

UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y DE MATERIALES  
VALPARAÍSO - CHILE



**EVALUACIÓN TÉCNICA DE INFORMACIÓN DE LITERATURA DE PROCESOS  
PIROMETALÚRGICOS ORIENTADOS A LA SÍNTESIS DE ALEACIONES FERROSAS  
DESDE ESCORIA DE COBRE**

Trabajo de memoria de titulación presentado en conformidad a los requisitos y reglamentos  
requeridos para optar al título de Ingeniero Civil Metalúrgico

PROFESOR GUÍA : CLAUDIO AGUILAR RAMÍREZ

**DANIELA VALENTINA HITSCHFELD CONTRERAS**

2022

---

## RESUMEN

La escoria de cobre es un residuo sólido generado en la industria pirometalúrgica, que actualmente es acumulado en extensos terrenos. Sin embargo, contiene una importante cantidad de metales valiosos, por lo que la recuperación de ellos permitiría obtener una ganancia económica de un desecho, al mismo tiempo que se disminuye el impacto ambiental.

El presente trabajo analiza comparativamente procesos pirometalúrgicos orientados a la recuperación de metales como materia prima de aleaciones. Para ello se evalúan las características químicas y mineralógicas de la escoria de Chile y el mundo, se analizan los principales procesos, y se realiza una comparación entre ellos, en base a parámetros establecidos.

En relación a la composición química, se evidenció una diferencia entre escorias actuales de fundiciones chilenas y escorias históricas. En las primeras predomina la presencia de metales valiosos por sobre el contenido de sílice, mientras que las segundas son el caso opuesto. Por lo que, en términos comparativos, las escorias actuales son más recomendadas para la recuperación de metales, y las históricas, para la fabricación de cementos.

Se presentan cuatro procesos; (1) Reducción por fusión, (2) Reducción por tostado seguido de separación magnética, (3) Oxidación en estado líquido seguido de separación por gravedad y separación magnética, y (4) Sulfidización de líquido fundido seguido de flotación y separación magnética. Los cuales fueron comparados entre sí según su temperatura y tiempo de reacción, flowsheet, recuperación y ley de Fe y Cu, y el tipo de producto obtenido.

A partir de la comparación, se concluye que los procesos de reducción son los recomendados para la síntesis de aleaciones, ya que su producto principal es un arrabio, mientras que los otros dos procesos generan un concentrado de magnetita, que no puede ser utilizado directamente en este fin.

---

Sin embargo, existen aspectos que aún son motivo de estudio para lograr tecnologías más eficientes y amigables con el medio ambiente, como lo son la emisión de gases de efecto invernadero, y el consumo energético asociado a las altas temperaturas de trabajo y las etapas de molienda.

---

## ABSTRACT

Copper slag is a solid waste generated in the pyrometallurgical industry, which is currently accumulated on extensive land. However, it contains an important amount of valuable metals, so the recovery of these metals would allow obtaining an economic gain from a waste product, while at the same time reducing the environmental impact.

The present work comparatively analyzes pyrometallurgical processes oriented to the recovery of metals as raw material for alloys. For this purpose, the chemical and mineralogical characteristics of slag from Chile and the world are evaluated, the main processes are analyzed, and a comparison is made between them, based on established parameters.

In relation to the chemical composition, a difference between current slags from Chilean foundries and historical slags was evidenced. In the former, the presence of valuable metals predominates over the silica content, while the latter are the opposite case. Therefore, in comparative terms, current slags are more recommended for the recovery of metals, and historical slags for the manufacture of cements.

Four processes are presented; (1) smelting reduction, (2) reduction by roasting followed by magnetic separation, (3) molten oxidation followed by gravity and magnetic separation, and (4) molten sulphidation followed by flotation and magnetic separation. These were compared with each other according to their temperature and reaction time, flowsheet, Fe and Cu recovery and grade, and the type of product obtained.

From the comparison, it is concluded that the reduction processes are recommended for the synthesis of alloys, since their main product is a pig iron, while the other two processes generate a magnetite concentrate, which cannot be used directly for this purpose. However, there are aspects

---

that are still under study to achieve more efficient and environmentally friendly technologies, such as the emission of greenhouse gases and energy consumption associated with the high working temperatures and the milling stages.

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

|                                                                                                          |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. INTRODUCCIÓN</b>                                                                                   | <b>1</b>  |
| 1.1. Presentación del tema . . . . .                                                                     | 1         |
| 1.2. Definición del problema . . . . .                                                                   | 2         |
| 1.3. Objetivo general . . . . .                                                                          | 2         |
| 1.4. Objetivos específicos . . . . .                                                                     | 3         |
| <b>2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS</b>                                                                    | <b>4</b>  |
| 2.1. Origen de la escoria de cobre. . . . .                                                              | 4         |
| 2.2. La escoria. . . . .                                                                                 | 6         |
| 2.3. Generación de escoria de cobre en Chile y el mundo. . . . .                                         | 7         |
| 2.4. Impacto medioambiental por acumulación de escoria de cobre. . . . .                                 | 9         |
| 2.5. Reutilización de la escoria de cobre en el mundo. . . . .                                           | 12        |
| <b>3. METODOLOGÍA DE TRABAJO</b>                                                                         | <b>15</b> |
| 3.1. Metodología objetivo específico 1. . . . .                                                          | 15        |
| 3.2. Metodología objetivo específico 2. . . . .                                                          | 16        |
| 3.3. Metodología objetivo específico 3. . . . .                                                          | 17        |
| <b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>                                                                         | <b>18</b> |
| 4.1. Análisis de características químicas y mineralógicas de la escoria de fundiciones de cobre. . . . . | 18        |
| 4.2. Procesos metalúrgicos para la obtención de aleaciones desde escoria de fundición de cobre. . . . .  | 22        |
| 4.2.1. Reducción por fusión. . . . .                                                                     | 23        |

|                                                                                                       |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.2.2. Reducción por tostado seguida de separación magnética. . . . .                                 | 27        |
| 4.2.3. Oxidación en estado líquido seguido de separación por gravedad y separación magnética. . . . . | 31        |
| 4.2.4. Sulfidización de líquido fundido seguido de flotación y separación magnética.                  | 35        |
| 4.3. Análisis comparativo de porcesos. . . . .                                                        | 38        |
| <b>5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>                                                              | <b>43</b> |
| <b>REFERENCIAS</b>                                                                                    | <b>46</b> |

## ÍNDICE DE TABLAS

|                                                                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1. Generación de escoria en el mundo [Mt/año] [1]. . . . .                                                                                                 | 8  |
| 2.2. Generación de escoria en fundiciones chilenas [kt/año] [2]. . . . .                                                                                     | 8  |
| 2.3. Generación de escoria por CODELCO [kt/año] [3]. . . . .                                                                                                 | 9  |
| 2.4. Concentración de metales en suelo del sector botadero de la Fundición Ventanas, CODELCO [ppm] [4]. . . . .                                              | 12 |
| 4.1. Composición química de muestras de escoria de cobre [ %p/p] [5]. . . . .                                                                                | 19 |
| 4.2. Estado de los elementos principales en la escoria de cobre [5]. . . . .                                                                                 | 20 |
| 4.3. Composición mineralógica y química de la escoria de fundiciones chilenas [ %] [6, 3, 7, 8]. . . . .                                                     | 21 |
| 4.4. Composición mineralógica de escoria histórica de fundiciones chilenas [ %] [9]. . .                                                                     | 21 |
| 4.5. Ley y recuperación de Fe y Cu del arrabio generado mediante reducción por fusión.                                                                       | 26 |
| 4.6. Parámetros y resultados experimentales de reducción por tostado seguido de separación magnética para el procesamiento de escorias de cobre [5]. . . . . | 29 |
| 4.7. Comparación entre procesos según parámetros. . . . .                                                                                                    | 40 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|                                                                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1. proceso pirometalúrgico del cobre. . . . .                                                                                                            | 4  |
| 2.2. Generación de escoria de cobre por CODELCO [kton/año] [3]. . . . .                                                                                    | 9  |
| 2.3. Crecimiento de la superficie del botadero de la fundición Ventanas entre el año 2004 y 2016 [3]. . . . .                                              | 10 |
| 2.4. Potencial contaminante v/s Potencial lixiviante [3]. . . . .                                                                                          | 11 |
| 2.5. Costa de Playa Negra analizada [10]. . . . .                                                                                                          | 12 |
| 2.6. Subproductos obtenidos a partir de escoria de cobre en el rubro de la construcción [11].                                                              | 14 |
| 4.1. Microestructura de escoria de cobre enfriada al aire [5]. . . . .                                                                                     | 19 |
| 4.2. Diagrama de flujo de reducción por fusión para el tratamiento de escorias de cobre en horno de arco eléctrico [5]. . . . .                            | 23 |
| 4.3. Diagrama de flujo del proceso de reducción por tostado seguido de separación de magnética para el tratamiento de escorias de cobre [5]. . . . .       | 28 |
| 4.4. Diferencia microestructural de los granos de escoria durante la reducción, sin y con adición de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ y $\text{CaO}$ [12]. . . . . | 29 |
| 4.5. Efecto de la temperatura y tiempo de reducción en la ley de Fe [13]. . . . .                                                                          | 30 |
| 4.6. Efecto de la temperatura y tiempo de reducción en la recuperación de Fe [13]. . . .                                                                   | 31 |
| 4.7. Diagrama de flujo del proceso de oxidación en estado líquido seguido de separación por gravedad y separación magnética [5]. . . . .                   | 32 |
| 4.8. Rango de coexistencia entre cobre metálico y magnetita, en diagrama de fases del sistema Cu-Fe-O-S [14]. . . . .                                      | 33 |
| 4.9. Diagrama de flujo de sulfudización seguido de flotación y separación magnética para el procesamiento de escoria de cobre [5]. . . . .                 | 36 |
| 4.10. Recuperación de cobre y ley del concentrado obtenido por flotación [15]. . . . .                                                                     | 37 |
| 4.11. Recuperación de hierro y ley del concentrado de magnetita obtenido por separación magnética [15]. . . . .                                            | 38 |

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 Presentación del tema

La extracción de cobre es, hace ya varias décadas, un rubro indispensable a nivel mundial debido al amplio uso de este metal en diversos sectores de la industria. Por esto, el desarrollo tecnológico va de la mano con un aumento en la demanda del cobre. Sin embargo, con el paso de los años la ley de los yacimientos ha disminuido, y sumado a su creciente demanda, se hace imprescindible aumentar el procesamiento de minerales. A su vez, la generación de diversos desechos asociados a la producción, se vuelve una problemática cada vez más urgente.

Uno de los principales desechos del rubro minero es la escoria final de cobre; un residuo sólido compuesto en su gran mayoría por óxidos de hierro, silicio y aluminio [7]. Se almacena en extensos terrenos autorizados y habilitados para ello, denominados botaderos de escoria o escoriales, ubicados normalmente en las cercanías de la misma minera que la genera. Este desecho es considerado un pasivo ambiental minero (PAM), y constituye un riesgo significativo para el medioambiente y, en algunos casos, para la calidad de vida de personas en comunidades aledañas.

Se estima que por cada tonelada de cobre producido se generan aproximadamente 2,2 toneladas de escoria [1]. Anualmente se producen aproximadamente 30 millones de toneladas de escoria de cobre a nivel mundial [16]. En el 2002 en Chile se generaban más de 3,5 millones de toneladas al año, con un total aproximado de 50 millones de toneladas históricas acumuladas [17], pero actualmente se cree que esta cifra ha aumentado a 4,5 millones de toneladas de escoria por cada año [4].

Diversos estudios han buscado alternativas para reutilizar las escorias finales de Cu, lo que permitiría darle un valor económico a este desecho, además de reducir el impacto ambiental al

prescindir de otras materias primas y retrasar la ocupación de los escoriales. Una de las principales alternativas es su uso como materia prima para la fabricación de cemento hidráulico, gravilla para líneas de ferrocarriles, árido en mezclas de obras viales, morteros y hormigones, además, también se utiliza como abrasivo en limpieza por chorro en estructuras metálicas [7].

Si bien, este desecho ha mostrado un desempeño favorable en los usos anteriormente mencionados, los altos niveles de hierro, silicio, aluminio, entre otros, sugieren que la escoria tiene un mayor potencial económico. Por lo tanto, podría ser procesada metalúrgicamente para recuperar aleaciones que sirvan como material base de productos comerciales, por ejemplo, para aleaciones con propiedades magnéticas [18].

Hace ya algunos años, se han realizado diversos estudios enfocados en la recuperación de aleaciones, a partir de escorias de cobre. Con ellos se busca obtener un mayor beneficio económico, y a la vez, generar un impacto favorable al medio ambiente. Sin embargo, actualmente no existe una recopilación de estos estudios que resuma y compare aspectos relevantes, en términos metalúrgicos, para su futura implementación.

## **1.2 Definición del problema**

Actualmente no existe una evaluación técnica de información de literatura de procesos pirometalúrgicos orientados a la síntesis de aleaciones ferrosas desde escoria de cobre.

## **1.3 Objetivo general**

Evaluar técnicamente procesos pirometalúrgicos de información de literatura de la síntesis de aleaciones ferrosas desde escoria de cobre.

## **1.4 Objetivos específicos**

- Analizar características químicas y mineralógicas de las escorias de cobre generadas en fundiciones.
- Analizar procesos pirometalúrgicos de tratamiento de escorias de cobre orientados a la recuperación de metales para la obtención de aleaciones ferrosas.
- Seleccionar procesos pirometalúrgicos para la síntesis de aleaciones ferrosas mediante el análisis de variables operacionales.

## ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

### 2.1 Origen de la escoria de cobre.

El procesamiento de minerales de cobre se puede dividir en dos ramas; la hidrometalúrgica y la pirometalúrgica. La primera procesa óxidos y sulfuros secundarios, mientras que la segunda, procesa sulfuros primarios y secundarios. Cabe destacar que el procesamiento de minerales sulfurados representa más de dos tercios de la producción de cobre a nivel nacional, y casi un 80 % a nivel mundial [19].

La escoria de cobre es un desecho asociado a la rama pirometalúrgica, la cual se basa en el uso de altas temperaturas para separar y concentrar el metal de interés. Esta rama está formada por cuatro etapas; fusión, conversión, refinación y limpieza de escorias (ver Figura 2.1). Al término de esta ruta se obtiene como producto final ánodos de cobre (99,5 % de pureza), a partir de concentrados sulfurados provenientes del proceso de flotación con un 25 – 30 % de Cu.

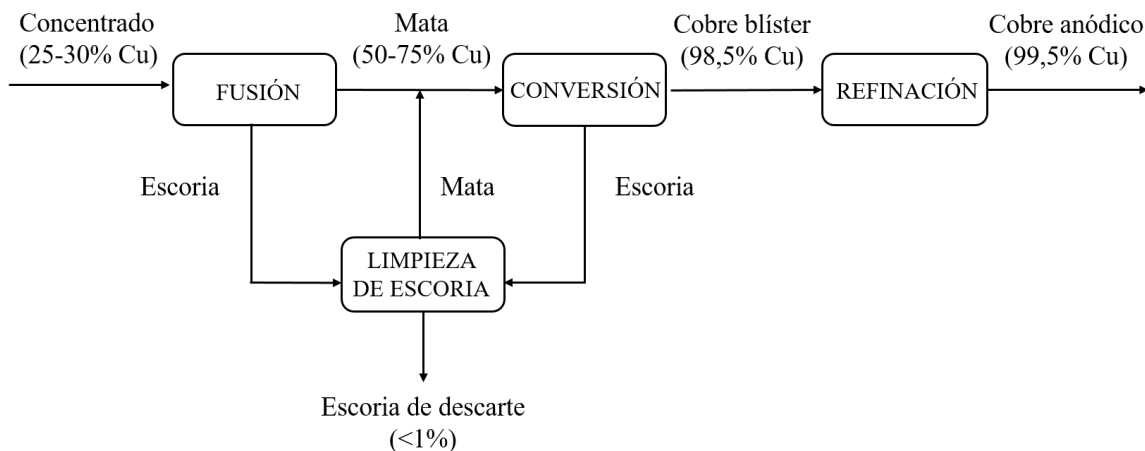
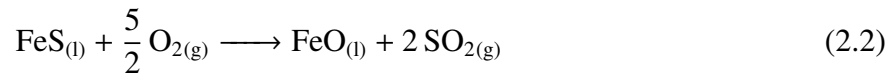
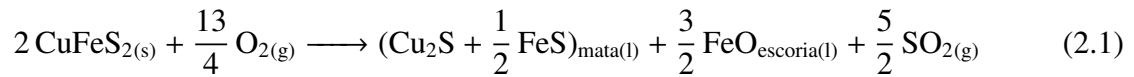


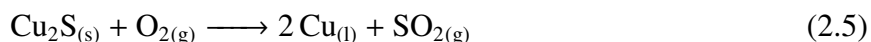
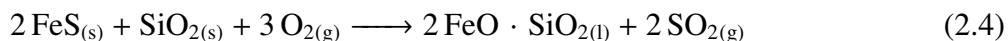
**Figura 2.1:** proceso pirometalúrgico del cobre.

Los concentrados, provenientes del proceso de flotación, están formados principalmente por calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), pero también se encuentran en menor medida otros minerales como calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), covelina ( $\text{CuS}$ ), pirita ( $\text{FeS}_2$ ), bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) y sílice ( $\text{SiO}_2$ ) [20]. Una vez secos, estos concentrados ingresan a los hornos de fusión que operan aproximadamente a  $1200^\circ\text{C}$ . En ellos se inyecta aire enriquecido con oxígeno y se adiciona sílice como fundente. Los concentrados se funden y se descomponen en gases y 2 fases líquidas (mata y escoria) inmiscibles entre sí debido a sus distintas densidades. A continuación, se muestran las principales reacciones involucradas en el proceso de fusión [20], las cuales son exotérmicas, por lo que contribuyen a alcanzar la temperatura de operación.



La mata es rica en cobre ( $50 - 75\% \text{ Cu}$ ) y está compuesta principalmente por sulfuros de cobre ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) y hierro ( $\text{FeS}$ ). Mientras que la escoria está formada en su mayoría por óxidos de diversos elementos, destacando entre ellos el hierro y el silicio. Ambas fases son separadas por su diferencia de densidades, donde la mata se va al fondo del horno y la escoria flota sobre ella. Es importante destacar que la inmiscibilidad es posible gracias a la adición del fundente, ya que en su ausencia estas serían una sola fase líquida homogénea [21].

Una vez separadas las fases, la mata ingresa a los hornos de conversión, donde se busca liberar el Cu del resto de los elementos, dando origen al cobre blíster ( $98,5\% \text{ Cu}$ ). Este proceso se realiza a través de dos etapas, y al igual que en la fusión se inyecta aire rico en  $\text{O}_2$ . La primera etapa consiste en la generación de escoria a partir de la oxidación de los sulfuros de hierro y formación de gases (Ecuación 2.4) [20]. Cuando el contenido de  $\text{FeS}$  en la mata es menor a un  $1\%$  se da por finalizado este proceso y se da paso a la segunda etapa. En esta se busca formar cobre blíster a través de la descomposición de los sulfuros de cobre mediante su reacción con el oxígeno, liberando gases y dando origen al cobre en estado metálico (Ecuación 2.5) [20].



Luego, el cobre blíster pasa al proceso de refinación, donde se busca extraer principalmente restos de oxígeno y azufre, entre otras impurezas. Esta etapa se puede dividir en dos partes, primero se inyecta oxígeno para eliminar el azufre, hierro y otras impurezas metálicas mediante su oxidación, el azufre se libera en forma gaseosa ( $\text{SO}_2$ ) y el resto de elementos como escoria. Producto del intenso uso de oxígeno, la segunda parte tiene como objetivo disminuir el contenido de este que se encuentra disuelto en el cobre. Se utilizan agentes reductores que aporten carbono o hidrógeno para reducir al oxígeno y que se elimine en forma de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) o como vapor de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) [19].

De esta forma, se obtienen ánodos de cobre con un 99,5 % de pureza. Este producto puede ser vendido directamente o pasar a la etapa de electrorrefinación, donde se generan cátodos de cobre con un 99,99 % de pureza. El dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) liberado en los procesos anteriormente mencionados, son captados y enviados a una planta de tratamiento de gases para producir ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Como se puede observar en la Figura 2.1, diferentes tipos de escoria se originan en los procesos de fusión y conversión. Sin embargo, ellas tienen un porcentaje considerable de Cu que varía entre 1 – 10 %, por lo que son sometidas a un proceso de limpieza para recuperar el metal [21]. Esto se puede realizar mediante flotación, lixiviación u hornos de reducción [19]. De esta forma, el cobre recuperado es recirculado al proceso, y la escoria de descarte (<1 % Cu) es enviada a los escoriales.

## 2.2 La escoria.

La escoria se define como una “solución de óxidos fundidos” [20], y su composición varía según el tipo de horno usado, el proceso empleado y los componentes de los concentrados [9]. Normalmente contiene entre un 30 – 40 % de hierro, un 35-40 % de sílice ( $\text{SiO}_2$ ), aproximadamente un 10 % de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), un 10 % de óxidos de calcio ( $\text{CaO}$ ), y menos de un 1 % de cobre [17],

aunque en algunas fundiciones chilenas el contenido de cobre está por sobre este valor, incluso en algunas partes del mundo llega incluso a 2,7 % [5]. Otros elementos que se pueden presentar en menor medida son el zinc (Zn), molibdeno (Mo), manganeso (Mn), oro (Au), plata (Ag), níquel (Ni), cobalto (Co) y cromo (Cr) [17]. También es posible encontrar arsénico (As), un elemento tóxico, y plomo (Pb), un metal pesado [17].

En relación a su estructura, la escoria está constituida tanto por fases cristalinas como fases amorfas (vítreas), esto está determinado por el método de enfriamiento empleado. Cuando la escoria de cobre se somete a un enfriamiento rápido, como por ejemplo con agua, la estructura será predominantemente amorfa, ya que los iones no tienen el tiempo suficiente para migrar y formar una estructura cristalina. Así, las partículas de cobre quedan encapsuladas en esta fase, dificultando una posterior recuperación del metal en procesos como la flotación y la lixiviación; caso contrario para el enfriamiento lento [21, 22].

Lo anterior está directamente relacionado con las propiedades físicas y mecánicas de la escoria. La escoria enfriada rápidamente es granulada y presenta partículas angulares, por lo que su textura es porosa y posee una buena absorción de agua [5]. Además, Nazer et al. [9] indica que las escorias de cobre con estructura amorfa poseen una mayor reactividad puzolánica en comparación a las escorias con estructura cristalina, por lo que podrían considerarse un material con propiedades cementantes.

### **2.3 Generación de escoria de cobre en Chile y el mundo.**

Se estima que por cada tonelada de cobre producido se generan aproximadamente 2,2 toneladas de escoria. Registros del año 2002 indican que a nivel mundial se generaban alrededor de 24,6 millones de toneladas al año, en la Tabla 2.1 se muestra la contribución de cada región del mundo a esta cifra [1]. Sin embargo, actualmente se cree que esto ha aumentado a 30 millones de toneladas anuales [16].

En Chile existen siete fundiciones de cobre, de las cuales cinco son estatales y dos son privadas. Dentro del primer grupo se encuentra Chuquicamata, Potrerillos, Ventanas y Caletones, que pertenecen a CODELCO, y también la fundición Hernán Videla Lira, que pertenece a ENAMI. Mientras

**Tabla 2.1:** Generación de escoria en el mundo [Mt/año] [1].

| Región            | Escoria generada |
|-------------------|------------------|
| Asia              | 7,26             |
| América del Norte | 5,90             |
| Europa            | 5,56             |
| América del Sur   | 4,18             |
| África            | 1,23             |
| Oceanía           | 0,45             |
| Total             | 24,58            |

que en el grupo de las privadas está Altonorte, de Glancore, y Chagres, de Anglo American. Todas estas fundiciones, generan aproximadamente 4,5 millones de toneladas de escoria al año. En la Tabla 2.2 se detalla la contribución de cada una en el año 2018 [2].

**Tabla 2.2:** Generación de escoria en fundiciones chilenas [kt/año] [2].

| Fundición          | Cobre producido | Escoria generada |
|--------------------|-----------------|------------------|
| Altonorte          | 290             | 845,9            |
| Chuquicamata       | 350             | 999,8            |
| Potrerillos        | 170             | 485,4            |
| Hernán Videla Lira | 112,5           | 324,6            |
| Chagres            | 165             | 480,6            |
| Ventanas           | 107,5           | 307,8            |
| Caletones          | 342,5           | 979,7            |
| Total              | 1.537,5         | 4.423,8          |

Pese a estos números, vale la pena destacar que durante los años 2010 y 2011 algunas de las Divisiones de CODELCO comenzaron a implementar iniciativas de reprocesamiento de sus escorias (ver Figura 2.2 y Tabla 2.3). Entre ellas, la División El Teniente (fundición Caletones) y Salvador (fundición Potrerillos) lograron reducir a cero el almacenamiento de este residuo gracias a la implementación de una planta de flotación de escorias, y ya no cuentan con botaderos de escoria [3]. La División Chuquicamata (parte de CODELCO Norte) también se sumó a esta iniciativa, disminuyendo sus cifras [3].

Contrario a la situación de las Divisiones anteriormente mencionadas, Ventanas, por ejemplo, sigue acumulando su escoria. En la Figura 2.3 se puede observar claramente el crecimiento del



**Figura 2.2:** Generación de escoria de cobre por CODELCO [kton/año] [3].

**Tabla 2.3:** Generación de escoria por CODELCO [kt/año] [3].

| Año           | 2005 | 2006 | 2007 | 2008 | 2009 | 2010 | 2011 | 2012 | 2013 | 2014 | 2015 |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Codelco Norte | 197  | 241  | 243  | 885  | 823  | 808  | 712  | 604  | 604  | 675  | 737  |
| Salvador      | 278  | 333  | 344  | 338  | 353  | 351  | 361  | 263  | 263  | 206  | 0    |
| Andina        | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
| Ventanas      | 205  | 301  | 256  | 279  | 288  | 156  | 292  | 264  | 264  | 286  | 278  |
| El Teniente   | 691  | 767  | 701  | 777  | 690  | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |

botadero desde el año 2004 al año 2016, el cual dobla su superficie fácilmente en este periodo de tiempo [3].

## 2.4 Impacto medioambiental por acumulación de escoria de cobre.

La escoria de cobre presenta metales pesados como Fe, Si, Al, Mg, Ca, S, Cu, Mn, Co, Ni, Zn, Pb, As, entre otros, por lo que es un residuo potencialmente contaminante para su entorno debido a su composición. Sin embargo, se debe considerar su potencial a ser lixiviado, es decir, la posibilidad de que los elementos presentes en la escoria, sean disueltos al estar en contacto con el



**Figura 2.3:** Crecimiento de la superficie del botadero de la fundición Ventanas entre el año 2004 y 2016 [3].

agua durante un tiempo finito. En la Figura 2.4 se aprecian distintos tipos de desechos industriales, que son clasificados según su potencial contaminante y su potencial de lixiviación. La escoria de cobre proveniente de los hornos eléctricos de limpieza corresponde al número 1, y se puede ver que a pesar de tener uno de los potenciales contaminantes más elevados, tiene también una de las capacidades de lixiviación más bajas. Por lo tanto, es muy poco probable que dichos componentes entren en contacto con el medio, y contaminen las napas subterráneas en condiciones normales. Esto se debe a que la estructura de la escoria es mayoritariamente vítrea, por lo que los elementos se encuentran encapsulados; el agente lixivante no logra entrar en contacto con ellos [21, 22]. Sin duda, la correcta impermeabilización del suelo disminuye aún más esta probabilidad [3].

La baja capacidad de lixiviación de la escoria se debe a que presenta mayoritariamente un carácter vítreo en su estructura, y por este motivo se clasifica en el grupo A, el cual indica que es un residuo apto para la construcción de terraplenes, rellenos, subbases de carreteras, etc. sin que requiera de un tratamiento previo de inmovilización [3].

Si bien, este desecho posee una baja probabilidad de lixiviación, los relieves del terreno en conjunto con el viento pueden desplazar material particulado hacia los lugares aledaños, contaminando extensas áreas con diversos elementos ecotóxicos. La mayoría de las plantas no son capaces de crecer en sectores con estas condiciones, y por lo tanto perecen. Por este motivo es muy común ver que los sectores cercanos a minas y fundiciones carecen de vegetación [23].

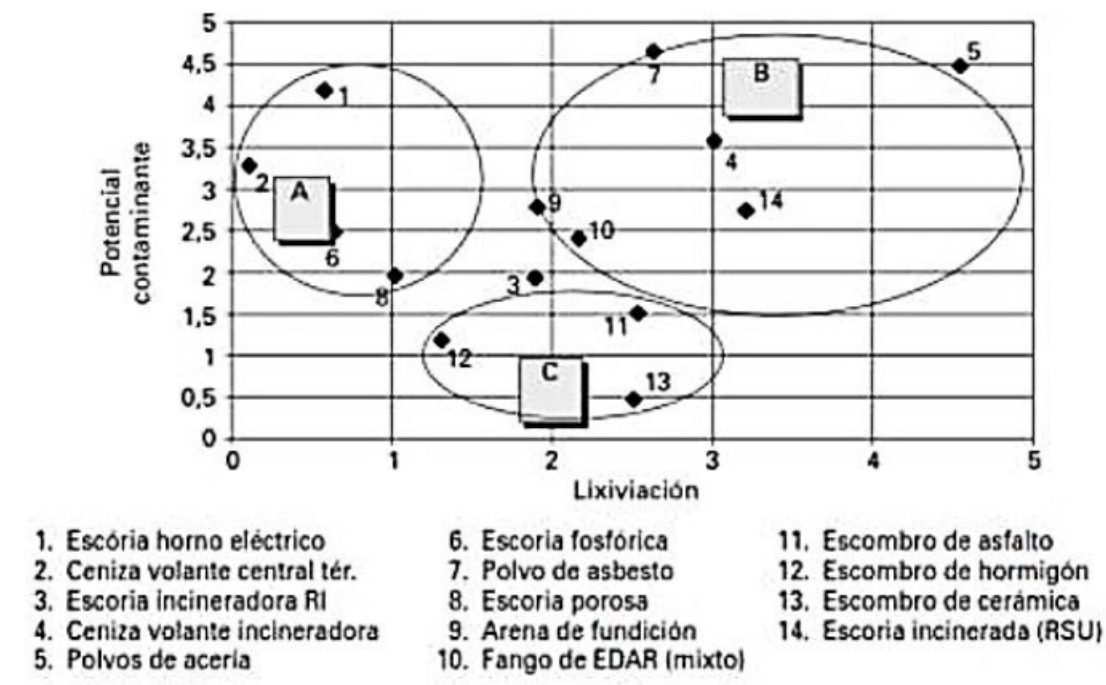


**Figura 2.4:** Potencial contaminante v/s Potencial lixiviante [3].

Además, en Chile no existe una legislación sobre las concentraciones máximas de elementos tóxicos en los suelos, por lo que se deben utilizar normas internacionales como referencia [23]. En relación a lo anterior, un estudio realizado en 2017 [4] analizó 6 muestras para evaluar la contaminación del suelo en el sector botadero de la Fundición Ventanas, CODELCO (Ver Tabla 2.4, donde "ND" significa no detectado). Los resultados arrojaron un nivel de arsénico superior al permitido en todos los sectores muestreados, y en cuatro de ellos, el nivel de cobre también está por sobre lo permitido según la norma internacional “Risk Management Criteria for Metals at BLM Mining Sites” [4].

Pero los suelos aledaños a los botaderos no son los únicos afectados, también está el caso de Playa Negra (entre otras), ubicada en la región de Atacama, donde existe un impacto ambiental tanto en el agua de mar como en la arena. Durante el siglo XIX, parte de su costa fue utilizada como un vertedero y con el paso del tiempo, la escoria se ha distribuido parcialmente producto de las marejadas y tsunamis, lo que da origen a su nombre. Nazer et al. [10] analizó la concentración de metales pesados del agua y la arena en tres sectores de la playa (ver Figura 2.5), estos arrojaron que el agua de mar presentaba valores de plomo en el límite máximo permitido según el Decreto N° 144

**Tabla 2.4:** Concentración de metales en suelo del sector botadero de la Fundición Ventanas, CODELCO [ppm] [4].

| Elemento | Máx.   | Muestra 1      | Muestra 2             | Muestra 3           | Muestra 4           | Muestra 5           | Muestra 6       |
|----------|--------|----------------|-----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|
| Mn       | 28.000 | 825 ± 17       | 1.113 ± 111           | 1.719 ± 484         | 1.103 ± 105         | 1.718 ± 26          | 545 ± 19        |
| Ni       | 4.000  | ND             | ND                    | ND                  | ND                  | ND                  | ND              |
| Cu       | 7.400  | 6.457 ± 65     | <b>70.639 ± 1.575</b> | <b>12.391 ± 643</b> | <b>11.068 ± 284</b> | <b>16.082 ± 124</b> | 5.717 ± 65      |
| Zn       | 60.000 | 60.000         | 6.990 ± 214           | 7.784 ± 412         | 9.243 ± 232         | 18,46 ± 28          | 488 ± 16        |
| As       | 12     | <b>149 ± 7</b> | <b>925 ± 53</b>       | <b>344 ± 76</b>     | <b>356 ± 51</b>     | <b>652 ± 13</b>     | <b>533 ± 13</b> |
| Se       | 1.000  | 10,7 ± 1,7     | ND                    | ND                  | ND                  | 55 ± 3              | 44 ± 3          |
| Ag       | 1.000  | ND             | 164 ± 27              | ND                  | 198 ± 27            | 22 ± 7              | 37 ± 9          |
| Cd       | 100    | ND             | ND                    | ND                  | ND                  | 35 ± 10             | ND              |
| Sb       | 100    | ND             | 370 ± 69              | 358 ± 75            | 303 ± 67            | 61 ± 17             | ND              |
| Hg       | 60     | ND             | ND                    | ND                  | ND                  | ND                  | ND              |
| Pb       | 2.000  | 201 ± 7        | 1.297 ± 57            | 1.608 ± 109         | 2.198 ± 75          | 556 ± 12            | 556 ± 12        |

del Ministerio de Salud, y uno de ellos por sobre la norma. Además, se observó una composición muy similar de metales pesados entre la escoria y la arena, lo que indicaría que estaría contaminada.

**Figura 2.5:** Costa de Playa Negra analizada [10].

Sin duda, la contaminación por metales pesados es de gran relevancia, pero no es el único aspecto a tomar en cuenta, ya que los botaderos muchas veces restan terreno cultivable, impactan visualmente el paisaje y, como en el último caso, limitan el turismo y afectan la economía del sector.

## 2.5 Reutilización de la escoria de cobre en el mundo.

En la década del 70 la escoria de cobre se comenzó a utilizar en Europa y Australia como un material que reemplazaba parcialmente el cemento Portland, para rellenar minas subterráneas

abandonadas. Tras su éxito, diversos estudios [24] se enfocaron en esta aplicación, concluyendo que la escoria debía estar en estado vítreo para dicho uso. Además, se estableció que el contenido de fase vítrea y la finura de las partículas de escoria, están directamente relacionados con la actividad puzolánica y el desarrollo de resistencia mecánica [6].

A partir de estos estudios, en 1992 el Comité Europeo de Normalización aprueba incluir en la Norma Europea Experimental los cementos elaborados con escoria de cobre como adición en el cemento Portland hasta un 15 % en peso [6].

De esta forma, la escoria ha sido considerada como un material alternativo en el rubro de la construcción. En la Figura 2.6 se muestran los diversos subproductos que se pueden obtener para esta área [11].

Recientemente, un estudio realizado en nuestro país, comparó la resistencia a la compresión de hormigón fabricado con áridos de escoria de cobre de la Fundición Hernán Videla Lira con un hormigón con áridos convencionales. Tras 28 días de reposo, los resultados mostraron un 34 % más de resistencia a la compresión en los hormigones que contenían escoria de cobre [7]. Esto confirma el potencial uso de la escoria generada en fundiciones chilenas como agregado de cementos [6].

Además, también es utilizada como material abrasivo, por ejemplo, la empresa Opta Group LLC. creó un producto secundario de la escoria de cobre llamado Ebonygrit, compuesto mayoritariamente por óxido de hierro y sílice. Este producto se obtiene al enfriar la escoria fundida bruscamente en agua, provocando un rompimiento de esta en partículas angulosas [4]. Este proceso lo vuelve un producto abrasivo ideal para la limpieza por chorro, utilizado habitualmente para restaurar estructuras industriales como puentes de acero muy pintados, barcos, puentes y torres de agua [25].

Por otra parte, la recuperación de metales valiosos a partir de las escorias de cobre cobra gran relevancia en los últimos años, gracias al desarrollo de nuevas tecnologías que permiten obtener un mayor beneficio económico. Actualmente, se puede recuperar el contenido de cobre remanente en las escorias mediante procesos como flotación y lixiviación, ya que el porcentaje de dicho metal es similar, y en algunos casos mayor, a la ley de los yacimientos actuales. Sin embargo, esto es relativamente reciente y aún se realizan estudios que busquen optimizar los procesos

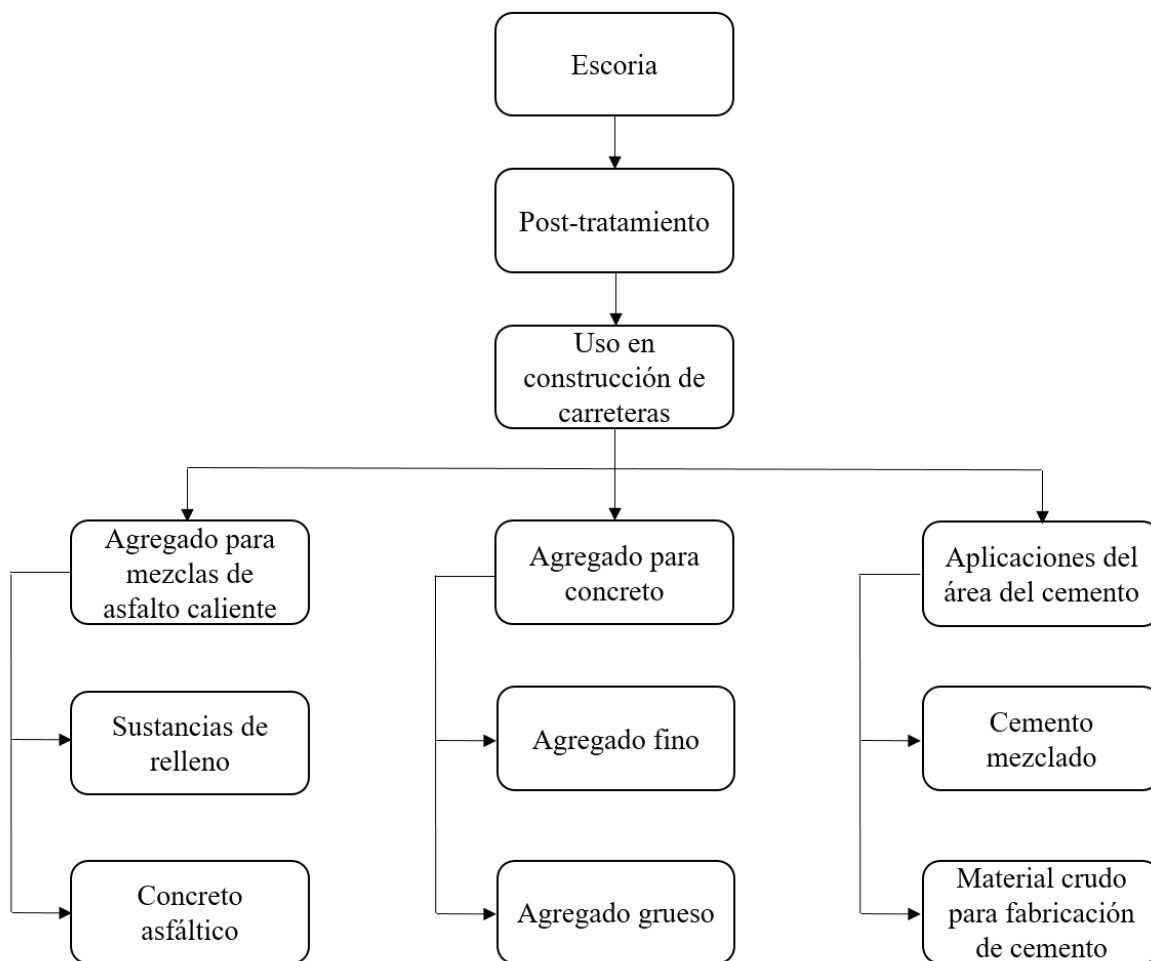


**Figura 2.6:** Subproductos obtenidos a partir de escoria de cobre en el rubro de la construcción [11].

mencionados [5].

A pesar de los avances, se reutiliza un porcentaje mínimo de escorias de cobre a nivel mundial, y debido al alto impacto ambiental que genera su constante acumulación, los esfuerzos por buscar alternativas para su reutilización son cada vez mayores. Entre los estudios más recientes, se encuentra la recuperación de aleaciones que sirvan como material base para la producción de futuras aleaciones comerciales.

## **METODOLOGÍA DE TRABAJO**

La realización de este trabajo surge de una amplia búsqueda bibliográfica, donde se recopiló y sintetizó información sobre las características químicas y mineralógicas de la escoria de fundiciones de cobre, y los aspectos más relevantes de los actuales métodos pirometalúrgicos que permiten recuperar metales valiosos desde estas escorias para su uso como materia prima de aleaciones. A partir de esta información, se realizaron las evaluaciones y el análisis respectivo, según lo indicado en cada objetivo específico. A continuación, se describen las etapas que conforman la metodología de trabajo para cada objetivo específico.

### **3.1 Metodología objetivo específico 1.**

Objetivo Específico 1: Evaluar las características químicas y mineralógicas de las escorias finales de cobre generadas en las fundiciones de concentrado.

1. Definición de bases de datos: Las características químicas y mineralógicas de la escoria de fundiciones de cobre de distintas partes del mundo se buscaron en papers y artículos de revistas afines al tema. Mientras que sobre las escorias de fundiciones chilenas, se buscó en bases de datos de organizaciones como COCHILCO, CODELCO Y ENAMI, además de tesis y memorias realizadas en dichas fundiciones.
2. Criterios de búsqueda: En los canales de búsqueda definidos anteriormente, se buscó el porcentaje en masa de los elementos presentes en la escoria, y la forma mineralógica en la que se encuentran los elementos de mayor relevancia.
3. Síntesis de información: Una vez obtenida la información, se elaboró una base de datos que

recopila de forma clara y ordenada los datos. En ella se muestran los porcentajes de los elementos químicos y las especies mineralógicas presentes en escorias del mundo, mientras que para escorias chilenas se presentan los elementos y compuestos más relevantes.

4. Evaluación de características: A partir de la información sintetizada, se realizó la evaluación de las características de la escoria, en base a sus posibles usos de reciclaje para obtener un mayor valor económico, ya sea para uso como materia prima de cementos o para procesarla y recuperar metales valiosos.

### **3.2 Metodología objetivo específico 2.**

Objetivo Específico 2: Analizar procesamientos metalúrgicos de tratamiento de escorias finales de cobre orientados a la recuperación de metales de interés.

1. Definición de bases de datos: Este objetivo implica una extensa recopilación de información técnica disponible en la literatura, por lo que definieron bases de datos con contenido científico como Web of Science, ScienceDirect, Scopus, Google Académico, Free patent Online y Patentscope. En ellas se buscarán principalmente papers, artículos de revista, tesis y patentes.
2. Criterios de búsqueda: Desde los canales de información anteriormente definidos se buscó información técnica de procesamientos de escoria para la recuperación de metales que sirvan como materia prima de aleaciones. Específicamente el mecanismo de funcionamiento de cada proceso, las reacciones más relevantes, la temperatura de trabajo, el tiempo de reacción, la cantidad de etapas que conforman el proceso global, el tipo de producto generado, y las recuperaciones y leyes de hierro y cobre presente en los productos.
3. Lectura eficiente de documentos: Para lograr distinguir eficientemente entre los artículos de utilidad para esta investigación y los que no, se estableció un orden lógico de lectura basado en la información disponible de las distintas secciones que componen un artículo científico. Se siguió la siguiente secuencia; título → resumen → conclusiones → cuerpo del artículo. En caso que la primera sección sea de interés se procede a leer la siguiente, y así sucesivamente, en caso contrario el artículo se descarta.

4. Síntesis de la información: Se realizó una base de datos que permitiera clasificar cada artículo en un tipo de proceso en particular. Luego, se realizó un resumen de máximo 5 planas que expresara de forma clara y concisa la información definida anteriormente en el criterio de búsqueda, los valores presentados son los considerados como óptimos según los autores de los artículos referenciados.
5. Análisis de procesos: El análisis de estos procesos se basó en el producto principal que se obtiene luego del procesamiento de escorias, sus principales características y los subproductos que agregan valor económico al proceso, en caso de existir.

### **3.3 Metodología objetivo específico 3.**

Objetivo Específico 3: Evaluar comparativamente los procesos metalúrgicos de tratamiento de escorias finales de cobre, según los productos obtenidos.

1. Definición de parámetros comparativos: Se establecieron parámetros para realizar un análisis comparativo entre ellos. Dichos parámetros fueron; (1) temperatura de trabajo, (2) tiempo de reacción, (3) número de etapas totales que compone cada proceso, (4) recuperación de Fe, (5) ley de Fe en el producto obtenido, (6) recuperación de Cu, (7) ley de Cu en el producto obtenido, y (8) tipo de producto obtenido.
2. Síntesis de la información: Se elaboró una tabla comparativa con los valores considerados óptimos de cada proceso según distintos autores, o con rangos de valores en el caso de haber discrepancia entre autores. Esta síntesis muestra de manera de clara y ordenada los aspectos a evaluar.
3. Evaluación de los parámetros: Se realizó la evaluación comparativa en base a los parámetros definidos, y a partir de una opinión técnica, se establecieron las condiciones bajo las cuales se recomienda implementar un proceso por sobre otro.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Análisis de características químicas y mineralógicas de la escoria de fundiciones de cobre.

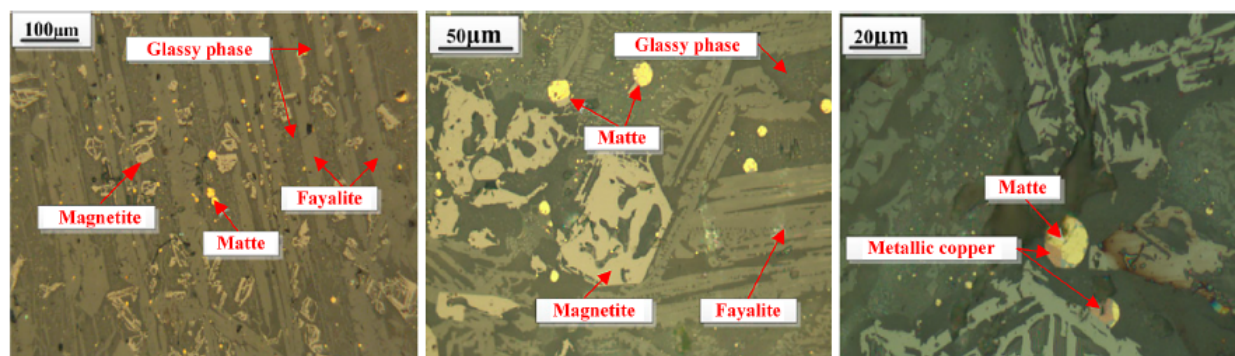
Existen numerosos reportes sobre la composición química de escorias de fundiciones de distintas partes del mundo, la Tabla 4.1 resume esta información a partir de siete muestras de escorias de distintos países, donde "-" significa no que el dato no está registrado [5]. En ella se ve que el contenido de Fe de las siete muestras está dentro del rango normal (30-40 %), sin embargo, en el caso del Cu se observan tres muestras con una presencia mayor al 1 %. Esto último es de gran relevancia debido a que los yacimientos de los cuales se extrae el mineral de cobre para su posterior procesamiento, bordean leyes del 1 %, y con el paso del tiempo los yacimientos con mayores leyes se han ido agotando, por lo que estas son cada vez más bajas. Producto de esto, se comenzaron a buscar distintas opciones de procesamiento de escoria, enfocados principalmente en la recuperación del metal rojo para su recirculación a la ruta de producción de ánodos. Particularmente, la fundición chilena Potrerillos de la división Salvador (CODELCO), actualmente extrae mineral de un yacimiento próximo a terminar su vida útil con leyes de 0,46 % de Cu aproximadamente, este mineral es mezclado con escoria histórica (1-2 % Cu) y de esta forma es posible elevar el contenido de cobre, también poseen una planta de flotación de escorias de conversión, donde el concentrado obtenido es enviado a al convertidor junto con el resto de concentrados (información obtenida de contactos).

Respecto a las fases típicas que se pueden encontrar en la escoria de cobre, existen muchas variaciones debido a factores relacionados con el proceso pirometalúrgico, como las características del mineral procesado, los tipos de hornos, los aditivos o fundentes y el método de enfriamiento [5].

**Tabla 4.1:** Composición química de muestras de escoria de cobre [%p/p] [5].

| Elemento | Uzbekistán | China | China | Canadá | Japón | Italia | Zambia |
|----------|------------|-------|-------|--------|-------|--------|--------|
| Cu       | 1,20       | 0,80  | 2,71  | 0,58   | 0,83  | 0,67   | 1,13   |
| Fe       | 31,7       | 39,10 | 39,56 | 38,6   | 37,9  | 40,31  | 35,25  |
| Si       | 16,48      | 14,52 | 12,42 | 14,33  | 16,33 | 11,84  | 15,01  |
| Ca       | 0,51       | 1,74  | 1,79  | 1,20   | 1,43  | 8,35   | 8,84   |
| Mg       | 0,14       | 1,07  | 0,63  | 1,16   | 0,90  | 0,49   | 1,73   |
| Al       | 2,05       | 1,21  | 1,96  | 1,83   | 2,44  | 2,06   | 2,39   |
| Zn       | 0,30       | -     | 1,93  | -      | 0,96  | 2,21   | 0,23   |
| Pb       | 0,10       | 0,13  | 0,68  | -      | 0,15  | 1,02   | 0,11   |
| As       | -          | -     | 0,043 | -      | 0,14  | -      | 0,36   |
| Ni       | -          | -     | 0,48  | -      | -     | -      | 0,10   |
| Co       | -          | -     | -     | 0,21   | -     | -      | 1,20   |
| Cr       | 0,05       | -     | 0,04  | 0,57   | 0,05  | -      | 0,75   |
| S        | 0,7        | 0,45  | 0,83  | 0,93   | 0,59  | -      | -      |

Los óxidos de hierro, se encuentran principalmente como fayalita ( $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ), fase con mayor volumen en la escoria, pero también se presentan como magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [26]. En la Figura 4.1 se muestra una microestructura típica de una muestra de escoria de cobre enfriada lentamente. Se puede ver que la fase predominante es la fayalita, acompañada de magnetita y cobre. El cobre se encuentra como mata y cobre metálico, su presencia se debe al arrastre mecánico y atrapamiento en el proceso de separación de mata y escoria [5]. Durante el proceso pirometalúrgico los niveles de magnetita se deben mantener controlados, ya que esta presenta una alta viscosidad y la separación de mata y escoria se vuelve más lenta, obteniendo una escoria con mayor contenido de Cu.

**Figura 4.1:** Microestructura de escoria de cobre enfriada al aire [5].

La escoria presenta otros óxidos en menor cantidad como el óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ), ferrita

de zinc ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ), ferrita de plomo ( $\text{PbFe}_2\text{O}_4$ ) y espinela ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). Además, muchos elementos se presentan asociados a sulfuros de cobre como calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) y bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ). También existen fases del grupo de los silicatos, tales como hedenbergita ( $\text{CaFe}(\text{SiO}_3)_2$ ), diópsido ( $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ ), entre otros, y carbonatos tales como cerusita ( $\text{PbCO}_3$ ), conicalcita ( $\text{CaCu}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ ), entre otros. La Tabla 4.2 muestra las fases en las que se pueden encontrar los elementos contenidos en la escoria [5].

**Tabla 4.2:** Estado de los elementos principales en la escoria de cobre [5].

| Elemento | Fases                                                                                                                                                                                                                      |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Cu       | $\text{Cu}_2\text{S}$ , $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ , $\text{CuFeS}_2$ , $\text{CuO}$ , $\text{PbCu}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2$                                                                                         |
| Fe       | $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{CaFeSiO}_4$ , $\text{CaFe}(\text{SiO}_3)_2$ , $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ , $\text{ZnS}$ , $\text{FeS}$ , $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ |
| Si       | $\text{SiO}_2$ , $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ , $\text{CaSiO}_3$ , $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$                                                                                   |
| Ca       | $\text{CaFeSiO}_4$ , $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ , $\text{CaFe}(\text{SiO}_3)_2$ , $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ , $\text{CaCu}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$                                                     |
| Mg       | $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , $\text{MgAl}_2\text{O}_4$                                                                                                                                                                      |
| Al       | $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$                                                                                                                                                       |
| Zn       | $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$ , $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ , $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$                                                                                       |
| Pb       | $\text{PbFe}_2\text{O}_4$ , $\text{PbS}$ , $\text{PbCO}_3$ , $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ , $\text{PbCu}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2$                                                                      |
| As       | $\text{As}_2\text{S}_3$ , $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , $\text{PbCu}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2$ , $\text{CaCu}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$                                                               |
| Ni       | $\text{Fe}_9\text{S}_8$ , $\text{Ni}_9\text{S}_8$                                                                                                                                                                          |
| Co       | $\text{CoO}$ , $\text{CoS}$                                                                                                                                                                                                |
| Cr       | $\text{Mg}(\text{Al}, \text{Cr})\text{O}_4$                                                                                                                                                                                |
| S        | $\text{Cu}_2\text{S}$ , $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ , $\text{CuFeS}_2$ , $\text{FeS}$ , $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$ , $\text{PbS}$ , $\text{Fe}_9\text{S}_8$ , $\text{Ni}_9\text{S}_8$                                  |

A partir de distintos estudios realizados en el país, se recopiló información sobre la composición química y mineralógica de la escoria de descarte de cuatro fundiciones chilenas; Caletones, Ventanas, Hernán Videla Lira y Chuquicamata, la cual se muestra en la Tabla 4.3, donde "—"significa que la información no fue reportada [6, 3, 7, 8]. En ella se observa que en las cuatro muestras el porcentaje de Fe supera el 40 %, y en dos de estas el porcentaje de Cu supera el 1 %, mientras que en relación a los minerales presentes, se ve que en al menos dos de las fundiciones reportadas, la presencia de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (67-68 %) es considerablemente alta, mientras que en tres de las cuatro muestras el contenido de  $\text{SiO}_2$  (19-28 %) es bastante más bajo en comparación a la composición típica de las escorias.

Adicionalmente, existen escorias denominadas “históricas”, las cuales se pueden encontrar en los escoriales de las mismas mineras, o en vertederos abandonados de fundiciones que han detenido sus funciones. Nazer et al. [9] caracterizaron escorias de fundiciones chilenas del siglo XIX, procedentes

**Tabla 4.3:** Composición mineralógica y química de la escoria de fundiciones chilenas [ %] [6, 3, 7, 8].

| Compuesto / Elemento           | Caletones | Ventanas | H. V. Lira | Chuquicamata |
|--------------------------------|-----------|----------|------------|--------------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 66,76     | 68,85    | -          | -            |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | -         | -        | 5,14       | 10,5         |
| SiO <sub>2</sub>               | 22,76     | 19,08    | 27,89      | 32,9         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,44      | 2,59     | 2,91       | -            |
| CuO                            | 1,43      | 1,08     | -          | -            |
| CaO                            | 1,23      | 2,07     | -          | -            |
| Fe                             | 46,70     | 48,16    | 41,45      | 44,1         |
| O                              | 35,95     | 34,76    | -          | -            |
| Si                             | 10,64     | 8,92     | -          | -            |
| Cu                             | 1,15      | 0,86     | 0,75       | 1,8          |
| Al                             | 1,82      | 1,37     | -          | -            |
| S                              | 0,24      | 0,29     | 1,01       | 0,4          |

**Tabla 4.4:** Composición mineralógica de escoria histórica de fundiciones chilenas [ %] [9].

| Compuesto                      | Escoria 1 | Escoria 2 | Escoria 3 | Escoria 4 |
|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| SiO <sub>2</sub>               | 39,14     | 38,33     | 45,02     | 49,25     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 30,48     | 20,40     | 36,62     | 18,14     |
| CaO                            | 13,41     | 26,10     | 7,72      | 14,32     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 8,39      | 7,76      | 5,21      | 8,37      |
| MgO                            | 2,09      | 2,14      | 1,53      | 1,05      |
| K <sub>2</sub> O               | 1,5       | 0,78      | 0,54      | 2,21      |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 1,20      | 0,64      | 0,55      | 0,16      |
| Na <sub>2</sub> O              | 1,05      | 0,64      | -         | -         |
| CuO                            | 0,57      | 0,69      | 1,24      | 0,72      |

de vertederos abandonados en la región de Atacama, parte de los resultados se muestran en la Tabla 4.4, donde "-" significa que no se detectó el compuesto. Se observa que las escorias presentan un elevado contenido de SiO<sub>2</sub> (38-49 %) y uno bastante más bajo de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (18-37 %), además de un considerable porcentaje de CaO (8-26 %), lo que contrasta en cierta parte con la composición típica de las escorias y con las escorias actuales mostradas en la Tabla 4.3.

Esta información evidencia una brecha importante en la composición química y mineralógica de las escorias, la cual se debe a diversos factores, entre ellos, las características del mineral procesado, los sistemas de control de diversas variables, los tipos de equipos que utiliza la fundición, entre otras. Estas diferencias permiten realizar una evaluación sobre los posibles usos que pueda tener cada escoria, según su composición química y mineralógica. Como se pudo ver en la Tabla 4.3,

existen escorias con elevados contenidos de hematita, hierro y cobre, al mismo tiempo que presentan bajo contenido de sílice y alúmina, por lo tanto, escorias con estas características, que son ricas en metales valiosos, tienen más potencial económico si son procesadas para la recuperación de estos metales. A diferencia de las escorias de la Tabla 4.4, que presentan altos niveles de sílice y óxido de calcio, y bajos contenido de hematita, por lo que estas características sugieren que son más adecuadas para su uso en el área de construcción por sus propiedades cementantes.

El análisis de la composición de escorias permite darle un uso más eficiente a este recurso, ya que por ejemplo, si se procesara una escoria en la cual predomina el contenido de sílice por sobre el de hierro, con el objetivo de recuperar el metal, la ganancia económica sería menor y la generación de desechos sería mayor, si se compara con la escoria de alto contenido de hierro y bajo de sílice. Así mismo, si se destinase escoria con presencia sobresaliente de hierro, a ser utilizada en el área de construcción, se estaría desaprovechando la oportunidad de generar un mayor valor económico al recuperar el metal.

## **4.2 Procesos metalúrgicos para la obtención de aleaciones desde escoria de fundición de cobre.**

A continuación, se presentan alternativas de procesos pirometalúrgicos para tratar la escoria de cobre y obtener materia prima para la fabricación de aleaciones, ya sea en forma de arrabio o de concentrados de hierro. En cada uno de ellos se explican sus conceptos básicos, las reacciones principales, parámetros relevantes, y características sobre el producto obtenido.

Dentro de este estudio bibliográfico no se consideran procesos que actualmente no se puedan implementar en la industria minera, ya que el objetivo principal es realizar una comparación entre ellos para brindar información que ayude a la implementación de estas tecnologías en fundiciones chilenas de cobre, según las características y necesidades de cada una. Sin embargo, los resultados que se presentan a continuación fueron obtenidos a partir de investigaciones que realizaron experimentos a nivel de laboratorio, por lo tanto, existen distintos factores como la temperatura, el tipo de indumentaria, el control de atmósfera, la cantidad de escoria procesada, entre otros, que

pueden favorecer el desarrollo del proceso, y que se deben reevaluar al momento de escalarlo a nivel industrial.

#### 4.2.1 Reducción por fusión.

La reducción por fusión es un método que comúnmente se lleva a cabo en un solo horno de arco eléctrico, donde los óxidos y sulfuros metálicos presentes en la escoria de cobre pueden ser reducidos a sus respectivos estados metálicos. La Figura 4.2 ilustra el diagrama del proceso y las principales reacciones involucradas, donde se carga al horno la escoria de cobre previamente molida, un agente reductor y un fundente. Como agente reductor se puede utilizar coque o carbón, mientras que como fundente se utiliza óxido de calcio (CaO) o fluoruro de calcio (CaF) [5].

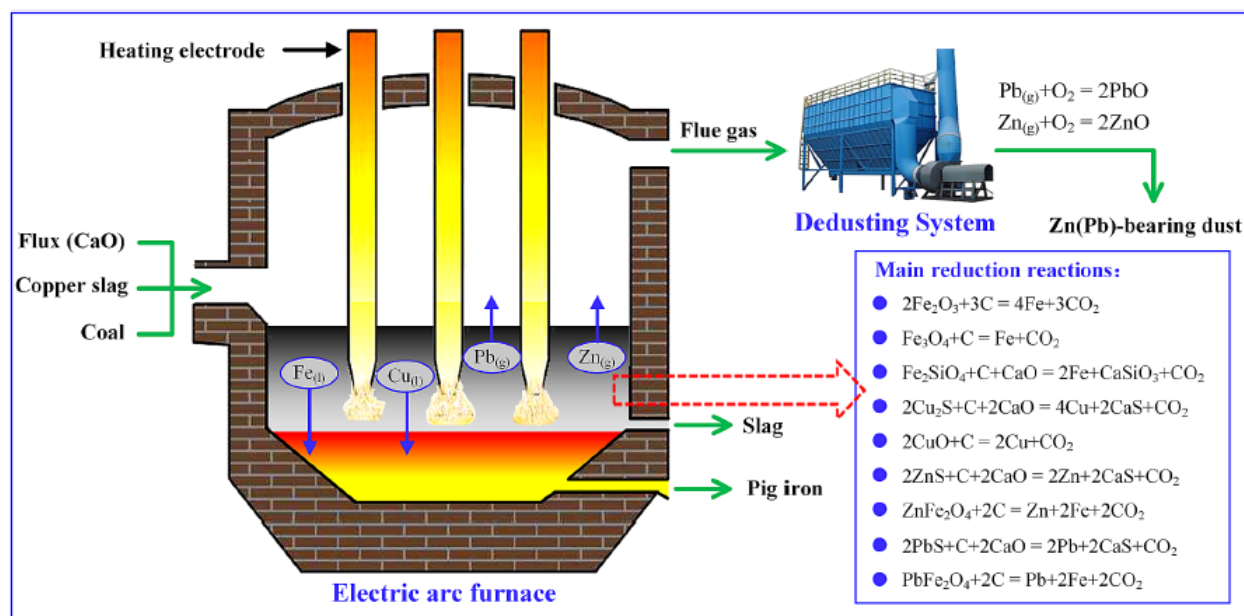


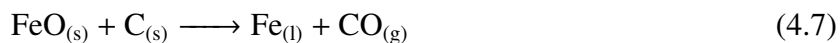
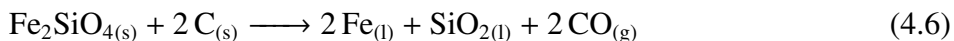
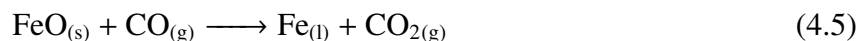
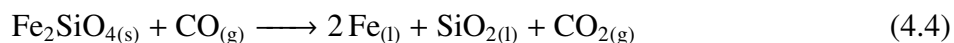
**Figura 4.2:** Diagrama de flujo de reducción por fusión para el tratamiento de escorias de cobre en horno de arco eléctrico [5].

Una vez fundida la escoria, los metales se van al fondo del horno debido a su mayor densidad, mientras que el resto de los minerales menos densos forman una escoria secundaria en la parte superior del horno. Metales como el zinc (Zn) y el plomo (Pb), que tienen una presión de vapor saturada más alta, se evaporan y son arrastrados por el flujo de gas fuera del horno, a temperaturas entre 980 – 1000 °C [5].

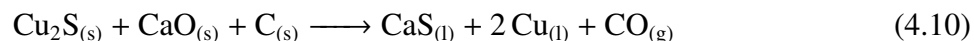
Durante el proceso de reducción, el carbono en estado sólido reacciona con el oxígeno y se convierte en gas CO, según las reacciones 4.1, 4.2 y 4.3 a temperaturas por encima de los 900 °C [27].



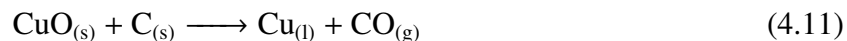
Así, el óxido de hierro se reduce a partir de la descomposición de la fayalita por reducción directa con el carbono sólido y reducción indirecta con gas CO, según las reacciones 4.4, 4.5, 4.6 y 4.7 [28] a temperaturas sobre los 1400 °C.



La adición de CaO como fundente favorece la descomposición de la fayalita y la reducción del óxido de hierro, según muestra la reacción 4.8. Además, permite disolver el azufre presente y eliminarlo de la fase metálica obtenida, mediante las reacciones 4.9 y 4.10 [29].



Además, el óxido de cobre se puede reducir y disolver fácilmente a bajas temperaturas, en una fase de metal fundido según la reacción 4.11 [30].



Por lo tanto, para que estas reacciones ocurran y el proceso se realice con éxito, la temperatura de operación debe estar por sobre los 1400°C. Erdenebold, et al. [27] estudió el efecto de la temperatura en el proceso de reducción por fusión, realizando experimentos a 1300 °C, 1400 °C, 1500 °C y 1600 °C, manteniendo las mismas condiciones de tiempo de reducción (30 min) y cantidad de carbono añadido (9 g por cada 100 g de escoria). Los resultados mostraron que a la temperatura de 1600 °C se logró recuperar el 100 % del Fe. Además, determinó que a 1300 °C el 58 % en peso de la escoria no se fundía, lo cual es una condición necesaria para llevar a cabo el proceso.

Por otra parte, Hwang et al. [30] estudió el efecto del tiempo, de 0 a 30 min en intervalos de 5 min, manteniendo las mismas condiciones de temperatura (1600 °C) y de carbón añadido (9 g por cada 100 g de escoria). Los resultados mostraron que a los 30 min se deja de observar Fe y Cu en la escoria reformada, es decir, hubo una recuperación del 100 % de ambos metales.

Diversos autores han realizado estudios similares sobre el efecto de la temperatura y el tiempo [27, 28, 29, 30, 31], y coinciden en que estas condiciones son las más óptimas para desarrollar el proceso de reducción por fusión y obtener una aleación a partir de escoria de fundición de cobre. Los resultados más favorables de estas investigaciones se muestran en la Tabla 4.5, así como también las condiciones de tiempo y temperatura a los que se realizaron, donde NR significa que tal información no es reportada en el artículo y no se disponía de los datos necesarios para obtenerla mediante un balance de masa.

Como se ve en los resultados, es posible obtener una aleación con aproximadamente un 87 % de Fe y un 3 % de Cu, con una recuperación cercana al 100 %. Este arrabio podría utilizarse en reemplazo de los lingotes de hierro fundido para la fabricación de otras aleaciones, ya que puede ser mezclada con otros metales para ajustar la composición requerida. La presencia del Cu en aleaciones en un rango de 1 a 3,5 %, afecta favorablemente la resistencia al desgaste, a la corrosión,

**Tabla 4.5:** Ley y recuperación de Fe y Cu del arrabio generado mediante reducción por fusión.

| Temperatura °C | Tiempo min | %Fe   | %Cu  | %RFe | %RCu | Referencia |
|----------------|------------|-------|------|------|------|------------|
| 1600           | 25         | 87,45 | 3    | 100  | 100  | [29]       |
| 1600           | 25         | 87,45 | 2,93 | NR   | NR   | [28]       |
| 1600           | 30         | 87,45 | 2,93 | 100  | 100  | [30]       |
| 1600           | 30         | 87,45 | 2,93 | 100  | NR   | [27]       |
| 1600           | 30         | 86    | 3    | 100  | NR   | [31]       |

a la tracción, y la dureza. Adicionalmente, Wang et al. [28] y Tian et al. [5] concluyen que la nueva escoria resultante del proceso de reducción por fusión con adición de CaO, permite obtener una composición química similar a la de la escoria de alto horno, escoria ampliamente utilizada como materia prima para la fabricación de cemento Portland, lo que daría más valor económico al reciclaje de escorias de fundiciones de cobre. El primer autor plantea que para esto la adición de CaO debe ser entre el 5 y el 10 % en peso, mientras que el segundo dice que debe ser entre un 10 y 20 %.

El cemento Portland está compuesto principalmente por Ca, Si, Al y Fe, y los materiales utilizados para su fabricación incluyen la piedra caliza, conchas, arcilla, arena de sílice, mineral de hierro y escoria de alto horno, debido a que su composición química es muy similar a la del cemento Portland. El proceso de fabricación del cemento implica la una alta emisión de CO<sub>2</sub>, ya que se debe quemar la piedra caliza a altas temperaturas. El uso de escoria de alto horno en reemplazo parcial como materia prima puede reducir en un 40 % la generación de CO<sub>2</sub> [28].

Finalmente, respecto al polvo de Zn recolectado por Wang et al. [28] en la salida de gases, se obtuvieron dos tipos de zinc; uno a partir del proceso sin adición de CaO y otro con adición. Las cenizas contenían un 81 y un 52 % de Zn respectivamente, esta última también mostró contaminación de algunas impurezas como Ca, Fe, Si y Pb. De todas formas, los valores de Zn en las cenizas son similares a los de concentrados de zinc para la producción primaria de este metal.

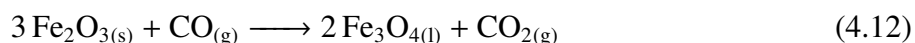
De esta forma, la reducción por fusión muestra ser un proceso que no genera desechos sólidos y que aporta valor económico a cada uno de los tres productos generados; arrabio, escoria secundaria y polvo de Zn.

#### 4.2.2 Reducción por tostado seguida de separación magnética.

La reducción por tostado seguido de separación magnética se considera una ruta eficaz para la recuperación de Fe, Cu, Zn y Pb, desde la escoria de fundiciones de cobre. Este proceso promueve la reducción de fases portadoras de metales y el aumento de tamaño de las partículas más finas, lo cual facilita su recuperación en las etapas posteriores [32].

En general, este proceso se subdivide en varias etapas; molienda, tamizado, dosificación de agente reductor y fundente, mezcla, granulación, reducción por tostado, molienda y finalmente separación magnética. Adicionalmente, es posible recolectar el polvo de Zn y Pb que es arrastrado por el flujo de gas de salida, la Figura 4.3 ilustra un diagrama de flujo típico de la reducción por tostado seguido de separación magnética [5].

La etapa de reducción por tostado se realiza normalmente a temperaturas entre 1200-1300 °C durante un tiempo que puede variar entre 30-90 min. Mientras que las principales reacciones involucradas incluyen la gasificación del carbono mediante su reacción con el oxígeno (Ecuación 4.3) y la reducción de compuestos de óxidos de hierro. Bajo esta atmósfera y a la temperatura adecuada, la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) se reduce a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (Ecuación 4.12), y esta a su vez se reduce a wustita ( $\text{FeO}$ ) (Ecuación 4.13) para finalmente obtener Fe metálico mediante la ecuación (Ecuación 4.5) [33]. La fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) y la calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) son difíciles de reducir a esta temperatura [34], sin embargo, con la dosis adecuada de CaO u otros aditivos es posible mejorar la eficiencia de la recuperación, según las reacciones 4.8, 4.9 y 4.10.



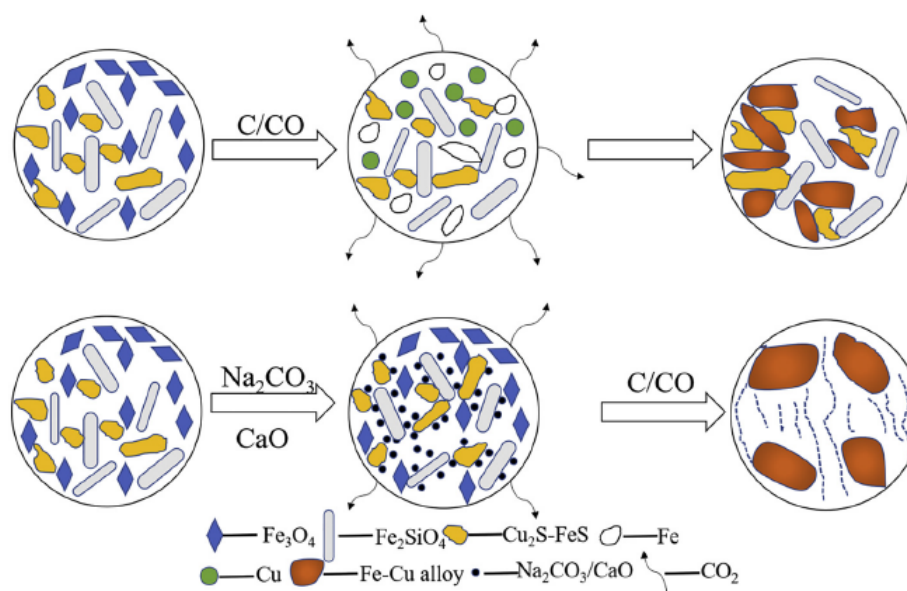
Tian et al. [5] realizó una revisión bibliográfica sobre el proceso, y en base a numerosos estudios, plantea que dentro de los parámetros más importantes se encuentran la temperatura y tiempo de reducción, el agente reductor y el aditivo, la finura de molienda y la intensidad del campo magnético, donde la optimización de aditivos se ha convertido en el principal foco de investigación para mejorar



**Tabla 4.6:** Parámetros y resultados experimentales de reducción por tostado seguido de separación magnética para el procesamiento de escorias de cobre [5].

| Temperatura<br>°C | Tiempo<br>min | Grado de<br>molienda             | Intensidad<br>campo magnético | Ley / Recuperación ( %/ %) |                |                 |               |
|-------------------|---------------|----------------------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------|-----------------|---------------|
|                   |               |                                  |                               | Fe                         | Cu             | Zn              | Pb            |
| 1280              | 35            | 72 % pasante<br>74 $\mu\text{m}$ | 143,31 kA/m                   | 90,35/<br>89,70            | NR             | NR              | NR            |
| 1250              | 80            | 83 % pasante<br>74 $\mu\text{m}$ | 1800 G                        | 90,31/<br>95,08            | 1,55/<br>85,33 | NR              | NR            |
| 1250              | 90            | 75-104 $\mu\text{m}$             | 0,03 T                        | 66,1/<br>87,03             | 1,0/<br>75,9   | NR              | NR            |
| 1250              | 80            | 85 % pasante<br>74 $\mu\text{m}$ | 1000 G                        | 94,3/<br>90,0              | 1,2/<br>86,5   | 50,65/<br>92,4  | 8,56/<br>91,9 |
| 1200              | 70            | 95 % pasante<br>74 $\mu\text{m}$ | 0,08 T                        | 90,68/<br>90,49            | 0,66/<br>79,53 | NR              | NR            |
| 1300              | 35            | 60 % pasante<br>45 $\mu\text{m}$ | 95,54 kA/m                    | 92,79/<br>88,12            | NR             | 79,59/<br>63,87 | NR            |
| 1250              | 35            | 80 % pasante<br>74 $\mu\text{m}$ | NR                            | 65,83/<br>89,6             | 0,44/<br>82,26 | NR/<br>90,54    | NR/<br>96,8   |

El mecanismo de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{CaO}$  que promueve la reducción de la escoria de cobre se muestra en la Figura 4.4, donde en ausencia de aditivos los granos resultantes están compuestos principalmente por fayalita, mata ( $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeO}$ ) y la aleación Fe-Cu. En contraste, cuando sí hay adición, la fayalita y la mata desaparecen, promoviendo la formación de la aleación [12].

**Figura 4.4:** Diferencia microestructural de los granos de escoria durante la reducción, sin y con adición de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{CaO}$  [12].

La temperatura y el tiempo de reducción son factores importantes que influyen en la reducción de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  a hierro metálico durante el proceso. Zhang et al. [13] desarrolla un experimento para evaluar sus efectos y comportamiento, las Figuras 4.5 y 4.6 muestran la ley y la recuperación de Fe bajo diferentes temperaturas y tiempos, con una adición de carbón y CaO del 35 % y 20 % en peso, respectivamente. La Figura 4.5, muestra que el aumento de la temperatura mejoró significativamente la ley de Fe del concentrado obtenido, donde la temperatura más alta provoca una rápida reducción de los óxidos de Fe a su estado metálico. Mientras que en la Figura 4.6 se observa que la recuperación de Fe primero aumenta, pero luego de 30 min decae y mantiene esta tendencia a lo largo del tiempo. Por lo tanto, las condiciones óptimas donde se obtiene un máximo en la ley y en la recuperación de Fe, en este caso, son 1300 °C durante 30 min.

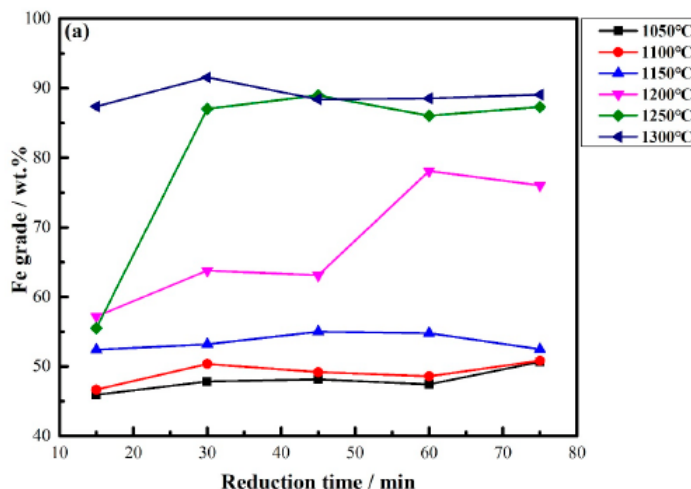


**Figura 4.5:** Efecto de la temperatura y tiempo de reducción en la ley de Fe [13].

Finalmente, es posible ver que a partir de este proceso se obtienen tres productos; el concentrado de Fe-Cu en estado metálico, el polvo de Zn recolectado en la salida de gases, y las colas, que representan la parte no magnética de la escoria tratada. Los dos primeros productos poseen características similares a la aleación Fe-Cu y polvo de Zn recuperados mediante reducción por fusión, por lo que también es posible utilizarlos como materia prima de aleaciones y en la producción primaria de Zn, tal como se mencionó en la sección anterior. Adicionalmente, Li et al. [35] confirma que la fracción no magnética puede ser mezclada con clinker y yeso para ser utilizada en la fabricación de cemento Portland. Así, la reducción por tostado seguida de separación magnética muestra ser un proceso con el cual es posible recuperar los metales con valor económico desde la escoria de cobre, al mismo

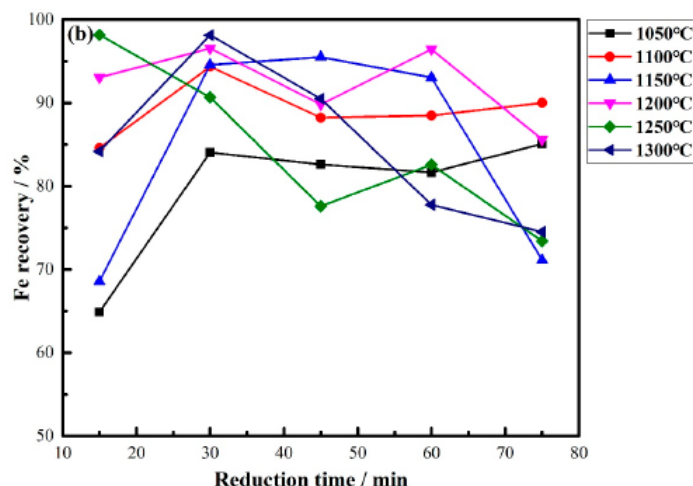


**Figura 4.6:** Efecto de la temperatura y tiempo de reducción en la recuperación de Fe [13].

tiempo que se aporta valor a los otros subproductos que se generan, siendo una opción que no genera nuevos desechos sólidos.

#### 4.2.3 Oxidación en estado líquido seguido de separación por gravedad y separación magnética.

Este proceso se basa en la transformación de fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SO}_4$ ) y sulfuro ferroso ( $\text{FeS}$ ) en magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), para luego separar la parte magnética de la no magnética y recuperar el Fe en un concentrado de magnetita.

La Figura 4.7 muestra el diagrama de flujo del proceso [5]; el cual comienza con la mezcla de la escoria con el aditivo ( $\text{CaO}$ ), seguido de la oxidación en estado líquido mediante inyección de oxígeno o aire, para luego someterla a un enfriamiento lento y posterior molienda para llevar a cabo la primera separación física mediante gravedad, obteniendo un concentrado de cobre y separando magnéticamente la parte restante.

El proceso de oxidación en estado líquido se realiza aproximadamente a  $1380^\circ\text{C}$  por 60 min [14], durante esta etapa la fayalita y el sulfuro ferroso pasan a magnetita mediante las siguientes transformaciones;  $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{FeS} \longrightarrow \text{FeO} \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ , gracias a la acción del oxígeno [5]. Fan et al. [36] estudió el mecanismo de reacción del proceso y plantea que la difusión

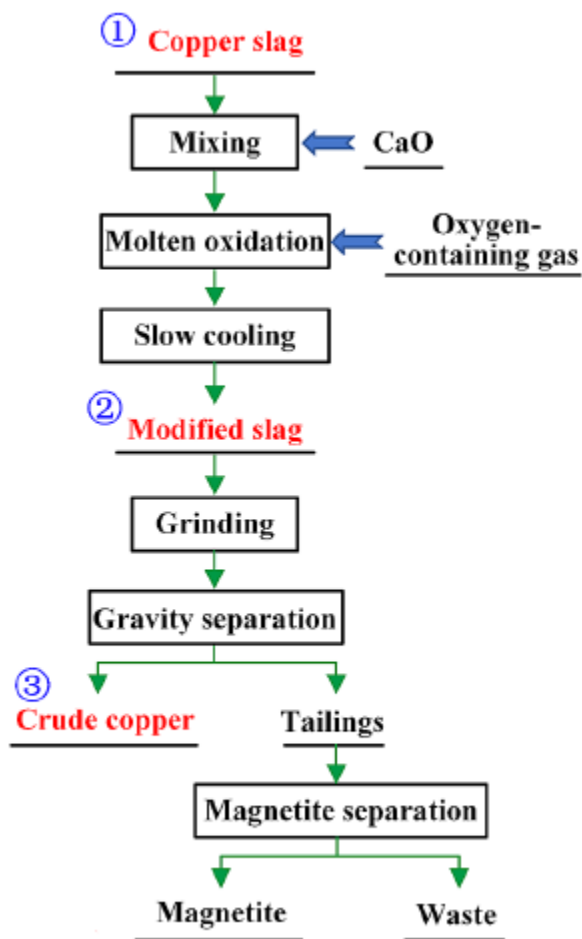
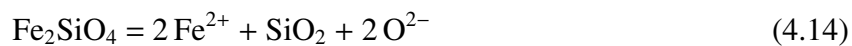
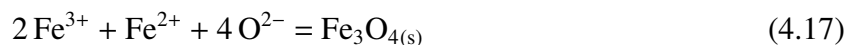


**Figura 4.7:** Diagrama de flujo del proceso de oxidación en estado líquido seguido de separación por gravedad y separación magnética [5].

del oxígeno parte desde el seno del cuerpo del gas hacia la superficie de la escoria, donde se produce una capa límite en la que ocurre la oxidación del ion ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) presente en la fayalita y el sulfuro ferroso (ver Ecuación 4.14 y 4.15) mediante intercambio iónico. Esto trae como consecuencia la formación del ion férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ), como se representar en la Ecuación 4.16.



Lo anterior conduce a un aumento paulatino de la concentración del ion férrico, y en su presencia se da lugar a la formación de magnetita (ver Ecuación 4.17) [36], la cual precipita en estado sólido debido a su baja solubilidad y elevado punto de fusión.



Por otra parte, el cobre presente en forma de  $\text{Cu}_2\text{S}$  se puede recuperar en su estado metálico según las Ecuaciones 4.18 y 4.19 [5]. Sin embargo, para obtener la mayor recuperación de magnetita y cobre simultáneamente, la presión parcial de oxígeno y azufre deben ser adecuadas para la temperatura de trabajo. Como se muestra en el diagrama de fases del sistema Cu-Fe-O-S (Figura 4.8), existe un rango donde coexisten la magnetita y el cobre metálico, cuando el  $\log(p_{\text{O}_2}/p^\theta)$  está entre -5,6 y -2,9 y el  $\log(p_{\text{S}}/p^\theta)$  está por debajo de -5,7 a 1380 °C (1653 K) [14].

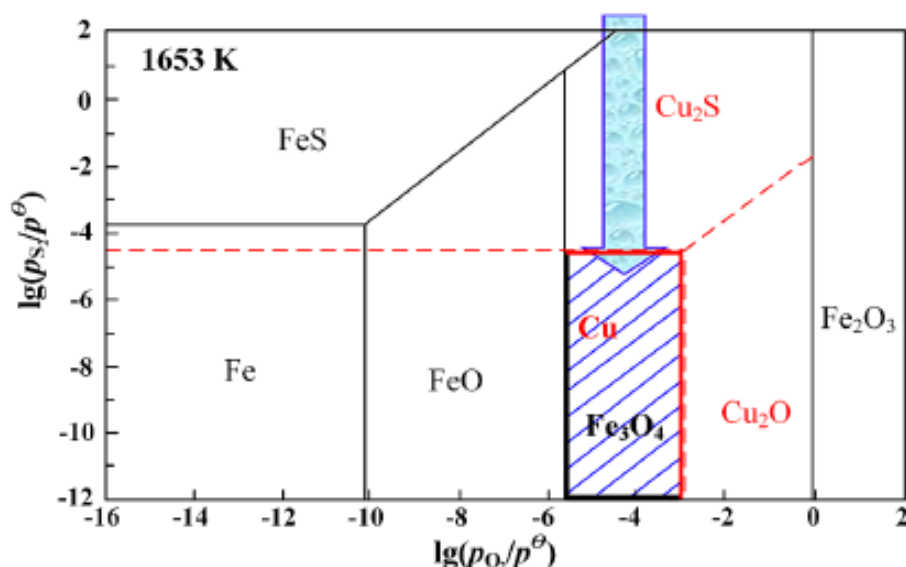
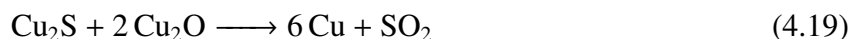
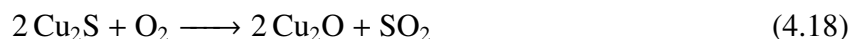


**Figura 4.8:** Rango de coexistencia entre cobre metálico y magnetita, en diagrama de fases del sistema Cu-Fe-O-S [14].

El uso de aditivos, como  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaF}$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ayudan a disminuir la energía de activación de la fayalita y a controlar el aumento de la viscosidad en la escoria producto de la constante generación de magnetita. Disminuir la viscosidad de la escoria ayuda a aumentar las probabilidades de colisión y crecimiento de las partículas de cobre metálico y magnetita, lo que implica una mayor eficiencia en el proceso de separación posterior [5].

Cao et al. [14] consiguió obtener una ley del 60,19 % de Fe en el concentrado de magnetita y un 92,27 % de cobre durante el proceso de oxidación en estado líquido, luego de la molienda y separaciones, obtuvo una recuperación del 90,0 % y 62,32 % respectivamente. Este resultado se obtuvo con un 3 % de  $\text{CaO}$ , 1 % de  $\text{CaF}$  y a 1380 °C por 60 min.

En este caso, el producto principal corresponde al concentrado de magnetita, sin embargo, en este estado no puede ser utilizado como materia prima de aleaciones debido a su alto contenido de oxígeno, el cual deteriora ampliamente las propiedades mecánicas de los aceros. Una buena opción es procesarlo para obtener pellets de hierro, los cuales pueden ser empleados como alimentación en los altos hornos. Estos pellets son generados a partir de concentrados con un alto contenido de magnetita, aunque su fabricación es relativamente compleja debido a la gran cantidad de variables involucradas, como la composición química del concentrado, temperatura, presión parcial de oxígeno, entre otros. Actualmente, existe un gran interés en la industria del procesamiento de pellets por encontrar nuevas y diversas opciones de materias primas ricas en magnetita, ya que los minerales de hierro que la contienen en mayor cantidad son cada vez más escasos [37]. De esta forma, el concentrado de magnetita podría ser una excelente opción para la fabricación de pellets de hierro, para luego ser utilizados en alimentación de alto horno, lo que no solo aporta valor al reciclaje de escoria, sino que también aparece como una posible solución a la problemática de la industria mencionada.

Adicionalmente, la oxidación en estado líquido seguido de separación por gravedad y separación magnética, otorga dos subproductos más; cobre en estado metálico y las colas, es decir, la parte no magnética. En el caso del primero, se tiene una ley superior al 90 % de Cu, por lo que podría ser recirculado al proceso de conversión, donde actualmente se agrega chatarra de cobre y/o ánodos en mal estado que no pasaron el control de calidad [38], existen tecnologías como el convertidor Peirce Smith de Metso Outotec que permiten agregar estos elementos a la carga [39]. Mientras que en el

caso de la parte no magnética, no existen estudios sobre la composición química resultante, por lo que no es posible asegurar ni descartar que se pueda utilizar como materia prima en la fabricación de cemento Portland.

#### 4.2.4 Sulfidización de líquido fundido seguido de flotación y separación magnética.

El proceso de sulfidización de líquido fundido, seguido de flotación y separación magnética para el tratamiento de escoria de cobre, se compone de 6 etapas principales [5]. La Figura 4.9 ilustra el diagrama de flujo del proceso completo, comenzando por la mezcla de la escoria con aditivos, seguido de la sulfidización de líquido fundido, que debe incluir un enfriamiento lento para posteriormente pasar a la etapa de molienda y flotación, en ella se recupera un concentrado de cobre y las colas son sometidas a separación magnética para recuperar el hierro en forma de concentrado de magnetita.

Durante el proceso de sulfidización de líquido fundido, se utilizan aditivos como el CaO, MnO, además de aditivos compuestos que contengan sulfuros como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeS, FeS<sub>2</sub>, entre otros. Estos compuestos facilitan la transformación de Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y de CuO a CuS, ya que ayudan a bajar la energía de activación de la fayalita, disminuyen la viscosidad de la escoria, y por lo tanto permiten un mayor crecimiento de granos de las partículas finas [5].

El óxido de calcio (CaO) reacciona preferentemente con la sílice (SiO<sub>2</sub>), tomando el lugar del FeO en la fayalita y generando CaO · SiO<sub>2</sub> (ver Ecuación 4.20). De esta forma, se “libera” el FeO y puede reaccionar con Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para formar Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetita), según la Ecuación 4.21 [15].



Por otra parte, el cobre presente en forma de óxidos es modificado mediante el proceso de sulfidización para ser recuperado posteriormente por flotación. Para esto, se utiliza algún aditivo compuesto, de los mencionados anteriormente, que permite que la reacción 4.22 ocurra. Además,

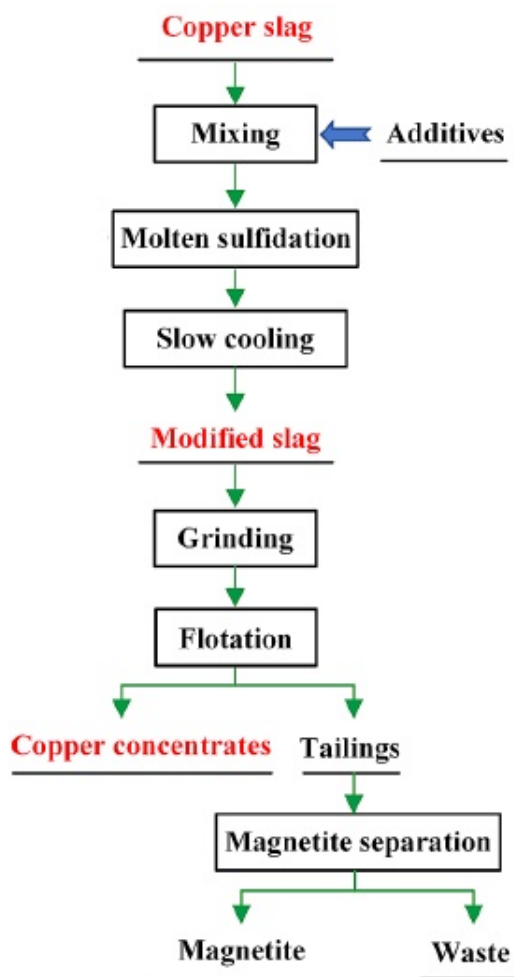


**Figura 4.9:** Diagrama de flujo de sulfudización seguido de flotación y separación magnética para el procesamiento de escoria de cobre [5].

Guo et al. [15], determinaron mediante un estudio termodinámico que el  $\text{Cu}_2\text{O}$ , y otros óxidos de cobre, se sulfudizan completamente en temperaturas de 1250-1350 °C.



Luego de modificar la composición mineralógica de la escoria mediante la transformación de fayalita en magnetita, y de óxidos de cobre en sulfuros, se pasa a las etapas de molienda y flotación. Sin embargo, es fundamental que antes de pasar a estas etapas, la escoria sea enfriada de manera lenta al menos hasta los 900 °C para promover la formación de la estructura cristalina, ya que de lo contrario (con un enfriamiento rápido) predominarán las fases vítreas, donde el metal de interés

queda encapsulado y no puede ser recuperado por flotación.

Guo et al. [15] realizaron una comparación de la recuperación y ley de cobre de los concentrados obtenidos en flotación. Estos concentrados provienen de dos tipos diferentes de escorias; una fue sometida al proceso de sulfudización en estado líquido, por lo que su composición mineralógica fue modificada, y la otra no. Sus resultados arrojaron un aumento en la ley de un 6,43 % a un 11,04 % cuando la escoria era modificada, mientras que respecto a la recuperación, no se presentaron variaciones relevantes, manteniéndose alrededor del 72 % para ambas escorias, como se muestra en la Figura 4.10.

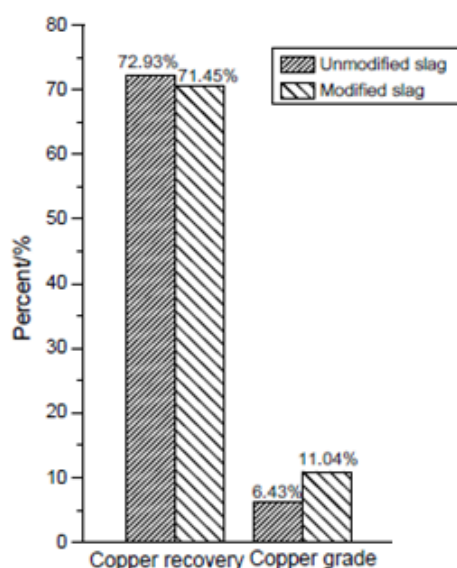


**Figura 4.10:** Recuperación de cobre y ley del concentrado obtenido por flotación [15].

Siguiendo esta misma lógica, las colas resultantes del proceso de flotación anterior, pasaron a la etapa de separación magnética, donde se midió la recuperación y la ley de hierro de los dos tipos de concentrados. Como se muestra en la Figura 4.11, la recuperación del hierro aumentó significativamente cuando la escoria fue modificada, de un 32,40 % a un 63,26 %, mientras que la ley no presentó cambios significativos, manteniéndose alrededor de un 56 %. Estos resultados confirman que la transformación de fayalita a magnetita fue exitosa.

Además de los resultados anteriores, Guo et al. [15] estudiaron los parámetros más relevantes del proceso de sulfudización de la escoria de cobre, concluyendo que los valores óptimos son una basicidad de 0,45, un 12 % de uso de aditivos compuestos, a una temperatura de 1350 °C por 120

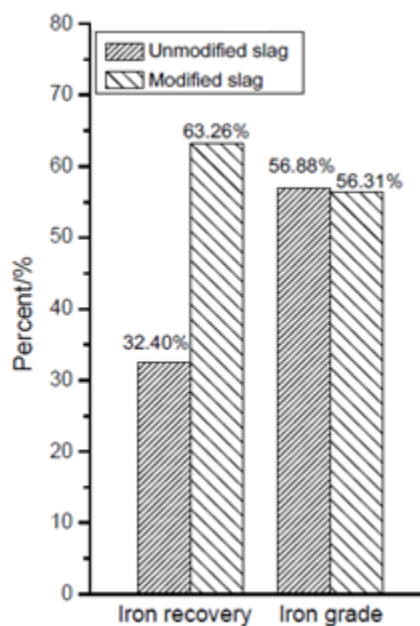


**Figura 4.11:** Recuperación de hierro y ley del concentrado de magnetita obtenido por separación magnética [15].

min, con un enfriamiento posterior de 1,5 °C/min hasta los 900 °C.

Este proceso otorga 3 productos; un concentrado de magnetita, la parte no magnética de la escoria tratada y un concentrado de cobre. El concentrado de magnetita es similar al obtenido en la oxidación en estado líquido, por lo que su posible uso también va enfocado a la fabricación de pellets. Las colas tampoco presentan estudios sobre su composición, por lo que al igual que las del proceso anterior, no es posible confirmar o descartar un posible uso, por lo que actualmente son consideradas un desecho sólido. Distinto es el caso del concentrado de cobre, donde dicho metal se presenta en forma de sulfuros, gracias a esto podría ser recirculado al proceso de flotación, en el cual ingresa el mineral con una ley cercana al 1 % de Cu y resulta en un concentrado con leyes entre 25-30 % [40], que posteriormente son secados y enviados a fusión.

### 4.3 Análisis comparativo de porcesos.

A partir de la información recopilada y presentada en la sección anterior, se establecen ocho parámetros para realizar un análisis comparativo entre procesos. Estos son: la temperatura y tiempo

de reacción, la cantidad de etapas que componen cada proceso, la recuperación y ley de Fe y Cu, y el tipo de producto obtenido.

En el caso de la temperatura, el tiempo y la cantidad de etapas, los valores elevados representan una desventaja para el proceso. Esto se debe a que entre más alta la temperatura mayor es el consumo energético, entre mayor es el tiempo se podría tener menos producción –aunque esto también depende de la capacidad de carga de cada horno-, y entre más etapas sean se necesita un mayor espacio físico, un aumento en el control para las variables de cada etapa, mayor personal, mayor inversión, entre otras.

Mientras que, en el caso de la recuperación y la ley del hierro y cobre, los valores más elevados representan una ventaja para el proceso ya que a mayor recuperación se reutiliza un mayor porcentaje de los metales de interés, disminuyendo las cantidades de estos en los residuos secundarios, y a mayor ley, el producto obtenido es de mayor calidad al tener menos presencia de impurezas.

Por otra parte, el arrabio se considera un mejor producto final en comparación al concentrado de magnetita en términos de materia prima para la fabricación de aleaciones. Esto se debe principalmente a que la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) está compuesta por un 72,36 % de Fe y un 27,64 % de oxígeno. Esto significa que la máxima ley de hierro que se puede obtener es del 72,36 %, considerando un concentrado compuesto en su totalidad por magnetita, lo cual no es posible ya que contienen un gran porcentaje de humedad, y de de impurezas que no fueron eliminadas en etapas previas. Además, la presencia de oxígeno es perjudicial para las propiedades mecánicas de los aceros, por lo que se debe considerar una etapa posterior para eliminarlo. Otra desventaja que tiene el concentrado de magnetita en comparación al arrabio es que no presenta otros metales de interés, cabe recordar que el concentrado de cobre obtenido es un producto aparte y no necesariamente seguirá la misma línea de procesamiento que el del concentrado de magnetita para la fabricación de aleaciones.

La Tabla 4.7 muestra dicha información correspondiente a cada proceso, donde los proceso A, B, C y D representan la reducción por fusión, la reducción por tostado - separación magnética, la oxidación en estado líquido - gravedad - separación magnética, y la sulfidización de líquido fundido - flotación - separación magnética, respectivamente. En ella se consideran los valores optimizados tanto de condiciones operacionales como de resultados. En algunos casos se presenta un rango de

valores debido a que los autores han obtenido algunas diferencias en los resultados, lo cual viene determinado por las condiciones de trabajo entre el experimento de un autor y otro.

**Tabla 4.7:** Comparación entre procesos según parámetros.

| Parámetro              | Proceso A | Proceso B   | Proceso C | Proceso D |
|------------------------|-----------|-------------|-----------|-----------|
| Temperatura [°C]       | 1600      | 1200-1300   | 1380      | 1350      |
| Tiempo [min]           | 25-30     | 35-90       | 60        | 120       |
| Etapas [-]             | 1         | 8           | 6         | 6         |
| Recuperación de Fe [%] | 100       | 87,03-95,08 | 90,0      | 63,26     |
| Ley de Fe [%]          | 86-87,45  | 65,83-94,3  | 60,19     | 56,31     |
| Recuperación de Cu [%] | 100       | 75,9-86,5   | 62,32     | 72,93     |
| Ley de Cu [%]          | 2,93-3    | 0,44-1,55   | 92,27     | 11,04     |
| Tipo de producto [-]   | Arrabio   | Arrabio     | Magnetita | Magnetita |

Se observa que la reducción por fusión es un proceso que resalta por sobre los demás en relación al tiempo de reacción, su número de etapas y las recuperaciones de Fe y Cu. Mientras que la ley de Fe obtenida en el producto final está dentro de los mejores valores, compitiendo con el proceso de reducción por tostado y separación magnética, que presenta una mayor variación en este punto, con valores por debajo y por sobre lo reportado en reducción por fusión. Sin embargo, su temperatura de trabajo es muy superior a las demás, lo que opaca su gran eficiencia en los puntos anteriormente mencionados.

Contrariamente, la reducción por tostado y separación magnética opera a la temperatura más baja. Además, aunque sus recuperaciones de Fe y Cu no son las mejores, estas rondan el 90 y el 80 % respectivamente, siendo los valores que le siguen a la reducción por fusión, al igual que la ley de Fe obtenida en el arrabio. El tiempo de reacción presenta un rango amplio, como se mostró anteriormente en la Tabla 4.6, tres de los siete valores reportados corresponden a 35 min y los otros cuatro están entre 70 y 90 min, por lo que sus valores más bajos compiten directamente con la reducción por fusión, y sus valores más altos compiten con la oxidación en estado líquido. La mayor desventaja de este proceso es el número de etapas que lo conforman, siendo el flowsheet más largo de las cuatro propuestas.

Tanto en reducción por fusión como en reducción por tostado, la ley de cobre en el arrabio está ligada directamente a la recuperación, por lo que es lógico que la ley del primer proceso sea mayor. Aun así, en ambos casos el producto obtenido es óptimo para ser utilizado de materia prima para

fabricación de aleaciones.

Por otra parte, la oxidación en estado líquido destaca con una recuperación de Fe del 90 % y una ley de Cu del 92,27 %, ya que se obtiene un concentrado de Cu metálico separado del concentrado de magnetita, a diferencia de los demás procesos. Adicionalmente, trabaja a temperatura media, con tiempos cercanos al promedio y su número de etapas es menor al de la reducción por tostado. Sin embargo, la ley de Fe y la recuperación de Cu son de las más bajas.

Finalmente, la sulfidización en estado líquido comparte valores de temperatura, número de etapas y ley de Fe, con la oxidación en estado líquido, y aunque la recuperación de Cu es un poco mayor, esta se encuentra por debajo de los valores de los otros dos procesos. También se debe considerar que el cobre se recupera en forma de concentrado de sulfuros, por lo que difícilmente se podría utilizar como materia prima de aleaciones. Además, su tiempo de reacción y la recuperación de Fe, son por lejos los peores valores, con 120 min de reacción y una recuperación de apenas el 63,26 %.

Evidentemente, cada proceso tiene sus ventajas y desventajas, por lo que la elección de uno por sobre otro dependerá de diversos factores, como por ejemplo, el objetivo principal de la empresa, la capacidad de procesamiento que requieran, y la disponibilidad de espacio físico que posean. En base a los parámetros establecidos y analizados, se recomienda el proceso de reducción por fusión a aquellas empresas que no requieran procesar grandes cantidades de escoria, que tengan limitaciones de espacio, que necesiten disminuir la cantidad de desechos sólidos generados, y/o que posean escorias con altos contenidos de metales, ya que esto podría compensar el gran consumo energético en términos económicos debido a las excelentes recuperaciones. El proceso de reducción por tostado y separación magnética, se recomienda para empresas con altos niveles de procesamiento, espacio físico suficiente y disponibilidad de personal, donde la cantidad y calidad del o los productos obtenidos sea suficiente para compensar la gran inversión en equipos, personal, estudios de optimización de las diversas variables, además del consumo energético que demanda la molienda, y las pérdidas de hierro y cobre asociadas principalmente a la parte no magnética. Respecto a los dos procesos restantes, ninguno se recomienda si el objetivo principal es obtener aleaciones o materia prima para ellas, ya que el concentrado de magnetita no se puede utilizar directamente en este fin, debe pasar por un segundo proceso para la fabricación de pellets, lo cual deja estos procesos fuera de

competencia si se compara con reducción por fusión y reducción por tostado, ya que además sus rendimientos en los demás parámetros estudiados no resultan atractivos. Sin embargo, la oxidación en estado líquido seguida de gravedad y separación magnética puede ser de utilidad a empresas que tengan otro objetivo, donde un concentrado de magnetita y uno de cobre metálico de alta ley sean la mejor opción de recuperación de metales. Por otro lado, la sulfidización de líquido fundido seguido de flotación y separación magnética, no se recomienda como un método de recuperación de metales valiosos, más allá que sea para obtener materia prima de aleaciones o no, ya que es un proceso largo que incluye flotación y molienda, etapas que requieren un alto consumo de agua y energético, además de ser poco eficiente en términos de recuperación, ley y desechos asociados. El presente trabajo ha dejado demostrado que existen mejores alternativas en términos económicos, técnicos y medioambientales para la recuperación de metales valiosos desde escorias de fundiciones de cobre.

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La escoria de cobre se considera un desecho del rubro minero, sin embargo, presenta grandes cantidades de elementos valiosos como el hierro y el cobre que pueden ser recuperados y utilizados como materia prima para la fabricación de aleaciones, de esta forma se le da un mayor valor económico al reciclaje de escorias, al mismo tiempo que se disminuye el impacto medioambiental al prescindir de otras materias primas y al disminuir la tasa de acumulación de desechos sólidos.

Este trabajo recopiló información relevante sobre la composición química y mineralógica de escorias chilenas y del resto del mundo, donde se evidencia diferencias considerables en sus componentes, las cuales vienen determinadas por diversos factores, entre ellos las características del mineral procesado, el control de las variables operacionales y el tipo de tecnología de los equipos utilizados. Se obtuvo registros de la composición de escorias actuales de cuatro fundiciones chilenas (Caletones, Ventanas, Hernán Videla Lira y Chuquicamata), en ellas el porcentaje de hierro se encuentra entre el 40 y el 50 % y en algunas el contenido de cobre es mayor al 1 %, lo cual indica que dichas escorias son particularmente ricas en metales valiosos y por lo tanto, ideales para ser procesadas para la recuperación de estos. Caso contrario, el de las escorias históricas en Chile, donde la mayoría de las muestras tenían como principal componente la sílice, muy por sobre los compuestos de hierro, además de una fuerte presencia del óxido de calcio, lo cual las postula como un material ideal para su uso en la industria de la fabricación de cementos. El estudio de la composición de cada escoria permite darle un el uso oportuno según sus características, obteniendo una mayor ganancia económica y disminuyendo el impacto ambiental.

Se presentaron cuatro procesos pirometalúrgicos como opciones para el reciclaje de escoria enfocado en la recuperación de metales en forma de materia prima para la fabricación de aleaciones; reducción por fusión, reducción por tostado seguido de separación magnética, oxidación en estado

líquido seguido de separación por gravedad y separación magnética, y sulfidización de líquido fundido seguido de flotación y separación magnética.

Los procesos de reducción presentan una buena eficiencia en el reciclaje de escoria de cobre, ya que el hierro y el cobre se reducen a su estado metálico para formar una aleación, el zinc y el plomo son recuperados en la salida de gases en forma de polvo, y la escoria resultante, formada principalmente de sílice y óxido de calcio, presenta una composición química apta para ser utilizada como materia prima en la fabricación de cementos, por lo que ambos procesos permiten obtener subproductos útiles en otras áreas de la ingeniería. Aún así, presentan importantes diferencias en términos operacionales, ya que la reducción por fusión implica un elevado consumo energético por las altas temperaturas de trabajo y baja capacidad de carga, mientras que la reducción por tostado trabaja a menores temperaturas, pero con un flowsheet más complejo y un alto consumo energético requerido en la etapa de molienda.

Por otra parte, los procesos de oxidación y sulfidización presentan una menor eficiencia para el reciclaje de escoria en comparación a los procesos de reducción, ya que tienen menores recuperaciones y se realizan a mayores temperaturas, además de flowsheets complejos. Además, el producto principal es un concentrado de magnetita, lo cual es una desventaja si el objetivo es obtener materia prima para aleaciones, ya que, si bien este producto puede ser utilizado para este fin, primero debe someterse a otro proceso, donde la pelletización es una excelente opción puesto que su principal materia prima son los concentrados de magnetita. Este proceso adicional para fabricar pellets de hierro que sirvan como alimentación a los altos hornos encarece y dificulta la opción de usar estos procesos para recuperar metales valiosos que sirvan para la realización de aleaciones, sin embargo, pueden ser una buena opción si el objetivo de la empresa es otro.

Por lo tanto, se recomiendan los procesos de reducción para la obtención de arrabio como materia prima de aleaciones. Las condiciones de cada planta y las características de la escoria a procesar indicarán qué opción es más conveniente, sin embargo, es necesario que en caso de implementación de alguno de los procesos expuestos, se deben realizar estudios de las distintas variables que quedaron fuera del alcance del presente trabajo, como lo son la basicidad, la relación de agente reductor sobre la cantidad de escoria, proporciones de fundentes y/o aditivos, tamaño de

partícula en molienda, intensidad del campo magnético, entre otras.

Finalmente, este trabajo ha expuesto los avances en materia de reutilización de desechos mediante procesos pirometalúrgicos, pero aún quedan algunos aspectos técnicos y medioambientales que presentan un problema, como por ejemplo la emisión de gases y el alto consumo energético. Estos aspectos deben ser el foco de investigación y de desarrollo de nuevas tecnologías, para lograr procesos mejorados y sostenibles en materia económica y medioambiental.

## REFERENCIAS

- [1] Bipra Gorai, R.K. Jana, and Premchand. Characteristics and utilisation of copper slag -a review. *Resources, Conservation and Recycling*, 39:299–313, 2003.
- [2] C. Cifuentes. Mercado de concentrados: Situación mundial y mirada nacional. *EXPOMIN*, pages 16–18, 2018.
- [3] Yaichi Esteban Andrés Pérez Mejías. *Utilización de escoria de cobre Ventanas como agregado pétreo para tratamientos superficiales asfálticos simples en la región de Valparaíso*. PhD thesis, Universidad Técnica Federico Santa María, Valparaíso, Chile, 2017.
- [4] Pedro Carrasco Correa. *Propuesta de reciclaje de la escoria de cobre de la fundición Ventanas de CODELCO, para mitigar el impacto ambiental*. PhD thesis, Universidad Técnica Federico Santa María, Viña del Mar, Chile, 2017.
- [5] Hongyu Tian, Zhengqi Guo, Jian Pan, Deqing Zhu, Congcong Yang, Yuxiao Xue, Siwei Li, and Dingzheng Wang. Comprehensive review on metallurgical recycling and cleaning of copper slag. *Resources, Conservation Recycling*, 2021.
- [6] Sebastián Andrés Orizola Gómez. *Uso de escoria de cobre en cementos*. PhD thesis, Universidad de Chile, Santiago, Chile, 2006.
- [7] A. Nazer, O. Pavez, F. Rojas, and C. Aguilar. Una revisión de los usos de las escorias de cobre. *IBEROMET XI X CONAMET/SAM*, 2010.
- [8] Alejandra Arancibia Cruz. *Mejoramiento proceso de limpieza de escoria en fundición de concentrado Chuquicamata*. PhD thesis, Universidad Católica de Valparaíso, Valparaíso, Chile, 2008.
- [9] Amin Nazer, Jordi Payá, María Victoria Borrachero, and José Monzó. Caracterización de escorias de cobre de fundiciones chilenas del siglo xix. *Revista de Metalurgia*, 52, 2016.
- [10] A. Nazer, O. Pavez, and L. González. Caracterización de las escorias de cobre y los efectos medioambientales del depósito abandonado en sector playa negra, región de atacama, chile. *XXIV ENTMME*, 2011.
- [11] Consuelo Alejandra Sepúlveda Estay. *Utilización de escorias de fundición para la producción de compuestos de hierro*. PhD thesis, Universidad de Chile, Santiago, Chile, 2006.

- 
- [12] Siwei Li, Jian Pan, Deqing Zhu, Zhengqi Guo, Jiwei Xu, and Jianlei Chou. A novel process to upgrade the copper slag by direct reduction-magnetic separation with the addition of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and cao. *Powder Technology*, 347:159–169, 2019.
- [13] Hanquan Zhang, Chaojie Hu, Wangjie Gao, and Manman Lu. Recovery of iron from copper slag using coal-based direct reduction: reduction characteristics and kinetics. *Minerals*, 10, 2020.
- [14] Hongyang Cao, Jimin Wang, Li Zhang, and Zhitong Sui. Study on green enrichment and separation of copper and iron components from copper converter slag. *Procedia Environmental Sciences*, 16:740–748, 2012.
- [15] Zhengqi Guo, Deqing Zhu, Jian Pan, Tengjiao Wu, and Feng Zhang. Improving beneficiation of copper and iron from copper slag by modifying the molten copper slag. *Metals*, 6, 2016.
- [16] Rui min Jiao, Peng Xing, Cheng yan Wang, Bao zhong Ma, and Yong-Qiang Chen. Recovery of iron from copper tailings via low-temperature direct reduction and magnetic separation: process optimization and mineralogical study. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 24:974, 2017.
- [17] M. Sánchez, F. Parada, R. Parra, F. Marquez, R. Jara, J.C. Carrasco, and J. Palacios. Management of copper pyrometallurgical slags: giving additional value to copper mining industry. *VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts*, 2004.
- [18] Soledad Gamarra Caramella, Leonardo Marta, Carlos Berejnoi, and Javier Moya. Estudio de propiedades magnéticas de la aleación  $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$  elaborada con materiales de baja pureza. *Cuadernos Universitarios*, 7:19–26, 2014.
- [19] Emilio Castillo Dintrans and Jorge Cantalloppts Araya. Tecnologías en fundiciones de cobre. *Dirección de Estudios y Políticas Públicas, Comisión Chilena del Cobre*, 2015.
- [20] Mark Schlesinger, Matthew King, Kathryn Sole, and William Davenport, editors. *Extractive Metallurgy of Copper*. ELSEVIER, 2011.
- [21] Nicolás Germán Simón Guarda Pfeffer. *Efecto del enfriamiento controlado en el consumo de energía y la recuperación de valiosos en el procesamiento de escorias de fusión de cobre*. PhD thesis, Universidad de Chile, Santiago, Chile, 2015.
- [22] Iván Alejandro Oyarzún Kneer. *Influencia de las escorias de cobre en la fabricación de hormigón*. PhD thesis, Universidad Austral de Chile, Valdivia, Chile, 2013.
- [23] Isabel González, Victoria Muena, Mauricio Cisternas, and Alexander Neaman. Acumulación de cobre en una comunidad vegetal afectada por contaminación mineral en el valle de puchuncaví, chile central. *Revista Chilena de Historia Natural*, 81:279–291, 2008.
- [24] H. Roper, F. Kam, and G. J. Auld. Characterization of a copper slag used in mine fill operations. *Fly ash, silica fume, slag and other mineral by concrete*, 2:1091–1109, 1983.
- [25] Opta Group LLC. Arena de ébano - escoria de cobre. <https://optagroupllc.com/es/ebonygrit-copper-slag/>, 2021.
-

- 
- [26] Alberto Echegaray. Formación de fayalita en el sistema  $\text{FeO-SiO}_2\text{-MgO}$  a temperatura por debajo del punto eutéctico. *Revista de investigación científica*, 2:23–33, 2021.
- [27] U. Erdenebold, H.-M. Choi, and J.-P. Wang. Recovery of pig iron from copper smelting slag by reduction smelting. *Arch. Metall. Mater.*, 63:1793–1798, 2018.
- [28] Jei-Pil Wnang and Urtnasan Erdenebold. A study on reduction of copper smelting slag by carbon for recycling into metal values and cement raw material. *sustainability*, 12:1421–1432, 2020.
- [29] Urtnasan Erdenebold and Jei-Pil Wnang. Chemical and mineralogical analysis of reformed slag during iron recovery from copper slag in the reduction smelting. *Arch. Metall. Mater.*, 66:809–818, 2021.
- [30] Kwang-Myoung Hwang, Jin-Sung Lee, Hyun-Mook Choi, Chu-Young Ha, Yeon-Su Yu, Moo-Sung Choi, and Jei-Pil Wang. Manufacture of foundry pig iron from copper smelting slag. *International Journal of Applied Engineering Research*, 13:973–976, 2018.
- [31] Kwang-Myoung Hwang, Jin-Sung Lee, Hyun-Mook Choi, Min-Jung Kang, Dong-Gi Yoo, Sae-Kwon Heo, and Jei-Pil Wang. A study on the recovery of iron from copper slag with temperature. *International Journal of Applied Engineering Research*, 13:977–982, 2018.
- [32] Zhengqi Guo, Jian Pan, Deqing Zhu, and Yang Congcong. Mechanism of composite additive in promoting reduction of copper slag to produce direct reduction iron for weathering resistant steel. *Powder Technology*, 329:55–64, 2018.
- [33] Zhengqi Guo, Deqing Zhu, Jian Pan, Weijie Yao, and Jinan Chen. Effect of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  addition on carbothermic reduction of copper smelting slag to prepare crude Fe-Cu alloy. *The Minerals, Metals Materials Society*, 69:1688–1695, 2017.
- [34] Dabin Guo, Yubiao Li, Baihui Cui, Zhihua Chen, Shipeng Luo, Hongping Zhu, and Mian Hu. Direct reduction of iron ore/biomass composite pellets using simulated biomass-derived syngas: Experimental analysis and kinetic modelling. *Chemical Engineering Journal*, 2017.
- [35] Siwei Li, Zhengqi Guo, Jian Pan, Deqing Zhu, Tao Dong, and Shenghu Lu. Stepwise utilization process to recover valuable components from copper slag. *Minerals*, 11, 2021.
- [36] Yong Fan, Etsuro Shibata, Atsushi Iizuka, and Takashi Nakamura. Crystallization behavior of copper smelter slag during molten oxidation. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2015.
- [37] Nancy Prieto Martínez, Martín Herrera Trejo, Ricardo Morales Estrella, Manuel de Jesús Castro Roman, Rolando Mata Esparza, and Mayela Carreón Villareal. Induration process of pellets prepared from mixed magnetite–35 % hematite concentrates. *ISIJ International*, 54:605–612, 2014.
- [38] Heraeus Electro-Nite. Optimización del proceso de producción de cobre. [https://www.heraeus.com/es/hen/your\\_process\\_challenge/copper\\_making/process\\_challenge\\_copper.html](https://www.heraeus.com/es/hen/your_process_challenge/copper_making/process_challenge_copper.html), 2022.
-

- [39] Metso: Outotec. Proceso de conversión peirce smith. <https://www.mogroup.com/es/portafolio/proceso-de-conversion-ps/>, 2022.
- [40] CODELCO Educa. Flotación: "burbujas de cobre". <https://www.codelcoeduca.cl/codelcoeduca/site/edic/base/port/flotacion.html>, 2018.