

UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA
Y DE MATERIALES**



**DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES
DEL SISTEMA “ Cu_2O – SiO_2 – Fe_2O_3 – CaO ” EN EQUILIBRIO CON
COBRE METÁLICO**

LISA MARLENE ROJAS GRUNDIG

**Memoria de titulación para optar al título de Ingeniero Civil
Metalúrgico**

PROFESOR GUÍA: HÉCTOR HENAO ZAPATA

MAYO 2019

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA
“ $\text{Cu}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$ ” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

AGRADECIMIENTOS

RESUMEN

El convertidor Teniente se utiliza en la mayoría de las fundiciones en Chile en la etapa de fusión, obteniendo como producto un eje con un alto contenido de Cobre (70-75 %p/p) y un bajo contenido de hierro (2-5 %p/p). Este es alimentado al horno Peirce Smith en la etapa de conversión, donde se realiza solo un soplado, a diferencia de la conversión convencional donde se requieren dos etapas de oxidación. Producto de la conversión directa a cobre blister, se generan una serie de problemas operacionales, debido a la presencia de sólidos en la escoria.

En este estudio, se realizaron 15 experimentos de equilibrio a 1200°C para determinar el efecto que tiene el CaO sobre las propiedades de fluidez de la escoria. De los 15 experimentos, nueve se efectuaron en la zona saturada con tridimita y seis en la zona saturada con delafosita/espinel.

En los ensayos que se realizaron con substrato de sílice se observa que a medida que aumenta el %p/p de CaO en el líquido, se desplaza la línea liquidus hacia la zona saturada con tridimita, lo cual significa que aumenta la zona de estabilidad de la fase líquida. Solo se reporta este comportamiento hasta un 6 %p/p de CaO, ya que para un 9% de cal no existe un mayor aumento en la región líquida.

Los resultados obtenidos en los experimentos realizados con substrato de delafosita no entregan una tendencia marcada sobre el efecto de la cal sobre la línea liquidus del equilibrio líquido/delafosita o líquido/espinel.

ABSTRACT

The Teniente converter is used in the smelting stage in most of Chilean smelters, obtaining a matte with high copper grade (70-75 wt%) and low iron content (2-5 wt%). The matte is fed to a Peirce Smith oven, where a single stage conversion is performed, instead of the two-stage conventional conversion. As a result of the direct to blister copper conversion, a series of operational problems occur, due to the presence of solid phase in the slag.

In this study, 15 experiments were conducted at 1200°C to determine the effect of CaO on the fluidity properties of the slag phase. Of the 15 experiments, nine were carried out in the tridymite saturated region and six in the delafossite/spinel saturated region.

Results indicate that when working in the tridymite primary phase field, an increase in the concentration of CaO present in the liquid phase moves the liquidus lines towards the SiO₂ apex of the diagram. This is only observed in experiments with a concentration of CaO up to 6 wt%.

Results obtained when working in the delafossite primary phase field are not reliable due to the presence of Cr₂O₃ and Al₂O₃ in the liquid and spinel phase. A tendency in the points obtained cannot be identified.

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA
“Cu₂O – Fe₂O₃ – SiO₂– CaO” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	2
RESUMEN	3
ABSTRACT.....	4
ÍNDICE	5
ÍNDICE DE FIGURAS	7
ÍNDICE DE TABLAS	8
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN GENERAL.....	10
1.1 INTRODUCCIÓN	10
1.2 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA	11
1.2.1 HIPÓTESIS.....	11
1.2.2 OBJETIVOS.....	11
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	12
2.1 PROCESO DE PRODUCCIÓN DE COBRE POR LA VIA PIROMETALÚRGICA	12
2.1.1 DESCRIPCIÓN DE LA ETAPA DE CONVERSIÓN.....	16
2.2 TIPOS DE ESCORIA EN PIROMETALURGIA DEL COBRE	19
2.3 EFECTO DE CAO EN ESCORIAS DE FUSIÓN Y CONVERSIÓN.....	20
2.4 REVISIÓN DE DIAGRAMAS DE FASES	22
2.4.1 SISTEMA Cu ₂ O-Fe ₂ O ₃ -SiO ₂	22
2.4.2 SISTEMA Cu ₂ O-Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ CON ADICIÓN DE MGO.....	23
2.4.3 DIAGRAMA CAO-FeO-SiO ₂	25
2.5 TRABAJOS EXPERIMENTALES.....	26
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	28
3.1 DESCRIPCIÓN DE MATERIALES E INSUMOS	28
3.1.1 ESCORIA SINTÉTICA	28
3.1.2 ALAMBRE DE KANTHAL	29
3.1.3 RESINA.....	30
3.1.4 ALÚMINA	30
3.1.5 LIJAS.....	30
3.2 DESCRIPCIÓN DE EQUIPOS	30
3.2.1 MÁQUINA MULTI-ENSAYOS.....	30

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA “Cu₂O – Fe₂O₃ – SiO₂– CaO” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

3.2.2	HORNO TUBULAR NABERTHERM	31
3.2.3	MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO CARL ZEISS/EDS	32
3.2.4	PRENSA DE MONTAJE SEMIAUTOMÁTICA.....	33
3.3	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	33
3.3.1	PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	33
3.3.2	FUSIÓN Y TEMPLE	35
3.3.3	PREPARACIÓN METALGRÁFICA.....	39
3.4	EXPERIMENTOS REALIZADOS	40
 <u>CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN EN FACTSAGE</u>		<u>41</u>
 <u>CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u>		<u>43</u>
5.1	CONFIRMACIÓN DEL EQUILIBRIO	43
5.1.1	EQUILIBRIO LIQUIDO/TRIMIDITA.....	43
5.1.2	EQUILIBRIO LIQUIDO/ESPINEL.....	47
5.2	RESULTADOS ANÁLISIS SEM/EDS.....	49
5.2.1	RESULTADOS EXPERIMENTOS EQUILIBRIO LIQUIDO/TRIDIMITA	49
5.2.2	RESULTADOS EXPERIMENTOS EQUILIBRIO LIQUIDO/ESPINEL.....	51
5.3	ECUACIÓN DE RELACIÓN ENTRE COMPUESTOS FASE TRIDIMITA	53
5.3.1	EXPRESIÓN GENERAL.....	53
5.4	DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA Cu₂O-Fe₂O₃-SiO₂-CAO	55
 <u>CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES.....</u>		<u>57</u>
 <u>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</u>		<u>59</u>

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA “Cu₂O – Fe₂O₃ – SiO₂– CaO” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1 DIAGRAMA DE FASES PARCIAL DEL SISTEMA FeS-SiO ₂ -FeO A 1200°C	13
FIGURA 2.2 DIAGRAMA DE ESTABILIDAD DE POTENCIAL DE OXÍGENO VS POTENCIAL DE AZUFRE DEL SISTEMA CU-S-FE-O-SiO ₂ A 1300°C.....	14
FIGURA 2.3. SIMULACIÓN DE FASES PRESENTES (O P(O ₂)) VS INYECCIÓN DE AIRE/CONCENTRADO A 1200°C	15
FIGURA 2.4 DIAGRAMA DE FASES SISTEMA CU-S [3].....	18
FIGURA 2.5 ZONA LIQUIDA DE LOS SISTEMAS FeO-Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ (LÍNEAS PUNTEADAS) Y FeO-Fe ₂ O ₃ -CAO (LÍNEAS SÓLIDAS) A 1300°C [5]	19
FIGURA 2.6 IMAGEN SEM CON ADICIÓN 6% DE CAO	21
FIGURA 2.7. IMAGEN SEM CON ADICIÓN 2% DE CAO.....	21
FIGURA 2.8. IMAGEN SEM CON ADICIÓN 10% DE CAO	21
FIGURA 2.9. EFECTO DE CAO Y Al ₂ O ₃ EN LA CANTIDAD DE SiO ₂ EN LA ESCORIA	22
FIGURA 2.10. WT% CU EN LA ESCORIA CON DISTINTAS ADICIONES DE CAO, Al ₂ O ₃ Y MgO.....	22
FIGURA 2.11 ISOTERMAS LIQUIDUS DEL SISTEMA “Cu ₂ O” – “Fe ₂ O ₃ ” – “SiO ₂ ” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO	23
FIGURA 2.12. DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA Cu ₂ O-Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ CON DIFERENTES ADICIONES DE MgO	24
FIGURA 2.13. DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA CAO-FeO-SiO ₂ A 1200°C Y PO ₂ =10 ⁻⁸ ATM.....	25
FIGURA 2.14. ESQUEMA DEL MONTAJE DE EXPERIMENTO DE EQUILIBRIO	26
FIGURA 2.15. DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA A-B	28
FIGURA 3.1. POLVOS PARA ESCORIA SINTÉTICA Y PEDAZOS DE COBRE CATÓDICO	29
FIGURA 3.2 MÁQUINA MULTI-ENSAYO ZWICK ROELL Z030 [13].....	31
FIGURA 3.3 HORNO TUBULAR NABERTHERM [14]	32
FIGURA 3.4 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM) DEL DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA UTFSM.	32
FIGURA 3.5 PRENSA DE MONTAJE SEMI-AUTOMÁTICA LECO PR-25 [15]	33
FIGURA 3.6. POLVOS PESADOS DE Cu ₂ O, Fe ₂ O ₃ , SiO ₂ Y CAO (A) Y MATRIZ UTILIZADA PARA COMPACTAR LOS POLVOS (B)	34
FIGURA 3.7 SELLADO DEL HORNO PARA MANTENER LA ATMÓSFERA INERTE	35
FIGURA 3.8. SISTEMA DE COMPROBACIÓN DE SELLADO DEL HORNO.....	36
FIGURA 3.9. PERFIL DE TEMPERATURA DE HORNO NABERTHERM	37
FIGURA 3.10. ESQUEMA EXPERIMENTAL DE HORNO TUBULAR VERTICAL	38
FIGURA 3.11 MUESTRAS EN EQUILIBRIO CON TRIDIMITA (A) Y DELAFOSITA(B)	38
FIGURA 3.12. MUESTRA EN PRENSA SEMIAUTOMÁTICO ANTES DE MONTAJE.....	39
FIGURA 3.13. MUESTRA MONTADA EN BRIQUETA DE LUCITA	39
FIGURA 3.14. DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA Cu ₂ O - Fe ₂ O ₃ - SiO ₂ A 1200°C CON LOS PUNTOS EXPERIMENTALES INICIALES	41
FIGURA 4.1. SIMULACIÓN EN FACTSAGE DEL SISTEMA Cu ₂ O-Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO A 1200°C	42
FIGURA 5.1 MUESTRA M1 POR MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA	45

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA “Cu₂O – Fe₂O₃ – SiO₂– CaO” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

FIGURA 5.2. MUESTRA M2 POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA	45
FIGURA 5.3. MUESTRA M3 POR MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA	45
FIGURA 5.4 MUESTRA M4 POR MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA	45
FIGURA 5.5 MUESTRA M5 POR MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA	46
FIGURA 5.6 MUESTRA M6 POR MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA	46
FIGURA 5.7 MUESTRA M7 POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA	46
FIGURA 5.8 MUESTRA M8 POR MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA	46
FIGURA 5.9 MUESTRA M9 POR MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA	47
FIGURA 5.10 MUESTRA M10 POR MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA	48
FIGURA 5.11 MUESTRA M11 POR MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA	48
FIGURA 5.12 MUESTRA M12 POR MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA	48
FIGURA 5.13 MUESTRA M13 POR MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA	48
FIGURA 5.14. MUESTRA M14 POR MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA	49
FIGURA 5.15. MUESTRA M15 POR MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA	49
FIGURA 5.16. DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA Cu ₂ O-SiO ₂ -CAO A 1200°C	51
FIGURA 5.17. IMAGEN SEM MUESTRA M12 (LIQUIDO 2)	53
FIGURA 5.18. IMAGEN SEM MUESTRA M13 (LIQUIDO 2)	53
FIGURA 5.19. DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA Cu ₂ O-Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ -CAO PROYECTADO EN EL PLANO Cu ₂ O-Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ A 1200°C.....	55

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 2.1. RESULTADOS DE EXPERIMENTOS PARA 6 Y 12 HORAS A 1150 °C	27
TABLA 3.1 PUREZA DE LOS REACTIVOS UTILIZADOS EN LOS EXPERIMENTOS DE EQUILIBRIO	29
TABLA 3.2. COMPOSICIÓN DE CÁTODO DE COBRE UTILIZADO EN LOS EXPERIMENTOS PROVENIENTE DE REFIENERÍA VENTANAS-CHILE	29
TABLA 3.3 COMPOSICIONES, TEMPERATURA Y TIEMPOS EXPERIMENTALES DEL SISTEMA Cu ₂ O - Fe ₂ O ₃ - SiO ₂ CON ADICIÓN DE CAO	40
TABLA 5.1. PROMEDIO, DESVIACIÓN ESTÁNDAR Y COEFICIENTE DE VARIACIÓN DE MEDICIÓN DE COMPOSICIONES EN UNA MISMA MUESTRA	44
TABLA 5.2. COMPOSICIONES DE CRISTAL NEGRO EN EXPERIMENTOS CON SATURACIÓN DE TRIDIMITA	44
TABLA 5.3. COMPOSICIONES FASES DELAFOSITA Y ESPINEL	47
TABLA 5.4. COMPOSICIONES OBTENIDAS POR EDS DE MUESTRAS SATURADAS CON TRIDIMITA	50
TABLA 5.5. COMPOSICIONES OBTENIDAS POR EDS DE MUESTRAS SATURADAS CON DELAFOSITA/ESPINEL	52

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA “Cu₂O – Fe₂O₃ – SiO₂– CaO” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

TABLA 5.6. CÁLCULO DE PORCENTAJE DE SiO₂ PARA MISMAS COMPOSICIONES EXPERIMENTALES 54

TABLA 5.7. COMPOSICIONES DE Cu₂O, Fe₂O₃, SiO₂ Y CaO OBTENIDAS DEL DIAGRAMA DE FASES DE LA FIGURA 2.12.....56

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1 Introducción

La pirometalurgia es un proceso a altas temperaturas que permite la obtención de cobre mediante las etapas de fusión, conversión, refinado y electro refinación. En Chile existen siete fundiciones que generan cerca del 15 %p/p de la producción total de cobre del país [1]. En las fundiciones Chuquicamata y Chagres se trabaja con tecnología Flash, en Potrerillos, Paipote, Ventanas y Caletones con Convertidor Teniente y en Alto Norte con Noranda en la etapa de fusión del cobre. Estos últimos dos hornos producen un eje con alta ley de cobre (70-75 %p/p) y baja ley de hierro (2-5 %p/p), lo cual permite realizar una conversión directa a Blister en el convertidor Peirce Smith, en vez de la conversión convencional en dos etapas.

En el método directo de conversión la escoria del sistema Cu₂O-Fe₂O₃-SiO₂ presenta una mayor viscosidad aparente debido a la formación de una fase sólida de óxidos de Fe-Cu, lo cual produce una serie de problemas operacionales tales como la formación de acreciones al interior del convertidor, un alto porcentaje de cobre metálico atrapado en la escoria y proyección de esta [2].

Estudios [2] realizados a escorias industriales indican que la adición o presencia de CaO en el proceso de conversión ayuda a reducir la viscosidad aparente y por consiguiente aumenta la fluidez de la escoria debido al desplazamiento hacia la zona de saturación con tridimita de la isoterma liquidus del sistema en cuestión logrando una disminución de la fase sólida de óxidos de Fe-Cu. La cantidad de CaO adicionada debe ser menor al 10 %p/p para evitar la precipitación de la fase sólida Wollastonita (CaSiO₃) y mayor al 2 %p/p para evitar la precipitación de la fase sólida spinel (Fe₃O₄).

Es por esto que en este estudio se desarrollarán ensayos de equilibrio entre escoria y cobre metálico para determinar el efecto de la CaO por sí sola sobre las

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA “Cu₂O – Fe₂O₃ – SiO₂– CaO” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

propiedades de la escoria mediante la determinación de las líneas liquidus del diagrama de fases del sistema Fe₂O₃ – SiO₂ – Cu₂O con adición de CaO a 1200 °C.

1.2 Definición del Problema

1.2.1 Hipótesis

“La adición entre 3 %p/p y 9 %p/p de CaO en el proceso de conversión de ejes de alta ley de cobre aumenta el área de estabilidad de la fase líquida de escorias”

1.2.2 Objetivos

1.2.2.1 Objetivo principal

Determinar el efecto del CaO en las líneas de liquidus del diagrama de fases Cu₂O-Fe₂O₃-SiO₂ a temperatura y composiciones relevantes al proceso de conversión de cobre en una etapa.

1.2.2.2 Objetivos específicos

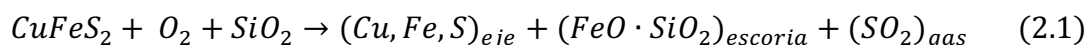
1. Determinar por medio de simulación en FactSage y la información reportada en la literatura el efecto de la adición de CaO en las líneas de liquidus.
2. Determinar experimentalmente las líneas de liquidus en equilibrio con tridimita y delafosita en condición de saturación con cobre metálico.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 Proceso de producción de cobre por la vía pirometalúrgica

La pirometalurgia se divide en las etapas de: fusión, conversión y refinado para obtener como producto final ánodos de cobre con una pureza de aproximadamente 99,6 %p/p [3] mediante reacciones de oxidación a altas temperaturas.

La etapa de fusión se basa principalmente en la reacción (2.1), donde se busca formar 3 fases: eje, escoria y gas a partir del mineral sulfurado del concentrado de flotación.



La sílice juega un rol importante en la pirometalurgia, ya que gracias a su adición en el proceso, se produce la formación de dos líquidos inmiscibles del sistema FeO-SiO₂-FeS-Cu₂O, uno de ellos la escoria con muy baja solubilidad en la fase líquida de eje.

En la Figura 2.1 se observa que en la esquina izquierda del diagrama solo se tiene una fase líquida en equilibrio con FeO sólido y a medida que aumenta la cantidad de FeS (a partir de un 31 %p/p aprox.) y a muy bajos porcentajes de SiO₂ se tiene una fase líquida de óxido y sulfuro. Pero una vez que la presencia de SiO₂ es mayor (a partir de un 3% p/p de SiO₂) se forma una laguna de inmiscibilidad de dos líquidos la cual crece hasta llegar a la saturación con SiO₂ (línea AB del diagrama). Uno de los líquidos es rico en FeS (eje) y tiene una composición de: 0,2 %p/p SiO₂, 72,4 %p/p FeS y 27,4 %p/p FeO cuando se encuentra saturado con tridimita (punto B). El otro es rico en FeO (escoria) y al estar saturado con tridimita presenta una composición representada por el punto A: 27,3 %p/p SiO₂, 17,9 %p/p FeS y 54,8 %p/p FeO.

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA
 “ $\text{Cu}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$ ” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

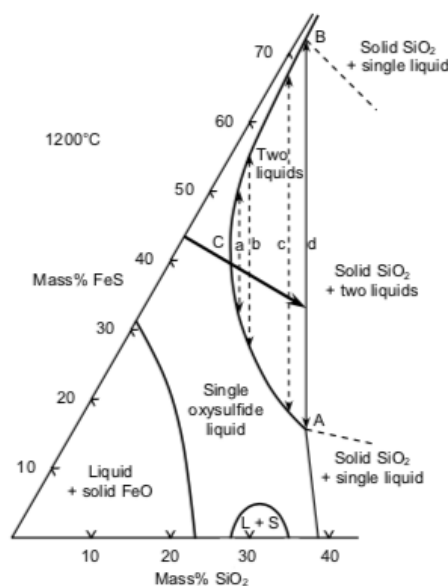


Figura 2.1 Diagrama de fases parcial del sistema $\text{FeS-SiO}_2\text{-FeO}$ a 1200°C

En esta etapa, no se busca eliminar por completo el hierro disuelto como óxido en la fase escoria, ya que la sobre oxidación produciría una mayor cantidad de óxido cobre que se perdería en la escoria. En general se produce un eje con una ley de cobre del 60-65 %p/p en fusión flash y un 70-75 %p/p en fusión por convertidor Teniente.

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA
 “Cu₂O – Fe₂O₃ – SiO₂– CaO” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

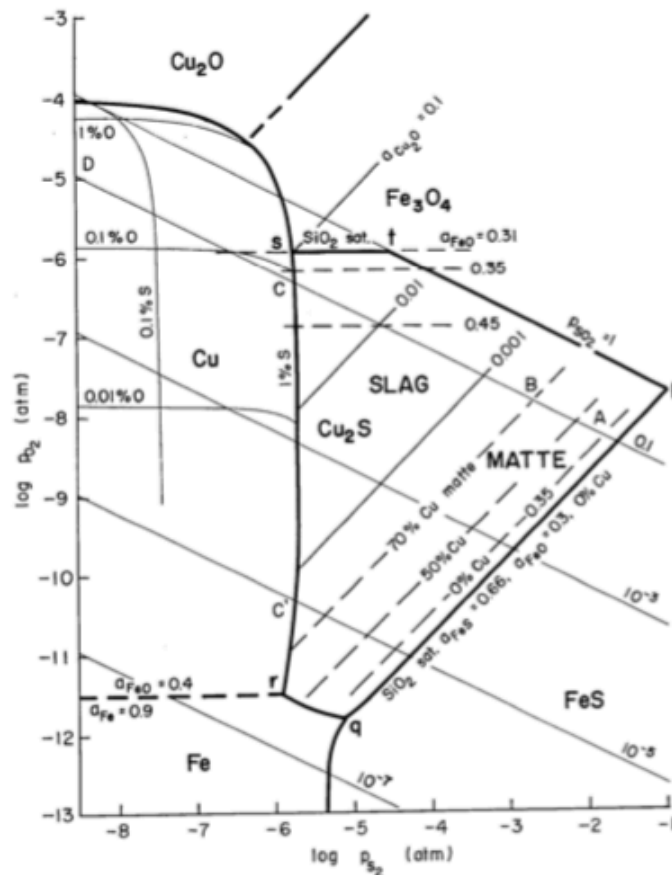


Figura 2.2 Diagrama de estabilidad de potencial de oxígeno vs potencial de azufre del sistema Cu-S-Fe-O-SiO₂ a 1300°C

El diagrama de Yazawa [4] indicados en la Figura 2.2 representa en forma gráfica las principales reacciones involucradas en el proceso de la pirometalurgia del cobre a 1300°C. De acuerdo a las reacciones planteadas los procesos son controlados principalmente por la presión parcial de O₂ y S₂. Los puntos “pqrcstp” delimitan la etapa de fusión donde coexiste la fase escoria y el metal a 1300°C. En las prácticas industriales el área de operación se encuentra entre las líneas donde la presión parcial de SO₂ (P(SO₂)) es igual a 1 atm (para oxígeno puro) y 0,1 (para aire) atm.

La línea “pq” indica el inicio de la fusión con una escoria saturada en SiO₂, la oxidación de FeS a FeO y un 0% de cobre en el eje. Los concentrados de flotación generalmente vienen con un 35 %p/p de cobre, con lo cual la línea “pq” inicial estaría desplazada hacia la izquierda paralelamente a la original. La formación del eje en la

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA “Cu₂O – Fe₂O₃ – SiO₂– CaO” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

etapa de fusión termina cuando la línea “pq” llega al punto B', con un porcentaje de cobre entre 65 y 68 %p/p. Se observa además, que para un aumento considerable de la ley de cobre en la fase eje (de 35 a 65 %p/p) no existe una mayor variación en la presión parcial de oxígeno, manteniéndose aproximadamente en 10⁻⁸ atm. [5]

La reacción para la obtención de cobre blister ocurre en el punto C, a un potencial de oxígeno de 10^{-6.3} atm, la cual es mayor que para la etapa de fusión. Esta etapa se llama conversión, donde se busca obtener un producto con una ley de cobre del 99 %p/p, mediante reacciones de oxidación del hierro y del azufre. Importante mencionar que la línea “st” indica la precipitación de la fase sólida magnetita (Fe₃O₄) a una P(O₂) de 10⁻⁶ atm aproximadamente, bajo condiciones de saturación de sílice. Esta etapa se describe más detalladamente en la siguiente sección.

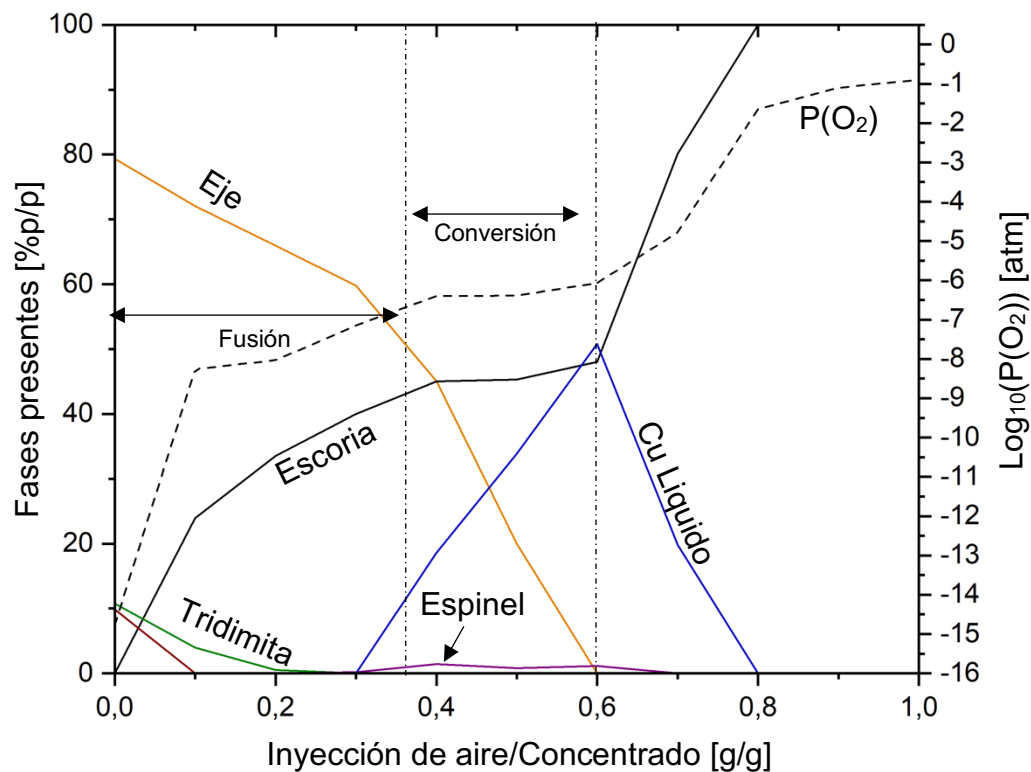


Figura 2.3. Simulación de fases presentes (o P(O₂)) vs inyección de aire/Concentrado a 1200°C

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA “Cu₂O – Fe₂O₃ – SiO₂– CaO” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

Para resumir las etapas de fusión y conversión, se simula el proceso utilizando el software FactSage, obteniendo las fases presentes a diferentes razones inyección de aire/concentrado [g/g]. 100 [g] de concentrado se alimentan constantemente con una composición de: 75 %p/p Cu₅FeS₄ y 25 %p/p CuFeS₂ y el aire enriquecido con 50 %p/p de O₂ fijo. Lo único que varía es la cantidad de aire inyectado al sistema (O₂+N₂) a 1200°C. También se adiciona 6 %p/p de CaO.

Se observa en la Figura 2.3 la relación que existe entre la presión parcial de oxígeno y las fases presentes. El eje desaparece a medida que aumenta la presión parcial de oxígeno o a medida que aumenta la cantidad de aire inyectado al sistema. Lo opuesto se observa para el caso de la fase escoria. Además se observa como aparece el cobre líquido (blister) a mayores presiones parciales de oxígeno (10⁻⁶ atm) hasta cierto punto, ya que a mayores razones de inyección de aire/concentrado comienza a decrecer a expensas de la formación de Cu₂O. Continuar con la inyección de oxígeno concluye con la oxidación de todo el cobre presente. Considerar que la simulación en FactSage solo se basa en modelos termodinámicos y no considera la cinética de las reacciones.

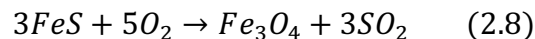
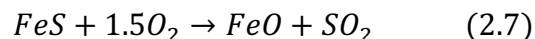
2.1.1 Descripción de la etapa de conversión

2.1.1.1 Conversión convencional

El eje obtenido en la etapa de fusión del concentrado de cobre es alimentado a un convertidor, generalmente Peirce Smith, para continuar su oxidación con aire o aire enriquecido en oxígeno y obtener cobre blíster con un 99 %p/p de pureza. El método convencional de conversión se realiza en dos etapas para ejes de fusión de ley relativamente baja de cobre (55-65 %p/p Cu) [3] y ley alta de hierro (aprox. 15 %p/p Fe), producto de un horno de fusión flash.

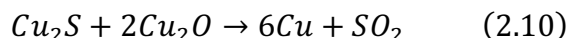
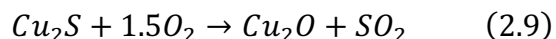
La primera etapa se encarga de la formación de escoria al oxidar el Fe a FeO y Fe₃O₄ y la eliminación de S en forma de gas SO₂ como se puede ver en las reacciones (2.7) y (2.8). [3]

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA
“Cu₂O – Fe₂O₃ – SiO₂– CaO” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO



Además de aire enriquecido se debe adicionar Sílice (SiO₂) como fundente. Los óxidos de hierro y Fe-Cu (FeO, Fe₃O₄ y Fe₂O₃.Cu₂O), se funden a temperaturas muy altas (1377°C, 1597°C y respectivamente). La adición de sílice permite, además de generar la laguna de in-miscibilidad mencionada anteriormente, obtener una fase líquida a las temperaturas de operación de los procesos (>1170°C). [3]. La primera etapa se termina una vez que el contenido de Fe en el eje es de aproximadamente 1 %p/p, obteniéndose así un producto llamado metal blanco.

La Segunda y última etapa de conversión se encarga esencialmente de la producción de cobre mediante la oxidación del azufre a SO₂, como se puede ver en las reacciones (2.9) y (2.10) que ocurren de manera secuencial.



La secuencia de formación del Cobre Blíster se puede observar de manera simplificada en el diagrama de fases del sistema Cu-S de la Figura 2.4, donde a altas composiciones de S (punto a) se tiene una sola fase líquida llamada metal blanco. Luego, a medida que ingresa oxígeno (en forma de oxígeno puro o como aire enriquecido) al sistema, disminuye la cantidad de metal blanco y aumenta la cantidad de la fase líquida de cobre blíster (a partir del punto b), teniendo así dos líquidos inmiscibles en equilibrio hasta el punto c. Posteriormente se continúa soplando oxígeno, obteniendo una pureza mínima del 99% de Cobre (punto d).

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA “Cu₂O – Fe₂O₃ – SiO₂– CaO” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

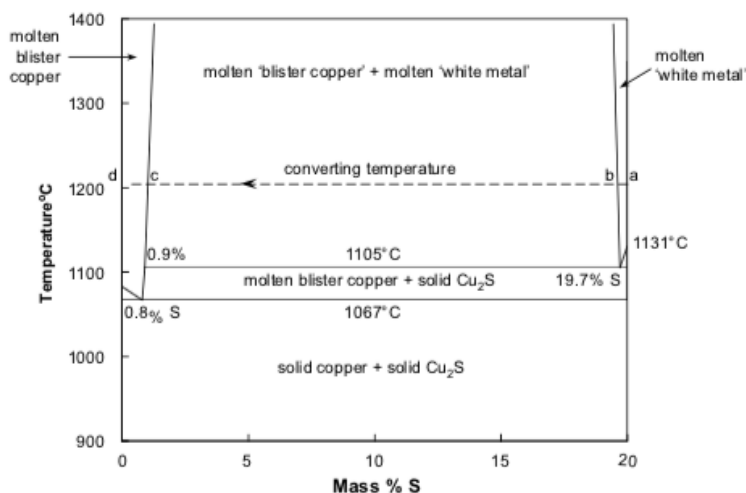


Figura 2.4 Diagrama de Fases Sistema Cu-S [3]

2.1.1.2 Conversión directa a cobre Blister

Cuando se opera con el convertidor Teniente en la etapa de fusión, como es el caso de la mayoría de las fundiciones chilenas, se consigue un eje de alta ley de cobre (70-75 %p/p Cu) y baja ley de Fe (Máx. 5 %p/p Fe) [2]. Debido a esto la etapa de conversión se efectúa comúnmente en Chile de manera diferente a la convencional, realizando la producción de cobre Blister en una sola etapa de oxidación, la cual es suficiente para oxidar el hierro y azufre presente en el eje. Para esto es necesario una mayor presión parcial de oxígeno que en la conversión convencional (10^{-6} - 10^{-5} atm), lo cual implica una mayor cantidad de cobre disuelto en la escoria (>40 %p/p Cu)

Hasta el momento en estas fundiciones se adiciona carga fría al proceso, la cual contiene sílice (SiO₂). Esta actúa como fundente en la etapa de conversión, con lo que se permite la precipitación excesiva de sólidos como los óxidos de hierro en las escorias generadas, aumentando la viscosidad de estas. Esto genera serios problemas operacionales como: la formación de acreciones dentro del horno Peirce Smith, mayor cantidad de cobre atrapado en la escoria, pequeñas explosiones o proyección de escoria y la necesidad de tener que sobre oxidar para aumentar la fluidez de la escoria.

Estudios previos de Somerville et al. [6] sobre la producción directa a cobre blister a partir de concentrados de cobre con alto contenido de SiO_2 y bajo contenido de Fe determinaron que la utilización de SiO_2 y CaO como fundentes permiten: disminuir la cantidad de cobre disuelto en la escoria, generar menor cantidad de escoria y tener una menor pérdida de cobre metálico en la escoria.

2.2 Tipos de escoria en pirometalurgia del cobre

La escoria es una mezcla de óxidos que provienen del concentrado de flotación o que se generaron producto del proceso de fusión o conversión, tal como es el caso del Fe que es oxidado a FeO . Algunos de los óxidos más frecuentes en las escorias son: Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO , Fe_2O_3 y FeO .

En la actualidad se trabaja con dos tipos de escorias: hierro-silicato (sistema $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) para operaciones batch en convertidores Peirce Smith y calcio-ferrita (sistema $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}$) para operaciones continuas en tecnología Mitsubishi o convertidor Flash. La diferencia entre ambas se puede explicar en primera instancia con el diagrama de la Figura 2.5, donde se observa que la región líquida de la escoria calcio-ferrita es significativamente mayor que la de hierro-silicato para un rango mayor de presión parcial de oxígeno. [5]

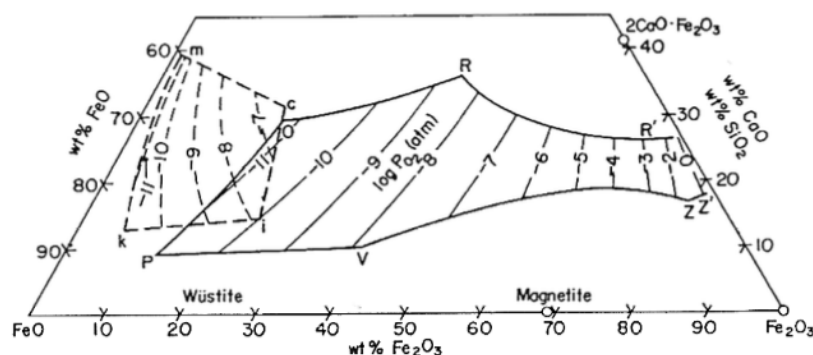


Figura 2.5 Zona líquida de los sistemas $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (líneas punteadas) y $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ (líneas sólidas) a 1300°C [5]

En operaciones continuas se trabaja a presiones parciales de oxígeno mayores a 10^{-6} [atm], lo cual permite la precipitación de magnetita en la escoria del sistema FeO-Fe₂O₃-SiO₂, como se puede observar en el límite derecho de la zona líquida punteada de la Figura 2.5. Pequeñas cantidades de magnetita son deseadas, debido a su rol protector sobre los ladrillos refractarios [3], mientras que la presencia excesiva de esta fase, aumenta la viscosidad de la escoria, dificultando su manejo a la salida del convertidor. Además, la escoria hierro-silicato al contener en su mayoría óxidos ácidos (e.g. SiO₂), tiene una muy baja solubilidad con otros óxidos ácidos considerados impurezas, como el As₂O₃, Bi₂O₃ y Sb₂O₃, los cuales permanecen en la mata o en el cobre blíster dependiendo del caso, disminuyendo entonces su pureza.

La escoria calcio-ferrita ofrece una solubilidad 10 veces mayor con los óxidos ácidos mencionados previamente en comparación a la de hierro-silicato, permitiendo así reducir la presencia de impurezas en el cobre blíster. La solubilidad de la magnetita en la escoria también es mayor en este tipo, pero se observa una menor solubilidad de la sílice y óxidos básicos como el de plomo. Además, el efecto de la escoria calcio-ferrita sobre los ladrillos refractarios es bastante mayor, ya que produce desgaste como corrosión o erosión. [5]

2.3 Efecto de CaO en escorias de fusión y conversión

En la Figura 2.6, Figura 2.7 y Figura 2.8 se pueden observar los resultados obtenidos por Henao et al. [2] y el efecto que tiene la cal sobre las fases de la escoria de conversión a 1200°C. Con la adición de 2 %p/p de CaO todavía se encuentra presente la fase espinel, mientras que con un 6 %p/p desaparece en su mayoría, permitiendo así una escoria más líquida. Importante además reconocer que al adicionar una mayor cantidad de cal (10 %p/p) se forma una nueva fase llamada wollastonita (CaSiO₃), lo cual es indeseable porque también aumenta la viscosidad del sistema.

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA
“ $\text{Cu}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$ ” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

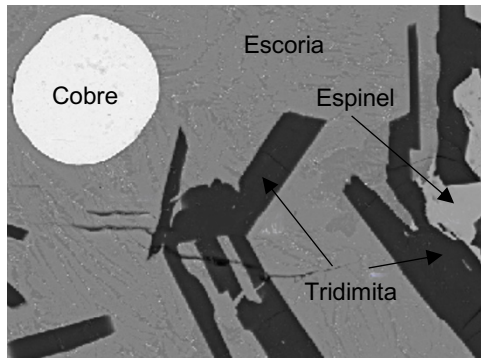


Figura 2.7. Imagen SEM con adición 2% de CaO

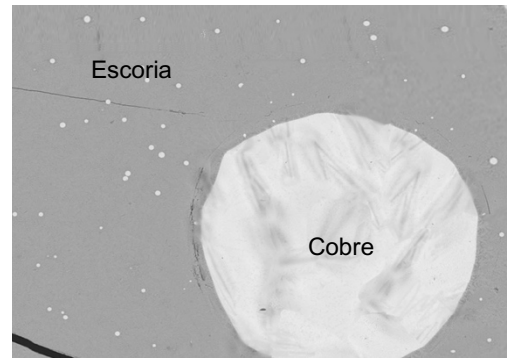


Figura 2.6 Imagen SEM con adición 6% de CaO

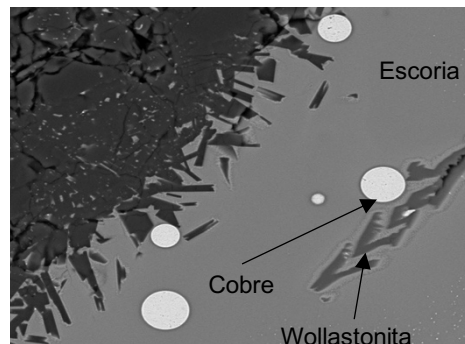


Figura 2.8. Imagen SEM con adición 10% de CaO

Por otro lado Zhao et al. [7] investigaron el efecto que tienen diferentes compuestos, como el CaO , sobre la temperatura liquidus en escorias de conversión. Se determina que al aumentar el porcentaje de cal en la escoria, aumenta también la cantidad de SiO_2 presente, como es posible observar en la Figura 2.9. Además, Kim et al. [8] estudia también el efecto que tiene el CaO y otros compuestos menores sobre la cantidad de Cobre en la escoria, concluyendo que este disminuye al aumentar el porcentaje de CaO , Al_2O_3 y MgO . El que tiene un mayor efecto sobre esto es la cal, y por tanto se determina que a mayor basicidad del componente, menor es la cantidad de cobre reportado en la escoria líquida. Esto se percibe en la Figura 2.10, donde se comparan las distintas adiciones de CaO , MgO y Al_2O_3 . Algunas de las figuras en el gráfico se omitieron, debido a que son mezclas de mas de un compuesto, lo cual no se requiere analizar.

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA “Cu₂O – Fe₂O₃ – SiO₂– CaO” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

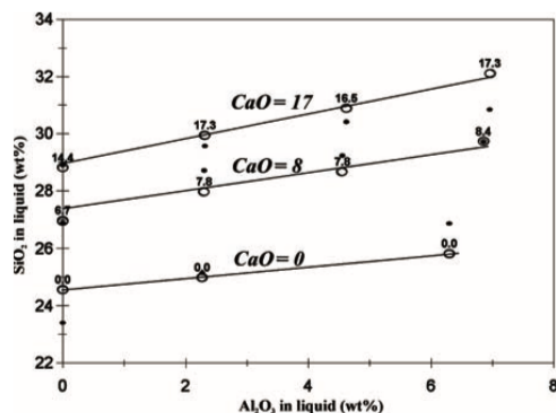


Figura 2.9. Efecto de CaO y Al₂O₃ en la cantidad de SiO₂ en la escoria

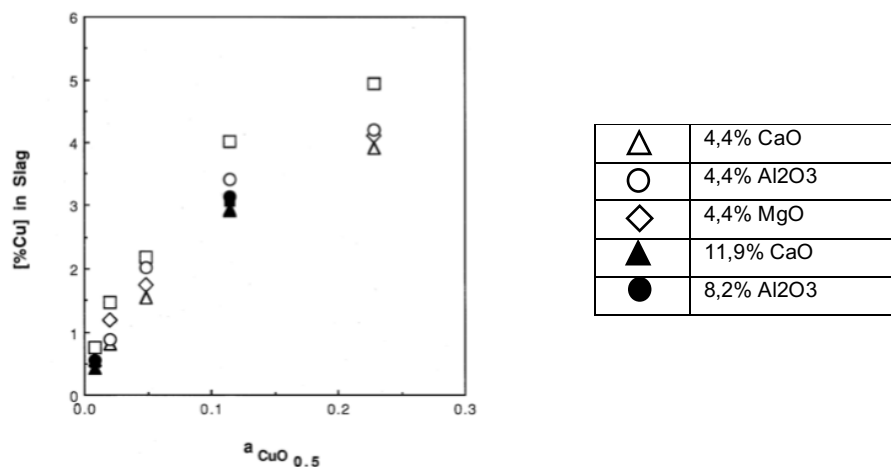


Figura 2.10. wt% Cu en la escoria con distintas adiciones de CaO, Al₂O₃ y MgO.

2.4 Revisión de diagramas de fases

2.4.1 Sistema Cu₂O-Fe₂O₃-SiO₂

En la Figura 2.11 se presenta el diagrama de fases obtenido por Hidayat et al. [9] del sistema Cu₂O-Fe₂O₃-SiO₂ para distintas temperaturas en equilibrio con cobre metálico. Se observan las fases primarias en equilibrio: Tridimita (SiO₂), espinel (Fe₂O₃), cuprita (Cu₂O) y delafosita (Cu₂Fe₂O₄), siendo la composición de esta última 48 %p/p de Cu₂O y 52 %p/p de Fe₂O₃. Para efectos de este estudio se declara el espinel como Fe₂O₃ y no como Fe₃O₄ ya que el sistema es Cu₂O-Fe₂O₃-SiO₂.

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA “Cu₂O – Fe₂O₃ – SiO₂– CaO” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

Es posible ver que a 1300 °C la zona líquida del sistema es continua a lo largo de todo el ancho inferior del diagrama, pero a medida que esta disminuye a 1250, 1200 y a 1150 °C, disminuye también el área de estabilidad del líquido, haciéndose presente solo en la parte izquierda del diagrama. Además, a medida que aumenta la presión parcial de oxígeno en el proceso, existe una mayor presencia de Cu₂O en la escoria.

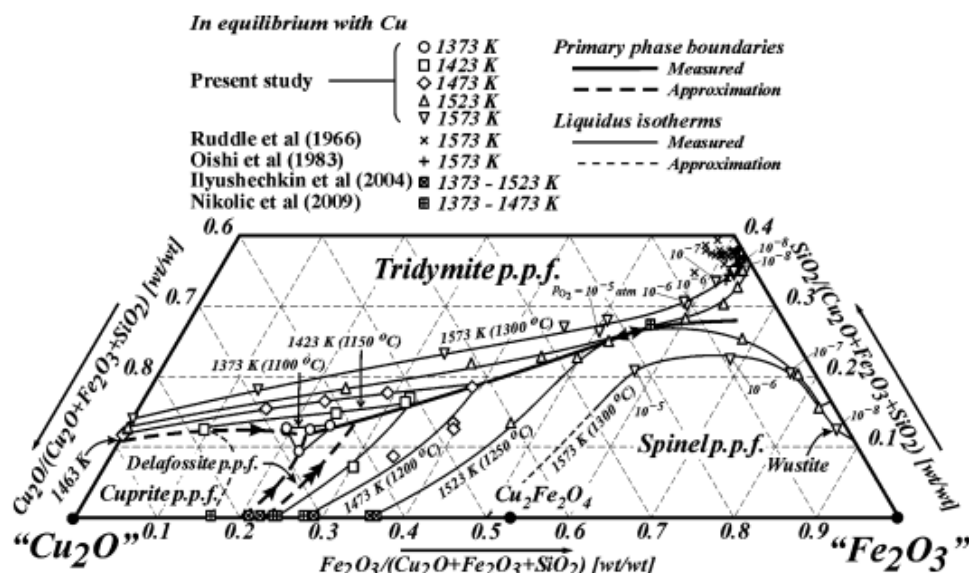


Figura 2.11 Isotermas liquidus del sistema “Cu₂O” – “Fe₂O₃” – “SiO₂” en equilibrio con cobre metálico

2.4.2 Sistema Cu₂O-Fe₂O₃-SiO₂ con adición de MgO

Crivits et al. [10] estudiaron la influencia de magnesia sobre la línea liquidus del sistema Cu₂O-Fe₂O₃-SiO₂ a 1150 °C, 1200°C y 1250°C en equilibrio con tridimita. Se compara la línea liquidus obtenida por Hidayat et al. [9] con 0 wt% de MgO con las líneas liquidus con adiciones de MgO de 2 %p/p, 4 %p/p y 6 %p/p como es posible observar en la Figura 2.12.

Se reporta que, al aumentar el porcentaje de MgO en la escoria, la línea de liquidus sube hacia la zona en equilibrio con la fase tridimita, aumentando así el área líquida

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA
 “Cu₂O – Fe₂O₃ – SiO₂– CaO” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

del sistema. Esto se acentúa aún más a temperaturas mayores, siendo la zona líquida a 1200°C mayor que a 1150°C.

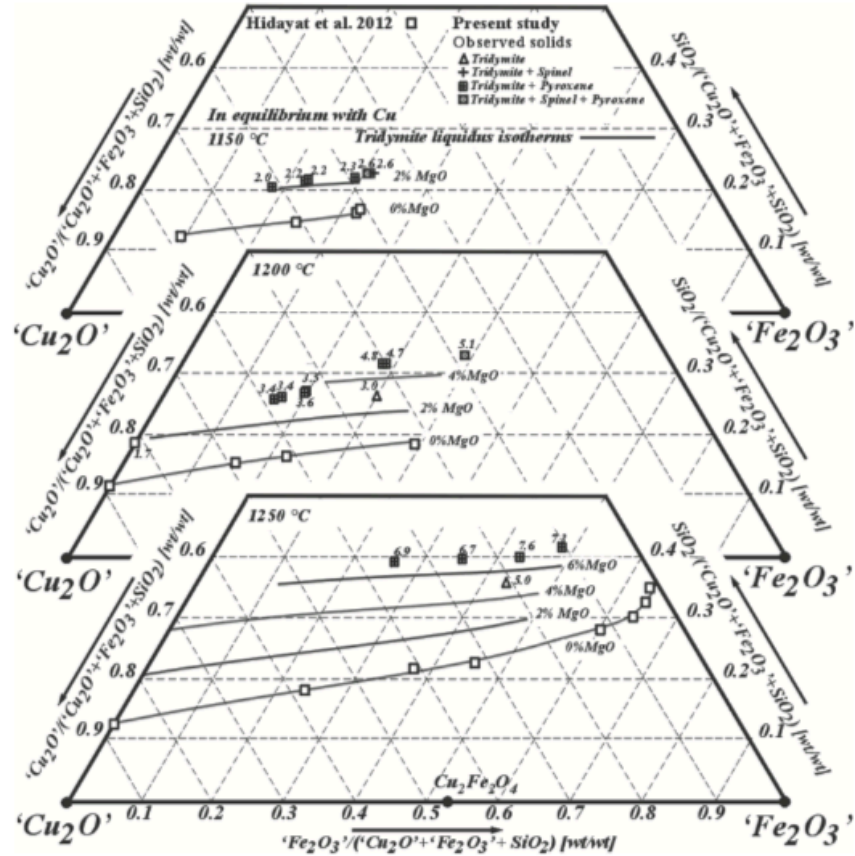


Figura 2.12. Diagrama de fases del sistema Cu₂O-Fe₂O₃-SiO₂ con diferentes adiciones de MgO

2.4.3 Diagrama CaO-FeO-SiO₂

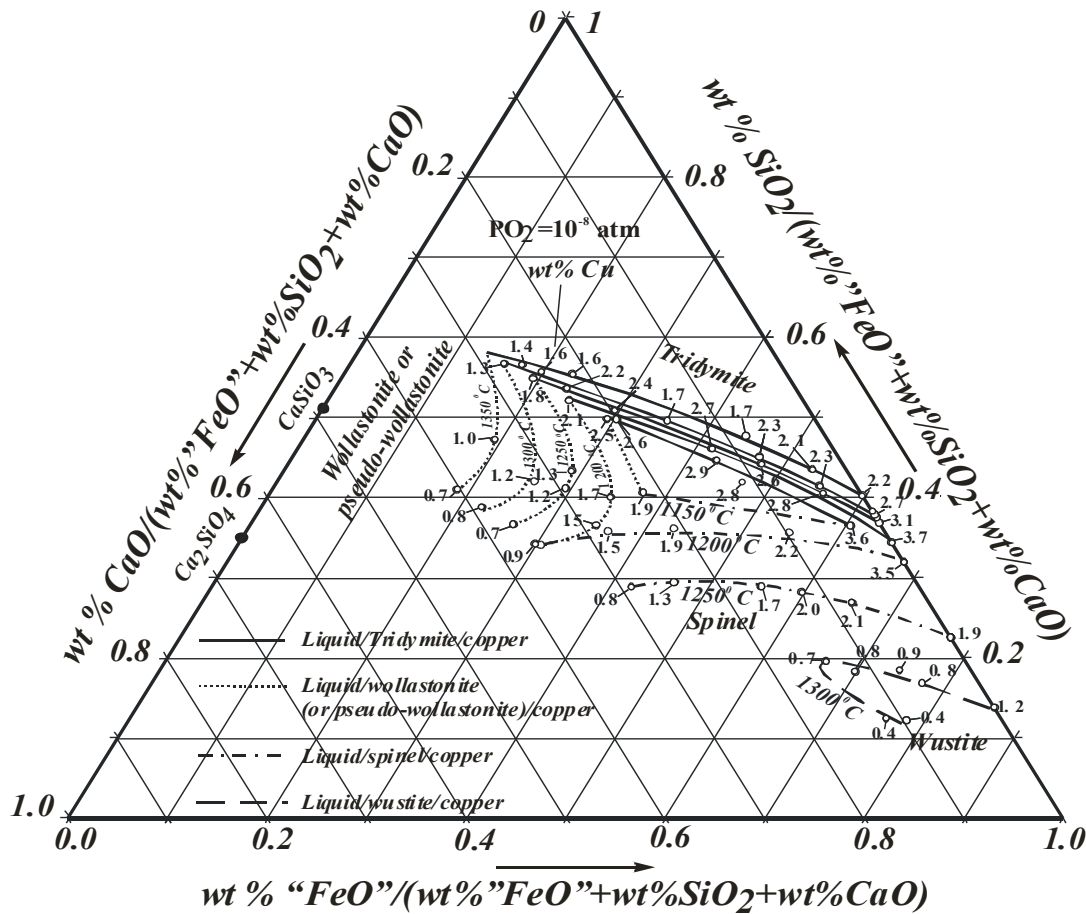


Figura 2.13. Diagrama de fases del sistema CaO-FeO-SiO₂ a 1200°C y PO₂=10⁻⁸ atm

El diagrama de la Figura 2.13 [11] muestra la región líquida del sistema CaO-SiO₂-FeO a 1200°C y una presión parcial de oxígeno de 10⁻⁸ atm. Es posible observar el equilibrio entre fases: Líquido/Tridimita, Líquido/Spinel y Líquido/Wollastonita. La formación de wollastonita (CaSiO₃) ocurre al haber aproximadamente un 28% de CaO en la mezcla.

Los experimentos para obtener los puntos de las líneas liquidus se realizaron con cobre metálico, con composiciones que varían desde 1,4 %p/p a 2,7 %p/p. Este

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA “Cu₂O – Fe₂O₃ – SiO₂– CaO” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

diagrama permite obtener las composiciones de FeO, SiO₂ y Cu para diferentes porcentajes de CaO.

2.5 Trabajos experimentales

Hidayat et al. [9] desarrolla experimentos mediante la técnica de equilibrio, utilizando polvos de SiO₂, Cu₂O y Fe₂O₃ para el estudio del sistema “SiO₂ - Cu₂O - Fe₂O₃” en equilibrio con cobre metálico. Por lo tanto, además de los polvos ya mencionados, se adiciona Cu en polvo en un 30% en peso, asegurando así la presencia visual de cobre metálico una vez enfriada la muestra. Las composiciones se seleccionan para obtener una fase líquida de escoria en equilibrio con una o más fases sólidas.

Los polvos se compactan, se colocan dentro de un “sobre” de sílice (SiO₂) y se cuelgan en un horno de reacción vertical mediante un alambre de platino, como se puede observar en el esquema de la Figura 2.14. Además se adiciona gas argón de muy alta pureza que entra por la parte inferior del horno y sale por la superior, para mantener la atmósfera inerte del experimentos.

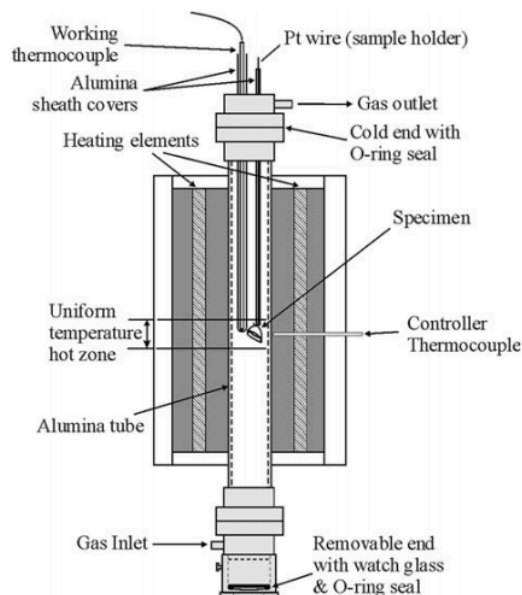


Figura 2.14. Esquema del montaje de experimento de equilibrio

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA
“Cu₂O – Fe₂O₃ – SiO₂– CaO” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

En la Tabla 2.1 se presentan los resultados obtenidos por los autores para experimentos con 6 y 12 horas de trabajo a una temperatura de 1150 °C. Se observa que no existe una mayor diferencia en las composiciones del liquido o de los cristales entre las 6 y las 12 horas. Se puede decir entonces, que 6 horas de trabajo son suficientes para llegar al equilibrio a 1150 °C o a temperaturas mayores.

Tabla 2.1. Resultados de experimentos para 6 y 12 horas a 1150 °C

Temperatura [°C]	Tiempo de equilibrio [h]	Fase	Composición de la escoria [%p/p]		
			SiO ₂	Cu ₂ O	Fe ₂ O ₃
1150	6	Liquido	17	50,8	32,2
1150	6	Spinel	0,1	4,7	95,2
1150	6	Tridimita	98,9	0,6	0,5
1150	12	Liquido	16,4	51,7	31,9
1150	12	Spinel	0,1	4,0	95,9
1150	12	Tridimita	98,9	0,6	0,5

Debido a lo anterior, es que los autores realizan el resto de los experimentos con 6 horas de trabajo a distintas temperaturas y composiciones iniciales. Una vez terminado el tiempo la muestra es templada en agua y llevada a análisis SEM/EDS.

Mediante el análisis de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), se obtienen las composiciones de las fases presentes a la temperatura experimental. Las composiciones de los componentes presentes en el liquido son las utilizadas para graficar en el diagrama de fases las líneas de liquidus.

En la Figura 2.15 [12] se explica de manera sencilla lo que se busca obtener con los experimentos de equilibrio. Al comenzar estos con una composición “b” indicada en el diagrama, en el equilibrio se obtendrá la composición “a” y “c” de las fases líquidas y sólidas respectivamente. Si es que, debido a pérdidas de material o disolución de algún elemento en algún otro compuesto, la composición de “b” varía, la composición de “a” y de “c” no cambiaría en el equilibrio. Esto quiere decir, que no importa el porcentaje de sólido en la muestra obtenida, ya que lo que se busca obtener es la línea de liquidus en el equilibrio, la cual no varía a una temperatura determinada.

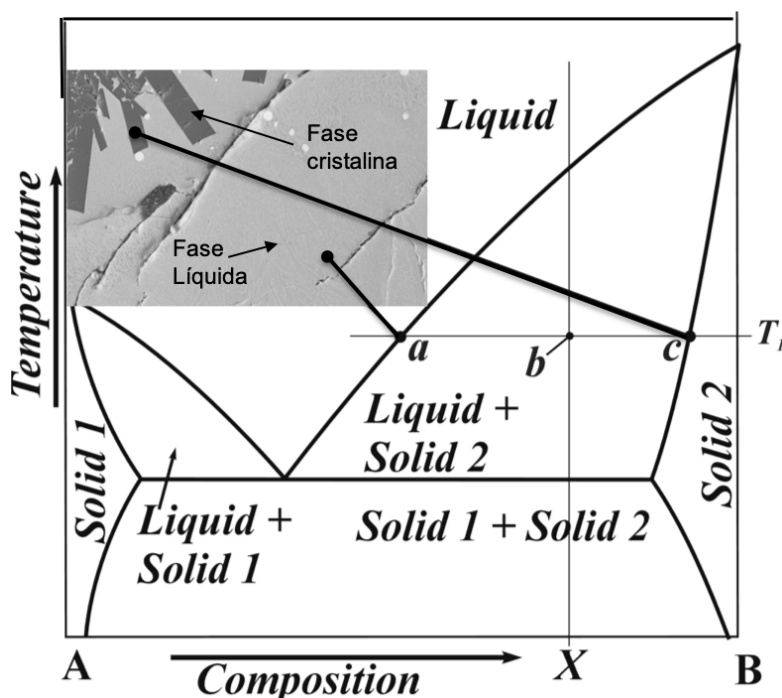


Figura 2.15. Diagrama de fases del sistema A-B

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Descripción de materiales e insumos

3.1.1 Escoria sintética

Los reactivos utilizados para la escoria sintética son polvos de Cu₂O, Fe₂O₃ y CaO de la marca Sigma-Aldrich y polvo de SiO₂ obtenido a partir de trozos de cuarzo molidos en un mortero de ágata (Figura 3.1(a)). La pureza de éstos se detalla en la Tabla 3.1.

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA “Cu₂O – Fe₂O₃ – SiO₂– CaO” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

Tabla 3.1 Pureza de los reactivos utilizados en los experimentos de equilibrio

Reactivo	Pureza [%p/p]
Cu ₂ O	97
Fe ₂ O ₃	>99
CaO	99,9

Además el cobre metálico usado en forma de lámina es del tipo catódico proveniente de la refinería Ventanas-Chile (Figura 3.1 (b)), el cual tiene una pureza del 99,97 %p/p Cu, como se puede observar en la Tabla 3.2.

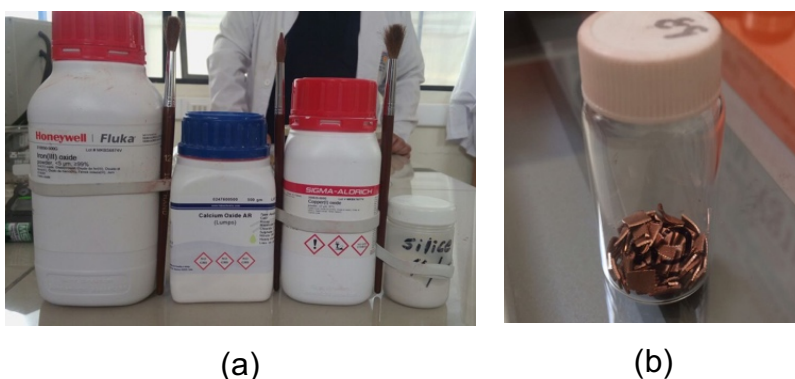


Figura 3.1. Polvos para escoria sintética y pedazos de cobre catódico

Tabla 3.2. Composición de cátodo de cobre utilizado en los experimentos proveniente de refinería Ventanas-Chile

Cu %p/p	Ag %p/p	Au %p/p	As %p/p	Sb %p/p	S %p/p
99,97	0,0477	0,0010	0,1995	0,02323	0,0326

3.1.2 Alambre de Kanthal

El alambre utilizado en los ensayos de equilibrio es de una aleación de Fe especial para altas temperaturas llamada Kanthal. Esta tiene como elemento aleante principal el cromo (20-30 %p/p) y el aluminio (4-7,5 %p/p). Resiste temperatura hasta los 1300 °C aproximadamente.

3.1.3 Resina

La resina utilizada para el montaje de las muestras ya templadas es resina acrílica transparente (lucita) de la marca PRESI que se endurece con temperatura y presión hasta los 88 Shore D.

3.1.4 Alúmina

El medio abrasivo utilizado para el pulido de las muestras es la alúmina (Al₂O₃) de marca PRESI de granulometrías 5, 1, 0,3 y 0,04 [μm].

3.1.5 Lijas

Se utilizan lijas de SiC con porosidades de: 240, 320, 400, 600, 800, 1000, 1200, 2400 y 4000 [granos/pulg²] de marca PRESI.

3.2 Descripción de equipos

3.2.1 Máquina multi-ensayos

La máquina multi-ensayos Zwick Roell Z030 (Figura 3.2) sirve para realizar ensayos de tracción y de compresión principalmente. En este caso se utiliza para la compactación de las muestras y así formar los pellets para los ensayos de equilibrio. La carga máxima que ejerce este equipo es de 30 [kN], lo cual es aproximadamente 3 toneladas de fuerza.

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA
“Cu₂O – Fe₂O₃ – SiO₂– CaO” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

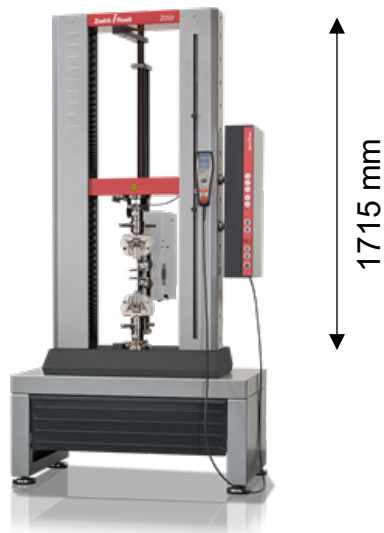


Figura 3.2 Máquina multi-ensayo Zwick Roell Z030 [13]

3.2.2 Horno tubular Nabertherm

El horno utilizado en los ensayos de equilibrio es el horno tubular vertical marca Nabertherm mostrado en la Figura 3.3 (es posible usarlo de forma horizontal o vertical), el cual tiene como medidas exteriores 740 [mm] de alto, 350 [mm] de ancho y 380 [mm] de profundidad. El diámetro y la altura del tubo interior de cerámica C 530 es de 50 [mm] y 360 [mm] respectivamente y la temperatura máxima de trabajo es de 1500 [°C], la cual es medida con una termocupla tipo S.

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA “ Cu_2O – Fe_2O_3 – SiO_2 – CaO ” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO



Figura 3.3 Horno tubular Nabertherm [14]

3.2.3 Microscopio electrónico de barrido CARL ZEISS/EDS

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido modelo EVO MA 10 para el análisis de las muestras, el cual utiliza un haz de electrones para obtener una imagen ampliada. Además, se cuenta con un detector de espectroscopia de energía dispersa (EDS) marca Oxford Instruments modelo X-Act. Este se presenta en la Figura 3.4.



Figura 3.4 Microscopio electrónico de barrido (SEM) del departamento de Física de la UTFSM.

3.2.4 Prensa de montaje semiautomática

La prensa utilizada para el montaje de las muestras que serán pulidas es de la marca LECO y el modelo es PR-25 (Figura 3.5). Esta funciona de forma semi automática con temperatura y presión, para que la resina utilizada se endurezca.



Figura 3.5 Prensa de montaje semi-automática LECO PR-25 [15]

3.3 Procedimiento experimental

3.3.1 Preparación de las muestras

3.3.1.1 Muestras en la fase primaria Tridimita

Se pesan los polvos de Cu_2O , Fe_2O_3 , SiO_2 y CaO en los porcentajes correspondientes a cada muestra, como se puede observar en la Tabla 3.3, con un error del 0,01%, para un peso de muestra total de 1 [g]. Posteriormente se homogeniza en un mortero de ágata y se lleva a compactación en una máquina multi-ensayo utilizando una matriz de cobre a 500 [MPa] durante 90 [s] para obtener un pellet con la resistencia necesaria para la siguiente etapa experimental. Tanto

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA “Cu₂O – Fe₂O₃ – SiO₂– CaO” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

los polvos y la matriz usados se pueden observar en la Figura 3.6 (a) y (b) respectivamente. Paralelamente se debe pesar también las láminas de cobre catódico, correspondiente a un 30% del peso total de la muestra.

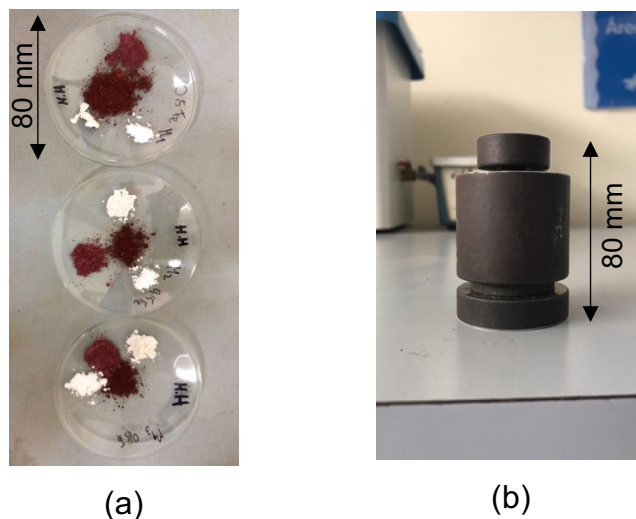


Figura 3.6. Polvos pesados de Cu₂O, Fe₂O₃, SiO₂ y CaO (a) y matriz utilizada para compactar los polvos (b)

3.3.1.2 Muestras en la fase primaria Delafosita

Se pesan los polvos de Cu₂O, Fe₂O₃, SiO₂ y CaO según indica la Tabla 3.3 para la fase delafosita para una muestra de 1 [g]. Además, se debe pesar una muestra de 1 [g] con 48 %p/p Cu₂O y 52 %p/p Fe₂O₃ para obtener el sustrato requerido basado en la fase primaria. Cada muestra debe ser compactada bajo las mismas condiciones que se mencionan en el párrafo anterior y el cobre metálico usado también equivale al 30 %p/p de la muestra total.

3.3.2 Fusión y temple

3.3.2.1 Sellado del horno

El horno Nabertherm debe estar completamente sellado para que el gas argón o nitrógeno no se escapen al ambiente y no exista ingreso del oxígeno del aire. Es importante mantener la atmósfera inerte para efectos del experimento. En la Figura 3.7 (a) y (b) se puede observar el cierre superior e inferior del horno respectivamente, donde sale e ingresa el gas inerte. Para esto se utiliza un cono esmerilado hembra y masilla blanca para moldear.

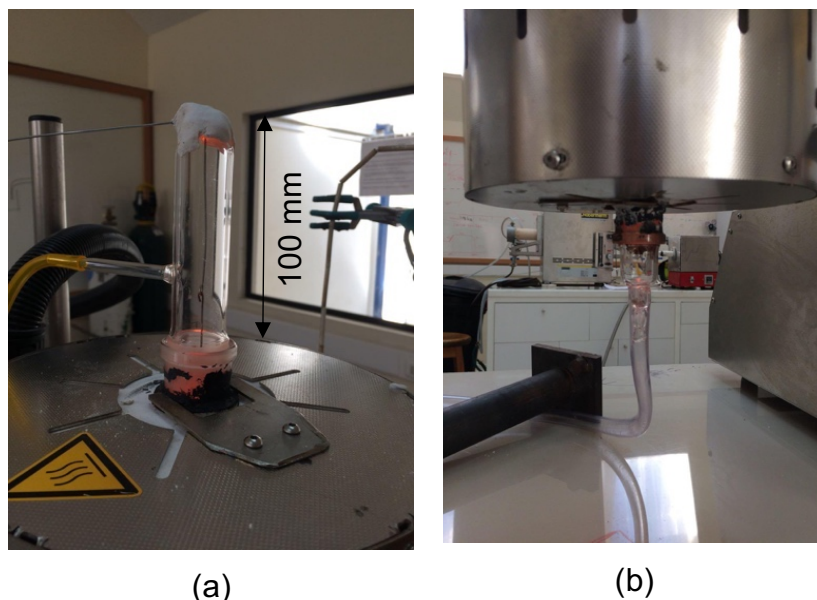


Figura 3.7 Sellado del horno para mantener la atmósfera inerte

Para comprobar que el horno se encuentra sellado se utiliza un sistema con mangueras a la salida de los gases que se conecta con un vaso que contiene silicona. Este vaso además tiene un tubo para la salida correcta del gas. La idea principal de esto es que si el horno se encuentra bien sellado, la silicona del vaso debería brubujear de manera constante. Esta conexión se puede apreciar en la Figura 3.8.

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA “ Cu_2O – Fe_2O_3 – SiO_2 – CaO ” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

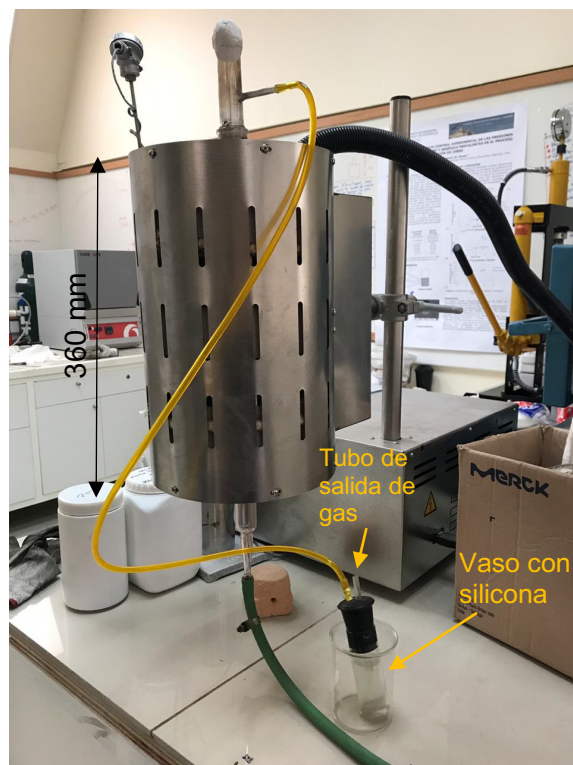


Figura 3.8. Sistema de comprobación de sellado del horno

3.3.2.2 Perfil de Temperatura del Horno

Se realiza un perfil de temperatura del horno antes de comenzar con los experimentos para encontrar el punto de máxima temperatura dentro del horno. El perfil obtenido se detalla en la Figura 3.9. Se determina que el punto de máxima temperatura se encuentra casi en la mitad del horno, a una altura de 17 [cm] desde la tapa superior. Esto significa que a esa altura se debe colgar la muestra, ya que además es donde la temperatura se mantiene estable en el tiempo.

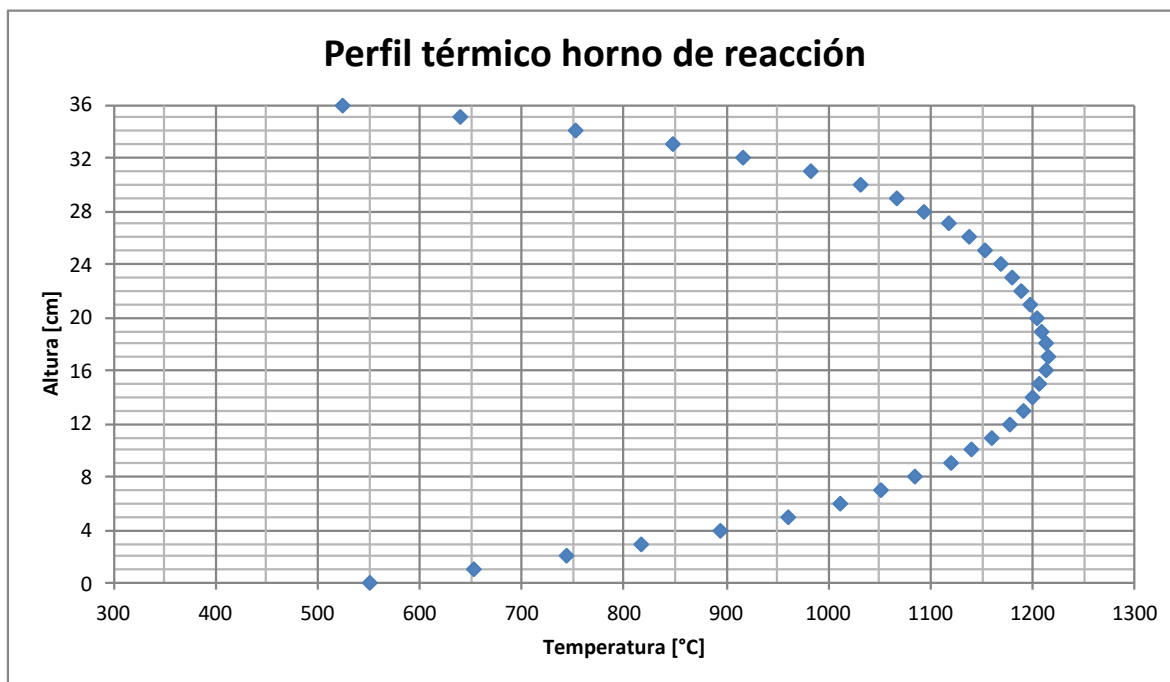


Figura 3.9. Perfil de Temperatura de Horno Naberthem

3.3.2.3 Ensayo de equilibrio con fase primaria tridimita

El pellet junto al cobre metálico es introducido dentro de un crisol de SiO_2 abierto y suspendido en un horno tubular vertical (el cual es representado en el esquema de la Figura 3.10) mediante un alambre de Kanthal a la altura definida en el perfil de temperatura (mitad del horno), el cual mantiene una atmósfera inerte debido al ingreso de gas argón o nitrógeno. Se procede a realizar la fusión (ensayo de equilibrio) a una temperatura de 1200 °C durante 6 [h], lo que asegura el equilibrio en las fases formadas. Una vez terminado el tiempo experimental se temple la muestra en agua para congelar las fases obtenidas a la temperatura de trabajo. Finalmente se rompe la muestra en trozos y se busca la parte más lisa para ser montada y pulida posteriormente. En la Figura 3.11(a) se puede observar la muestra y el cobre dentro del substrato de sílice suspendido por el alambre.

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA “ $\text{Cu}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$ ” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

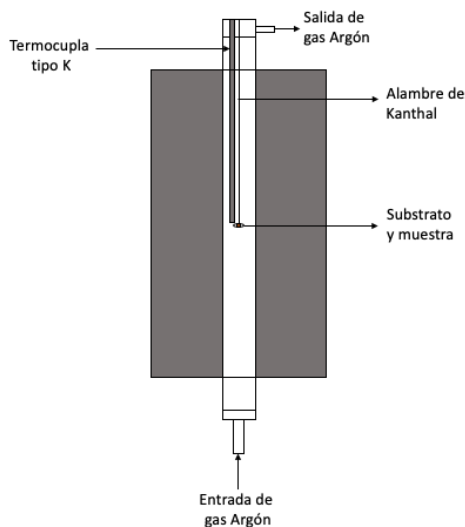


Figura 3.10. Esquema experimental de horno tubular vertical

3.3.2.4 Ensayo de equilibrio con fase primaria delafosita

Se suspende el sustrato de delafosita junto a la muestra y el cobre metálico mediante alambre de Kanthal en el horno tubular vertical en un ambiente inerte utilizando gas argón o nitrógeno. Se mantienen las mismas condiciones operacionales que en el punto anterior. La muestra que ingresa al horno se representa en la Figura 3.11 (b).

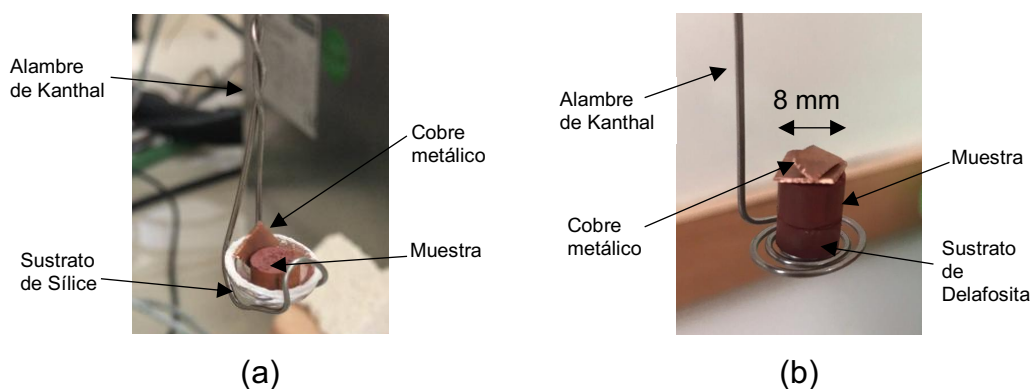


Figura 3.11 Muestras en equilibrio con tridimita (a) y delafosita(b)

3.3.3 Preparación metalográfica

3.3.3.1 Montaje

Los trozos de muestra ya templados se llevan a la prensa de montaje semiautomática LECO PR-25 como es posible ver en la Figura 3.12 utilizando lucita como resina, donde se deja durante 10 [min] con temperatura y presión. Posteriormente se debe dejar enfriar utilizando agua a la misma presión de trabajo durante el mismo tiempo de calentamiento (10 [min]). En la Figura 3.13 se puede ver la muestra ya montada en la briqueta transparente.



Figura 3.12. Muestra en prensa semiautomática antes de montaje

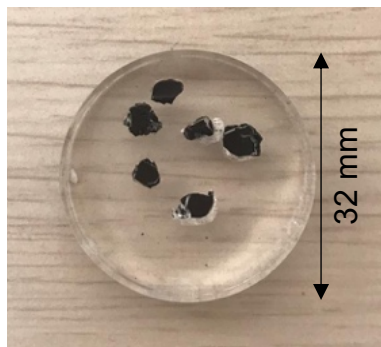


Figura 3.13. Muestra montada en briqueta de lucita

3.3.3.2 Desbaste y Pulido

Las muestras ya montadas se llevan a desbaste utilizando lijas de SiC con porosidades de: 240, 320, 400, 600, 800, 1000, 1200, 2400 y 4000 [granos/pulg²]. Esto se realiza manteniendo la muestra fija sobre un plato giratorio adicionando agua constante.

Una vez terminado el desbaste, las muestras deben ser pulidas utilizando paños, agua y soluciones de polvos de alúmina (Al₂O₃) de granulometrías 5, 1, 0,3 y 0,04 [μm] como agente abrasivo, hasta obtener una superficie especular.

3.4 Experimentos Realizados

Los experimentos realizados en el laboratorio se especifican en la Tabla 3.3, detallando las composiciones, tiempo y temperatura utilizadas para cada muestra, considerando también la fase (tridimita o delafosita) que se tiene en equilibrio.

Tabla 3.3 Composiciones, temperatura y tiempos experimentales del sistema
Cu₂O - Fe₂O₃ - SiO₂ con adición de CaO

	Experimento	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Cu ₂ O	CaO	Temperatura	Tiempo
		[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[°C]	[h]
Tridimita	M1	15	0	85	3	1200	6
	M2	15	0	85	6	1200	6
	M3	15	0	85	9	1200	6
	M4	18	12	70	3	1200	6
	M5	18	12	70	6	1200	6
	M6	18	12	70	9	1200	6
	M7	20	30	50	3	1200	6
	M8	20	30	50	6	1200	6
	M9	20	30	50	9	1200	6
Delafosita	M10	5	33	62	3	1200	6
	M11	5	33	62	6	1200	6
	M12	5	33	62	9	1200	6
	M13	12	38	50	3	1200	6
	M14	12	38	50	6	1200	6
	M15	12	38	50	9	1200	6

En la Figura 3.14 se representan las composiciones iniciales de los experimentos a realizar. Se escogieron puntos muy cercanos a la línea de liquidus en equilibrio con tridimita y delafosita a 1200 °C ya presente en la literatura [9].

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA
 “ $\text{Cu}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$ ” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

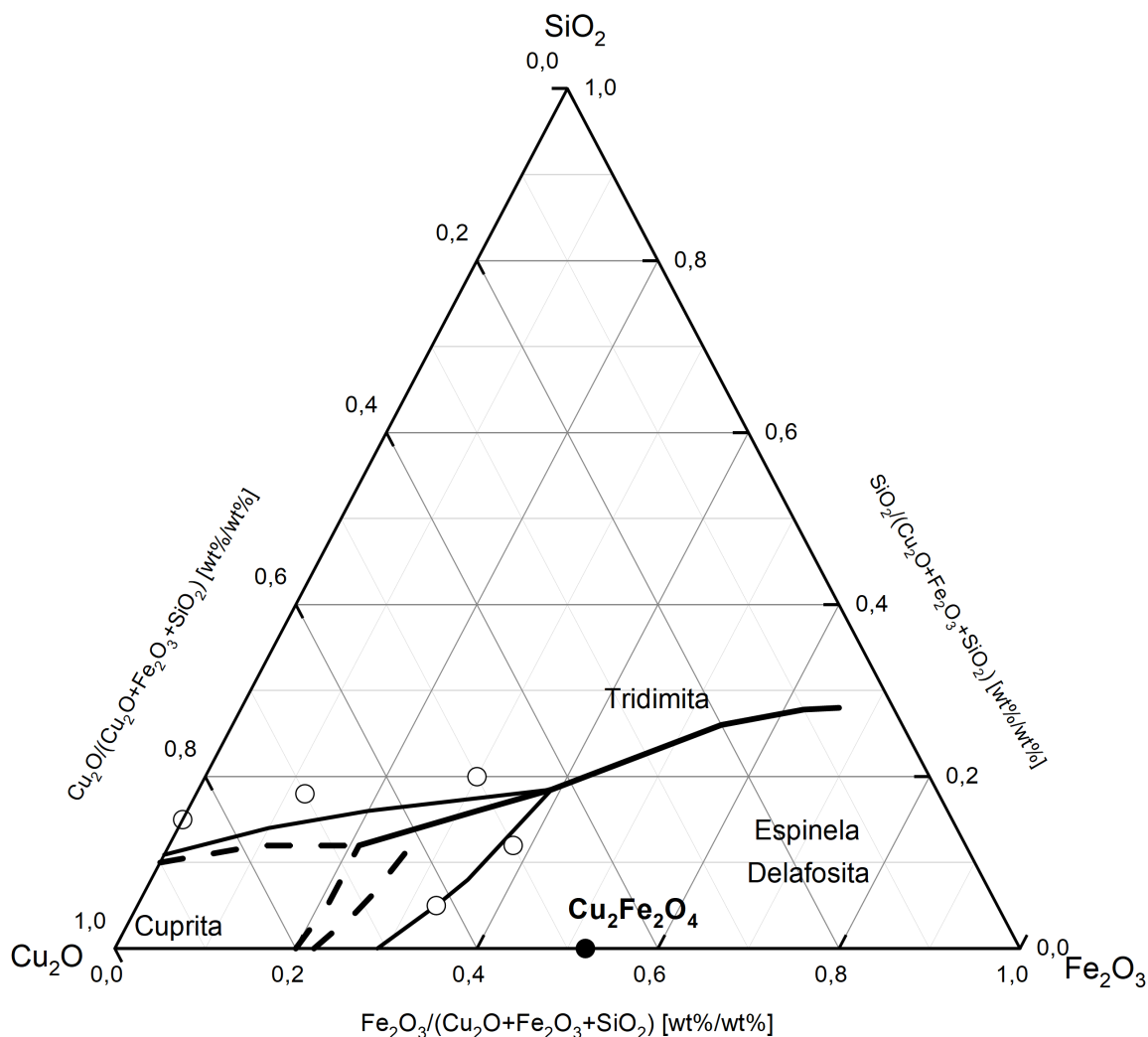


Figura 3.14. Diagrama de fases del sistema $\text{Cu}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ a 1200°C con los puntos experimentales iniciales

CAPÍTULO 4. SIMULACIÓN EN FACTSAGE

Se realizó la simulación en el módulo Equilib del software FactSage. En este se ingresan como dato de entrada los componentes Cu_2O , Fe_2O_3 , SiO_2 , CaO y Cu . Las composiciones iniciales utilizadas son las reportadas en la literatura [9] en equilibrio con tridimita para una temperatura de 1200°C . Se define la actividad de la tridimita como 1, para establecer el equilibrio con esta fase.

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA “Cu₂O – Fe₂O₃ – SiO₂– CaO” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

La simulación entrega toda la información termodinámica de este sistema. Para graficar en el diagrama de fases se utilizan las composiciones de los componentes presentes en la fase líquida del sistema. Esto se observa en el diagrama de fases de la Figura 4.1.

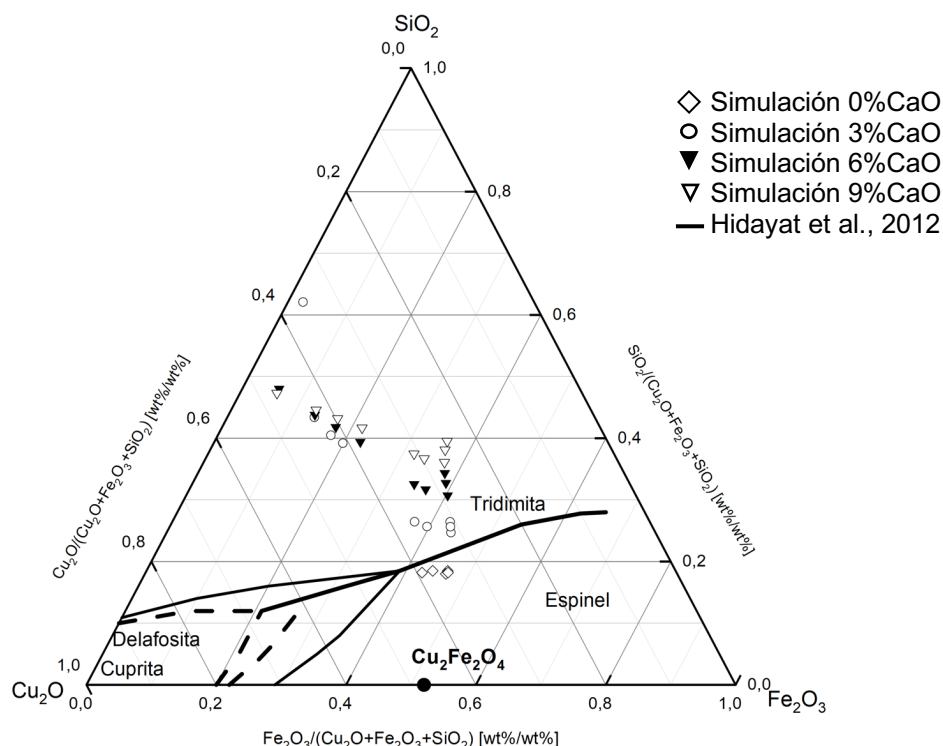


Figura 4.1. Simulación en FactSage del sistema Cu₂O-Fe₂O₃-SiO₂ en equilibrio con cobre metálico a 1200°C

Las simulaciones del equilibrio con adición de fundente (Al₂O₃/CaO) en FactSage® no entregan un resultado similar al obtenido por otros autores [9]. Esto es probablemente debido a la información limitada de la base de datos FToxid en sistemas Fe₂O₃-SiO₂-Cu₂O/As₂O₃/SnO-Al₂O₃/CaO, en los que la información del equilibrio sólo existe en regiones de composiciones acotadas, como, por ejemplo, escorias con alto porcentaje de SiO₂ o escorias fayalíticas [16]. Por ejemplo, esta base de datos posee como referencia estudios de solubilidad de Cu líquido en escorias en equilibrio con Cu metálico y SiO₂ a presiones controladas de O₂,

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA “Cu₂O – Fe₂O₃ – SiO₂– CaO” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

obteniendo actividades de Cu₂O en escoria menores a 0,25, distintas a las calculadas simulando los experimentos (0,29-0,4). [17]

A pesar de lo anterior, se observa un desplazamiento hacia la zona en equilibrio con tridimita a medida que aumenta la cantidad de CaO adicionada al sistema. Los tres puntos mas a la derecha para 3, 6 y 9 %p/p de CaO presentan liquido en equilibrio con tridimita y spinel, ya que se observa presencia de ambos cristales en los resultados. No se reporta la presencia de otro cristal en la simulación hasta un 9 %p/p de CaO.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentarán y discutirán los resultados obtenidos en los análisis SEM/EDS de muestras con distintas adiciones de CaO. Estos puntos obtenidos a partir de ensayos de equilibrio se proyectarán en el diagrama de fases del sistema Cu₂O - Fe₂O₃ – SiO₂ para una temperatura de 1200°C.

Se realizó un análisis puntual para los cristales como la tridimita, mientras que para la fase liquida se ocupó el análisis por área, ya que algunas muestras se encuentran con mayor segregación.

5.1 Confirmación del equilibrio

5.1.1 Equilibrio liquido/trimidita

De la Figura 5.1 a la Figura 5.9 se pueden observar las micrografías obtenidas por el microscopio electrónico (SEM) para los experimentos desarrollados en saturación con tridimita. Se determina que los experimentos alcanzaron el equilibrio termodinámico en un tiempo de ensayo de 6 horas a 1200°C, debido a que, al analizar en distintos puntos de la muestra una misma fase, se obtienen las mismas composiciones, como se puede observar en la Tabla 5.1. El coeficiente de variación es el cociente entre la desviación estándar y el promedio, lo cual define

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA
 “Cu₂O – Fe₂O₃ – SiO₂– CaO” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

porcentualmente la dispersión de los datos con respecto al promedio obtenido en la medición. En este caso, la variación de los datos es mínima, debido a que el coeficiente de variación es muy pequeño. Esto se cumple, tanto para los experimentos en equilibrio con tridimita, como para los en equilibrio con delafosita o espinel.

Tabla 5.1. Promedio, desviación estándar y coeficiente de variación de medición de composiciones en una misma muestra

Estadística	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Cu ₂ O
Promedio [%p/p]	3,0	26,6	11,0	62,4
Desviación Estándar	0,12	0,20	0,21	0,48
Coef. de variación [%]	4,1	0,8	1,9	0,8

Además se puede ver en la Tabla 5.2 las composiciones del cristal de tridimita, el cual se presenta en el equilibrio con el líquido a las composiciones trabajadas en estos experimentos.

Tabla 5.2. Composiciones de cristal negro en experimentos con saturación de tridimita

Muestra	SiO ₂ %p/p	Fe ₂ O ₃ %p/p	Cu ₂ O %p/p
M1	98,83	0,00	1,17
M2	98,68	0,00	1,32
M3	98,00	0,00	2,00
M4	98,90	0,00	1,10
M5	96,52	0,00	3,48
M6	94,05	0,88	5,07
M7	99,31	0,00	0,69
M8	98,79	0,00	1,21
M9	95,94	1,32	2,74

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA
 “Cu₂O – Fe₂O₃ – SiO₂– CaO” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

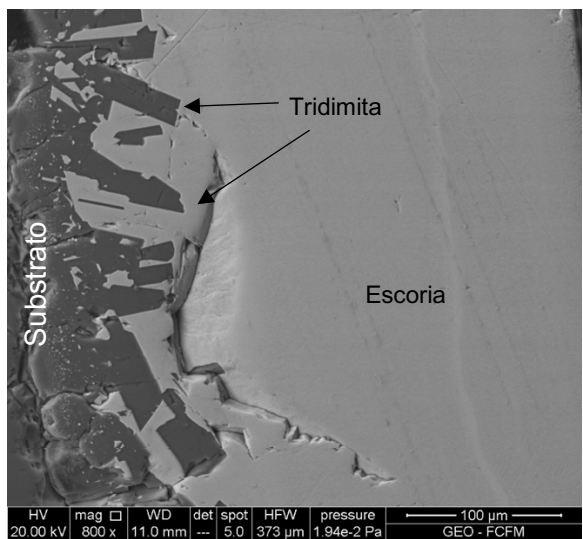


Figura 5.1 Muestra M1 por microscopía electrónica

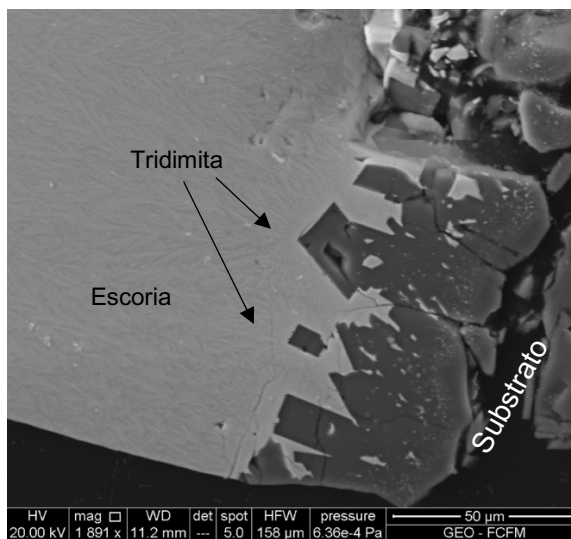


Figura 5.2. Muestra M2 por microscopía electrónica

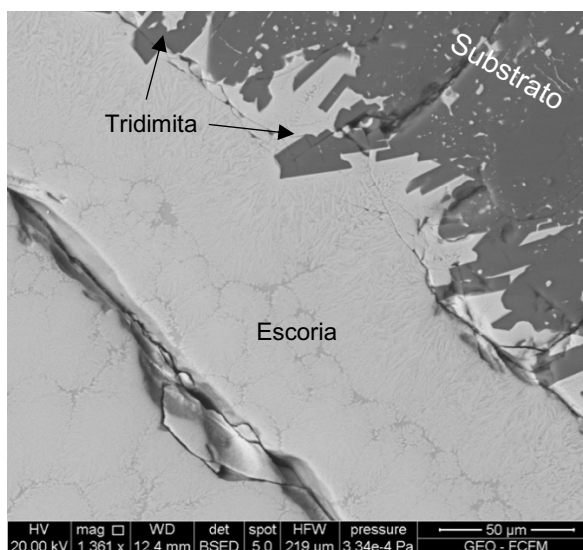


Figura 5.3. Muestra M3 por microscopía electrónica

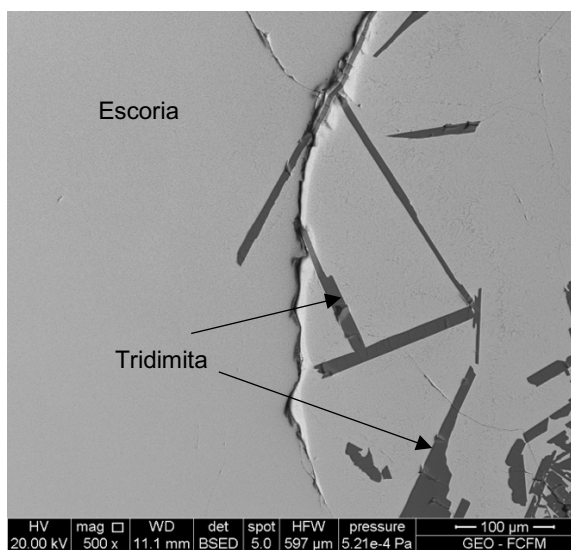


Figura 5.4 Muestra M4 por microscopía electrónica

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA
 “Cu₂O – Fe₂O₃ – SiO₂– CaO” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

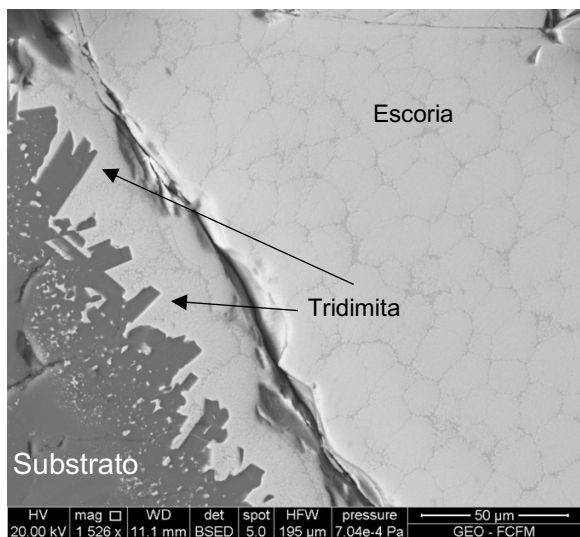


Figura 5.5 Muestra M5 por microscopía electrónica

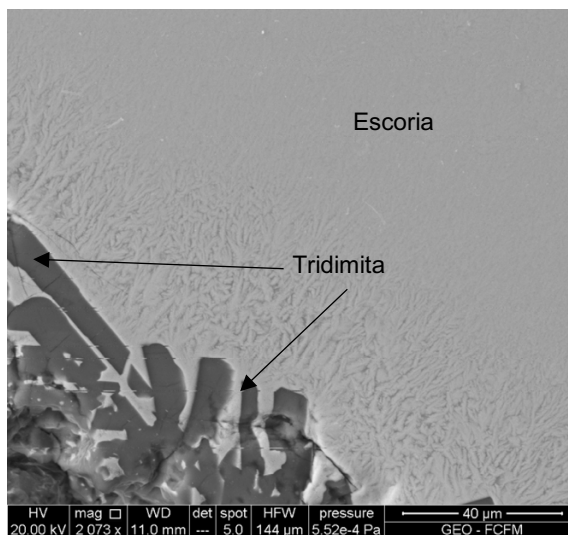


Figura 5.6 Muestra M6 por microscopía electrónica

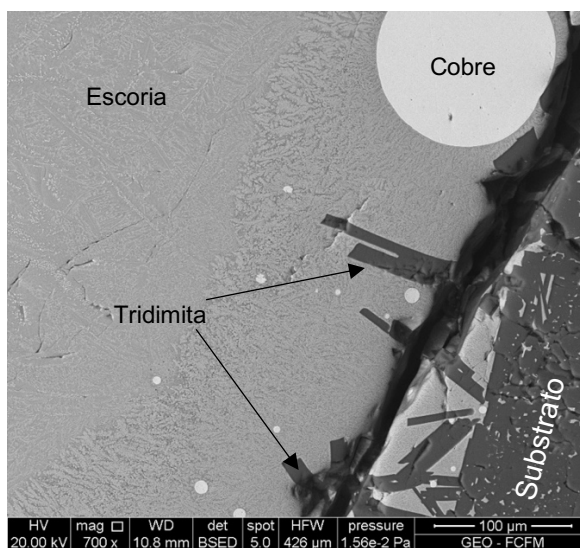


Figura 5.7 Muestra M7 por microscopía electrónica

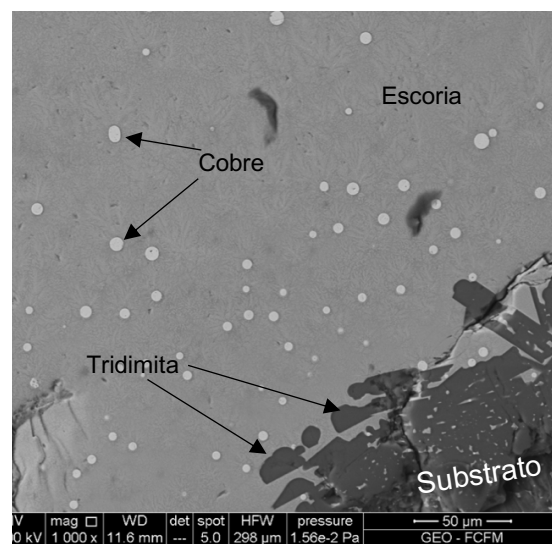


Figura 5.8 Muestra M8 por microscopía electrónica

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA
“Cu₂O – Fe₂O₃ – SiO₂– CaO” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

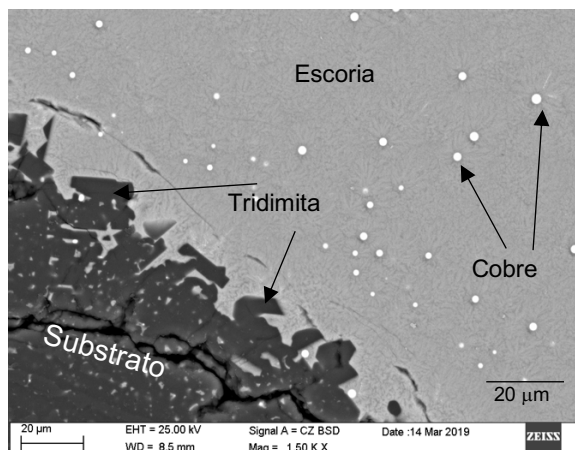


Figura 5.9 Muestra M9 por microscopía electrónica

5.1.2 Equilibrio liquido/espinel

De la Figura 5.10 a la Figura 5.15 se presentan las micrografías obtenidas por análisis SEM de las muestras ensayadas saturadas con espinel. Se observa la presencia de spinel y delafosita después de las 6 horas de trabajo. Las composiciones de las fases delafosita y espinel para cada muestra se aprecian en la Tabla 5.3, donde para el caso de la primera la relación entre Fe₂O₃ y Cu₂O se espera que sea 1:1 y para el segundo en su totalidad Fe₂O₃.

Tabla 5.3. Composiciones fases delafosita y espinel

	Fase	SiO ₂ [%p/p]	Fe ₂ O ₃ [%p/p]	Cu ₂ O [%p/p]	CaO [%p/p]
M10	Delafosita	0,00	44,80	55,20	0,00
	Espinel	0,00	92,99	7,01	0,06
M11	Delafosita	0,00	49,71	50,29	0,00
	Espinel	0,00	93,85	6,15	0,00
M12	Delafosita	2,29	50,50	47,21	2,95
	Espinel	0,00	93,35	6,65	0,94
M13	Delafosita	0,00	0,00	0,00	0,00
	Espinel	0,00	93,25	6,75	0,00
M14	Delafosita	0,00	45,54	54,46	0,00
	Espinel	0,00	93,32	6,68	0,00
M15	Delafosita	0,00	0,00	0,00	0,00
	Espinel	0,00	93,22	6,78	0,00

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA
 “ $\text{Cu}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$ ” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

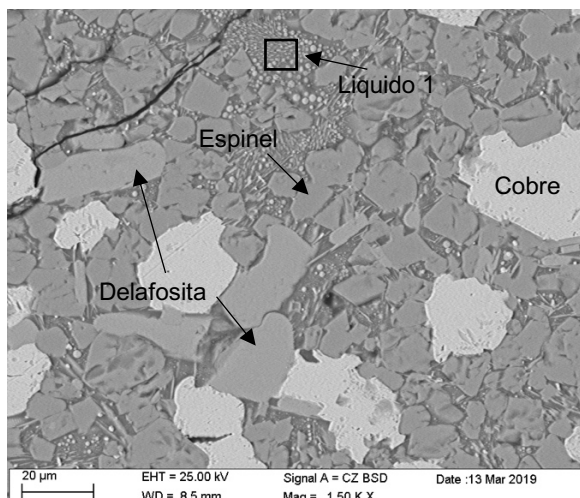


Figura 5.10 Muestra M10 por microscopía electrónica

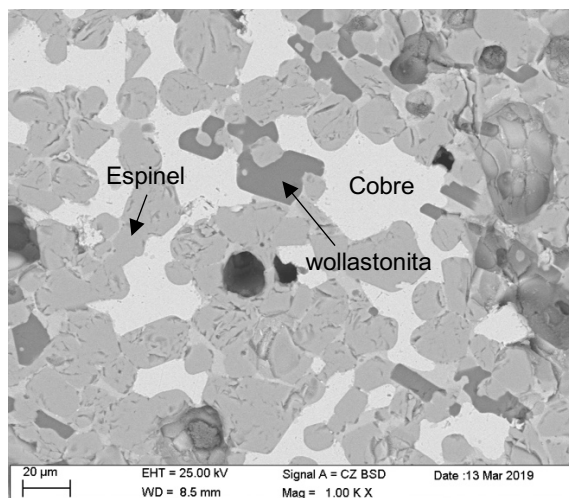


Figura 5.11 Muestra M11 por microscopía electrónica

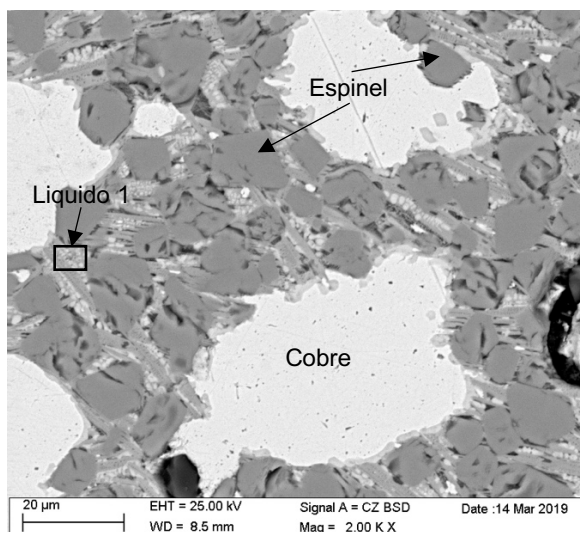


Figura 5.12 Muestra M12 por microscopía electrónica

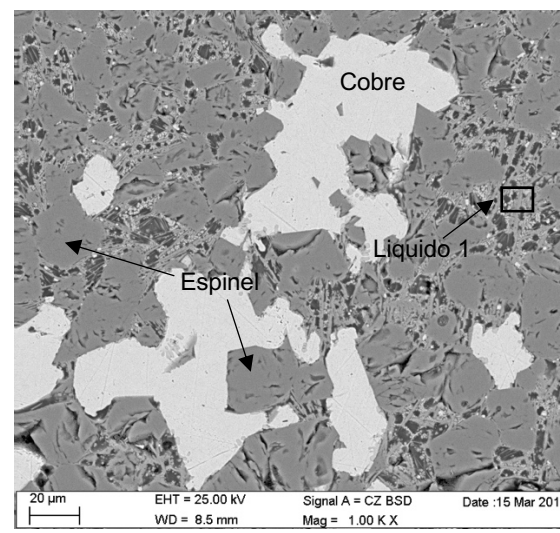


Figura 5.13 Muestra M13 por microscopía electrónica

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA
“Cu₂O – Fe₂O₃ – SiO₂– CaO” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

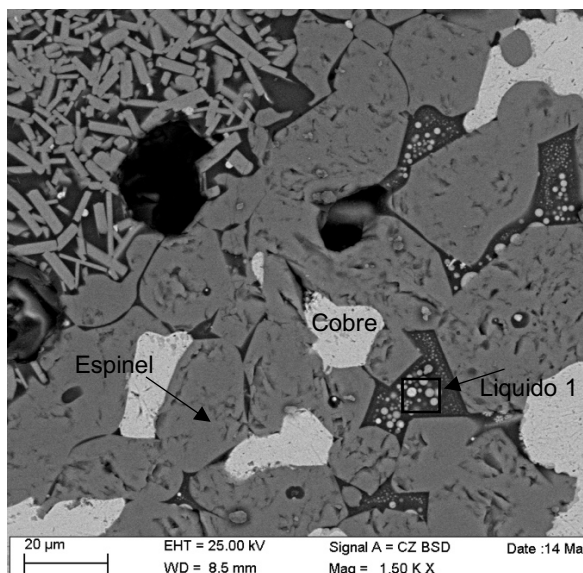


Figura 5.14. Muestra M14 por microscopía electrónica

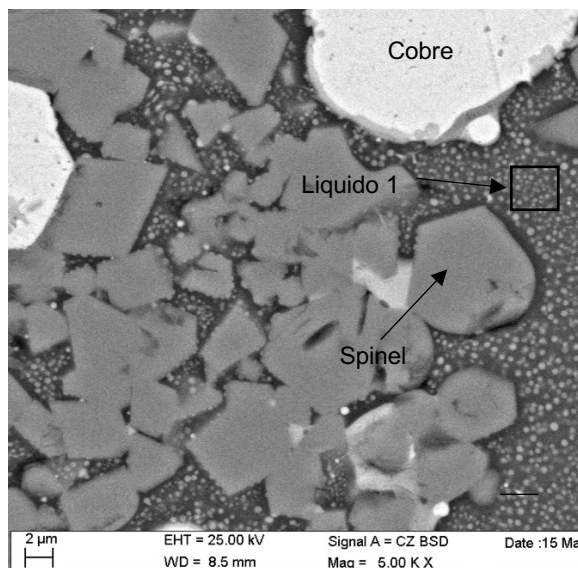


Figura 5.15. Muestra M15 por microscopía electrónica

5.2 Resultados análisis SEM/EDS

5.2.1 Resultados experimentos equilibrio líquido/tridimita

En la Tabla 3.3 se observan las composiciones iniciales donde se utilizaron 3 combinaciones fijas de composiciones variando solo el porcentaje de CaO para observar su efecto sobre el sistema de escoria estudiado. En la Tabla 5.4 se presentan las composiciones normalizadas de los compuestos SiO₂, Fe₂O₃, Cu₂O y CaO en la fase líquido y tridimita en los experimentos en equilibrio con SiO₂. Estos datos fueron calculados a partir de las composiciones de los elementos detectados por EDS y normalizados para el sistema estudiado. Se asume que el Fe se encuentra presente completamente como Fe₂O₃.

Los ensayos de equilibrio se realizaron con composiciones iniciales de CaO de 3 %p/p, 6 %p/p y 9 %p/p, obteniendo composiciones finales en el líquido un poco menores debido a la solubilidad de la cal en éste. Se determina que mayores porcentajes de sílice permiten una mayor cantidad de cal disuelta en la fase líquida

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA
“Cu₂O – Fe₂O₃ – SiO₂– CaO” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

o escoria, lo cual concuerda con lo obtenido por otros autores [7]. Además no se observan otros cristales en los experimentos en equilibrio con tridimita.

Tabla 5.4. Composiciones obtenidas por EDS de muestras saturadas con tridimita

Muestra	Fase	SiO ₂ %p/p	Fe ₂ O ₃ %p/p	Cu ₂ O %p/p	CaO %p/p
M1	Liquido	31,45	0,00	68,55	3,70
	Tridimita	98,84	0,00	1,16	0,00
M2	Liquido	37,98	0,00	62,02	5,91
	Tridimita	98,68	0,00	1,32	0,00
M3	Liquido	39,06	0,00	60,94	8,45
	Tridimita	98,26	0,00	1,74	0,00
M4	Liquido	26,55	10,99	62,46	2,96
	Tridimita	98,90	0,00	1,10	0,00
M5	Liquido	38,77	9,73	51,50	5,61
	Tridimita	96,52	0,00	3,48	0,32
M6	Liquido	36,73	9,89	53,38	7,73
	Tridimita	94,05	0,88	5,07	0,59
M7	Liquido	27,36	24,27	48,38	2,80
	Tridimita	99,31	0,00	0,69	0,00
M8	Liquido	38,47	25,11	36,43	5,70
	Tridimita	98,79	0,00	1,21	0,00
M9	Liquido	38,76	20,56	40,68	7,25
	Tridimita	95,94	1,32	2,74	0,31

Las muestras M1, M2 y M3 se ensayaron sin adición inicial de Fe₂O₃ para obtener el efecto de CaO en el sistema binario Cu₂O-SiO₂. Las composiciones finales se comparan con los resultados obtenidos por Hidayat et al. [18] en el diagrama de fases del sistema Cu₂O-CaO-SiO₂ de Figura 5.16 en la zona de saturación con tridimita. Los puntos obtenidos en este estudio a 1200°C se grafican con la forma de puntos negros, los cuales son muy similares y siguen la misma tendencia que los obtenidos por los otros autores.

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA “Cu₂O – Fe₂O₃ – SiO₂– CaO” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

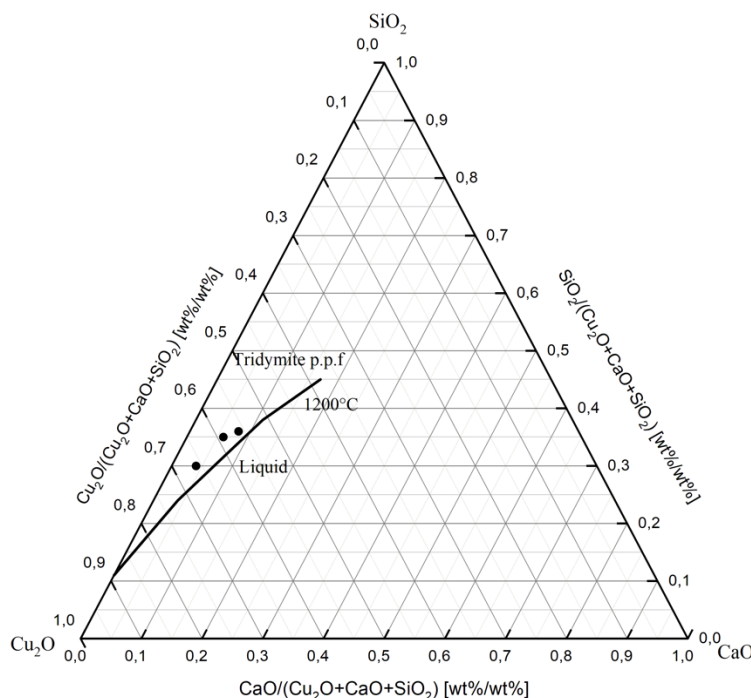


Figura 5.16. Diagrama de fases del sistema Cu₂O-SiO₂-CaO a 1200°C

5.2.2 Resultados experimentos equilibrio liquido/espinel

Los resultados obtenidos para los experimentos realizados en saturación con delafosita/spinel se presentan en la Tabla 5.5. Se reporta la fase espinel como Fe₂O₃ debido al sistema estudiado. En estos experimentos también se adicionó 3 %p/p, 6 %p/p y 9 %p/p de CaO y no se observa una relación entre la sílice y la cal como en los experimentos en equilibrio con tridimita.

Se presentan los datos en un sistema con 6 componentes, debido a la presencia de Cr₂O₃ y Al₂O₃ en algunas de las fases analizadas. Este proviene del alambre de Kanthal utilizado (aleación Fe-Cr-Al), el cual, producto de la dificultad del experimento, entra en contacto con la muestra y el substrato.

Se puede observar en la Tabla 5.5 que la mayoría del Cr₂O₃ se encuentra en la fase espinel, lo cual permite utilizar los puntos obtenidos de la fase líquida o escoria para

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA
“Cu₂O – Fe₂O₃ – SiO₂– CaO” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

el diagrama de fases. Importante mencionar también que es de alta dificultad encontrar zonas liquidas para analizar en el SEM, debido a que las muestras son muy porosas.

Por otro lado debido a la presencia de otros compuestos, se observa la formación de un segundo liquido en las muestras M12, M13 y M14, el cual tiene una composición de Al₂O₃ considerable, variando desde 2,62 %p/p hasta 12,56 %p/p. El liquido 2 se puede observar en las micrografías de la Figura 5.17 y Figura 5.18.

Tabla 5.5. Composiciones obtenidas por EDS de muestras saturadas con delafosita/espinel

Muestra	Fase	SiO ₂ [%p/p]	Fe ₂ O ₃ [%p/p]	Cu ₂ O [%p/p]	CaO [%p/p]	Cr ₂ O ₃ [%p/p]	Al ₂ O ₃ [%p/p]
M10	Liquido	16,81	26,69	49,60	6,90	0,00	0,00
	Delafosita	0,00	44,80	55,20	0,00	0,00	0,00
	Espinel	0,00	87,37	6,59	0,06	5,98	0,00
M11	Liquido	15,32	38,13	41,68	4,71	0,16	0,00
	Delafosita	0,00	49,55	50,13	0,00	0,32	0,00
	Espinel	0,00	92,15	6,04	0,00	1,81	0,00
	Wolastonita	52,00	4,05	1,71	42,24	0,00	0,00
M12	Liquido 1	1,97	39,13	55,75	2,99	0,16	1,35
	Liquido 2	16,44	34,39	23,33	25,29	0,55	2,62
	Delafosita	2,22	48,89	45,71	2,85	0,33	1,34
	Espinel	0,00	86,34	6,15	0,87	6,64	2,76
M13	Liquido 1	14,76	30,74	48,86	2,55	0,50	2,60
	Liquido 2	36,95	14,21	20,35	15,92	0,00	12,56
	Espinel	0,00	83,10	6,01	0,00	8,10	2,78
M14	Liquido 1	10,19	30,76	43,95	6,83	0,18	8,08
	Liquido 2	33,44	16,87	23,81	17,45	0,42	8,02
	Espinel	0,00	83,63	5,99	0,00	6,81	3,56
M15	Liquido	28,85	22,86	22,34	17,77	0,00	8,18
	Espinel	0,00	82,33	5,98	0,00	7,28	4,41

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA
“Cu₂O – Fe₂O₃ – SiO₂– CaO” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

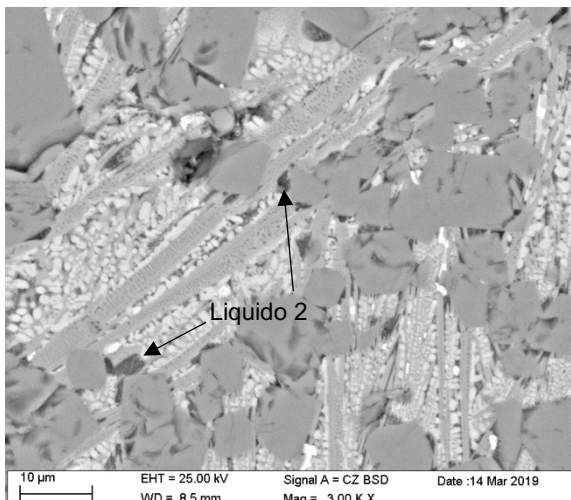


Figura 5.17. Imagen SEM muestra M12 (líquido 2)

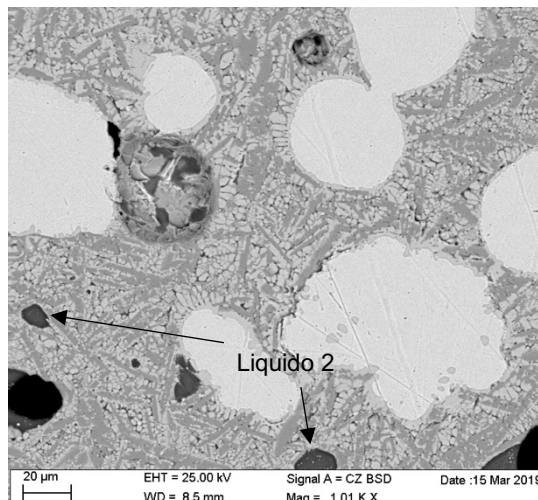


Figura 5.18. Imagen SEM muestra M13 (líquido 2)

5.3 Ecuación de relación entre compuestos fase tridimita

5.3.1 Expresión General

Se obtuvo una ecuación utilizando todos los datos experimentales en equilibrio con la fase tridimita para calcular el porcentaje de SiO₂ bajo ciertas condiciones. Esta ecuación solo aplica para los 1200°C, ya que fue la única temperatura de trabajo empleada, y se asume que los datos se comportan linealmente para simplificación del cálculo. Se observa en la ecuación 4.1 siguiente la relación positiva que mantiene la sílice con el resto de los compuestos adicionados.

$$\%SiO_2 = 0,54\%Fe_2O_3 + 0,09\%Cu_2O + 4,00\%CaO \quad (4.1)$$

Mediante la ecuación 4.1 se calculó el % de SiO₂, el cual se presenta en la Tabla 5.6 y se compara con la composición experimental. Se obtiene un índice de correlación de 0,92 y un coeficiente r² de 0,84. Los porcentajes que se ingresan en la ecuación son en la unidad peso/peso.

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA
 “Cu₂O – Fe₂O₃ – SiO₂– CaO” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

Tabla 5.6. Cálculo de porcentaje de SiO₂ para mismas composiciones experimentales

Fe ₂ O ₃ [wt%]	Cu ₂ O [wt%]	CaO [wt%]	SiO ₂ calculado [wt%]	(SiO ₂ +Cu ₂ O+Fe ₂ O ₃) [wt%]	SiO ₂ experimental [wt%]
11	65	3,0	23,6	99,6	26,5
10	56	6,0	34,3	99,9	38,6
0	81	3,0	19,3	100,3	20,0
24	46	3,0	29,2	99,5	27,4
25	34	6,0	40,6	99,7	38,5
0	70	6,0	30,3	100,3	27,0

Se determina que se ajustan bastante bien hasta un 6 wt% de CaO, ya que experimentalmente no se percibió una diferencia significativa entre los valores obtenidos para un 6 %p/p y un 9 %p/p de CaO. No se toman en cuenta los datos de los experimentos realizados con 9 %p/p de CaO, ya que la ecuación asume un incremento en el porcentaje de SiO₂ cuando aumenta la cantidad de CaO adicionada, lo cual no se observa experimentalmente para este caso.

No es posible encontrar una expresión de ajuste para los puntos obtenidos en los experimentos en equilibrio liquido/espinel, debido a que no presentan una tendencia que pueda ser interpretada. Esto se puede deber a que hubo contacto entre el alambre de kanthal y la muestra.

5.4 Diagrama de fases del sistema $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaO}$

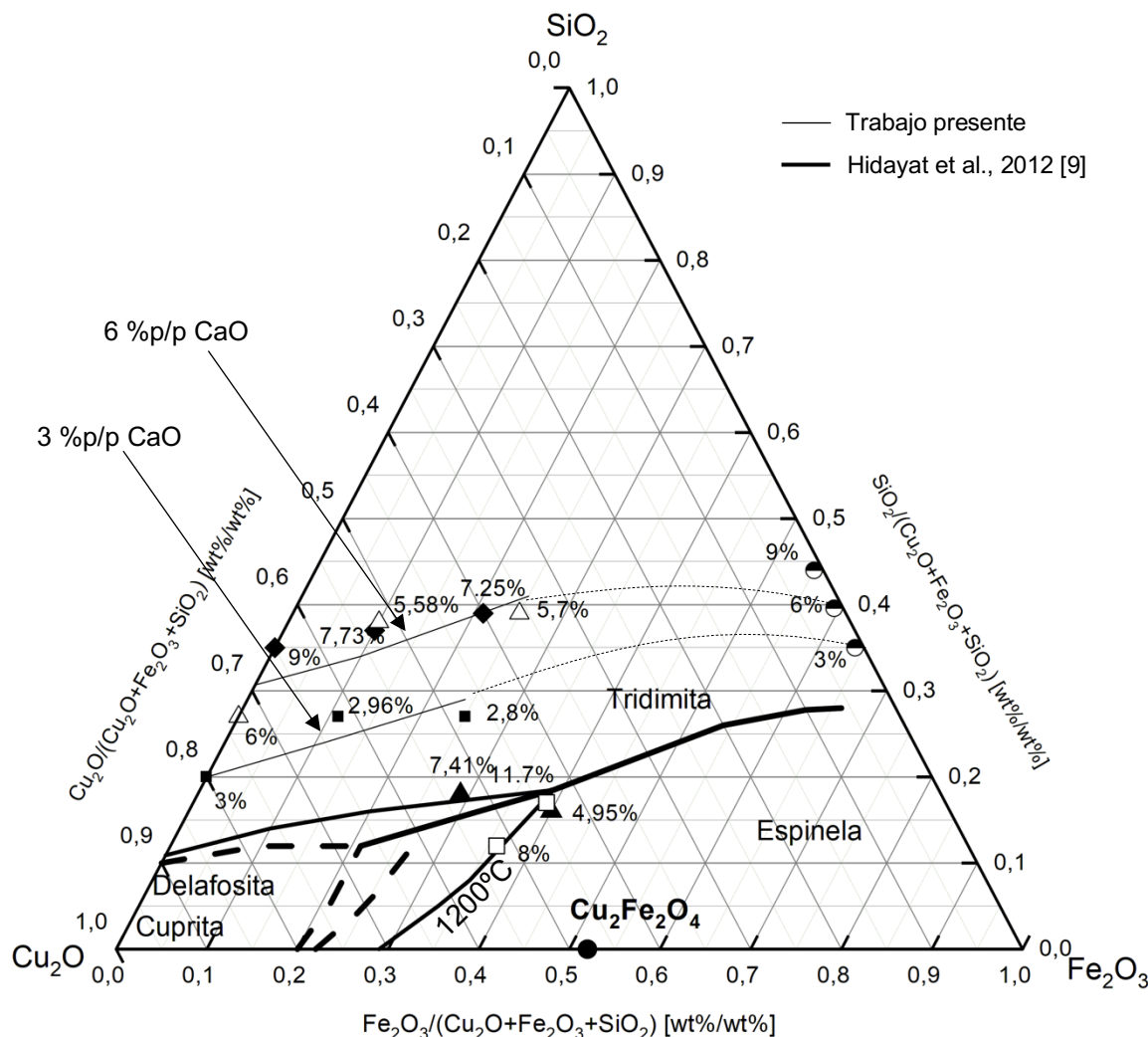


Figura 5.19. Diagrama de fases del sistema $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ proyectado en el plano $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ a 1200°C

El diagrama del sistema $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ proyectado en el plano $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ obtenido con los datos experimentales a 1200°C se presenta en la Figura 5.19 y se compara con el trabajo realizado por Hidayat et al. [9] sin adición de CaO. Además se graficaron 3 puntos obtenidos del diagrama del sistema $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ en equilibrio con cobre metálico de la Figura 2.12 para un porcentaje de CaO del 3 %p/p, 6 %p/p y 9 %p/p. Las composiciones de estos puntos se pueden apreciar en la Tabla 5.7, los cuales fueron normalizados para ser utilizados en el

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA
“Cu₂O – Fe₂O₃ – SiO₂– CaO” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

sistema Cu₂O-Fe₂O₃-SiO₂. Se cree importante mencionar que se convirtió el componente FeO a Fe₂O₃ para adecuarse al sistema estudiado en este trabajo.

Tabla 5.7. Composiciones de Cu₂O, Fe₂O₃, SiO₂ y CaO obtenidas del diagrama de fases de la Figura 2.12

Fe ₂ O ₃ [wt%]	Cu ₂ O [%p/p]	SiO ₂ [%p/p]	CaO [%p/p]
64	1	35	3
60	1	40	6
55	1	44	9

Los datos obtenidos en este estudio siguen la misma tendencia que los obtenidos por los autores en el diagrama Figura 2.12 para los experimentos efectuados en equilibrio con tridimita. Además se puede observar en el diagrama las rectas obtenidas por la ecuación (4.1) para 3 %p/p y 6 %p/p de CaO.

Claramente se ve un desplazamiento de la líneas liquidus con la adición de CaO hacia la zona de equilibrio con tridimita. A mayor porcentaje de cal adicionado, mayor es el desplazamiento.

CAPÍTULO 6. Conclusiones

Se lograron obtener las composiciones de los componentes del sistema Cu₂O-Fe₂O₃-SiO₂-CaO en equilibrio con cobre metálico una vez alcanzado el equilibrio a 1200°C mediante los ensayos de equilibrio saturados en la fase tridimita.

Se confirma que la adición de CaO en la escoria permite aumentar la zona de estabilidad de la fase líquida del sistema estudiado, debido a un desplazamiento de la línea liquidus hacia la zona saturada en tridimita. A medida que se aumenta el porcentaje de CaO, de 3 %p/p a 6 %p/p a 9 %p/p iniciales en la escoria, sube aún más la línea liquidus, debido a un aumento en la cantidad de SiO₂ presente. Por otro lado, no se reporta la formación de otros cristales a las composiciones de CaO estudiadas.

Los datos obtenidos de las muestras M1, M2 y M3 con 0% de Fe₂O₃ concuerdan con los obtenidos por otros autores [18], manteniendo ambos la misma tendencia positiva.

Para el caso de las muestras saturadas en delafosita y espinel no fue posible desarrollar un experimento adecuado, debido al tipo de sustrato utilizado. Se produce contacto entre el alambre, la muestra y el sustrato, lo cual a su vez produce la formación de dos líquidos con alto contenido de Al₂O₃ y Cr₂O₃. Por lo tanto los datos graficados en el diagrama de fases del sistema Cu₂O-Fe₂O₃-SiO₂-CaO en el equilibrio líquido/spinel y líquido/delafosita no son completamente representativos, ya que debido a la presencia de los óxidos de aluminio y cromo el equilibrio logrado no es el que se buscaba inicialmente.

En la muestra M11, a la cual se le adicionó inicialmente un 6 %p/p de CaO, se reporta la presencia de cristales de wollastonita (CaSiO₃). Esto no se observó en el resto de las muestras ensayadas.

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA “Cu₂O – Fe₂O₃ – SiO₂– CaO” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

Se obtiene una ecuación de ajuste de los datos obtenidos experimentalmente para la línea liquidus del equilibrio líquido/tridimita. Solo se utilizan los datos para 3 %p/p y 6% de CaO a 1200°C, ya que no existe una diferencia significativa entre los valores obtenidos para un 6 %p/p y para un 9 %p/p de CaO.

La adición de CaO como fundente en el proceso de conversión de cobre permite entonces: Aumentar la zona de estabilidad del líquido del sistema de escoria Cu₂O-Fe₂O₃-SiO₂, disminuir la cantidad de cobre oxidado y evitar la presencia de cobre metálico en la escoria.

Para complementar el presente estudio sería conveniente realizar una mayor cantidad de experimentos para obtener una mayor cantidad de puntos y así graficar una línea de liquidus mas completa a lo largo del diagrama. Además se debiera llevar al equilibrio a distintas temperaturas (1150 – 1300 °C) y observar el efecto de esta sobre el campo líquido del sistema Cu₂O-Fe₂O₃-SiO₂ adicionando CaO.

No se observó diferencia entre el 9 %p/p y el 6 %p/p de adición de CaO, por lo tanto sería ideal poder realizar una mayor cantidad de experimentos a estos mismos porcentajes y así descartar error humano o analizar si existe la presencia de algún otro cristal para el 9 %p/p de CaO.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Cochilco, «Anuario de Estadísticas del Cobre y otros Minerales 1997-2016,» 2016.
- [2] H. Henao y A. Moyano, «Conversion of Mattes with high grade of copper,» de *Copper 2019*, Kobe, 2016.
- [3] M. E. Schlesinger, M. J. King, K. C. Sole y W. G. Davenport, *Extractive Metallurgy of Copper*, Oxford: Elsevier, 2011.
- [4] A. Yazawa, «Thermodynamic considerations of copper smelting,» *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 13 (3), pp. 443-453, 1974.
- [5] R. Kaur, «FCS Slag for Continuous Copper Converting,» 2007.
- [6] M. Somerville, C. Chen, G. Alvear y S. Nikolic, «Fluxing strategies for the direct to blister smelting of high silica and low iron copper concentrates,» de *Conference on molten slags, fluxes and salts (MOLTEN16)*, Seattle, 2016.
- [7] B. Zhao, P. Hayes y E. Jak, «Effects of CaO, Al₂O₃ and MgO on liquidus temperatures of copper smelting and converting slags under controlled oxygen partial pressures,» *Journal of Mining en Metallurgy*, vol. 49B, pp. 153-159, 2013.
- [8] H. G. Kim y H. Sohn, «Effects of CaO, Al₂O₃ and MgO additions on the copper solubility, ferric/ferrous ratio, and minor element behavior of iron-silicate slags,» *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 29B, pp. 583-590, 1998.
- [9] T. Hidayat, H. M. Henao, P. C. Hayes y E. Jak, «Phase Equilibria Studies of the Cu-Fe-O-Si System in Equilibrium with Air and with Metallic Copper,» *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 43B, pp. 1034-1045, 2012.
- [10] T. Crivits, P. C. Hayes y E. Jak, «Influence of MgO on the phase equilibria on the CuO_x - FeO_y - MgO - SiO₂ System in equilibrium with copper alloy - Part I: methodology and liquidus in the tridymite primary phase field,» *International Journal of Materials Research*, vol. 106, pp. 454-466, 2016.
- [11] H. M. Henao, «Confidencial».

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA
“Cu₂O – Fe₂O₃ – SiO₂– CaO” EN EQUILIBRIO CON COBRE METÁLICO

- [12] H. M. Henao, C. Pizarro, J. Font, A. Moyano, P. Hayes y E. Jak, «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,» *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 41B, pp. 1186-1193, 2010.
- [13] C. d. productos, «Zwick Roell,» [En línea]. Available: <https://www.zwick.es/es-es/productos>.
- [14] C. d. P. Nabertherm, «Productos,» [En línea]. Available: <https://www.nabertherm.com/produkte/labor/en>.
- [15] C. d. p. Leco, «LECO Instruments,» [En línea]. Available: <https://es.leco-europe.com/product/pr-25/>.
- [16] F. 7.1, «Documentation: The Fact FToxid Oxide Databases. Thermfact and GTT Technologies,» 2017.
- [17] S. Degterov y A. Pelton, «A thermodynamic database for copper smelting and converting,» *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 30(4), pp. 661-669, 1999.
- [18] T. Hidayat, H. Henao, P. Hayes y E. Jak, «Phase equilibria studies of Cu-O-Si Systems in equilibrium with air and metallic copper and Cu-Me-O-Si Systems (Me=Ca, Mg, Al and Fe) in equilibrium with metallic copper,» *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 43B, pp. 1290-1299, 2012.