

**UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA METALURGICA Y
MATERIALES**

**ANÁLISIS DEL CAMBIO DE PROPIEDADES FÍSICAS DE
ESCORIA DE COBRE TRAS UNA TRANSFORMACION DE
ESCORIA FAYALÍTICA A PSEUDO-OLIVÍNICA**

MARIA CONTANZA CISTERNAS VEGA

2021

**UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA METALURGICA Y
MATERIALES**

**ANÁLISIS DEL CAMBIO DE PROPIEDADES FÍSICAS DE
ESCORIA DE COBRE TRAS UNA TRANSFORMACION DE
ESCORIA FAYALÍTICA A PSEUDO-OLIVÍNICA**

**Trabajo de titulación presentado en conformidad a los
requisitos y reglamentos requeridos para obtener el título de
Ingeniero Civil en Metalurgia**

Profesor patrocinante: Juan Ibáñez Rivera

MARIA CONTANZA CISTERNAS VEGA

2021

*A Dios y a mis ángeles: Lilia,
María, René y Hernán.*

AGRADECIMIENTO

A mi madre, Lilia, que sin duda alguna fue, es y será siempre mi pilar fundamental y de quien habré capturado los principales valores para la vida, a ella que partió prematuramente sin ver su tarea concluida, pero con la certeza de haber realizado un buen trabajo, solo decirle una mil veces gracias por tanto. A mis tíos y tías, primos y primas, amigos, amigas, profesores y conocidos; solo decirles gracias por su infinito apoyo en esta aventura que emprendí hace ya varios años. Nadie dijo que iba a ser fácil, pero no fue imposible, hubo bajas en el camino, bajas muy relevantes; risas, lágrimas, frustración y cansancio. Sin embargo, todo queda en el más bello de los recuerdos de mi paso por la universidad.

“Si debe haber lágrimas, que sean lágrimas de alegría”, Papa Francisco.

RESUMEN

En este trabajo de título, se analizó la transformación de una escoria de cobre tipo fayalítica a una pseudo-olivínica con el propósito de poder establecer las condiciones a las que se logra esta transformación y pudiendo así obtener una escoria que pueda ser procesada mediante un proceso hidrometalúrgico y lograr recuperar el cobre contenido en ella.

Para lograr el propósito anterior, se toma una composición de escoria de la Fundición Hernán Videla Lira; a partir de la cual, se realizan balances másicos de manera de poder obtener un rango de masa necesaria de carbonato de calcio (CaCO_3) a adicionar para poder obtener compuestos, que de acuerdo a la literatura, forman las escorias de tipo olivina. Hecho esto, se plantea la reacción química que debiera ocurrir y se realiza un balance químico siguiendo la ley de conservación de la materia. Este paso, permite analizar la composición del producto que se generaría al realizar una fusión alcalina usando como agente alcalino el CaCO_3 ; pudiendo, con ello, establecer si los porcentajes en peso de los principales compuestos que forman las escorias olivinas se encuentran en el rango que dicta la literatura. Junto a esto, se analiza también el cambio de la viscosidad de la escoria tras adicionar distintas cantidades de CaCO_3 , para así de poder evidenciar un cambio en la estructura vítrea de la escoria. Y finalmente se analiza la temperatura ponderada de fusión de la escoria para el rango de masa de carbonato adicionada.

Del estudio se obtiene que para una base de cálculo de 100[g] de escoria, la masa de CaCO_3 requerida para lograr una transformación de la escoria está en el rango de 19,3 a 22,8[g], lo que obedece a una razón másica promedio entre el CaCO_3 y la escoria de 0,21[-]. Que existe una disminución de viscosidad de escoria al adicionar CaCO_3 . Y que la temperatura promedio ponderada de fusión que permite la fusión de la escoria para las distintas masas de CaCO_3 , es 1160[°C], suponiendo una presión parcial de oxígeno constante de 10^{-5} [atm].

Respecto a la composición de la escoria que se obtendría al adicionar CaCO_3 en el rango másico antes mencionado, para el CaO estaría entre un 10,8 y 12,8%, para el FeO entre un 27,7 y 32,7% y para el SiO_2 entre un 34,8 y 41,1%. Composiciones que se encuentran en el rango de la región olivínica, por lo que se puede afirmar que bajo las condiciones antes mencionadas se logra la transformación de escoria fayalítica a pseudo-olivínica.

ABSTRACT

In this title work, the transformation of a fayalitic type copper slag to a pseudo-olivinic one was analyzed in order to be able to establish the conditions under which this transformation is achieved and thus being able to obtain a slag that can be processed through a process hydrometallurgical and recover the copper contained in it.

To achieve the above purpose, a slag composition is taken from the Hernán Videla Lira Foundry; from which, mass balances are carried out in order to obtain a range of necessary mass of calcium carbonate (CaCO_3) to be added to obtain compounds, which according to the literature, form olivine-type slags. Once this is done, the chemical reaction that should occur is proposed and a chemical balance is carried out following the law of conservation of matter. This step makes it possible to analyze the composition of the product that would be generated when performing an alkaline fusion using CaCO_3 as an alkaline agent; being able, with this, to establish if the percentages by weight of the main compounds that form olivine slags are within the range dictated by the literature. Along with this, the change in the viscosity of the slag is also analyzed after adding different amounts of CaCO_3 , in order to show a change in the glass structure of the slag. And finally the weighted melting temperature of the slag is analyzed for the mass range of added carbonate.

From the study it is obtained that for a calculation base of 100[g] of slag, the mass of CaCO_3 required to achieve a transformation of the slag is in the range of 19,3 to 22,8[g], which obeys a ratio average mass between CaCO_3 and slag of 0,21[-]. That there is a decrease in slag viscosity when adding CaCO_3 . And that the weighted average temperature of fusion that allows the fusion of the slag for the different masses of CaCO_3 , is 1160[°C], assuming a constant partial pressure of oxygen of 10^{-5} [atm]. Regarding the composition of the slag that would be obtained by adding CaCO_3 in the aforementioned mass range, for CaO it would be between 10,8 and 12,8%, for FeO between 27,7 and 32,7% and for SiO_2 between 34,8 and 41,1%. Compositions that are in the range of the olivinic region, so it can be stated that under the aforementioned conditions the transformation from fayalitic to pseudo-olivinic slag is achieved.

CONTENIDO

AGRADECIMIENTO	3
RESUMEN	4
ABSTRACT	5
ÍNDICE DE TABLAS	8
ÍNDICE DE FIGURAS	9
ÍNDICE DE GRÁFICOS	10
NOMENCLATURA	11
CAPITULO I: INTRODUCCION	12
1.1 Hipótesis	13
1.2 Objetivo General	13
1.3 Objetivos Específicos	13
CAPITULO II: ANTECEDENTES Y MARCO TEORICO	14
2.1 Aspectos generales de las Escorias de Cobre	14
2.1.1 Origen de las Escorias	14
2.1.2 Características físico-químicas de las Escorias	17
2.1.3 Clasificación de las Escorias	21
2.1.4 Usos de las Escorias	24
2.2 Cobre en las escorias: modos de recuperación del cobre	25
2.3 Modificación de la estructura de las Escorias de Cobre	26
2.4 Alcalinización de las Escorias de Cobre	29
CAPITULO III: METODOLOGIA EXPERIMENTAL	32
3.1 Modelaciones previas	32
3.2 Cálculo de masa de carbonato de calcio a adicionar	32

3.3	Cálculo de módulo de viscosidad de escoria	33
3.4	Cálculo de viscosidad de escoria	33
3.5	Cálculo de temperatura ponderada de fusión de escoria	33
CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSION		35
4.1	Masa de carbonato de calcio a adicionar para lograr transformación de escoria	35
4.2	Módulo de viscosidad y viscosidad de escoria al adicionar CaCO_3	36
4.3	Temperatura ponderada de fusión	38
CAPITULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		41
ANEXO		43
Anexo 1: Resultados modelaciones previas		43
Anexo 2: Área rango de composiciones según masa de carbonato de calcio adicionada		45
Anexo 3: Modulo de viscosidad		46
Anexo 4: Fracción Molar Equivalente		46
Anexo 5: Temperatura ponderada de fusión		48
REFERENCIAS		51

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Mineralogía para escoria de cobre determinada por QEMSCAN BMA. [5].....	16
Tabla 2: Principales características físicas de escorias de cobre.	17
Tabla 3: Composición química de la escoria de cobre de la fundición Hernán Videla Lira.	21
Tabla 4: Masa de carbonato de calcio a adicionar para lograr transformación de escoria.	35
Tabla 5: Composición de escoria pseudo-olivínica en relación a los componentes principales.....	36
Tabla 6: Fases estables en escoria modificada a 1200[°C] y 10 ⁻⁵ [atm].	43
Tabla 7: Componentes fase Gas de escoria modificada.....	43
Tabla 8: Componentes Fase Rica en Fe de escoria modificada.....	44
Tabla 9: Distribución de Cu en fases de escoria modificada.....	44
Tabla 10: Módulo de viscosidad y viscosidad para cada masa de CaCO ₃ encontrada, para 1100[°C].	46
Tabla 11: Fracciones molares escoria de cobre.	47
Tabla 12: Temperaturas usadas para cálculo de TPF obtenidas de cada diagrama ternario.	50
Tabla 13: Temperatura de fusión para lograr transformación de escoria para cada masa de carbonato adicionada.....	50

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Proceso de producción pirometalúrgica de Cobre. [3].....	15
Figura 2: Imagen SEM que muestra componentes minerales detectados en escoria de horno flash Outokumpu en diferentes regiones. [5].....	16
Figura 3: Diagrama de fases ternario FeO-Fe ₂ O ₃ -SiO ₂	19
Figura 4: (a) Tetraedro SiO ₄ ⁽⁻⁴⁾ completo, (b) tetraedro con átomo superior de oxígeno retirado, (c) vista lateral.....	20
Figura 5: (a) Estructura sílice sólida, (b) estructura sílice fundida.	20
Figura 6: Tipos de escoria según el grado de silicato.	22
Figura 7: Rompimiento puentes de oxígeno.....	27
Figura 8: Estructura de una solución fundida de óxido metálico en sílice, la proporción de óxido metálico es más alta en (b) que en (a), en (c) la disociación de la red de sílice es completa.	27
Figura 9: Diagrama de fases Ternario CaO – FeO – SiO ₂	30
Figura 10: Área rango de composiciones FeO-CaO-SiO ₂ según de masa de carbonato de calcio adicionada.....	45
Figura 11: Atracción ión-oxígeno.....	46
Figura 12: Diagrama ternario FeO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	48
Figura 13: Diagrama ternario FeO-SiO ₂ -CaO.	49
Figura 14: Diagrama ternario FeO-SiO ₂ -Fe ₂ O ₃	49

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Viscosidad vs Módulo de viscosidad para 1100[°C].....	36
Gráfico 2: Cambio de viscosidad respecto al aumento de masa de CaCO ₃ y temperatura.	37
Gráfico 3: Temperatura ponderada de fusión para cada masa de carbonato adicionada. .	39
Gráfico 4: Cambio de viscosidad y temperatura ponderada de fusión conforme la adición de carbonato de calcio a la escoria.....	40

NOMENCLATURA

HLE: Horno de limpieza de escoria

SEM: Microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope)

QEMSCAN: Evaluación cuantitativa de minerales mediante microscopía electrónica de barrido. (Quantitative evaluation of minerals by scanning electron microscopy)

BMA: Análisis modal masivo (Bulk Modal Analysis)

FRX: Fluorescencia de rayos X

CAPITULO I: INTRODUCCION

Desde tiempos muy antiguos, a nivel mundial, la forma de producir cobre es a través de la pirometalurgia. Este proceso permite obtener ánodos de cobre, sin embargo esta vía genera un subproducto que se acumula por años, las escorias; las cuales son generadas a razón de 2,2 toneladas por cada tonelada de cobre producido llegando a generarse a nivel nacional 4,5 millones de escoria por año. Este subproducto, comúnmente se dispone en escoriales y permanece allí por largo tiempo como pasivo ambiental, el cual con el paso de los años y su gran acumulación comienza a despertar un malestar visual en las comunidades. A la vez, este subproducto llamado escoria encapsula especies de interés que lo hace atractivo para iniciar una apuesta que permita recuperar estas especies y ponerlas en valor y junto con ello ahorrar recursos de metal. En lo netamente económico, procesar estos pasivos industriales permitirá obtener beneficios de algo que ya se creía sin un mayor valor económico; generando así un aporte adicional a la economía del país.

Actualmente las escorias son utilizadas en áreas de construcción y pavimentación, netamente como materia prima para la producción de cementos fortificados, áridos y gravilla. Esto ya que presentan un marcado carácter vítreo que las hace difíciles de procesar al presentar refractariedad a ciertos procesos de recuperación de metales en ellas contenidos. Sin embargo, hoy en día son sometidas a ciertos procesos para recuperar el contenido de valor. Los procesos más usados son chancado, molienda, separación magnética, flotación, lixiviación y tostación de escorias, lo que permite recuperar metales tales como Fe, Cr, Cu, Al, Pb, Zn, Co, Ni, Nb, Ta, Au y Ag. Pero los procesos de conminución, como es sabido, son procesos costosos dado el alto consumo energético que conlleva el funcionamiento de chancadores y molinos. A su vez, el proceso de flotación también incurre en altos consumos de agua. Esto despierta la búsqueda de un método que permita saltar etapas y abaratar costos de tratamiento de las escorias para lograr recuperar las especies de valor encapsuladas en ellas.

Todo lo anterior, conlleva a proponer un método para modificar las características vítreas de las escorias al salir del proceso pirometalúrgico, ya que esta podría ser la vía para saltar las etapas antes mencionadas y llegar a un tratamiento de lixiviación posterior que permita

recuperar los metales contenidos en las escorias; abaratando costos de procesamiento y reduciendo la huella ambiental marcada en la madre naturaleza.

1.1 Hipótesis

Debido a que elementos como Ca, Na y K modifican la estructura de escorias vítreas, es posible la transformación de escorias tipo fayalíticas a escorias pseudo-olivínicas, mediante una fusión alcalina en base a la correcta dosificación de estos elemento en forma de carbonato, disminuyendo con ello su refractariedad a la disolución ácida.

1.2 Objetivo General

Analizar el cambio de propiedades físicas de una escoria de cobre tras una transformación de escoria fayalítica a pseudo-olivínica.

1.3 Objetivos Específicos

- Establecer dosificación de agente modificador de estructura para lograr sistema olivínico.
- Modelar el cambio de viscosidad de escoria fayalítica al adicionar un modificador alcalino de estructura de escoria.
- Modelar la temperatura ponderada de fusión de la escoria para lograr la transformación de escoria fayalítica a pseudo-olivínica.
- Proponer condiciones experimentales que permitirán la validación de la modelación termodinámica para trabajos experimentales futuros a partir de los resultados obtenidos.

CAPITULO II: ANTECEDENTES Y MARCO TEORICO

2.1 Aspectos generales de las Escorias de Cobre

2.1.1 Origen de las Escorias

Las escorias de cobre son un residuo que se produce tras llevar a cabo un proceso pirometalúrgico para obtener cobre desde un concentrado de minerales sulfurados. Dicho proceso consiste en fases o etapas consecutivas de secado, fusión, conversión y refinación (ver Figura 1) a través de los cuales se busca extraer el metal de interés (cobre) desde el concentrado, eliminar la ganga presente y purificar el metal de interés. Las etapas pirometalúrgicas mencionadas se realizan en hornos de lecho fluidizado o secador rotatorio, hornos de fusión, pudiendo ser horno flash u horno convertidor teniente, hornos de conversión como los Pierce Smith y hornos de refino a fuego. En la etapa de fusión se producen dos fases líquidas separables o inmiscibles: la mata rica en cobre y la escoria. La mata, según su contenido de cobre, continúa luego en el proceso de refinación, mientras que la escoria fundida se descarga directamente o pasa a procesos de recuperación de cobre. En conversión se produce cobre blíster el cual tiene un mayor contenido de cobre, este sigue en el proceso de refinación. Las escorias producidas en estas etapas, debido al contenido de cobre que poseen, son enviadas a hornos de limpieza de escoria (HLE) en los que se lleva a cabo un proceso de recuperación de cobre; el cual es recuperado como eje o mata con un contenido de cobre de entre 50% y 70% y retornado a la etapa de fusión. Además, desde esta fase de limpieza se obtiene una escoria que va a botadero y que tiene un contenido de cobre de entre 0,7% y 1%. [1] y [2]

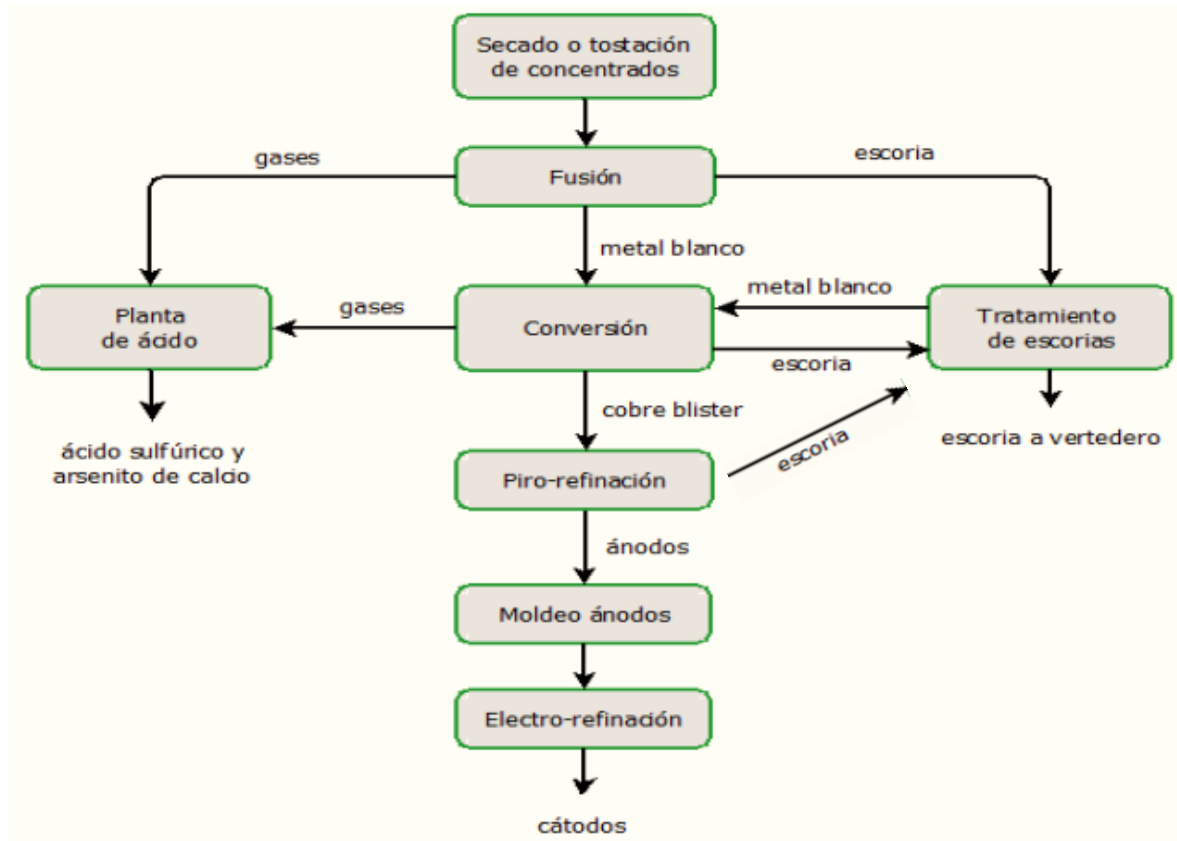


Figura 1: Proceso de producción pirometalúrgica de Cobre. [3]

En este proceso las escorias que se producen lo hacen a partir de óxidos contenidos en la carga de los hornos de fusión y de los óxidos de hierro que se producen por la oxidación durante el procesamiento pirometalúrgico; cuya naturaleza y proporción en la escoria dependerá de la naturaleza de los minerales, los concentrados, los fundentes y de las condiciones de operación de los equipos en las distintas etapas.

Ahondando en la secuencia anterior, lo que ocurre en cuanto a los componentes del concentrado, es decir los óxidos y los sulfuros, es que estos se combinan covalentemente para formar una fase Cu/Fe/O/S en ausencia de sílice. Pero al realizar la fusión del concentrado entra en proceso sílice como fundente; la cual se combina con los óxidos presentes formando aniones de silicato fuertemente unidos por puentes de oxígeno que dan lugar a la formación de la fase escoria. En este proceso también se agrega cal y alúmina, componentes que permiten estabilizar la estructura de la escoria. [4]

Una vez que las escorias pasan por la etapa de limpieza son llevadas a botadero donde son sometidas a un enfriamiento natural en el lugar; formando un producto cristalino denso y duro. Pero si la escoria es enfriada rápidamente al verterla en agua se obtiene una escoria granulada amorfa. Comúnmente la escoria de cobre es una especie de matriz de vidrio de silicato de hierro impuro con pequeñas inclusiones de sulfuros y óxidos de cobre que quedaron atrapados en la escoria durante el proceso, ya sea por atrapamiento mecánico y/o químico. También se pueden encontrar fayalita y otras especies como Cr-Spínel (ver Figura 2). Estudios recientes sobre la mineralogía de la escoria de cobre indican que el cobre está presente en la fase vítrea y que un 0,81% en peso del cobre contenido en la escoria esta como sulfuro, mientras que un 0,15% en peso del cobre esta como óxido. En esta fase vítrea no solo hay cobre, sino que también especies de interés como Fe, Al, K, Mg entre otros (ver Tabla 1). Además esta fase vítrea constituye un 85,18% de la escoria, por lo que poder modificar esta fase donde se encuentran las especies de interés resultaría de gran importancia para poder recuperar las especies que ella contiene. [5]

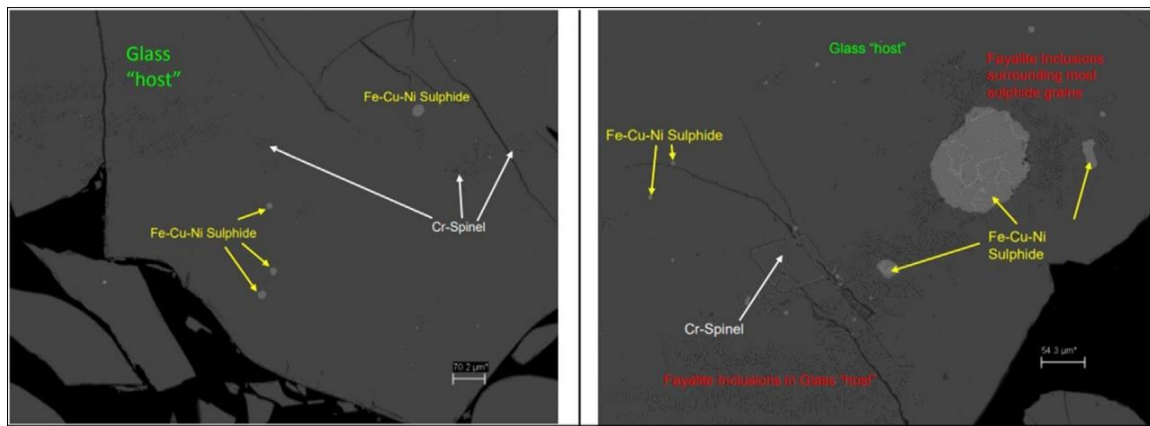


Figura 2: Imagen SEM que muestra componentes minerales detectados en escoria de horno flash Outokumpu en diferentes regiones. [5]

Tabla 1: Mineralogía para escoria de cobre determinada por QEMSCAN BMA. [5]

Mineral	Fórmula aproximada	Abundancia aproximada (%)
Fase vítrea	(Al–Ca–Cu–Fe–K–Mg–Na–O–S–Si)	85,18
Fayalita	(Mg, Fe) ₂ SiO ₄	12,85
Cromita	FeCr ₂ O ₄	0,90
Sulfuro	Cu _x S _y	1,05
TOTAL		100,00

Cabe destacar que las escorias hoy se producen a razón de 2,2 toneladas por cada tonelada de cobre producido, alcanzado una acumulación anual en Chile de 4,5 millones de toneladas; se estima que el país posee un volumen histórico de escorias que bordea los 50 millones de toneladas. A escala mundial anualmente se generan alrededor de 24,6 millones de toneladas de escoria, sin embargo la mayor parte de estas se vierte en botaderos sin reciclaje apropiado. [1] y [4]

2.1.2 Características físico-químicas de las Escorias

Las escorias de cobre poseen características que las distinguen de otros residuos sólidos, pero que sin embargo son semejantes o transversales a las escorias producidas por diferentes tecnologías (ver Tabla 2). Dentro de las características que las distinguen están su color, textura y estructura cristalina/amorfa, siendo esta última la que las distingue mayormente de otros residuos. Además de ello, existen características que vienen dadas por la forma y tiempo de enfriamiento, como por ejemplo el tamaño de partícula; o la materia prima y las tecnologías utilizadas en el proceso pirometalúrgico.

Tabla 2: Principales características físicas de escorias de cobre.

Apariencia	De color negro, textura lisa para escorias de botadero y porosa para escorias granalladas
Forma de partículas	Irregulares con bordes agudos
Densidad [kg/m ³]	3160 – 3870
Absorción de agua (%)	0,15 – 0,55
Dureza	4 – 6
Granulometría	Variada, según su formación puede ir desde 4” hasta material fino menor a 0,08 [mm]

Además de las características antes mencionadas, existe una propiedad de las escorias que es de alta relevancia en los procesos de reducción y afino de metales pero, generalmente, difícil de poder determinar. Esta propiedad, que en los procesos pirometalúrgicos actúa como una variable, es la viscosidad; propiedad que tiene una fuerte dependencia de la

temperatura, pero que en general presenta un comportamiento que sigue la ley de Arrhenius de la viscosidad con relación a la temperatura. A parte de la dependencia de la temperatura, distintos estudios han mostrado que la viscosidad también se ve fuertemente influida por la composición de las escorias. Lo cual ha llevado a desarrollar modelos que permiten determinar la viscosidad de escorias con contenidos de componentes ácidos y básicos. Uno de los componentes de las escorias que tiene una incidencia tanto en la viscosidad como en la estructura de las escorias es el SiO_2 , cuyo contenido en la escoria puede hacer que la viscosidad aumente o disminuya. Es así como para rangos de SiO_2 de 0-30% la viscosidad de la escoria aumenta y para contenidos de SiO_2 entre 30-40% la viscosidad se ve disminuida, mientras que para contenidos de SiO_2 por encima del 40% la viscosidad de la escoria vuelve a aumentar. [6]

Cuando se lleva a la escoria desde una temperatura de alrededor de $1150[^\circ\text{C}]$ a una temperatura menor de forma brusca, es decir, se somete a un enfriamiento rápido, la estructura de la escoria queda colapsada y es mayoritariamente amorfa y sus propiedades serán las de un material altamente reactivo. En cambio, si el enfriamiento es lento, tenemos menor cantidad de estructura amorfa, predominando estructuras cristalinas impidiendo la formación de nuevos enlaces. [7]

Respecto a la composición de las escorias, anteriormente se ha mencionado que estas se forman a partir de óxidos contenidos en la carga de los hornos de fusión y de los óxidos de hierro que se producen por la oxidación durante el procesamiento pirometalúrgico; óxidos que dependen de factores como la naturaleza de la materia prima, las condiciones de operación de las diferentes tecnologías, de los fundentes agregados al proceso, entre otros. Esto a su vez incide en la cantidad o porcentaje presente de ellos en las escorias, encontrándose comúnmente una proporción como la siguiente:

Óxidos de hierro (FeO , Fe_3O_4) de 30 – 40 %

Óxidos de silicio (SiO_2) de 35 – 40 %

Óxidos de aluminio (Al_2O_3) hasta 10 %

Óxido de calcio (CaO) hasta 10 %

El alto porcentaje de óxidos de hierro y sílice provenientes de los procesos de fusión-conversión de los sulfuros de cobre y las condiciones de temperatura y presión parcial de O_2 de estos procesos, sitúan a la región *líquidus* de operación cerca de la zona donde es estable el compuesto $2FeOSiO_2$ (Fayalita) (ver Figura 3); cuya presencia en la escoria hace que esta tenga alta viscosidad, baja conductividad eléctrica, atrape más cobre y que al solidificar forme redes cristalinas de silicatos. Esto último, le confiere las características vítreas a la escoria y por consiguiente una mayor refractariedad a disolución acida.

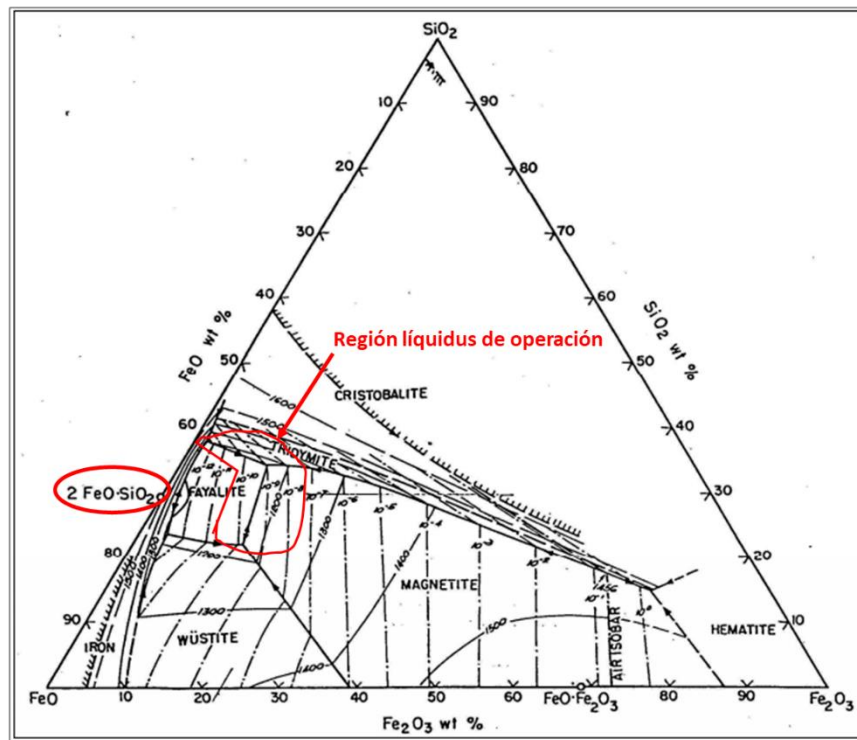


Figura 3: Diagrama de fases ternario $FeO-Fe_2O_3-SiO_2$.

En las escorias, además de Fayalita, también hay formación de especies como magnetita, óxidos de calcio-aluminio ($CaAl_2O_4$), silicatos de zinc (Zn_2SiO_4) y óxidos de cobre-hierro ($CuFe_2O_4$). [1]

Las redes de silicatos están conformadas por una unidad básica: tetraedros de $SiO_4^{(-4)}$ (ver Figura 4); la unión de estas estructuras básicas mediante puentes de oxígeno ($Si - O$), le confiere una gran estabilidad a la red, ya sea en estado sólido o fundido, gracias al enlace covalente entre ellos y la estructura polimerizada que se forma en presencia de óxidos

ácidos como sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3) (ver Figura 5), dificultando así el rompimiento de enlaces por agentes lixiviantes.

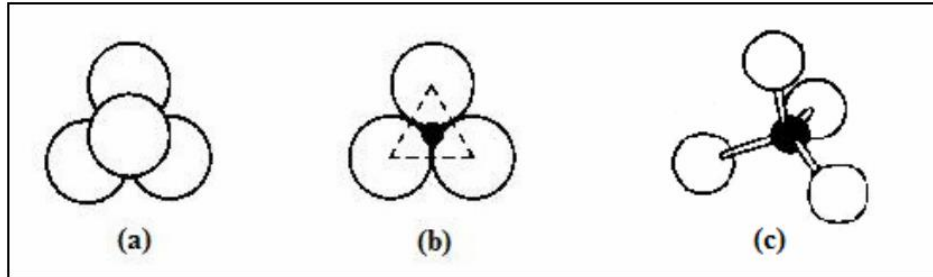


Figura 4: (a) Tetraedro $\text{SiO}_4^{(-4)}$ completo, (b) tetraedro con átomo superior de oxígeno retirado, (c) vista lateral.

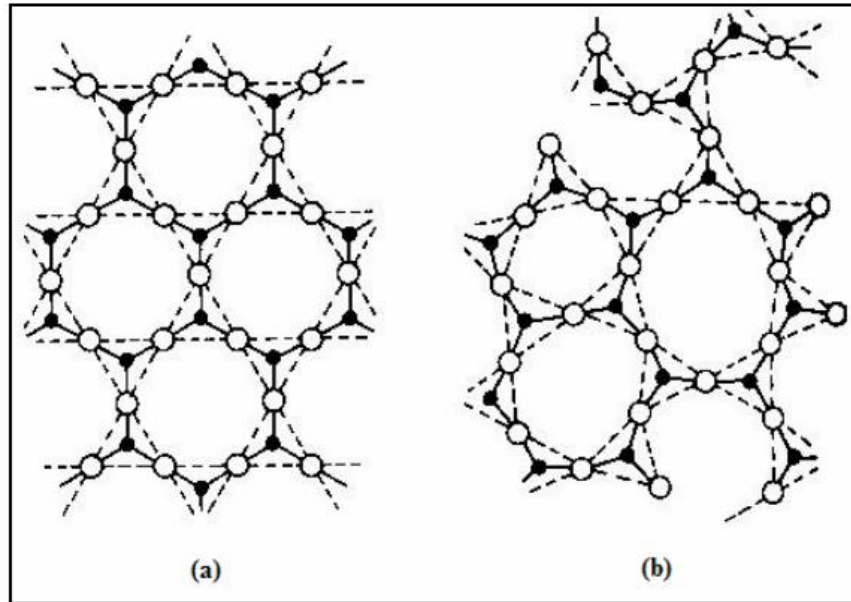


Figura 5: (a) Estructura sílice sólida, (b) estructura sílice fundida.

Según la composición química de la escoria de cobre de la fundición Hernán Videla Lira, las escorias presentan un contenido significativo de especies de interés como hierro, cobre, aluminio, calcio, cromo, plomo, zinc, plata, oro, entre otros que se muestran en la Tabla 3; los cuales son de gran importancia a nivel industrial y que de poder ser recuperados de una forma económica e introducidos nuevamente al proceso productivo se podría producir un aporte adicional a la economía nacional.

Tabla 3: Composición química de la escoria de cobre de la fundición Hernán Videla Lira.

Cu	Ag	Au	Cr ₂ O ₃	Fe _(total)	Fe ₃ O ₄	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S	Cl	Sb	As	Pb
(%)	(g/t)	(g/t)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
0,75	1,83	0,20	0,05	41,45	5,14	27,89	2,91	2,10	0,88	1,01	0,12	0,01	0,01	0,11

Si bien en la Tabla 3 se cuantifica la ley de cobre en la escoria, este metal se encuentra presente en el residuo industrial como óxido de cobre, sulfuro de cobre o cobre metálico, predominando la presencia de cobre como sulfuro dependiendo de la tecnología de fundición de concentrado utilizada y de los parámetros operacionales de estas. Sin embargo, dependiendo también de la operación, pudiese ser que el cobre se sobre oxide y exista en la escoria una mayor cantidad de óxido de cobre. En la Tabla 3 se puede ver también que la ley de cobre en esta escoria supera la ley de cobre promedio de los yacimientos del país; hecho que se vuelve contraproducente y levanta la necesidad de tratar las escorias para lograr recuperar el cobre que se pierde en ellas.

Sin embargo, hay tipos de escorias con características distintas a las antes mencionadas, las que por su constitución y orden cristalográfico obtenido mediante procesos como el granallado permitirían a las escorias ser lixiviables y poder recuperar las especies de interés contenidas en ellas. Estas escorias son las olivínicas, escorias del tipo calcio ferríticas, las cuales tienen baja solubilidad para cobre y son generadas tras adicionar CaO al baño fundido, logrando que el equilibrio se traslade hacia la formación de escoria olivínica.

2.1.3 Clasificación de las Escorias



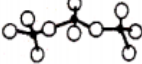

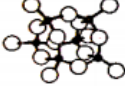
Las escorias pueden ser clasificadas a partir del contenido o grado de silicatos y del tiempo de enfriamiento:

- **Según contenido o grado de silicatos:**

Las escorias pueden ser ácidas, neutras o básicas dependiendo del índice de silicatación y del grado de saturación de estas. El primero depende netamente del contenido de oxígeno de la porción de sílice que forma la escoria, y el contenido en oxígeno de la porción de todos los otros óxidos que la forman. Mientras que el segundo depende de la razón entre

el número total de gr/mol de los componentes básicos (CaO-MgO-MnO-FeO) y el número de gr/mol de los componentes ácidos (incluso Al₂O₃). [7]

De acuerdo con lo anterior, si el índice de silicatación es igual a uno la escoria se clasifica como neutra, si es mayor que uno es ácida y si es menor a uno será básica; tal como lo indica la Figura 6.

Tipo de Escoria	Grado de Silicato*	Ejemplos de Composiciones	Aniones Principales	Estructuras Moleculares
Básica	< 1	3FeO*SiO ₂ 2FeO*CaO* SiO ₂	O ²⁻ , SiO ₄ ⁴⁻	 SiO ₄ ⁴⁻
Neutra	1	2CaO*SiO ₂ CaO*FeO* SiO ₂	SiO ₄ ⁴⁻	 SiO ₄ ⁴⁻
Ácida	> 1	4CaO*3 SiO ₂ 2CaO*2FeO*3 SiO ₂	Cadena de aniones de silicato	 Si ₃ O ₁₀ ⁸⁻
		4(CaO* SiO ₂) 3(CaO*2SiO ₂)	Anillo de aniones de silicatos Anillos de aniones de silicato conectados	 Si ₄ O ₁₂ ⁸⁻  Si ₆ O ₁₅ ⁶⁻

NOTA: Grado de silicato* = moles de oxígeno ácido (SiO₂) + moles de oxígeno básico (CaO, FeO, MgO, etc.)

Figura 6: Tipos de escoria según el grado de silicato.

Para el caso del grado de saturación de escorias, si es igual a uno la escoria es neutra, si es mayor a uno es básica y si es menor que uno la escoria es ácida.

Tener conocimiento del tipo de escoria que se está trabajando es importante a la hora de hacerlas reaccionar con algún compuesto químico, puesto que el resultado dependerá de si la escoria es ácida o básica. Para el caso de estudio, de concretarse la transformación de escoria fayalítica a pseudo-olivínica, la escoria debería ser del tipo básica con estructuras moleculares de tetraedros de silicatos.

- **Según tiempo de enfriamiento:**

Anteriormente se ha dicho que el tiempo de enfriamiento determina la estructura de las escorias, la cual puede ser mayormente amorfa si el tiempo de enfriamiento es corto o bien mayormente cristalina si el tiempo de enfriamiento es largo. Esto a su vez incide en el poder de reactividad de la escoria, ya que se ha encontrado que la estructura amorfa es donde reside el componente hidráulicamente activo de la escoria. [1] De acuerdo con esto, se puede encontrar los siguientes tipos de escoria:

- *Escoria granallada:* se obtiene de pasar la escoria desde una alta temperatura (1150[°C]) a una temperatura cercana a los 100[°C] en el menor tiempo posible. Esto se lleva a cabo en un pozo de granulación o granallador donde se pone en contacto la escoria a alta temperatura con agua a temperatura ambiente. En este punto no ocurren reacciones químicas, pero sí ocurren cambios físicos y mecánicos que le confieren a la escoria la estructura amorfa; estructura que provee a la escoria de cobre una mayor porosidad, aumentando la absorción de agua y una menor masa por unidad de volumen.
- *Escoria de botadero:* se obtiene netamente de verter la escoria en una cancha de escoria o escorial y esperar que esta se enfríe lentamente al aire hasta alcanzar temperatura ambiente. El largo tiempo que toma este enfriamiento permite que la escoria desarrolle una estructura cristalina, lo que reduce la porosidad de ella limitando consigo la reactividad de la escoria en un proceso posterior. Además, estudios anteriores han mostrado que el porcentaje de absorción de agua es menor y la densidad de estas escorias es mayor respecto a las escorias granalladas.
- *Escoria expandida:* se obtiene mediante un rápido enfriamiento y su expansión se logra mediante la aplicación controlada de agua, aire y vapor. Esto produce una escoria de naturaleza vesicular y más ligera.

2.1.4 Usos de las Escorias

Las escorias de cobre tienen un contenido de especies valiosas que en ocasiones suelen ser recuperadas mediante procesos de flotación para luego reincorporar estas especies al proceso productivo del cobre, pero esto involucra etapas de alto consumo energético y de recursos hídricos. Por ello, actualmente las escorias de cobre son acumuladas en vertederos donde permanecen ocupando grandes extensiones de superficie de terreno como pasivos ambientales. Sin embargo, en los últimos años ha despertado un creciente interés en distintos sectores asociados a la fabricación de materiales de construcción, por el uso de las escorias como:

- sustituto parcial del cemento hidráulico
- gravilla para líneas de ferrocarriles
- árido en mezclas asfálticas de obras viales
- árido constituyente de los morteros y hormigones de cemento
- abrasivo en la limpieza por chorro de arena de estructuras metálicas
- albañilerías de bloques de escoria moldeados
- material de reemplazo en forma parcial al cemento Portland

Del listado anterior se aprecia que las escorias de cobre son mayormente usadas en la elaboración de cemento y/o morteros, puesto que, según estudios previos, las escorias de cobre poseen propiedades cementosas que las hace atractivas en este rubro al conferirle al hormigón una mayor resistencia a la compresión, llegando a alcanzar valores de resistencia 34% más altos que los alcanzados por el hormigón convencional. [3]

Este aumento en la resistencia de los hormigones, que incorporan escorias de cobre, viene dado por la modificación de la estructura vítrea de las escorias durante la elaboración del cemento mediante la adición de compuestos que poseen iones capaces de interrumpir los enlaces de puente de oxígeno en la red de silicatos; mejorando con esto la actividad puzolánica de ellas. Uno de los compuestos adicionados es el CaO, cuyo contenido del catión alcalino Ca^{2+} (que se comporta como modificador de la red de silicatos), es favorable para la despolimerización de la red de los materiales vítreos como las escoria, lo que da como resultado una mayor reactividad de este tipo de materiales. [8]

2.2 Cobre en las escorias: modos de recuperación del cobre

Si bien el cobre en la naturaleza se encuentra asociado a otros minerales en forma de óxidos o sulfuros, una vez procesado el mineral concentrado de este metal mediante pirometalurgia, el cobre que no logra ser recuperado queda en la escoria y se encuentra en ella como óxido de cobre embebido en una matriz de óxidos de Fe-SiO₂ o bien como sulfuro atrapado en esta matriz producto de la no coalescencia o decantación de pequeñas gotas de mata hacia la fase rica en cobre. Este cobre de la escoria, junto con otros metales contenidos en ella, ha sido recuperado comúnmente mediante proceso de flotación. Este proceso incluye etapas de conminución para bajar la granulometría de la escoria y lograr liberar el metal para recuperarlo mediante flotación. Sin embargo, esta etapa de conminución implica consumo de energía y recursos hídricos (agua) altos; el consumo de energía asociado a la dureza de la escoria y a la granulometría a la que se debe llegar para poder flotar el cobre y obtener un concentrado y el consumo de recurso hídrico propio de la molienda. Además de ello, está la necesidad de utilizar aditivos en la flotación, dígate espumantes y colectores, que encarecen el proceso. En esta etapa también, el consumo del recurso hídrico es alto y primordial para el proceso, aun cuando se logra recuperar agua en etapas de espesamiento.

Otros métodos de recuperar el cobre contenido en la escoria están asociados a las vías pirometalúrgica, hidrometalúrgica o ambas como un proceso conjunto; siendo un método la reducción carbotérmica de escoria de cobre. Este método o modo de recuperar cobre basado en una reducción carbotérmica permite recuperar cobre y metales de interés, así como también el hierro contenido en la escoria como una aleación rica en hierro. Estudios anteriores muestran que llevar a cabo una reducción carbotérmica de 1 hora a 1400 [°C] adicionando un 4% de coque en polvo, permite obtener una aleación Fe/Co/Cu con contenidos de 1,72% de Co y 4,41% de Cu, logrando recuperaciones de Co y Cu de 97,7% y 86,7% respectivamente. Estas recuperaciones se lograron realizando el proceso en hornos de arco de corriente continua del tipo open top, sin embargo estudios del mismo tipo llevados a cabo en hornos de tipo cerrado mostraron contenidos de cobalto y cobre más altos así como un aumento en las recuperaciones de ambos metales. [4]

También se han desarrollado una serie de métodos hidrometalúrgicos utilizando agentes lixiviantes como ácidos, bases y sales para la extracción de metales básicos desde las escorias de fundición. En estudios anteriormente realizados, se obtuvieron recuperaciones de más de un 92% de Cu a partir de una escoria de cobre con un contenido de 2,62% de este metal por lixiviación sulfúrica y amoniacal a 95 °C.

Otros estudios han mostrado también que se puede extraer más de 80% de Cu y Co de diferentes escorias por lixiviación con H_2SO_4 , $FeSO_4$, $(NH_4)_2SO_3$, FeS_2 , $NaCl$ o $FeCl_2$ después de realizar un proceso de tostación a la escoria. Además se ha mostrado que se logra extraer más del 90% de Cu, Co y Ni de una escoria de cobre que contenía 4,03% de Cu, 0,48% de Co y 1,98% de Ni mediante lixiviación a presión y a 130°C.

2.3 Modificación de la estructura de las Escorias de Cobre

Como se ha mencionado en ítems anteriores, las escorias de cobre poseen estructuras amorfas y/o cristalinas, cuya proporción dependerá del tipo y tiempo de enfriamiento. Es sabido también, que las escorias tienen un alto contenido de óxidos de silicio, el cual bordea generalmente entre 35% y 40% y óxidos de hierro que bordean entre 30% y 40%. Los cuales al unirse forman redes cristalinas de silicatos confiriéndole el carácter vítreo a la escoria.

Cuando se habla de estructuras amorfas, se habla de redes de silicatos que no siguen un patrón que se repita a lo largo de la red como ocurre en las estructuras cristalinas; y se dice entonces que se está en presencia de un material en el que las partículas que lo conforman poseen una estructura desordenada. En la fase cristalina de la escoria de cobre existe una red polimerizada de tetraedros de silicatos, en donde el óxido de silicio (SiO_2) actúa como formador de red y el óxido de hierro actúa como modificador de red. En esta estructura los tetraedros de $SiO_4^{(-4)}$ están unidos por puentes de oxígeno a través de fuertes enlaces covalentes en una configuración Si – O – Si. Sin embargo, la incorporación de compuestos que sometidos a calor se descomponen produciendo óxidos metálicos, que a su vez se disocian dejando libres iones que se incorporan en la estructura de la red, interrumpe los enlaces Si – O – Si a través de la no formación de puentes de oxígeno (ver Figura 7); esta interrupción de enlaces permite que haya una cesión de cargas negativas a los cationes modificadores que formaran enlaces iónicos débiles, como por ejemplo Si – O – Fe o bien

Si – O – Ca, dependiendo del catión que se incorpore. Esta incorporación de cationes alcalinos a la red de silicatos contribuye a la despolimerización de la estructura de las escorias de cobre y con ello se puede lograr mejoras en la cinética de disolución de estas. [8]

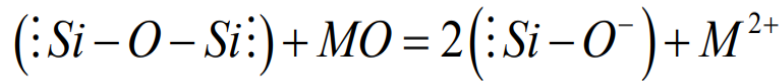


Figura 7: Rompimiento puentes de oxígeno.

De acuerdo con lo anterior, adicionando una alta proporción de óxidos metálicos se puede lograr un rompimiento sucesivo y aleatorio de la red cristalina de silicatos y formar grupos más pequeños de ellos hasta lograr producir unidades tetraédricas como se muestra en la Figura 8 y obtener por tanto una escoria con estructura despolimerizada.

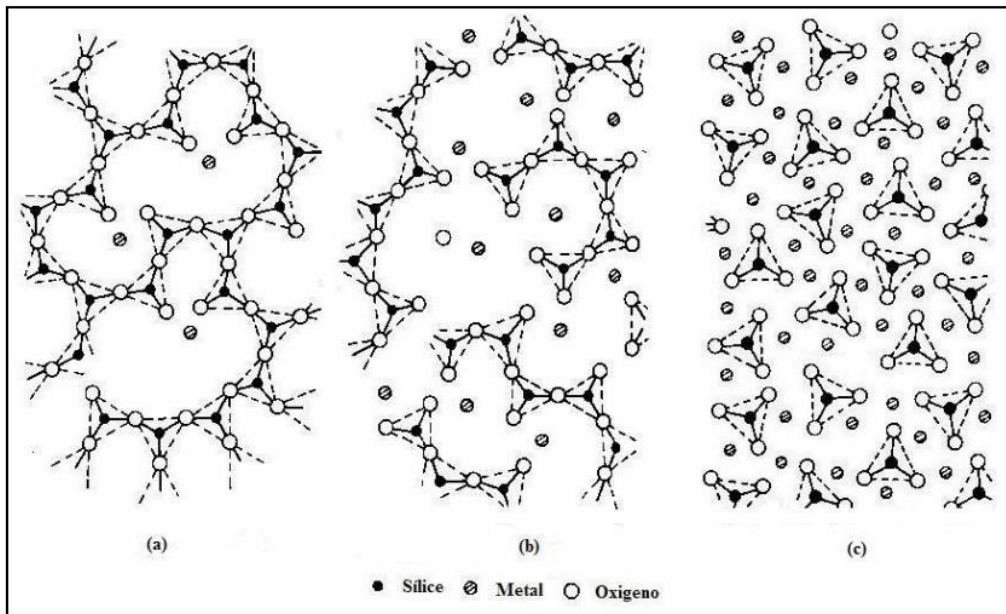


Figura 8: Estructura de una solución fundida de óxido metálico en sílice, la proporción de óxido metálico es más alta en (b) que en (a), en (c) la disociación de la red de sílice es completa.

Una de las formas de evidenciar la despolimerización de las escorias es mediante la medición de la viscosidad de estas. La cual, como se ha dicho en capítulos anteriores, es

una propiedad de las escorias y una variable de importancia para procesos pirometalúrgicos. Y que depende fuertemente de la composición de las escorias y de la temperatura a la que se encuentren. También se ha dicho que en el caso de escorias fayalíticas la viscosidad se ve aumentada al existir SiO₂ en un rango de composición de 0-30%. Por lo que al adicionar una alta proporción de óxidos metálicos y elevar la temperatura, debería ocurrir que el rango de composición de SiO₂ baje y el rompimiento de los enlaces que forma la sílice u oxido de silicio aumente; evidenciándose esto mediante una disminución de la viscosidad.

Se mencionó también que se han estudiado distintos métodos y modelos para poder medir la viscosidad con componentes ácidos y básicos, siendo uno de ellos el modelo desarrollado por Toguri, el que se basa en datos bibliográficos de la viscosidad y se ajusta a un índice denominado Modulo de viscosidad (K_v), que representa la relación porcentual “*base/ácido*”, conocida en la industria siderúrgica como índice de basicidad. Este índice K_v , es mucho más sensible a cambios en la composición química que el índice de basicidad para las escorias básicas. Sin embargo, ha sido aplicado a escorias fayalíticas para poder determinar la viscosidad mediante una ecuación que se ajusta a la de Arrhenius para la viscosidad. Dicho índice viene dado por:

$$K_v = \frac{\sum_{i=1}^n (\%PESO_{\text{Óxidos Básicos}})}{\sum_{i=1}^n (\%PESO_{\text{Óxidos Ácidos}})} \quad (2.1)$$

Y está relacionado con la viscosidad mediante la siguiente ecuación empírica obtenida a partir de la linealidad que siguen ciertas curvas obtenidas de una relación simple entre K_v y temperatura. Esta ecuación es:

$$\mu_{(poise)} = 0,0061 * \exp\left(\left(\frac{1283,45}{T^{\circ}} - 3,2788\right) * K_v + \frac{11422,6}{T^{\circ}}\right) \quad (2.2)$$

Esta ecuación es la que se ajusta a la ecuación de Arrhenius para la viscosidad. [6]

2.4 Alcalinización de las Escorias de Cobre

Anteriormente se ha tomado conocimiento de que las escorias de cobre pueden ver modificada su estructura a través de la incorporación de cationes alcalinos a las redes de silicatos que las forman, lo cual se puede llamar alcalinización. Esta alcalinización de las escorias de cobre se lleva a cabo comúnmente en la elaboración de cemento y hormigones donde se incorporan las escorias; y las fuentes alcalinas empleadas puede ser hidróxidos alcalinos, silicatos, carbonatos, sulfatos, aluminatos u óxidos; esencialmente cualquier sustancia soluble que puede suministrar cationes de metales alcalinos.

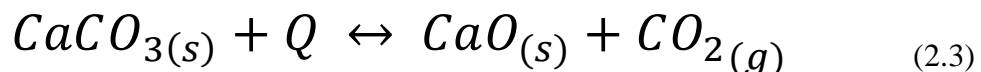
Se han clasificado seis grupos de activadores alcalinos de acuerdo con su composición química, siendo estos:

- Hidróxidos alcalinos: MOH
- Sales de ácidos débiles: M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF, etc.
- Silicatos: $M_2O \cdot nH_2O$
- Aluminatos: $M_2O \cdot nAl_2O_3$
- Aluminosilicatos: $M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2-6)SiO_2$
- Sales de ácidos fuertes: M_2SO_4

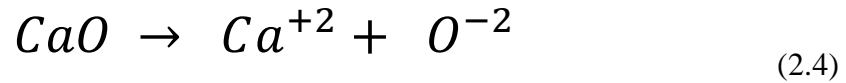
De estas categorías, los productos químicos con mayor disponibilidad son: NaOH, $Na_2O \cdot nSi_2$, Na_2SO_4 y $CaCO_3$.

Como se dijo, una de las tareas de la fuente alcalina es elevar el pH de la mezcla de reacción, puesto que esto contribuye a la disolución de los aluminosilicatos presentes y acelera la reacción. En este punto los carbonatos y sulfatos confieren condiciones moderadas de alcalinidad y generan óxidos libres para el proceso de activación. [9] Cuya generación de óxidos libres aportan oxígeno para la despolimerización de óxidos ácidos, lo que su vez contribuye al rompimiento de redes de estos óxidos ácidos.

Al usar carbonato de calcio como reactivo para alcalinizar escorias de cobre las reacciones que ocurren en presencia de calor son las siguientes:



El óxido producido, se disuelve en la sílice fundida y se disocia dejando un catión y un anión libres de acuerdo con la reacción:



En donde el anión en presencia de cationes Si^{+4} se asocia a este según la reacción siguiente:



De estudios anteriores es sabido que al existir un porcentaje de óxido de calcio disuelto en las escorias de cobre entre un 0 a 38%, sumado a proporciones de SiO_2 y FeO entre 26-41% y 28-75% respectivamente [10], se estaría trabajando en la zona de estabilidad de la olivina según el diagrama siguiente:

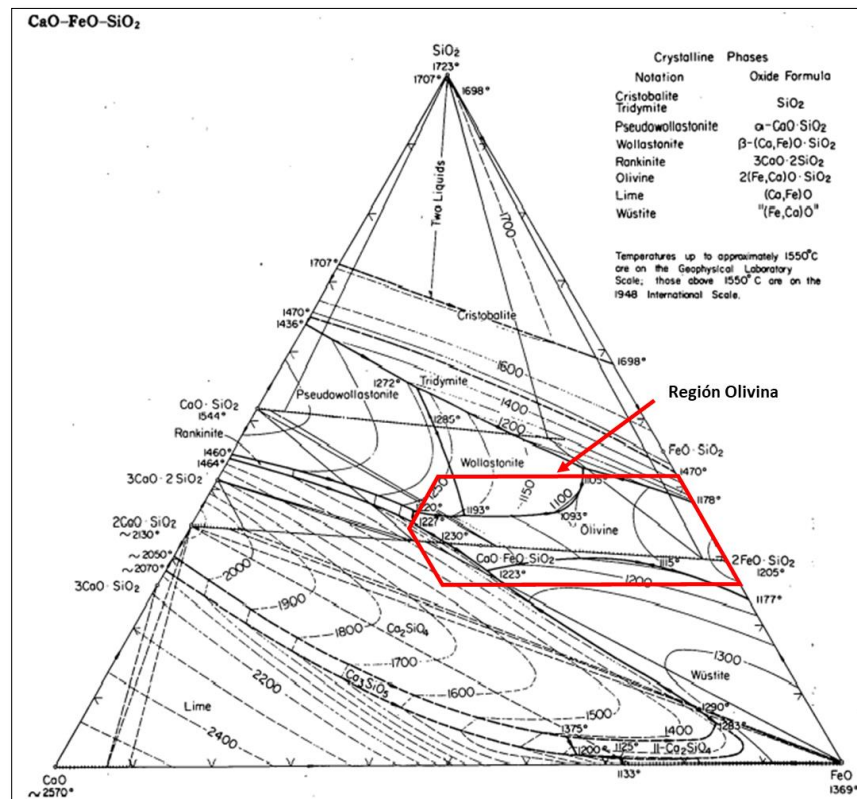


Figura 9: Diagrama de fases Ternario CaO – FeO – SiO₂.

Es así como al adicionar carbonato de calcio, no solo se logra modificar la acidez de una escoria hacia un grado más básico, sino que también se puede modificar la estructura física de ella. Esto mediante el rompimiento de los enlaces antes mencionados; pudiendo con este rompimiento modificar la viscosidad de la escoria. Además de ello la adición de carbonato, aparte de contribuir al rompimiento de los enlaces y la transformación de escoria, el someter ésta a una temperatura cercana a la de fusión de cada uno de los componentes de la escoria. Pero para encontrar la temperatura adecuada se debe utilizar un método que relacione la composición de la escoria con la temperatura de fusión de cada compuesto. De estudios anteriores se sabe que existe un método ampliamente usado y es el desarrollado por Lathe en 1951, el cual incluye la incidencia de óxidos menores mediante el análisis de atracción ión-oxígeno que existe entre estos compuestos. [11]

CAPITULO III: METODOLOGIA EXPERIMENTAL

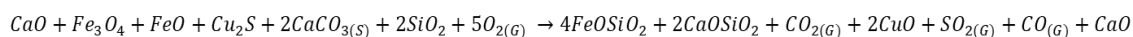
3.1 Modelaciones previas

En una primera instancia, se llevaron a cabo modelaciones usando el simulador ThermoCalc, teniendo como composiciones base de escoria de cobre las que se detallan en el ítem 2.1.2. En esta instancia se contempló la realización de modelaciones a presión parcial de O_2 constante de 10^{-5} atmosferas, diferentes temperaturas y usando composiciones por elementos emanadas de balances de masa realizados para este fin. Las temperaturas a las que se llevaron a cabo las modelaciones son 1200, 1150, 1100 y 1050 grados Celsius. Con esto se esperaba establecer las condiciones a las cuales se logra la transformación de escoria tipo fayalítica a pseudo-olivínica; sin embargo al realizar una revisión de los resultados obtenidos se llega a la conclusión de que el simulador no cuenta con la data termodinámica suficiente para poder modelar la transformación de escoria. Esto se pudo concluir puesto que se observó que la mayor cantidad de moles de cobre presentes en la escoria se encontraban formando compuestos en estado gaseoso y una menor cantidad en una fase rica en hierro (ver resultados en **ANEXO**). Situación que gatilla trasladar el estudio hacia un análisis de cambio de propiedades físicas de la escoria tras someterla a la transformación antes mencionada. Para este propósito, se llevan a cabo los pasos y cálculos que a continuación se mencionan.

3.2 Cálculo de masa de carbonato de calcio a adicionar

El cálculo de masa de carbonato de calcio ($CaCO_3$) a adicionar al sistema se obtiene a partir de un balance de masa que viene dado por la reacción química que surge de la mezcla del carbonato y los compuestos de la escoria de cobre a estudiar, que en este caso es una escoria de la Fundición Hernán Videla Lira; cuya composición es la indicada en la Tabla 3.

La reacción química que se establece para este estudio involucra solo los principales agentes actores en la transformación, y no se incluyen metales nobles como oro, plata o impurezas como plomo, arsénico o antimonio. Teniendo en cuenta esto la reacción que se plantea es la siguiente:



En esta reacción, el reactivo límite es el $CaCO_3$ y de la cantidad que de él se adicione depende la formación de los compuestos que conforman la escoria olivina. En este punto se calcula también el porcentaje en peso de los compuestos del diagrama ternario correspondiente a las escorias tipo olivínicas. Pudiendo así corroborar que se obtienen composiciones dentro del rango de CaO , FeO y SiO_2 que, según indica la literatura, es donde se está en la región olivínica.

3.3 Cálculo de módulo de viscosidad de escoria

Para el cálculo del módulo de viscosidad se utiliza la fórmula (2.1) y se lleva a cabo inicialmente una normalización de los porcentajes y masas de los compuestos involucrados en la fórmula de manera que estos sumen un total de 100%. Adicional a ello, se varía la masa de $CaCO_3$ según los valores obtenidos del balance másico del paso anterior, para así poder estudiar el efecto que ello produce en el valor del módulo de viscosidad mediante el cambio de los porcentajes másicos de los compuestos ácidos y básicos incidentes.

3.4 Cálculo de viscosidad de escoria

Una vez calculado el módulo de viscosidad (Kv), es posible obtener la viscosidad utilizando la ecuación empírica (2.2), obtenida a partir de la linealidad que siguen ciertas curvas obtenidas de una relación simple entre Kv y temperatura. Con ello es posible obtener varios valores de viscosidad, graficarlos y analizar el cambio en la viscosidad de la escoria. En este punto, las temperaturas usadas para el cálculo de viscosidad, son las de la región de estabilidad de escoria olivina; las cuales van desde los 1100[°C] a los 1250[°C] aproximadamente (ver Figura 9).

3.5 Cálculo de temperatura ponderada de fusión de escoria

El cálculo de la temperatura ponderada de fusión se obtiene a partir del método desarrollado por Lathe en 1951. El cual consiste en seleccionar al menos tres diagramas ternarios con la mayor representatividad de composiciones químicas de la escoria. Para esto las composiciones de los óxidos de cada ternario escogido deben sumar más de un 75%. [11] En este caso y teniendo en cuenta esta condición se escogieron los ternarios

(FeO-SiO₂-Al₂O₃), (FeO-SiO₂-CaO) y (FeO-SiO₂-Fe₂O₃), los cuales suman 81%, 80% y 82%, respectivamente (ver **ANEXO**). Además de ello se debe incorporar el efecto de los componentes no incluidos en los ternarios, en este caso MgO; para ello se hace un cálculo de fracción molar de acuerdo a la expresión mostrada en **ANEXO** y que es evaluada en base al efecto de la atracción ión-oxígeno del Mg⁺². Obteniendo esto, se debe normalizar las composiciones de la escoria y encontrar con ellas las temperaturas de fusión en los diagramas ternarios. Hecho esto se procede a usar la siguiente relación:

$$\overline{TPF} = \frac{\sum(\sum_{i=1}^3(\%M_xO_y)_i * T_{fusión_i})_j}{\sum(\sum_{i=1}^3(\%M_xO_y)_i)_j} \quad (3.1)$$

Donde %M_xO_y es la composición de cada óxido de la escoria. Dicho cálculo se realiza para cada porcentaje en peso normalizado obtenido para el rango masa de CaCO₃ calculada a partir del balance másico. Y las temperaturas de fusión de los compuestos incidentes en la transformación corresponden a la temperatura de los compuestos en estado sólido; ya que los reactivos (escoria y carbonato), en un eventual experimento, se adicionarían en estado sólido.

CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Masa de carbonato de calcio a adicionar para lograr transformación de escoria

Del balance másico y químico realizados para poder encontrar una masa o rango de masas de carbonato de calcio (CaCO_3) a adicionar para poder lograr una transformación de escorias; se obtiene que para un numero de 6 pruebas, donde la diferencia de masa entre las masas obtenidas es de 0,7[g], el rango de masa de carbonato que se puede adicionar esta entre los 19,3 y 22,8[g].

Tabla 4: Masa de carbonato de calcio a adicionar para lograr transformación de escoria.

N° prueba	Masa CaCO_3 [g]
1	19,3
2	20,0
3	20,7
4	21,4
5	22,1
6	22,8

Se toma este rango de masas ya que, tras el análisis de composiciones de los productos obtenidos según la reacción planteada en el punto (3.1) de la metodología experimental, son los que permiten estar en el rango de composiciones de FeO , CaO y SiO_2 en que se mueve una escoria olivina; los cuales, según dicta la literatura están entre un 28 a 75% de FeO , 0 a 38% de CaO y 26 a 41% de SiO_2 . En la Tabla 5, se observa que el resultado de las composiciones de la escoria que resultaría está en los rangos de composición mencionados, por lo que se puede validar el rango de masas de carbonato de calcio a adicionar en un eventual experimento de validación.

Teniendo en cuenta lo anterior y considerando que la base de cálculo de escoria para la cual se hacen los análisis es 100[g], la razón másica promedio entre escoria y carbonato de calcio estaría en torno a 0,21[-].

Tabla 5: Composición de escoria pseudo-olivínica en relación a los componentes principales.

N° prueba	Masa CaCO ₃ [g]	%peso		
		FeO	CaO	SiO ₂
1	19,3	27,7	10,8	34,8
2	20,0	28,7	11,2	36,0
3	20,7	29,7	11,6	37,3
4	21,4	30,7	12,0	38,5
5	22,1	31,7	12,4	39,8
6	22,8	32,7	12,8	41,1

4.2 Módulo de viscosidad y viscosidad de escoria al adicionar CaCO₃

Los resultados para módulo de viscosidad (K_v) (Tabla 10, ANEXO), muestran que conforme se aumenta la adición de carbonato de calcio, aumenta también el módulo para una temperatura de prueba constante. Esto se repite para cada temperatura de la región de estabilidad de escoria olivina que se evalúa. (ver Tablas y Gráficos en ANEXO)

Como se dijo anteriormente, el módulo de viscosidad (K_v) tiene una relación inversamente proporcional con la viscosidad y de acuerdo a los resultados obtenidos, esta relación también se cumple para este caso de estudio. Además de ello, existe esta misma relación entre la masa de carbonato de calcio adicionada y la viscosidad.

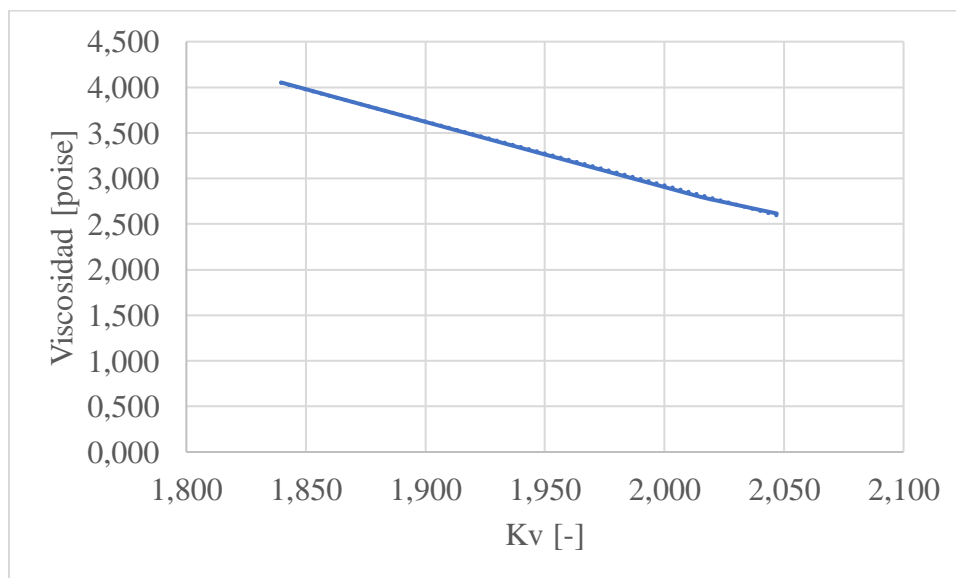


Gráfico 1: Viscosidad vs Módulo de viscosidad para 1100[°C].

En el Gráfico 1 se evidencia con mayor claridad la relación existente entre módulo de viscosidad y viscosidad. En él, se puede ver también que el cambio de la viscosidad para este caso es prácticamente lineal.

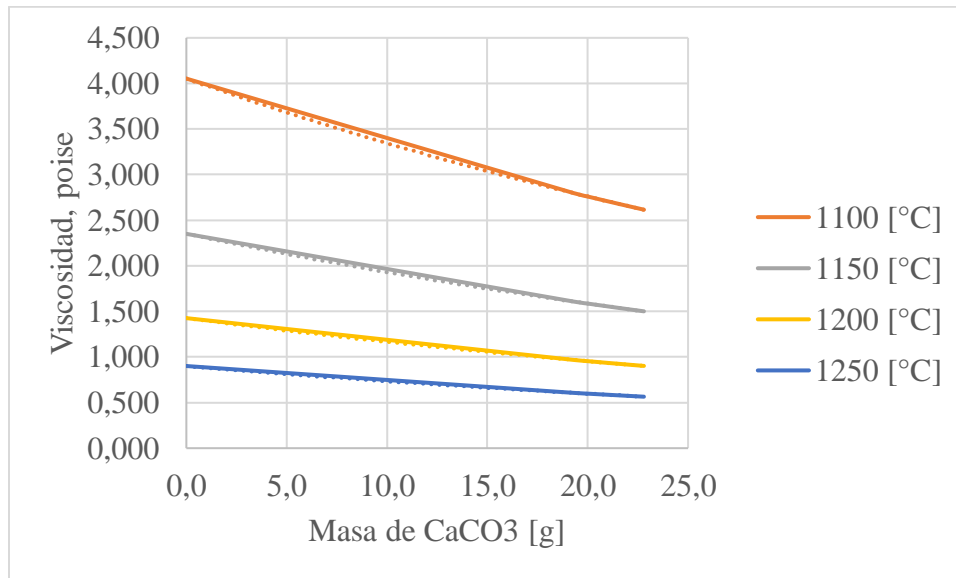


Gráfico 2: Cambio de viscosidad respecto al aumento de masa de CaCO₃ y temperatura.

A partir de los resultados graficados en el Gráfico 2, se puede rescatar que la viscosidad de la escoria decrece al adicionar carbonato de calcio y al aumentar la temperatura. Sin embargo, la mayor disminución de viscosidad respecto a la viscosidad de la escoria sin adicionar carbonato se da al trabajar a una temperatura de 1100[°C]. Y no tan solo se evidencia una mayor disminución, sino que tras comparar las pendientes de las curvas se puede evidenciar que en el caso de los 1100[°C] la velocidad de cambio es mayor que en los demás casos.

Ahora, si bien es evidente que en el caso de los 1100[°C] el cambio de viscosidad es mayor, para una temperatura de 1250[°C] es donde se obtienen las viscosidades más bajas.

Con estos resultados, se puede decir que al trabajar con masas de carbonato de calcio entre el rango de 19,3 a 22,8[g] y una temperatura de 1250[°C], se lograría disminuir la viscosidad de la escoria en un 37,3% al adicionar la mayor masa de carbonato de calcio; lo que en términos de propiedades físicas de la escoria evidencia un cambio que se traduce en un rompimiento de las redes tetraédricas de la sílice logrando por tanto, despolimerizarla. Este cambio en las propiedades de la escoria supone, por tanto, que la

escoria al solidificar mediante un proceso acelerado, vale decir, mediante un granallado, presentaría una red cristalina debilitada; lo cual, para efectos de refractariedad, se traduce en una escoria menos refractaria al ser lixiviada, pudiendo con este cambio apostar por obtener mayores recuperaciones de cobre frente a un proceso de este tipo.

4.3 Temperatura ponderada de fusión

Las temperaturas ponderadas de fusión obtenidas en este estudio se muestran en la Tabla 13 de **ANEXO** y evidencian que la temperatura ponderada de fusión de la escoria al no agregar carbonato de calcio es de 1161,2[°C], mientras que al adicionar la primera cantidad de carbonato del rango de masas obtenido, la temperatura ponderada de fusión disminuye a 1159,9[°C], es decir, disminuye 1,3[°C]. Presentando en todos los casos de masa de carbonato adicionado una variación entre temperaturas de a lo más 0,05[°C], por lo que se puede decir que, si bien existe una tendencia a la baja de la temperatura ponderada de fusión al adicionar más masa de carbonato de calcio, no existe una disminución significativa de la temperatura ponderada de fusión puesto que la temperatura baja desde los 1159,9[°C] a los 1159,7[°C]. Esta tendencia a la baja se evidencia al observar el Gráfico 3.

Como se explicó en el ítem 3.5 de la metodología experimental, la temperatura ponderada de fusión depende del porcentaje en peso de los compuestos que forman los diagramas ternarios con la mayor representatividad de composiciones químicas de la escoria. Por lo que haciendo un análisis de la poca variación de la temperatura ponderada de fusión, se puede decir que al obtener un rango acotado de masa de carbonato de calcio a adicionar para poder lograr una transformación de escorias, se tendrá un rango acotado de masa de óxido de calcio (CaO) tras la descomposición del carbonato de calcio. Lo cual hace que la composición de óxido del calcio original de la escoria se vea poco modificada y con ello se vea poco modificado también el rango de variación de la composición del CaO en los diagramas ternarios usados para obtener las temperaturas necesarias para hacer el cálculo de la temperatura ponderada de fusión.

Si bien no existe una disminución significativa de la temperatura ponderada de fusión y el rango de temperaturas ponderadas de fusión obtenido es acotado, este se encuentra dentro

de las temperaturas de equilibrio de la región olivina; por lo que se obtiene otro punto para aseverar que se logra transformar la escoria al adicionar las cantidades de carbonato de calcio encontradas al llevar a cabo pruebas de validación.

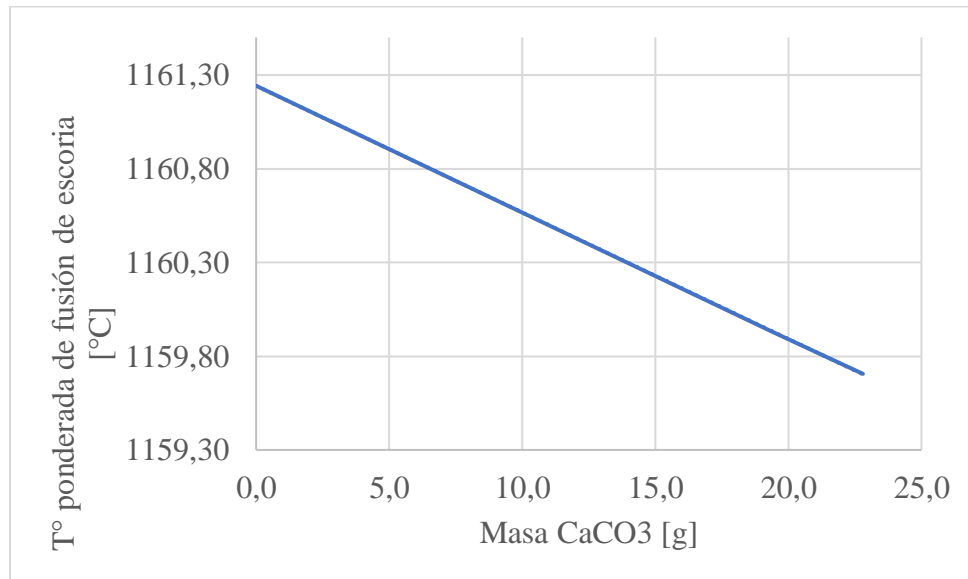


Gráfico 3: Temperatura ponderada de fusión para cada masa de carbonato adicionada.

Cruzando estos resultados de temperatura con las pruebas de cambio de viscosidad, se puede decir que al trabajar a estas temperaturas se logra disminuir la viscosidad de la escoria llegando a una viscosidad que estaría entorno a los 1,36[poise] para una temperatura ponderada de fusión de 1159,7[°C], tal como se puede apreciar en el Gráfico 4. De donde además se puede observar que conforme aumenta la cantidad de carbonato de calcio adicionado, disminuye tanto la temperatura ponderada de fusión como la viscosidad de la escoria. Por lo que, se puede decir que al existir un cambio de viscosidad conforme se adiciona carbonato de calcio a la escoria, se logra el rompimiento de las redes de silicatos y por ende se logra despolimerizar la escoria. Concluyendo a partir de todo ello, que se logra la transformación de escoria fayalítica a escoria pseudo-olivínica, una disminución del carácter vítreo de esta a causa del rompimiento de la red cristalina conformada por los silicatos y por tanto, una pérdida de refractariedad de la escoria a ser lixiviada.

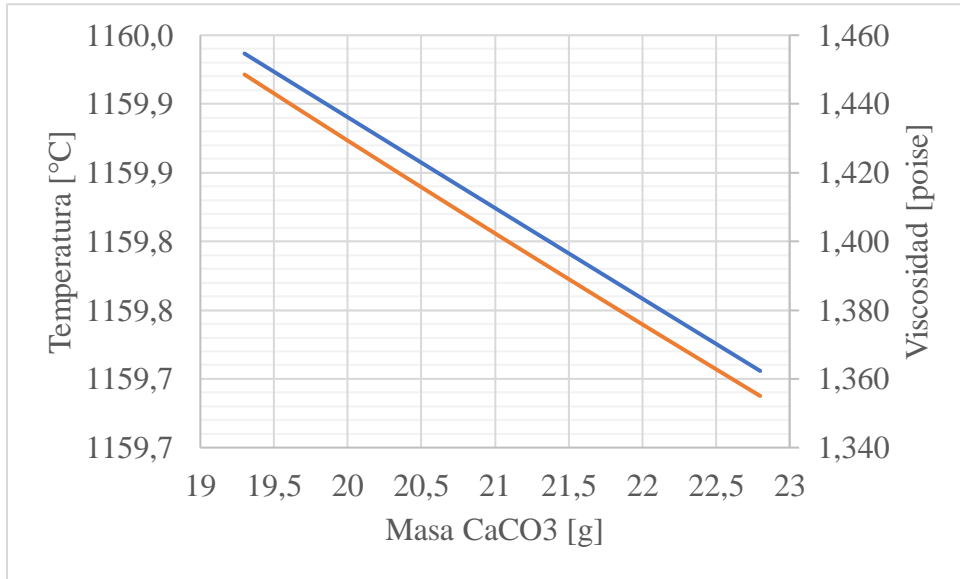


Gráfico 4: Cambio de viscosidad y temperatura ponderada de fusión conforme la adición de carbonato de calcio a la escoria.

CAPITULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

De todo el trabajo anterior, se concluye que adicionando carbonato de calcio a una razón másica promedio de 0,21[-] entre la masa de escoria de cobre tipo fayalítica y carbonato de calcio, se puede lograr una transformación de escoria fayalítica a escoria pseudo-olivínica. Esto dado que al analizar la composición del producto formado a partir de la mezcla de escoria y carbonato, se obtiene que la composición del CaO estaría entre un 10,8 y 12,8%, del FeO entre un 27,7 y 32,7% y del SiO₂ entre un 34,8 y 41,1%. Lo cual sitúa la composición en el rango de composición de las escorias olivinas.

En cuanto al análisis del cambio de viscosidad de la escoria al adicionar carbonato de calcio, se obtiene que para las temperaturas de prueba estudiadas, la viscosidad disminuye conforme se aumenta la masa de carbonato adicionada. Por lo que existiría una relación inversamente proporcional entre ellas. Encontrándose las viscosidades más bajas al probar a una temperatura de 1250[°C]. Con estos resultados, se puede decir que al trabajar con masas de escoria y carbonato de calcio a razón másica de 0,21[-] y a una temperatura de 1250[°C], se lograría disminuir considerablemente la viscosidad de la escoria; lo que en términos de cambio físico de la escoria, significa que hay un rompimiento de las redes tetraédricas de la sílice logrando por tanto, despolimerizarla, disminuir el carácter vítreo de esta y con ello una pérdida de refractariedad de la escoria a ser lixiviada.

Respecto al análisis de las temperaturas ponderadas de fusión encontradas se concluye que, el rango de temperaturas obtenido se encuentra dentro de las temperaturas de equilibrio de la región olivina, que hay muy poca variación entre las temperaturas obtenidas para cada masa de carbonato de calcio adicionado, por lo que al obtener un promedio de estas temperaturas se puede decir que la transformación de escoria se lograría a los 1160[°C] aproximadamente. Además de ello, a esta temperatura se estaría logrando un cambio en la viscosidad de la escoria y por ende un grado de despolimerización de esta.

Dado todo lo anterior, las condiciones para lograr la transformación de escoria fayalítica a pseudo-olivínica serían adicionar escoria y carbonato de calcio hasta alcanzar una razón de 0,21[-], llevar a cabo la fusión alcalina a 1160[°C] aproximadamente y bajo una presión parcial de oxígeno de alrededor de 10⁻⁵[atm]. Estas condiciones permitirían poder hacer

una validación del estudio realizado y aterrizar el análisis físico-químico aportado por este trabajo.

ANEXO

Anexo 1: Resultados modelaciones previas

A continuación se presentan algunos resultados asociados a las modelaciones realizadas en ThermoCalc:

Tabla 6: Fases estables en escoria modificada a 1200[°C] y 10⁻⁵[atm].

Temperatura [°C]	1200	
Presión O₂ [atm]	10 ⁻⁵	
Masa [g]	147.4	
Moles	5.56	
Fases estables	Moles	% peso
Gas	1.50	16.71
Fase Rica en Fe	0.64	24.09
Óxidos de Fe-Ca	1.99	36.67
Silicato de Ca	1.43	22.53
Total	5.56	100.00

La caracterización de la escoria modificada, es decir, una vez realizada la fusión alcalina y encontrado un punto donde se está en la Región Olivínica, en este caso a 10⁻⁵[atm] y 1200[°C] muestra que se forman fases líquidas y gaseosas. Donde el metal de interés: cobre; se encuentra distribuido tanto en la fase Gas como en la Fase Rica en Fe. (ver Tabla y Tabla)

Tabla 7: Componentes fase Gas de escoria modificada.

	Moles	Constituyente	Fracción molar
Gas	1,50	CO	0,83
		Cu	0,082
		CO ₂	0,077
		Fe	0,012
		Cu ₂	0,00001
		CuO	3,95*10 ⁻⁹

La fase gaseosa además de CO y CO₂, contiene Cu, Cu₂, CuO, Fe, FeO, entre otros; donde Cu ocupa un 8.2% del volumen total de los gases generados mientras que Cu₂ y CuO se encuentran a nivel de trazas.

La Fase Rica en Fe contiene un 1.2% de Cu, el cual podría estar como cobre metálico embebido en una matriz de Fe.

Tabla 8: Componentes Fase Rica en Fe de escoria modificada.

Fase Rica en Fe	Moles	Constituyente	Fracción molar
	0.64		Fe
		Cu	0,012
		O	0,00022
		Si	$1,72 \cdot 10^{-7}$
		C	$6,64 \cdot 10^{-8}$
		Ca	$1,00 \cdot 10^{-12}$

De lo anterior, como se mencionó en el ítem 3.1 de la metodología experimental, se puede deducir que ocurre algo extraño con el estado del cobre, puesto que hay una gran parte de él en los gases. Por lo que al hacer un estudio del balance de cobre en el sistema se encuentra lo siguiente:

Tabla 9: Distribución de Cu en fases de escoria modificada.

Fase	Moles de Cu	Masa de Cu	% peso
Gas	0,062	3,9	89,2
Fase Rica en Fe	0,0075	0,5	10,8
Total	0,070	4,4	100,0

De acuerdo con la Tabla 9, un 89.2% del cobre presente en la escoria modificada se encontraría en la fase gaseosa, mientras que un 10.8% estaría en la Fase Rica en Fe. Este resultado en términos de balance de cobre que ingresa y sale del sistema cumple con los moles de cobre total pero, de acuerdo con lo conocido, es errado en cuanto al estado del cobre como gaseoso, puesto que a las condiciones de presión y temperatura impuestas a la modelación el cobre debiese estar como óxido de cobre o cobre metálico en fase líquida.

Anexo 2: Área rango de composiciones según masa de carbonato de calcio adicionada

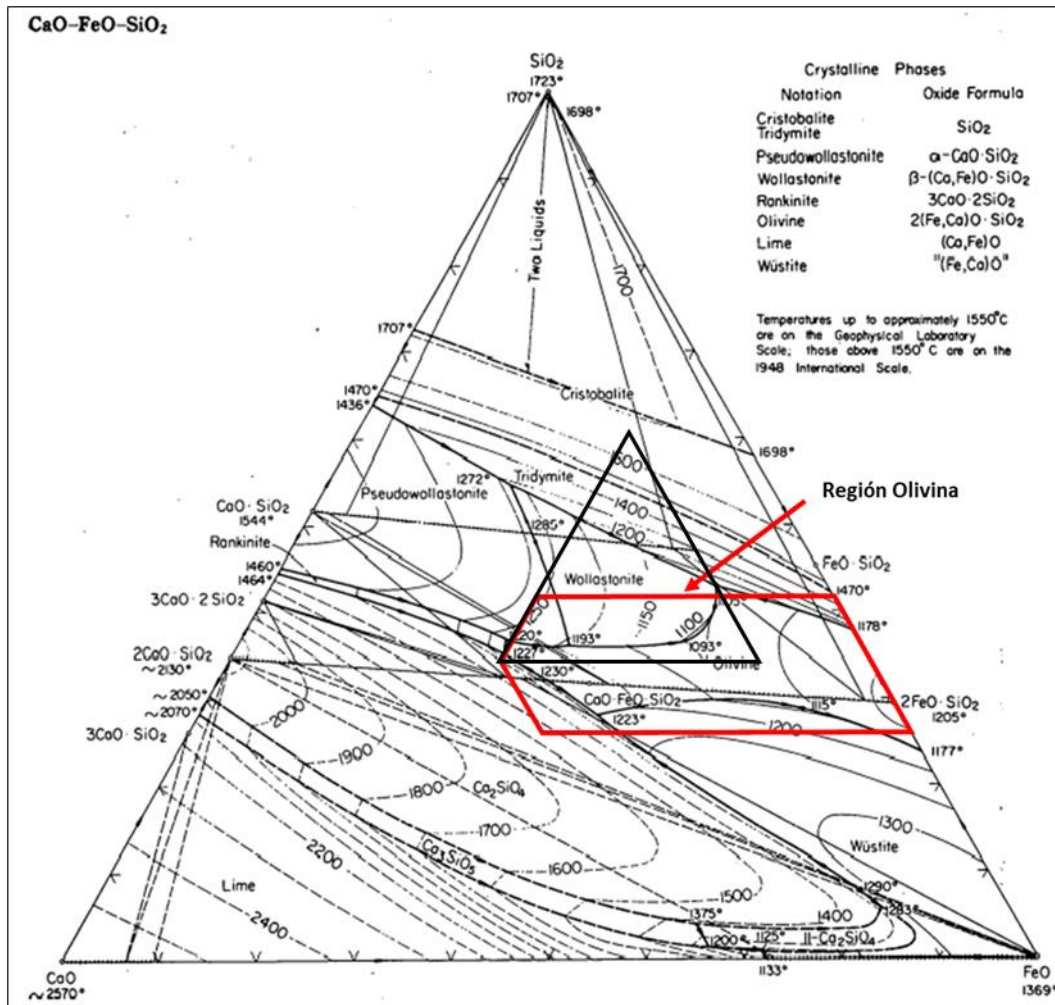


Figura 10: Área rango de composiciones FeO-CaO-SiO₂ según de masa de carbonato de calcio adicionada.

El área dentro de la cual se encuentran las composiciones halladas se destaca dentro del triángulo negro.

Anexo 3: Módulo de viscosidad

Resultados pruebas módulo de viscosidad:

Tabla 10: Módulo de viscosidad y viscosidad para cada masa de CaCO₃ encontrada, para 1100[°C].

N° prueba	Masa CaCO ₃ [g]	Temperatura [°C]	Kv [-]	Viscosidad [poise]
0	0,0	1100,0	1,840	4,053
1	19,3	1100,0	2,015	2,797
2	20,0	1100,0	2,022	2,760
3	20,7	1100,0	2,028	2,723
4	21,4	1100,0	2,034	2,687
5	22,1	1100,0	2,041	2,651
6	22,8	1100,0	2,047	2,615

Anexo 4: Fracción Molar Equivalente

La fracción molar para MgO se calcula con la ecuación que se muestra a continuación y las atracciones ión-oxígeno que se destacan en el recuadro rojo de la imagen siguiente:

Catión	I°
K ⁺	0.13
Na ⁺	0.19
Li ⁺	0.23
Ba ²⁺	0.24
Sr ²⁺	0.28
Ca ²⁺	0.33
Mn ²⁺	0.40
Zn ²⁺	0.42
Fe ²⁺	0.43
Mg ²⁺	0.45
Fe ³⁺	0.76
Al ³⁺	0.84
Ti ³⁺	1.04
B ³⁺	1.34
Si ⁴⁺	1.57
P ⁵⁺	2.01

Figura 11: Atracción ión-oxígeno.

$$X_{eq(M_xO_y)} = \frac{I^{\circ}_{(M_xO_y)} * X_{(M_xO_y)}}{I^{\circ}_{(M_xO_y)}}$$

En esta expresión, $X_{eq(M_xO_y)}$ indica la fracción molar equivalente del componente (M_xO_y) , en este caso MgO expresado en términos de (M_xO_y) que equivale a FeO que es uno de los constituyentes de los diagramas ternarios a partir de los cuales se obtienen las temperaturas de fusión de los compuestos que tienen las composiciones químicas más altas y este caso es el compuesto que contiene al ión (Fe^{2+}) que presenta la atracción ión-oxígeno más cercana a la del MgO. De esta expresión se obtiene que la fracción molar equivalente del MgO es 0,0184 [-]. Obteniendo los siguientes valores al hacer incorporar la fracción molar equivalente del MgO.

Tabla 11: Fracciones molares escoria de cobre.

Composición escoria	Composición inicial escoria		Composición escoria incluyendo fracción molar de MgO en FeO	
Compuesto	[mol]	[-]	[mol]	[-]
FeO	0,70	0,55	0,72	0,57
Fe ₂ O ₃	0,02	0,02	0,02	0,02
SiO ₂	0,46	0,36	0,46	0,36
Al ₂ O ₃	0,03	0,02	0,03	0,02
CaO	0,04	0,03	0,04	0,03
MgO	0,02	0,02	0,00	0,00
Total	1,27	1,00	1,28	1,00

Anexo 5: Temperatura ponderada de fusión

Como se mencionó en la sección 3.5 de la metodología experimental, los diagramas ternarios utilizados son los que suman una composición mayor a 75% entre los compuestos de la escoria con mayor abundancia. Estos diagramas son:

- **FeO-SiO₂-Al₂O₃**

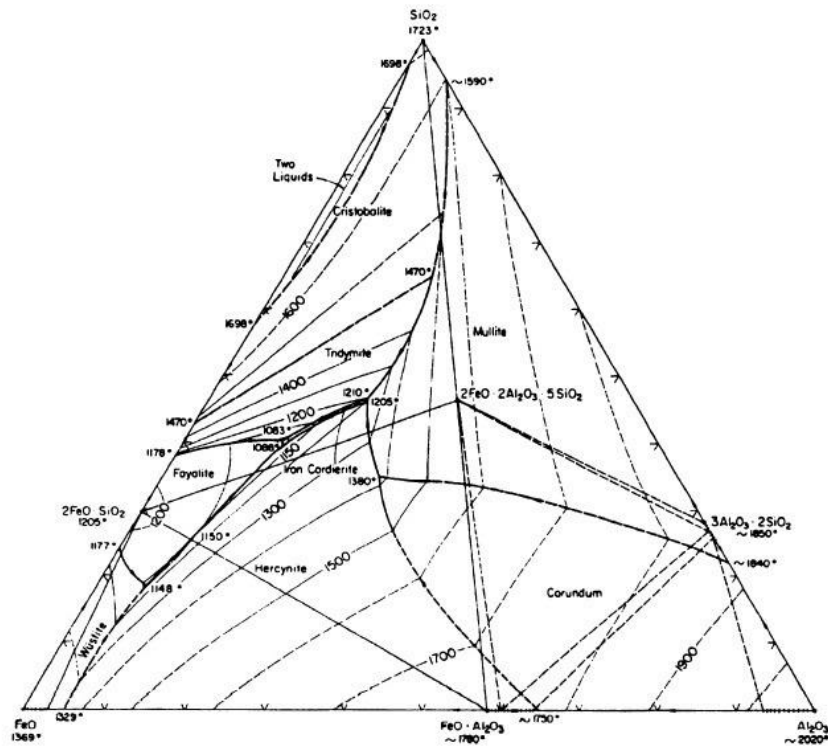


Figura 12: Diagrama ternario FeO-SiO₂-Al₂O₃.

- FeO-SiO₂-CaO

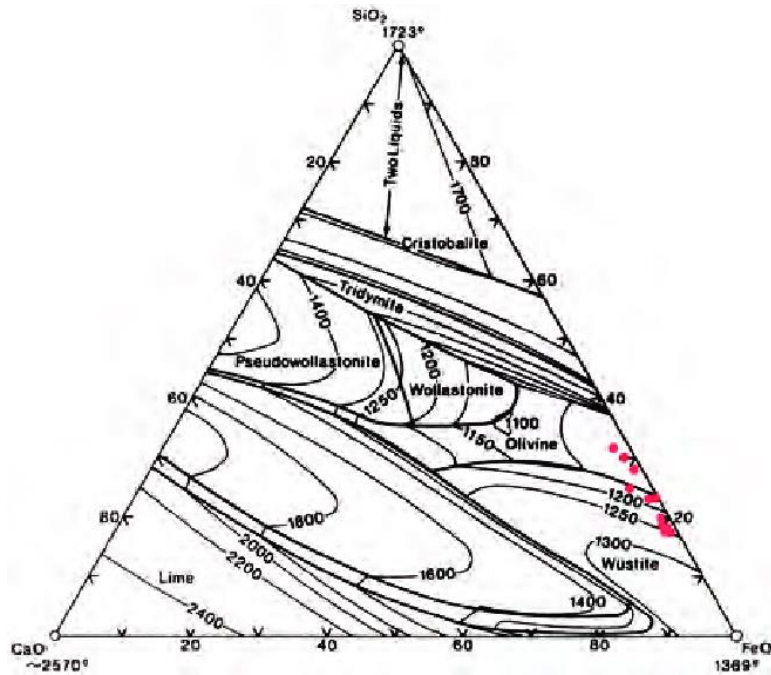


Figura 13: Diagrama ternario FeO-SiO₂-CaO.

- FeO-SiO₂-Fe₂O₃

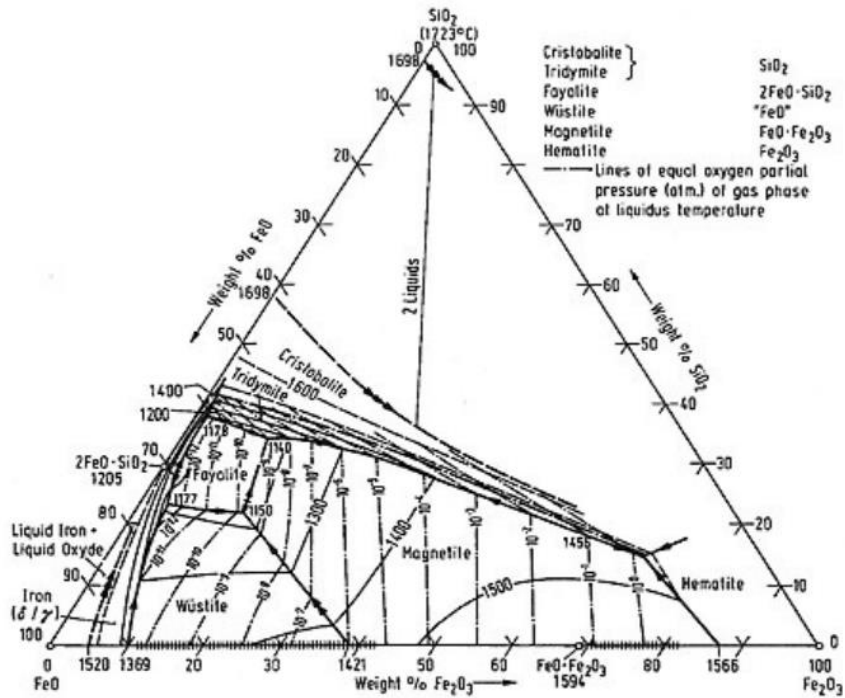


Figura 14: Diagrama ternario FeO-SiO₂-Fe₂O₃.

Las temperaturas que se utilizan para realizar los cálculos, según la metodología planteada en la sección 3.5, es aquella donde se unen las composiciones de los compuestos de cada ternario. Dichas temperatura se indican a continuación:

Tabla 12: Temperaturas usadas para cálculo de TPF obtenidas de cada diagrama ternario.

Diagrama ternario	Temperatura [°C]
FeO-SiO₂-Al₂O₃	1205
FeO-SiO₂-CaO	1100
FeO-SiO₂-Fe₂O₃	1178

Los resultados obtenidos para temperatura ponderada de fusión se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 13: Temperatura de fusión para lograr transformación de escoria para cada masa de carbonato adicionada.

N° prueba	Masa CaCO ₃ [g]	T° Ponderada de fusión [°C]
0	0,0	1161,2
1	19,3	1159,9
2	20,0	1159,9
3	20,7	1159,8
4	21,4	1159,8
5	22,1	1159,7
6	22,8	1159,7

REFERENCIAS

- [1] P. Carrasco, «Propuesta de reciclaje de la escoria de cobre de la Fundición Ventanas de Codelco para mitigar el impacto ambiental,» Repositorio USM, Viña del Mar, 2017.
- [2] N. Santander, «Pirometalurgia del cobre,» *Revistas USACH*, 1979.
- [3] C. Aguilar, A. Nazer, Pavez, O. y F. Rojas, «Una revisión de los usos de las escorias de cobre,» *Iberomet XI, X CONAMET/SAM*, 2010.
- [4] B. Gorai, R. Jana y Premchand, «Characteristics and utilization of copper slag -- a review,» *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 39, pp. 299-313, Noviembre 2003.
- [5] T. Gabasiane, «Characterization of copper slag for beneficiation of iron and copper,» *Heliyon*, n° 7, 2021.
- [6] V. Bazán, «Estimación de la viscosidad de escorias fayalíticas utilizando el modelo de cálculo kv y el método experimental del plano inclinado*,» *Revista de Metalurgia*, vol. 2, n° 42, pp. 84-90, 2006.
- [7] I. Oyarzún, «Influencia de las escorias de cobre en la fabricación de hormigón,» Valdivia, 2013.
- [8] Y. Feng, Q. Chen, Y. Zhou, Q. Yang, Q. Zhang, L. Jiang y H. Gou, «Modification of glass structure via CaO addition in granulated copper slag to enhance its pozzolanic activity,» vol. 240, n° 117970, 2019.
- [9] M. Torres-Carrasco y F. Puertas, «La activación alcalina de diferentes aluminosilicatos como alternativa al Cemento Portland: cementos activados alcalinamente o geopolímeros,» *Revista Ingeniería de construcción*, vol. 32, n° 2, Agosto 2017.
- [10] J. Cabrera, «Repositorio Universidad de Chile,» 2008. [En línea]. Available: http://repositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/103012/cabrera_j.pdf?sequence=3&isAllowed=y.
- [11] J. Ibáñez, «Apuntes de clases del curso Procesos Metalúrgicos II,» Valparaíso, UTFSM, 2010, pp. 80-86.
- [12] A. Nazer, J. Payá, M. Borrachero y J. Monzó, «Caracterización de escorias de cobre de fundiciones chilenas del Siglo XIX,» vol. 52, n° 4, 2016.

- [13] A. Biswas y W. Davenport, El Cobre: Metalurgia Extractiva, Editorial LIMUSA S.A.
- [14] J. Post, «The Fusion of soils,» Nuevo México, 1967.
- [15] V. Malhotra, Supplementary Cementing Materials for Concrete, 1987, p. 376.
- [16] S. Orizola, «Uso de escoria de cobre en cementos,» Santiago, 2006.
- [17] A. Nazer, O. Pavez y L. González, «Caracterización de las escorias de cobre y los efectos medioambientales del depósito abandonado en sector playa negra, Región de Atacama, Chile,» 2011.
- [18] «Daum,» [En línea]. Available: <https://blog.daum.net/phase-diagram/14322462>. [Último acceso: Julio 2021].
- [19] D. Duque, I. Pavón, M. Renzi, S. Rovira y A. Rodríguez, «ResearchGate,» Noviembre 2017. [En línea]. Available: https://www.researchgate.net/publication/321212811_El_horno_protohistorico_de_reduccion_directa_de_La_Pastora_Aliseda_Caceres. [Último acceso: Julio 2021].