magnificada de la corona de alúmina-cromo (E-AC) y la zona exterior de Al-Cr-Si. Se analizan los puntos A-E los cuales son mostrados en la figura 4.110.	218
Fig. 4.110. Variación de la composición (zonación) para la región alrededor de grano de E-Al como consecuencia del proceso de fabricación del refractario (fig. 4.109.).	219
Fig. 4.111. Detalle A de la alúmina-cromita-sílice electrofundida en la figura 4.108. La composición de los puntos analizados AC1, 2, 3, 4 se muestran en la tabla 4.35.	219
Fig. 4.112. Imagen BSE de detalle de la fase Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -SiO ₂ (AZS) de la figura 4.108. Los análisis de la matriz y la fase dispersa (disp.) se muestran en la tabla 4.35.	220

- Fig. 4.113. Imagen BSE de la cara caliente de una muestra de refractario de magnesio-cromo de elevado contenido en EMC después de haber sido sometida al ataque dinámico controla descrito en este trabajo. 222
- Fig. 4.114. Imagen BSE de detalle de la figura 4.113. de la cara caliente del refractario en contacto con la escoria fundida procesada en el horno. Líneas de puntos: límites físicos de las bandas de reacción; ERL: banda de reacción exterior; IRL: banda de reacción interior. 223
- Fig. 4.115. Imagen BSE de la degradación del refractario en su cara caliente en contacto con la escoria. Las imágenes A y B son detalles de la banda de reacción. Líneas de puntos: límites físicos de las bandas de reacción; ERL: banda de reacción exterior; IRL: banda de reacción interior; EMC: grano de magnesia-cromo electrofundido; EMC1: EMC atacado por escoria. El detalle B muestra la modificación química gradual de un grano de EMC en contacto con escoria; L1, L2 y L3 son niveles a los cuales se han llevado a cabo análisis (datos en la tabla 4.35.). 224
- Fig. 4:116. Detalle B en la figura 4.115. Líneas de puntos: límites físicos de las bandas de reacción; ERL: banda de reacción externa; IRL: banda de reacción interna; EMC: grano de magnesia-cromo electrofundido; EMC-M: EMC modificado por escoria; Chr: cromita. Los análisis de los puntos indicados se muestran en la tabla 4.35. 225
- Fig. 4:117. Cara caliente de refractario de magnesia-cromo de elevado contenido en EMC después de haber sido sometido a ataque estático por escoria de SAF. Líneas de puntos: límites físicos de las bandas de reacción; ERL: banda de reacción externa; IRL: banda de reacción interna. 226
- Fig. 4:118. Detalle B en la figura 4.117. Líneas de puntos: límites físicos de las bandas de reacción; ERL: banda de reacción externa; IRL: banda de reacción interna; EMC: grano de magnesia-cromo electrofundido; EMC-M: EMC modificado por escoria; Chr: cromita. Los análisis de los puntos indicados se muestran en la tabla 4.34. 226
- Fig. 4.119. Imagen BSE de la banda de reacción en la cara caliente de refractario alúmina-cromo sometido al ataque dinámico controlado. Líneas de puntos: límites físicos de la banda de reacción. Los análisis de los puntos indicados se muestran en la tabla 4.35. 228
- Fig. 4.120. Detalle A corresponde a la banda de reacción de la figura 4.119. Líneas de puntos: límites físicos de la banda de reacción. Los análisis de los puntos indicados se muestran en la tabla 4.35. 228
- Fig. 4.121. Contenido de magnesia (y alúmina) en el refractario estudiado en los ataques dinámicos, como consecuencia de la interacción química escoria-refractario (a diferentes ratios en peso de escoria-refractario). 230
- Fig. 4.122. Ratio Fe/Mg (y Al/Fe) en la fase espinela de los refractarios estudiados en los ataques dinámicos, como consecuencia de la interacción química escoria-refractario (a diferentes ratios en peso de escoria-refractario). 231

Fig. 4.123. Variación de la fracción de sólidos (f) de la escoria de salida del SAF (100 g) en función de la adición de diferentes cantidades de MgO a la misma (cálculos termoquímicos usando FactSage® a pO_2 3.52E-9 atm.).	232
Fig. 4.124. Variación de la fracción de sólidos (f) de la escoria de salida del SAF (100 g) en función de la adición de diferentes cantidades de Al_2O_3 a la misma (cálculos termoquímicos usando FactSage® a pO_2 3.52E-9 atm.).	232
Fig. 4.125. Variación del liquidus ($^{\circ}C$) como consecuencia de la adición de MgO (o Al_2O_3) a la escoria de salida del SAF (100g) (cálculos termoquímicos usando FactSage® a pO_2 3.52E-9 atm.).	232

7.3. Índice de tablas

Tabla 1.1. Composición elemental de varios concentrados de cobre diferentes procesados en 2018 en Atlantic Copper S.L.U. (Huelva; España). Analizados mediante espectroscopia de absorción atómica (AAS).	40
Tabla 1.2. Principales compuestos base de los refractarios en función del diagrama de la figura 1.20.	58
Tabla 1.3. Clasificación de refractarios por su composición química.	59
Tabla 4.1. Datos analíticos de la figura 4.3. Detalle A y detalle B supone el análisis de toda la venta de las imágenes respectivamente. Análisis por SEM-EDS.	103
Tabla 4.2. Datos analíticos de las tres fases analizadas en la figura 4.6. (análisis por EPMA).	105
Tabla 4.3. Análisis mediante SEM-EDS de las fases mostradas en la figura 4.11. (unidades en wt%). “V” representa análisis en ventana.	108
Tabla 4.4. Resultados de los análisis químicos (AAS) de las muestras tomadas a lo largo de la carga 1465/2018 de un convertidor en Atlantic Copper. M0 y M1: mata procesada en la conversión procedente de fusión flash; EM1/2, EM1: mata enriquecida a mitad del primer soplado a cobre y al final del mismo; WM: metal blanco obtenido al final del Segundo soplado a escoria y sirve de material de partida para el soplado a cobre; S1/2, S1, S2: escorias obtenidas a mitad del primer soplado a cobre, al final del mismo y al final del segundo soplado a escoria; R: recirculantes ricos en cobre; FS: escoria final producida al final del soplado a cobre.	116
Tabla 4.5. Cantidades de productos indicados en la figura 4.17. para la carga nº 1465/2018 analizada en este trabajo (datos reales de proceso proporcionados por Atlantic Copper).	116
Tabla 4.6. Datos composicionales de los puntos analizados en las figuras 4.18. y 4.19. (datos en wt%). $CaO < 0.02$ para todos los casos.	119
Tabla 4.7. Datos composicionales de los puntos analizados en la figura 4.20. (datos en wt%).	121
Tabla 4.8. Composición química de los principales elementos usados para el balance de materia y energía (wt%).	126
Tabla 4.9. Ecuaciones, variables, coeficientes y temperatura para el balance de materia y energía del soplado a escoria de la etapa de conversión de la mata del proceso metalúrgico de obtención de cobre (datos por 1000 kg de mata). Datos de entrada de la tabla 4.8.	127
Tabla 4.10. Ecuaciones, variables, coeficientes y temperatura para el balance de materia y energía llevado a cabo en el soplado a cobre de la etapa de conversión de	127

la mata del proceso metalúrgico de obtención de cobre (datos por 1000 kg de mata). Datos de entrada de la tabla 4.8.

Tabla 4.11. Resultados obtenidos del balance de materia y energía para los sopladados a escoria y cobre del proceso de conversión de mata. Datos expresados en kg por 1000 kg de mata en el soplado a escoria y en kg por 1000 kg de mata en el soplado a cobre.	128
Tabla 4.12. Longitud remanente de refractario, grado de infiltración y campañas de trabajo.	129
Tabla 4.13. Análisis SEM-EDS de los puntos mostrados en las figuras 4.33., 4.34., 4.36., 4.37., 4.39., 4.43. (unidades en wt.%). No se denota presencia de Ca en las fases analizadas	141
Tabla 4.14. Composición química del refractario (S.I.: system isopleth) y las fases fundidas (mata, escoria, metal blanco y escoria final) usados en este trabajo (unidades en wt%). Datos obtenidos durante un mes de operación en Atlantic Copper.	143
Tabla 4.15. Distribución de fases en la banda de reacción resultado de la interacción química entre el refractario y las fases fundidas de la conversión de mata a diferentes condiciones (temperatura y pO ₂). La ratio en volumen escoria/refractario = 1. Unidades wt%.	144
Tabla 4.16. Composición química de los puntos analizados en las figuras 4.59., 4.60., 4.62., 4.63. y 4.64. El dato “W” asociado a la figura 4.63. corresponde al análisis de la ventana completa de la imagen BSE. Unidades en wt%. Las especies correspondientes a estos puntos analizados se muestran en la tabla 4.20., calculadas mediante cálculos termodinámicos usando FactSage®.	164
Tabla 4.17. Análisis SEM-EDS de los puntos mostrados en las figuras 4.65., 4.67. y 4.70 (unidades en wt.%).	169
Tabla 4.18. Composición química (wt%; normalizado) de la escoria del FSF, SAF y PSC usadas para los cálculos termoquímicos.	172
Tabla 4.19. Composición (fracción molar) del gas generado en el SAF. Obtenida mediante cálculos termoquímicos (FactSage®) a diferentes pO ₂ (atm).	172
Tabla 4.20. Especies de Zn y Pb correspondientes a los puntos analizados en las imágenes BSE y mostrados en la tabla 4.16. Datos calculados usando las bases termodinámicas de FactSage® (unidades en wt%).	173
Tabla 4.21. Composición típica de la escoria procesada en el SAF estudiado en este trabajo de investigación (datos proporcionados por Atlantic Copper).	176
Tabla 4.22. Proporción en peso de cada fase presente a raíz de la interacción química escoria-refractario en función de la pO ₂ y composición de la escoria (medida como la proporción de las escorias FSF: PSC procesadas en el SAF; 100 =	178

toda la escoria del FSF). Ratio volumétrico escoria-refractario igual a 1 y temperatura de 1165°C. Unidades en peso (wt%). Cálculos termoquímicos usando FactSage®.

Tabla 4.23. Proporción en peso de cada fase presente a raíz de la interacción química escoria-refractario en función de la pO_2 y ratio volumétrico escoria-refractario. Composición de la escoria igual a 1 (medida como la proporción de las escorias FSF:PSC procesadas en el SAF) y temperatura de 1165°C. Unidades en peso (wt%). Cálculos termoquímicos usando FactSage®. 179

Tabla 4.24. Distribución de la magnesia entre los productos de la interacción química entre la escoria procesada en el SAF y el refractario, en función de la pO_2 y la proporción de escoria del FSF y PSC (eje X). A 1165°C y ratio volumétrico escoria-refractario igual a 1. Cálculos termoquímicos usando FactSage®. 180

Tabla 4.25. Distribución de la magnesia entre los productos de la interacción química entre la escoria procesada en el SAF y el refractario, en función de la pO_2 y la ratio volumétrico escoria-refractario igual a 1. La escoria procesada está formada por 80% del FSF y 20% del PSC. Temperatura de 1165°C. Unidades en peso (wt%). Cálculos termoquímicos usando FactSage®. 181

Tabla 4.26. Composición química correspondiente a los puntos 1-5 analizados en la figura 4.84. usando EPMA-WDS. Unidades en wt%. 189

Tabla 4.27. Espesor remanente (original era 375 mm) y grado de infiltración del refractario muestreado en función de la localización de los mismos en el Horno de Afino. Se presentan valores medios de cada zona (en mm). 190

Tabla 4.28. Composición química de los puntos analizados en las figuras 4.86. a 4.93., usando para ello EPMA-WDS. 196

Tabla 4.29. Composición química de los sustratos refractarios estudiados y de las fases fundidas usadas en este estudio. Unidades en wt%. 207

Tabla 4.30. Resultados de la infiltración de las fases fundidas (vol.% de la cantidad inicial) y el tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario. 211

Tabla 4.31. Resumen de los resultados del porcentaje de líquido infiltrado, y el tiempo empleado en obtener el estado estacionario. 212

Tabla 4.32. Datos de reducción de volumen (vol.%) de las probetas evaluadas mediante test de ataque dinámico llevado a cabo canal de escoria en este trabajo. 220

Tabla 4.33. Composición química de los puntos analizados en la figura 4.118., usando EPMA-WDS (unidades en wt.%). 225

Tabla 4.34. Composición química de los puntos analizados en las figuras 4.111., 4.112., 4.115., 4.116., 4.119. y 4.120., usando EPMA-WDS (unidades en wt.%). Los análisis de los refractarios originales son datos aportados por el suministrador. 229

CAPÍTULO 8
Artículos publicados

Los ocho artículos científicos que forman parte de esta tesis han sido retirados de la memoria debido a restricciones relativas a los derechos de autor. Dichos artículos han sido sustituidos por la referencia bibliográfica, enlace al texto completo y resumen de los mismos.

ARTÍCULO 1:

Pérez I., Moreno-Ventas I., Ríos G.: “Post-mortem study of magnesia-chromite refractory used in Peirce-Smith Converter for copper-making process, supported by thermochemical calculations”. *Ceramics International* 44 (2018), pp. 13476–13486. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.168>

Enlace al texto completo del artículo:

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.168>

RESUMEN:

A cost driver in copper production is the periodical relining of the furnaces because of wear. This paper presents a post-mortem study carried out in a Peirce-Smith Converter (PSC). Samples taken from different locations after a 250-batch campaign at Atlantic Copper (Spain) were analyzed.

New phases are generated as a result of the chemical interaction between the molten phases of the bath and the refractory, creating a reaction layer on the hot face of the refractory. This layer has properties that differ from the refractory, so spallation occurs due to mechanical and thermal shocks during operation.

Thermochemical calculations were carried out to support the post-mortem study. An evaluation was made of the chemical interaction between the molten phases and the refractory under different conditions (slag-refractory volume ratio and Fe/SiO₂ ratio in slag). The solidus and liquidus of the new phases, the amount and composition of the spinel and olivine formed, and the density increase of the refractory in the reaction layer were also determined.

ARTÍCULO 2:

Pérez I., Moreno-Ventas I., Ríos G.: “Chemical degradation of magnesia-chromite refractory used in the conversion step of the pyrometallurgical copper-making process: A thermochemical approach”. *Ceramics International* 44 (2018), pp. 18363–18375. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.052>

Enlace al texto completo del artículo:

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.052>

RESUMEN:

Refractory wear in furnaces is a key cost driver in pyrometallurgical processes, leading to periodical relining that involves maintenance and increased operational costs. One of the main factors in refractory wear is the chemical attack by the molten phases from the bath. This chemical interaction generates new phases in the refractory, producing different properties and causing spallation due to the aggregate effect of the thermal and mechanical shocks during operation.

This paper uses thermodynamic databases (Fact Sage® software) to study the interaction between the molten phases and the magnesia-chromite refractory in the conversion step of the copper-making process. Input data were taken from an industrial furnace at Atlantic Copper S.L.U. (Huelva, Spain) and the calculations were conducted at different temperatures and oxygen partial pressures (p_{O_2}). These thermochemical calculations allow the chemical degradation of the refractory to be evaluated.

The results show the characterization of the new phases (mainly spinel and olivine) formed after the chemical interaction between the molten phases and the refractory. Since the composition and mass distribution of the new phases change, the degree of refractory wear is calculated for each scenario designed.

ARTÍCULO 3:

Pérez I., Moreno-Ventas I., Parra, R., Ríos G.: “Post-mortem Study of Magnesite–Chromite Refractory Used in a Submerged Arc Furnace in the Copper-Making Process”. JOM, Vol. 70, No.11 (2018), pp. 2435-2442. <https://doi.org/10.1007/s11837-018-3090-y>

Enlace al texto completo del artículo:

<https://doi.org/10.1007/s11837-018-3090-y>

RESUMEN:

The periodical relining of furnaces because of refractory wear is a cost driver in the copper-making industry. This paper presents a post-mortem study of the refractory lining of a submerged arc furnace used in slag-cleaning operations at the Atlantic Copper Smelter (Spain) after a 6-year campaign. Samples were taken from different locations in the area in contact with slag and analyzed using a scanning electron microscope equipped with an energy dispersive spectroscopy system. New phases were generated as a consequence of the chemical interaction between the molten slag in the bath and the magnesite–chromite refractory lining. The chemical dissolution of the magnesite of the refractory and the incorporation of iron from the slag in the refractory phases were the main drivers. From this interaction, a reaction layer on the hot face of the refractory was formed, whose properties differ from the as-delivered refractory.

ARTÍCULO 4:

Pérez I., Moreno-Ventas I., Parra, R., Ríos G.: “Comparative analysis of refractory wear in the copper-making process by a novel (industrial) dynamic test”. *Ceramics International* 45 (2019), pp. 1535–1544. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.027>

Enlace al texto completo del artículo:

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.027>

RESUMEN:

A great cost driver in the copper-making industry is the periodical replacement of the refractory because of wear, which is a consequence of the combination of chemical attack by molten phases and the mechanical and thermal stresses due to the characteristics of the operation.

This paper presents a post-mortem study of magnesia-chromite and alumina-chromite refractories using an innovative dynamic test carried out in a launder of a slag-cleaning furnace at the Atlantic Copper Smelter (Huelva; Spain). The chemical interaction between the refractory and the slag was evaluated. The different reaction layers formed from the chemical interaction were analyzed using an Electron Probe Micro-Analyzer with a wavelength-dispersive spectrometer (EPMA-WDS) at the University of Huelva. The reaction layers contained new products as result of complex chemical interactions between the slag and the different constituents of the refractory material.

In order to propose a model to represent this complex process, thermochemical calculations were carried out to define a baseline to explain the microstructures obtained after the wear process, which represent the chemical interactions between the slag and the refractory. The model finally proposed allowed us to compare the three different refractory qualities used in this work. The results match the analytical data from the dynamic attack.

ARTÍCULO 5:

Pérez I., Moreno-Ventas I., Parra, R., Ríos G.: “Post-mortem study of magnesia-chromite refractory used in the gas area of a Submerged Arc Furnace for the copper-making process”. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio (2018); In press.

<https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2018.12.001>

Enlace al texto completo del artículo:

<https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2018.12.001>

RESUMEN:

This work is a post-mortem study of the magnesia-chromite refractory lining of the gas area of a Submerged Arc Furnace (SAF) used for slag-cleaning at the Atlantic Copper Smelter (Spain) after a six-year working campaign. A Scanning Electron Microscope (SEM) equipped with an Energy Dispersive Spectroscopy (ESEM-EDS) system was used to identify the phases and for chemical analysis.

Almost nothing on Submerged Arc Furnace operations in the copper-making industry is found in literature, and none has focused on the interactions of the magnesia-chromite refractory used in the area in contact with gases.

In this work, refractory brick samples were collected from the gas area of a Submerged Arc Furnace that processed fayalitic slag after a six-year campaign. These bricks had been penetrated by gases. Lead and zinc from the gases were found on the hot face of the refractory. The post-mortem analysis was supported by thermochemical calculations using FactSage® databases.

ARTÍCULO 6:

Pérez I., Moreno-Ventas I., Ríos G.: “Fundamentals of the refractory wear in an industrial anode furnace used in the copper-making process”. *Ceramics International* 45 (2019), pp. 9788–9798. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.02.015>

Enlace al texto completo del artículo:

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.02.015>

RESUMEN:

This paper presents a combination of different useful techniques to identify the fundamentals of the infiltration and chemical degradation of the refractory used in the lining of an anode furnace for fire refining of blister copper. In practice, this work was carried out at the Atlantic Copper Smelter (Huelva; Spain) by a post-mortem study of the refractory used in a one-year campaign, and thermochemical calculations using the FactSage® database. The combination of both techniques created enhanced value thanks to their synergy.

The infiltrations and the formation of new phases in the reaction layer were identified using microstructural analyses. The nature of these infiltrations were identified; all the refractory brick samples had been substantially infiltrated by copper and slag elements (mainly copper and iron oxides). The new phases formed were the result of the complex chemical interaction between the slag and the constituent of the refractory. Additionally, copper was incorporated to the spinel.

In order to propose a model to represent this complex process, thermochemical calculations were carried out to define a baseline to explain the microstructures obtained as a consequence of the interactions between the bath and the refractory.

ARTÍCULO 7:

Pérez I., Moreno-Ventas I., Ríos G.: “Study of the refractory used in a Submerged Arc Furnace in the copper-making industry”. *International Journal of the Applied Ceramic Technology* (2019); In press. <https://doi.org/10.1111/ijac.13246>

Enlace al texto completo del artículo:

<https://doi.org/10.1111/ijac.13246>

RESUMEN:

A cost driver in the copper-making industry is the periodical relining of the furnaces because of wear. This paper presents thermochemical calculations (using the FactSage™ database) focused on the evaluation of the slag-refractory chemical interaction in a Submerged Arc Furnace (SAF) used for slag-cleaning operations. This evaluation was made under different conditions: slag-refractory volume ratio, oxygen partial pressure and different types of slag. The new phases formed as a consequence of the slag-refractory chemical interaction were identified and quantified.

To support the theoretical calculations based on thermochemistry, a post-mortem study was carried out on a Submerged Arc Furnace (SAF) used at the Atlantic Copper Smelter (Spain) after a six-year campaign (4.5 mill. t. slag processed). Refractory samples were taken from different locations on the wall and analyzed using a Scanning Electron Microscope equipped with an Energy Dispersive Spectroscopy system.

ARTÍCULO 8:

Pérez I., Moreno-Ventas I., Parra, R., Araneda E., Ríos G.: “Comparative analyses of the infiltration of Al-Cr and Mg-Cr refractories by molten phases in the copper-making process using the sessile drop technique”. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio (2019); In press.

Enlace al texto completo del artículo:

Pendiente de asignación de DOI y enlace por parte de la revista.

RESUMEN:

The refractory used in the pyrometallurgical furnaces is periodically replaced because of wear. Refractory wear is determined by contact with the molten phases that interact with the refractory, in which chemical reactions are significant. Molten phases penetrate the refractory structure through the open porosity, this condition often being the first step in the complex phenomena of wear in these materials.

In this work, the infiltration of Mg-Cr and Al-Cr industrial refractories by the molten phases in the copper-making process has been studied by adapting the sessile drop technique usually associated with wetting studies. An evaluation of the volume of liquid infiltration and the time needed to reach the maximum level were compared for three types of industrial refractories and three types of molten phases: fayalitic slag, matte and copper. An experimental analysis of the wetting behavior of those molten phases on the principal constituents of the refractories tested was developed to better understand the results.