

UNIVERSIDAD NACIONAL JORGE BASADRE GROHMANN-TACNA

Facultad de Ingeniería

Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica y Materiales

**EVALUACIÓN DE LOS FACTORES QUE AFECTAN
LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS
REFRACTARIOS EN CONVERTIDOR
PIERCE - SMITH**

TESIS

Presentada por:

Bach. Hugo Guillén Yucra

Para optar el Título Profesional de:

INGENIERO METALURGISTA

TACNA - PERÚ

2017

UNIVERSIDAD NACIONAL JORGE BASADRE GROHMANN - TACNA

Facultad de Ingeniería

Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica y Materiales

**EVALUACIÓN DE LOS FACTORES QUE AFECTAN
LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS
REFRACTARIOS EN CONVERTIDOR
PIERCE - SMITH**

TESIS

Tesis sustentada y aprobada el día 12 de mayo del 2017, siendo el Jurado

Calificador integrado por:

PRESIDENTE


.....
Dr. Tolomeo Raúl Soto Pérez


SECRETARIO


.....
Ing. Daniel Jesus Zevallos Ramos

VOCAL


.....
Mgr. Raul Del Pozo Tello

ASESOR


.....
Ing. Zoilo Edgardo Valdivia Infantas

DEDICATORIA

Este trabajo realizado con esfuerzo por varios meses, está dedicado a Dios, a mis padres, Raymundo y Santusa, a mi esposa Concepción, a mis hijos Jhonatan, Anabel y Helmer, mis hermanos Juan Gualberto y Marcos, con todo mi amor.

AGRADECIMIENTO

A Dios, a la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Materiales, al Director de la Escuela, a mi asesor de tesis el Ing. Zoila Valdivia Infantas, a la Universidad Jorge Basadre Grohmann y a las personas que colaboraron de una u otra forma para la realización de este trabajo y especialmente a mi hermano Juan Gualberto, por todo su apoyo y la oportunidad de poder estudiar.

CONTENIDO

DEDICATORIA	iii
AGRADECIMIENTO	iv
CONTENIDO	v
ÍNDICE DE TABLAS	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	x
RESUMEN	xiii
ABSTRACT	xiv
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
1.1 Descripción del problema de investigación	3
1.1.1 Antecedentes del problema	3
1.1.2 Problemática de la investigación	5
1.2 Formulación del problema	6
1.3 Justificación e importancia	8
1.4 Objetivos	9
1.4.1 Objetivos General	9
1.4.2 Objetivos Específicos	9
1.5 Hipótesis	10

CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO	11
2.1 Antecedentes del estudio	11
2.2 Bases teóricas	13
2.2.1 Generalidades	13
2.2.2 Pirometalurgia común de los minerales de cobre	16
2.2.3 Proceso de fusión de concentrado de cobre	20
2.2.4 Efecto del fundente	21
2.2.5 Efecto del oxígeno	24
2.2.6 Caminos posibles de descomposición térmica	25
2.2.7 Caminos y reacciones de descomposición térmica	27
2.2.8 Adiciones a los concentrados	30
2.2.9 Análisis de reacciones y descomposiciones	31
2.2.10 Reacciones y descomposiciones planteadas	35
2.2.11 Hornos industriales	37
2.2.12 Material refractario	74
2.3 Definición de términos	99
CAPÍTULO III: MARCO METODOLÓGICO	103
3.1 Tipo y Diseño de la investigación	103
3.2 Muestras	104
3.3 Condiciones de operación del convertidor Pierce-Smith	104
3.4 Procesamiento y análisis de datos	106

3.4.1	Recopilación de datos operacionales	106
3.4.2	Descripción general del convertidor PS	107
3.4.3	Modos de cuantificar desgaste del convertidor	112
CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN		117
4.1	Resultados	117
4.1.1	Propiedades físicas y mecánicas del ladrillo cromo- magnesita	117
4.1.2	Superficie del ladrillo refractario e Infiltración del ladrillo refractario	118
4.1.3	Porcentajes de desgaste del refractario	119
4.1.4	Evaluación de la composición química del refractario (CuO)	120
4.2	Discusión	120
4.2.1	Propiedades físicas y mecánicas del ladrillo cromo- magnesita	120
4.2.2	Superficie del ladrillo refractario e Infiltración del ladrillo refractario	121
4.2.3	Evaluación de la composición química del refractario (CuO)	122
CONCLUSIONES		124

RECOMENDACIONES	126
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	128

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Producción mundial de cobre refinado	16
Tabla 2. Datos técnicos de los hornos de fusión (unidades inglesas)	52
Tabla 3. Parámetros fundamentales de funcionamiento en los hornos de fusión	53
Tabla 4. Plantas ISASMELTTM licenciatarias	56
Tabla 5. Parámetros del convertidor Peirce-Smith	68
Tabla 6. Análisis representativos de materias primas y productos transformadores, % en masa.	69
Tabla 7. Composición química mineralógica.	105
Tabla 8. Condiciones de operación del convertidor Pierce-Smith	105
Tabla 9. Propiedades físicas y mecánicas del ladrillo cromo- magnesita	117
Tabla 10. Porcentaje de desgaste de refractario	119

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de producción de cobre catódico.	8
Figura 2. Diagrama de flujo en producción de cobre.	19
Figura 3. Diagrama de flujo en fundición de cobre.	20
Figura 4. Equilibrio liquido-líquido para el sistema FeO-FeS-SiO ₂ a 1200°C.	22
Figura 5. Sistema FeO-Fe ₂ O ₃ - SiO ₂ a 1 200 y 1 250°C.	23
Figura 6. Diagrama de fases Cu-S. Descomposición térmica de la covelina a calcosina $2\text{CuS} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \frac{1}{2} \text{S}_2 (\text{g})$.	26
Figura 7. Vista de un horno de reverbero	38
Figura 8. Diagrama de flujos de un proceso Teniente.	38
Figura 9. Flujos másicos del Convertidor Teniente	45
Figura 10. Horno eléctrico cerrado de arco.	47
Figura 11. Horno de fusión flash INCO	50
Figura 12. Horno de fusión flash Outokumpu	50
Figura 13. Diagrama de Flujo del proceso Isasmelt de SPCC	59
Figura 14. Convertidor Peirce-Smith.	64
Figura 15. Diagrama de Flujo de la Fundición de Ilo de SPCC.	73
Figura 16. Zona tobera y reparación parcial del CPS N° 7	90

Figura 17. Muestra de ladrillos desgastados parte boca del CPS.	90
Figura 18. Corte realizado del ladrillo refractario usado para su análisis.	91
Figura 19. Zona analizada del ladrillo refractario desgastado, después del corte.	92
Figura 20. Esquema de productos generados en un Convertidor.	94
Figura 21. Superficies de corrosión ∂	97
Figura 22. Convertidor PS #7 de Fundición Ilo – SPCC	108
Figura 23. Línea de toberas del CPS.	109
Figura 24. Mampostería refractaria del CPS zona de la boca	110
Figura 25. Vista interior de la culata Sur del CPS #7	112
Figura 26. Medición directa del desgaste de la pared del convertido.	
Fuente: Fotos tomadas por el autor en la fundición de Ilo SPPC.	113
Figura 27. Termocupla	114
Figura 28. Monitoreo de las temperaturas apostadas en el manto del convertidor.	114
Figura 29. Factor de toberas promedio para 3 campañas de conversión	116
Figura 30. Superficie del ladrillo nueva	118
Figura 31. Infiltración del ladrillo refractario	118

Figura 32. Evaluación de la composición química del refractario
(CuO) 121

Figura 33. Evaluación de la velocidad de desgaste en fusión de la
temperatura. 123

RESUMEN

Una importante fracción de los costos del mantenimiento de los reactores pirometalúrgicos de fusión de cobre, tal como el convertidores Peirce-Smith, proviene del reemplazo de los ladrillos refractarios, particularmente en sus zonas críticas de mayor desgaste, por lo que se requiere optimizar los métodos de mantención de estos reactores pirometalúrgicos, en cuanto al reemplazo de los refractarios. Actualmente, el alto consumo de ladrillos refractarios que compone la mampostería de los convertidores Peirce-Smith utilizados en los procesos de conversión de matas de cobre, es un problema tecnológico de relevancia. Este alto consumo es producto de la degradación del ladrillo refractario ocasionado por fenómenos de infiltración, disolución y fatiga térmica durante el tiempo de vida útil en el proceso. Como resultado, de este trabajo de investigación, se ve como se desgastado de la superficie interna del convertidor, al cabo de cierto período de su funcionamiento. Así mismo como se pueden ver o cuantificar las mediciones en la práctica industrial, el nivel real de la corrosión, que se deben principalmente a fuertes componentes aleatorias que posee el fenómeno termo mecánico de fractura del refractario.

Palabras clave: Evaluación, propiedades mecánicas, refractarios.

ABSTRACT

A significant fraction of the maintenance costs of pyrometallurgical copper smelting reactors, such as the Peirce-Smith converters, comes from the replacement of refractory bricks, particularly in their critical areas of greatest wear, which requires optimizing methods of maintenance of these piro metallurgical reactors, in the replacement of the refractories. Currently, the high consumption of refractory bricks that makes up the masonry of the Peirce-Smith converters used in the conversion processes of copper mats, is a relevant technological problem. This high consumption is due to the degradation of the refractory brick caused by phenomena of infiltration, dissolution and thermal fatigue during the life of the process. As a result of this research work, it looks like it was worn out of the converter's internal surface, after a certain period of its operation. Also, as can be seen or quantified measurements in industrial practice, the actual level of corrosion, which are mainly due to strong random components that has the thermo mechanical phenomenon of refractory fracture.

Keywords: *Evaluation, mechanical properties, refractories.*

INTRODUCCIÓN

El convertidor metalúrgico o sencillamente convertidor es un equipo utilizado en metalurgia extractiva para la operación de conversión. Consiste esencialmente en un horno que contiene el baño fundido. Sus formas y dimensiones son variables, pero entre los arreglos más comunes se puede mencionar los convertidores horizontales y los verticales. En ambos casos el equipo tiene forma cilíndrico similar, con una abertura en su parte superior (boca), y es capaz de realizar un movimiento basculante (inclinación o rotación para cada caso), esencial tanto para recibirlos diferentes materiales alimentados, como para descargar el metal ya procesado. La conversión puede realizarse por oxidación selectiva de uno o varios componentes del baño fundido, al introducir gas (con frecuencia aire o una mezcla enriquecida del mismo) ya sea a través de una serie de aberturas en su coraza llamadas toberas o por medio de un tubo que se introduce desde su boca hasta el baño fundido, llamado lanza. De esta forma, los elementos indeseables e impurezas son eliminados ya sea por su incorporación en la escoria o por volatilización y/o arrastre en los gases de salida.

Actualmente el ladrillo de cromo-magnesia es el principal refractario usado en los convertidores de cobre (Peirce-Smith) ya que posee una buena resistencia al choque térmico, sin embargo se conoce poco sobre sus mecanismos de desgaste la elección de los mismos está basada en la prueba y el error.

Según Piderit, los refractarios usados en la industria de cobre, se basa en la resistencia a la escorificación; debido a que las escorias producidas en el proceso de conversión son ricas en hierro, dejando de lado el efecto que produce el cobre y sus óxidos.

El interés por comprender en profundidad los mecanismos de desgaste de los ladrillos refractarios se incrementó en forma importante debido a la necesidad de aumentar la vida en servicio de los hornos, minimizando en lo posible las reparaciones que ocasionan pérdida de productividad. No menos relevante es el interés de disminuir el efecto ambiental que producen los desechos de estos ladrillos.

CAPÍTULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1 Descripción del problema de investigación

1.1.1 Antecedentes del problema

La Fundición de Ilo está localizada a 17 Km. al Norte del Puerto de Ilo en el departamento de Moquegua; forma parte del complejo minero-metalúrgico de Southern Peru Copper Corporation (SPCC), que es la compañía minera más grande en el Perú y una de las diez compañías productoras de cobre más grandes del mundo. El complejo minero-metalúrgico de SPCC está constituido por las minas y concentradoras de Toquepala y Cuajone, una Planta de Lixiviación, Extracción por Solventes y Electro deposición, una Fundición de concentrados y una Refinería de Cobre.

La Fundición de Ilo inició sus operaciones en 1960 y estuvo constituida por dos hornos Reverbero, siete Convertidores Peirce-Smith o CPS, un Convertidor

Modificado Teniente o CMT, una Planta de Ácido Sulfúrico, una Planta de Oxígeno, dos Plantas de Moldeo e instalaciones auxiliares. En febrero del 2007 la Fundición de Ilo, basado en su compromiso con el Programa de Adecuación y Manejo Ambiental (PAMA), inició la operación de su nuevo horno de fusión, denominado Horno Isasmelt, en reemplazo de dos Hornos de Reverbero y un Convertidor Teniente, este último instalado en 1995. La capacidad de fusión de la fundición actual fue diseñada para mantener la misma fusión anual de 1 200 000 t de concentrados de cobre.

El Horno Isasmelt se encuentra asociado a un caldero de recuperación de calor y un precipitador electrostático, cuatro convertidores Pierce Smith, dos en soplado, uno en espera y uno en mantenimiento, tres precipitadores electrostáticos, dos plantas de ácido, dos plantas de oxígeno, dos plantas de efluentes, una planta de moldeo de ánodos, dos hornos de limpieza de escoria y plantas auxiliares de servicios.

1.1.2 Problemática de la investigación

La actual tecnología utilizada en la producción de cobre blíster es muy similar en la gran mayoría de las fundiciones del mundo, una importante fracción de los costos del mantenimiento de los reactores pirometalúrgicos de fusión de cobre, tales como los hornos y convertidores CT y CPS, proviene del reemplazo de los ladrillos refractarios, particularmente en sus zonas críticas de mayor desgaste. Lo anterior es el problema y la justificación del estudio continuo de las características físicas, químicas y mecánicas de estos materiales. Además, en forma complementaria se requiere ver los métodos de mantención de estos reactores pirometalúrgicos, en cuanto al reemplazo de los refractarios. Particularmente, se avanza en la caracterización de los diferentes tipos de fallas asociadas con choque térmico, erosión, abrasión, escoriación. Además, se cubren los métodos alternativos y complementarios de mantenimiento usados comúnmente para optimizar los procesos de fusión, aumentando los periodos de sus campañas operacionales, asociados a la reducción del desgaste en las zonas críticas.

1.2 Formulación del problema

La pirometalurgia incluye operaciones en las que se aplican tratamientos en hornos a temperaturas elevadas, para separar los valores metálicos de la considerable cantidad de roca de desecho, todavía presente en el concentrado beneficiado. En la mayoría de los casos se separa el producto de los desechos o escoria.

Los tratamientos extractivos de los metales no ferrosos tienen muchas características en común, éstos pueden a la vez dividirse en metales reactivos y no reactivos. Los metales no reactivos son cobre, níquel, plomo, cobalto, oro y plata, y los metales reactivos son aluminio, titanio, magnesio, zinc y uranio. Los metales no reactivos pueden procesarse simplemente en atmósfera de aire sin problema alguno, es decir, sin que ocurra oxidación durante las reacciones. Por otra parte, los metales reactivos requieren de procesamientos especiales de manera que se mantengan fuera de contacto con el aire atmosférico y, por lo tanto, de la oxidación. Ejemplos de estos equipos pueden ser hornos sellados con atmósfera de un gas inerte o que trabajen al vacío.

En general la producción mundial de concentrados de cobre se beneficia o trata por métodos pirometalúrgicos cuya función principal es separar el azufre, fierro, estéril y otras impurezas (selenio, telurio) que acompañan al cobre, mediante reacciones químicas a elevadas temperaturas (1 073 a 1 773 K).

Proceso Común: Fundición de concentrados (hornos reverberos en presencia de aire) con la producción de una escoria de descarte y un producto llamado eje o mata (40-60 % Cu), los cuales se separan por diferencia de densidad.

El eje pasa a la etapa de conversión (hornos convertidores), en donde se le agrega aire (oxígeno) y fundentes (sílices), oxidando el azufre, como anhídrido sulfuroso gaseoso, y el fierro que se escorifica con el fundente. La escoria es reciclada en parte a los reverberos, para mayor recuperación de Cu. Las reacciones de esta etapa liberan calor ahorrando combustible. El producto obtenido es cobre blíster (99 % Cu). Éste para su uso industrial, debe refinarse a fuego o electrorrefinación, pudiendo obtener a partir de ésta última metales preciosos (oro, plata) y eventualmente algunas impurezas (ver figura 1).

En el proceso pirometalúrgico, más del 80% (en peso) del azufre contenido en el concentrado de cobre, se elimina en forma de anhídrido sulfuroso, el resto en otros gases y escorias.

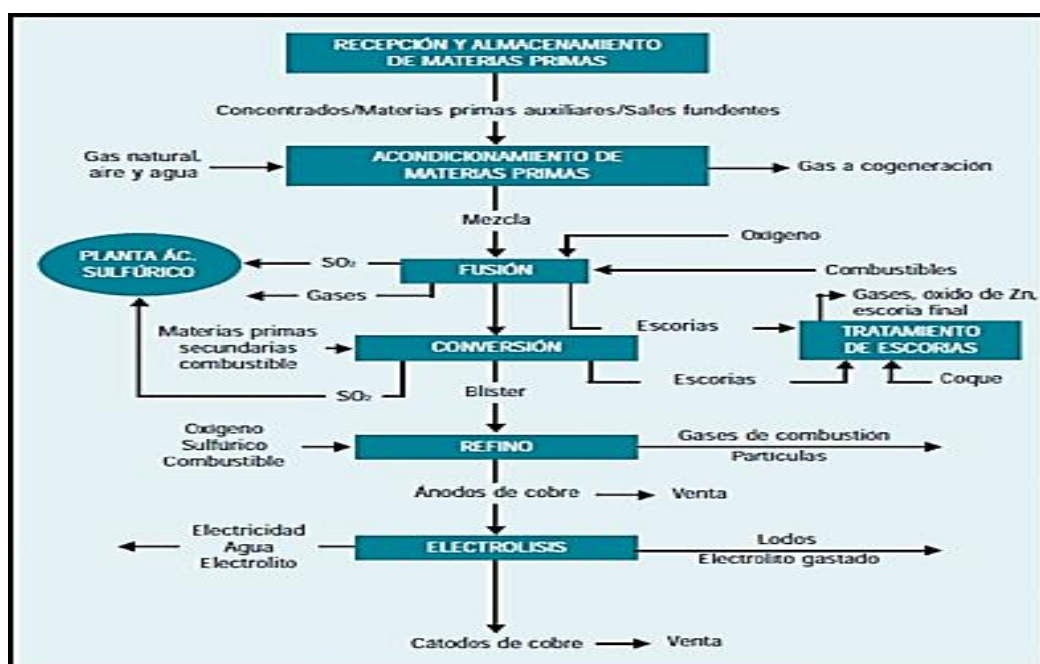


Figura 1. Diagrama de producción de cobre catódico.

Fuente: Curso MI 51 A Pirometalurgia Ingeniería minas Chile – 2009.

1.3 Justificación e importancia

Los ladrillos refractarios son muy importantes en equipos que trabajan a altas temperaturas, tales como calderas, hornos de vidrio, cerámica, fusión de metales tales como el acero, cobre, níquel, etc. Esto es debido a que proporcionan aislamiento térmico, estabilidad estructural de los equipos y en los casos de fusión

proporcionan protección contra los ataques químicos de las escorias y del metal fundido. Los materiales refractarios tienen grandes propiedades, tales como alta refractariedad, porosidad, baja conductividad térmica. Además deben resistir choques térmicos, erosión, abrasión y deformación en caliente. El presente estudio de investigación, trata de aportar el buen uso de los ladrillos refractarios; como pueden ser los ladrillos básicos, Ácidos o Neutros.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivos General

Estudio de los factores que afectan las propiedades mecánicas de los refractarios en el Convertidor Peirce–Smith.

1.4.2 Objetivos Específicos

1. Ver la eficiencia del proceso de conversión de matas de cobre.
2. Estudio del ladrillo refractario utilizado en convertidores.
3. Compresion del mecanismo de desgaste de refractarios

1.5 Hipótesis

Controlando los parámetros de los procesos químicos, mecánicos y térmicos, disminuirá la velocidad de desgaste del refractario.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 Antecedentes del estudio

El desgaste de los ladrillos básicos por óxidos metálicos (escorias fayalíticas) es influenciada principalmente por la composición química y las condiciones térmicas. La velocidad de corrosión depende de varios factores, pero el factor más importante es la temperatura a la que se encuentra el baño, ya que la capacidad reactiva de la escoria crece exponencialmente con la temperatura.

Según Goñi (2004), durante las primeras carreras el material refractario permanece inalterable debido al baño de escoria que se le da al convertidor; cubriéndolo con una capa de magnetita para prolongar la vida útil de convertidor. No obstante durante el citado periodo tiene lugar la infiltración capilar del fundido y el ataque químico a la matriz refractaria que refuerza los niveles alcanzados por el fundido; que se ha infiltrado a través de la porosidad abierta.

Se forma una acreción con material fundido infiltrado y con los productos de corrosión de la matriz refractaria sobre el material sin atacar. Posteriormente el mecanismo de corrosión depende de la fatiga térmica, en donde se desprende bruscamente la capa formada permitiendo la infiltración de óxidos metálicos, nuevamente se produce la infiltración capilar y el correspondiente ataque químico de la matriz refractaria controlada por la difusión de los productos químicos en la acreción, si existiese. El mecanismo predominante es la difusión de los productos del ataque químico a través de la acreción, luego aparece nuevamente la fatiga térmica y se desprende algunos componentes de ladrillos refractarios en el fundido. Hasta el final el mecanismo predominante es el mecanismo químico que ataca la composición de los componentes del ladrillo refractarios tanto los granos de magnesita como los granos de cromo.

Cada uno de estos mecanismos tiene una ecuación característica que gobierna el proceso, no obstante hay que tener en cuenta que el espesor de la acreción es muy importante, ya que las tensiones que aparecen en el refractario pueden superar el valor crítico de la fractura. Por esta circunstancia, cuando el espesor de

la acreción es muy grande, la fatiga térmica provoca la fractura del material (desprendimiento) con valores.

2.2 Bases teóricas

2.2.1 Generalidades

El cobre es el metal industrial más antiguo de la tierra, después de los metales preciosos oro y plata, según lo demuestran las escorias resultantes de la fusión de cobre encontradas en Catal Huyuk (Anatolia) con una antigüedad de 7000 años antes de Cristo y uno de los rollos del Mar Muerto era de cobre.

El cobre es un metal que favorece el desarrollo sostenible porque es duradero y reciclable sin perder sus propiedades y el segundo metal más consumido detrás del aluminio, su consumo mundial en el año 2000 fue de 20 millones de toneladas, de las cuales el 25 % procedían de chatarras.

Las principales cualidades del cobre para su utilización son las siguientes: conductividad eléctrica 60 %, resistencia a la corrosión 21 %, transmisión de calor 11 %,

propiedades mecánicas (fácil fabricación, dúctil, maleable, elástico, no magnético, no produce chispas, etc.) 7 % y estética 1 %.

El cobre y sus aleaciones se utilizan en todo tipo de cables eléctricos, telecomunicaciones y electrónica; fontanería, calefacción, aire acondicionado y refrigeración; producción y transmisión de energía eléctrica e iluminación; transportes (automoción, ferrocarril, barcos y aviones); monedas, vainas y cartuchos de cerraduras, y en sectores punta tales como el coche eléctrico, células solares, chips para microinformática. También se ha determinado que el cobre tiene aplicaciones bactericidas; por lo tanto proponen que puede usarse en los hospitales.

El 90 % de las reservas mundiales están concentradas en cinco áreas: la cuenca de las Montañas Rocosas en Estados Unidos, la prolongación de la cadena en Canadá, los Andes de Perú y Chile, Indonesia y Zambia en la cuenca centro/sur de África.

Los principales países productores de concentrados de mineral de cobre son: Chile 4,7 millones/año, Estados

Unidos 1,3 millones/año e Indonesia 1,0 millones/año. Europa tiene poca importancia y España marginal.

El mineral de cobre se presenta en pórfidos, en el borde de las grandes cadenas montañosas. En los pórfidos pueden distinguirse tres grandes zonas claramente diferenciadas:

- Zona lixiviada u oxidada con una ley de cobre inferior al 0,5 %.
- Zona de sulfuros secundarios con leyes de cobre entre 1-5 %.
- Zona de sulfuros primarios con una ley del 1 %.

La última etapa de la vía hidrometalúrgica, la electrodeposición, tiene dos desventajas respecto a la etapa de electrorefino correspondiente a la vía pirometalúrgica; una intrínseca, a la físico-química del proceso, que es el de mayor consumo de energía y otra, la inferior calidad de los cátodos, por las impurezas y menor contenido de cobre que va con las nuevas tecnologías y plantas (Ballester, 2000). Este razonamiento unido al método a utilizar depende de que los minerales sean sulfuros u óxidos y puesto que el

90% de los minerales de cobre son sulfuros, hace que la producción de cobre refinado vía hidrometalúrgica sea solamente el 16 % de la producción total, aunque en los próximos diez años se espera que alcance el 18 %.

Tabla 1.

Producción mundial de cobre refinado.

Expresa en millones de toneladas de cobre				
	1990	2000	2005(E)	2010(E)
Pirometalúrgica	10,2	12,5	14,5	17,0
Hidrometalúrgica	0,6	2,3	3,0	3,7
Producción Total	10,8	14,8	17,5	20,7

Fuente: Informe Tendencias Mercado del Cobre

Los desafíos que enfrenta la metalurgia extractiva de sulfuros, se orientan a la reducción del consumo energético (mayor % en costos) y la armonía con el medio ambiente.

2.2.2 Pirometalurgia común de los minerales de cobre

La Pirometalurgia incluye operaciones en las que se aplican tratamientos en hornos a temperaturas elevadas, para separar los valores metálicos de la considerable cantidad de roca de desecho, todavía presente en el concentrado beneficiado. En la mayoría de los casos se separa el producto de los desechos o escoria.

Los tratamientos extractivos de los metales no ferrosos tienen muchas características en común, éstos pueden a la vez dividirse en metales reactivos y no reactivos. Los metales no reactivos son cobre, níquel, plomo, cobalto, oro y plata, y los metales reactivos son aluminio, titanio, magnesio, zinc y uranio.

Los metales no reactivos pueden procesarse simplemente en atmósfera de aire sin problema alguno, es decir, sin que ocurra oxidación durante las reacciones mediante las que los óxidos del metal son reducidos por carbón u otro reductor (Biswas, 1993).

En general la producción mundial de concentrados de cobre se beneficia o trata por métodos pirometalúrgicos cuya función principal es separar el azufre, fierro, estéril y otras impurezas (selenio, telurio) que acompañan al cobre, mediante reacciones químicas a elevadas temperaturas (1 073 a 1 733 K).

Proceso Común: Fundición de concentrados (hornos reverberos en presencia de aire) con la producción de una escoria de descarte y un producto llamado eje o mata (40 -

60 % Cu), los cuales se separan por diferencia de densidad. El eje pasa a la etapa de conversión (hornos convertidores), en donde se le agrega aire (oxígeno) y fundentes (sílices), oxidando el azufre, como anhídrido sulfuroso gaseoso, y el hierro que se escorifica con el fundente. La escoria es reciclada en parte a los reverberos, para mayor recuperación de Cu. Las reacciones de esta etapa liberan calor ahorrando combustible. El producto obtenido es cobre blíster (99% Cu). Éste para su uso industrial, debe refinarse a fuego o electrorefinarse, pudiendo obtener a partir de ésta última metales preciosos (oro, plata) y eventualmente algunas impurezas (ver figura 2).

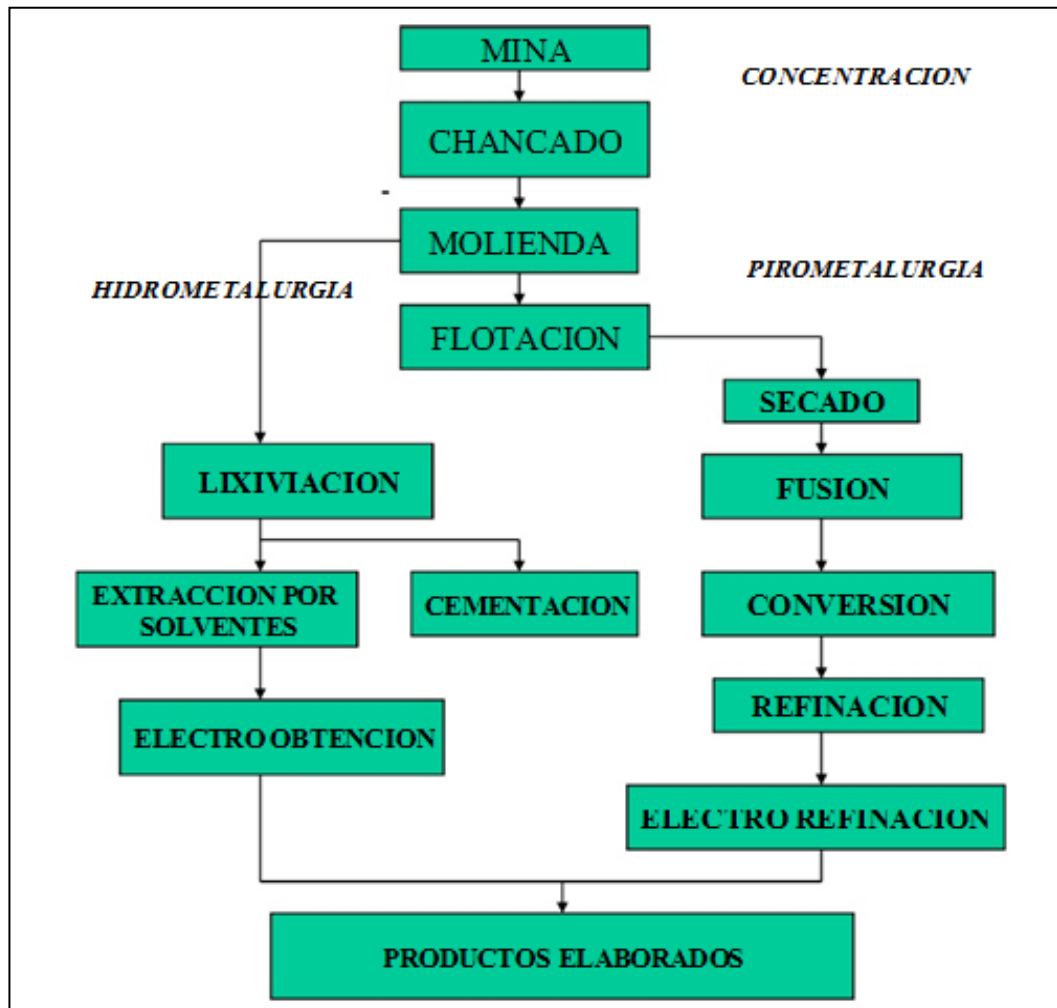


Figura 2. Diagrama de flujo en producción de cobre.

Fuente: Biswas, 1993.

En el proceso pirometalúrgico más del 80 % (en peso) del azufre contenido en el concentrado de cobre se elimina en forma de anhídrido sulfuroso, el resto en otros gases y escorias.

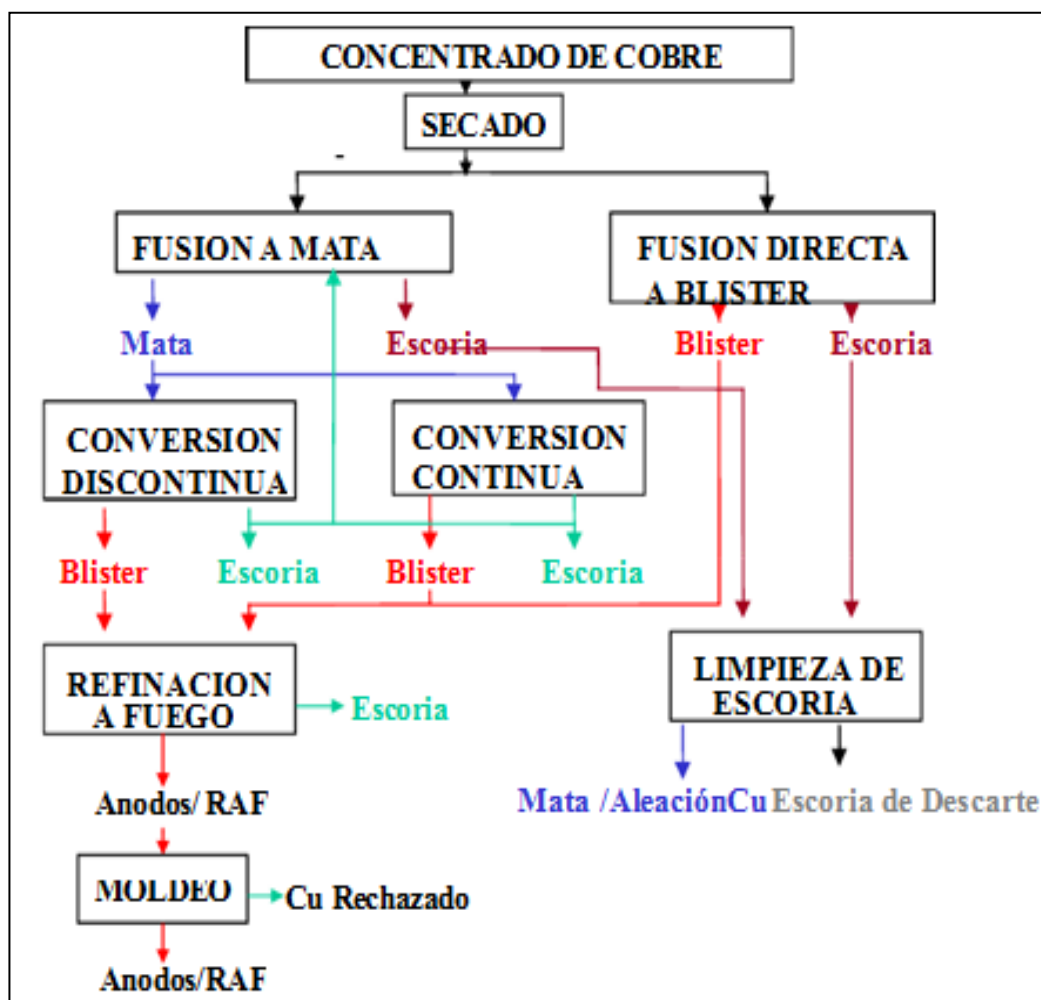


Figura 3. Diagrama de flujo en fundición de cobre.

Fuente: Biswas, 1993

2.2.3 Proceso de fusión de concentrado de cobre

El objetivo de la fusión es llevar a estado líquido el concentrado de cobre sólido y producir en este estado la separación de fase sulfuradas (metal blanco o eje) y fase

oxidada (escoria). La fase de sulfuros en lo posible debe contener todo el cobre alimentado mientras que la escoria debe estar, en lo posible, exenta de cobre (Biswas, 1993).

El proceso de fusión ocurre a temperaturas del orden de 1 473 K (1 200 °C), en un sistema fundido, con suspensión de partículas sólidas en el baño, correspondiente a compuestos de alto punto de fusión (sílice, magnetita, etc.). El proceso se puede resumir como producción de metal blanco o eje más escoria y gases debido a la reacción de concentrado más fundente y energía.

2.2.4 Efecto del fundente

La separación natural a alta temperatura, entre las fases del sistema, puede alterarse positivamente con la adición de fundente. Esto se puede apreciar si se observa el diagrama ternario de la figura 4.

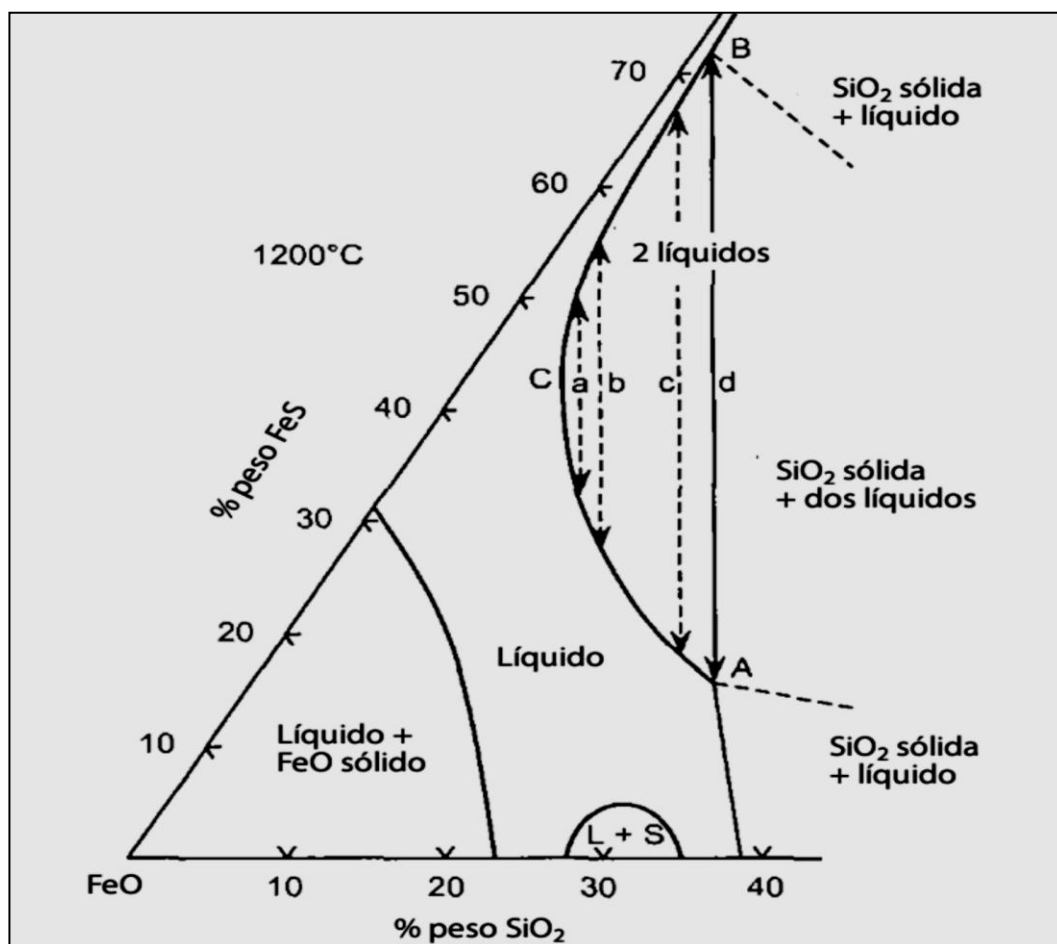


Figura 4. Equilibrio líquido-líquido para el sistema FeO-FeS-SiO₂ a 1200°C.

Fuente: Alvear, G. Ilo Workshop Second Stage, September 2005.

En la figura 4, se puede observar el efecto de la sílice (SiO₂) en la separación de mata sulfurada y escoria oxidada a 1473 K (1200°C) y en ausencia de SiO₂ no existiría una separación real entre la fase sulfurada y oxidada, sino una mezcla líquida homogénea. Al adicionar SiO₂, aparece una

zona de inmiscibilidad con una separación entre dos líquidos: Uno rico en FeS y otro rico en FeO. A medida que el contenido de SiO₂ aumenta, también aumenta el grado de separación, llegándose a un valor máximo con las composiciones más alejadas entre la fase oxidada y sulfurada, para contenidos de SiO₂ del orden de 35 a 40% en peso. A partir de ese momento, cualquier otra adición de fundente involucrara la aparición de una fase sólida rica en sílice. La sílice en la escoria se muestra en el ternario FeO-Fe₂O₃-SiO₂ de la figura 5.

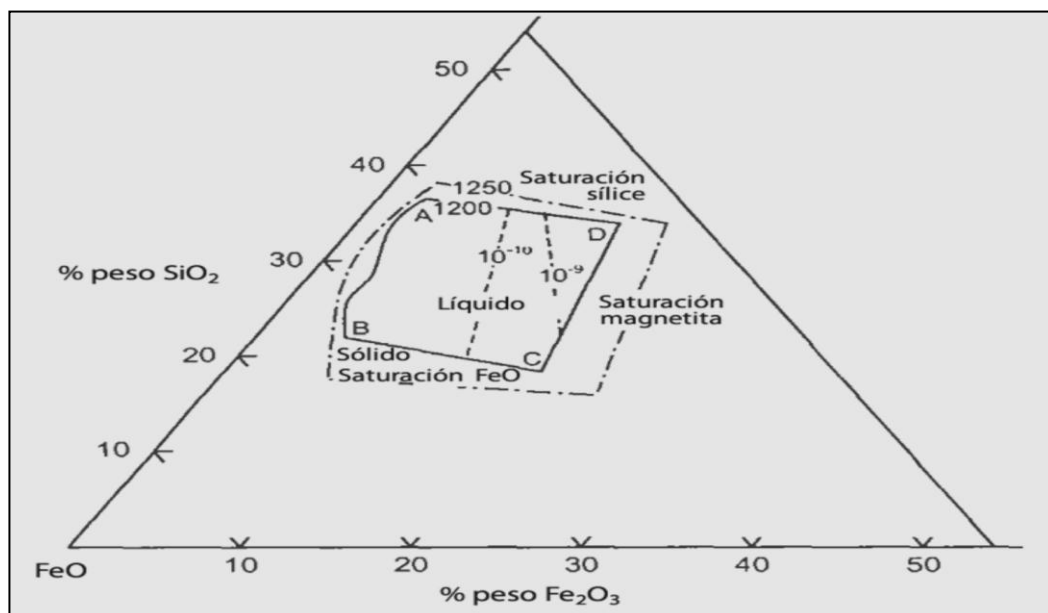


Figura 5. Sistema FeO-Fe₂O₃- SiO₂ a 1 200 y 1 250°C.

Fuente: ASANO, 1972

Del diagrama de la figura 5 se puede observar como existe una pequeña región líquida delimitada en sus costados por tres regiones saturadas: Sílice (SiO_2), magnetita (Fe_3O_4) y wustita (FeO). El proceso de fusión de concentrado de cobre opera típicamente cerca de la saturación con magnetita (línea CD).

Existen pequeñas solubilidades de sílice y oxígeno en la mata, pero se ha demostrado que el incremento de Cu_2S en la mata disminuye estas solubilidades dramáticamente. Como resultado de esto, las matas industriales contienen cerca de un 1 % de oxígeno.

Agregar sílice implica un mayor costo energético además del costo en sí de adicionar este flujo. Por otro lado, la viscosidad de la escoria aumenta con el contenido de sílice.

2.2.5 Efecto del oxígeno

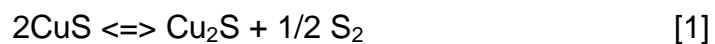
El proceso de fusión se basa en fundir el concentrado gracias a la oxidación de la carga de minerales sulfurados. El oxígeno es comúnmente adicionado al sistema como un flujo de aire enriquecido. Inyectar grandes cantidades de O_2

oxidara una mayor cantidad del hierro presente en el concentrado, lo cual implicara menor cantidad de sulfuro de hierro en la mata, generando una mata de mayor grado.

Las reacciones de oxidación que se verifican en el sistema son exotérmicas, es decir, liberan energía en forma de calor. Esto ayuda a disminuir el consumo de combustible necesario para lograr la elevada temperatura de fusión, 1 473 K a 1 523 K (1 200 a 1 250°C) y para mantener la temperatura del proceso.

2.2.6 Caminos posibles de descomposición térmica

Se explica brevemente un ejemplo de tratamiento de descomposición térmica de un mineral constituido por covelita:



Para lo cual se utilizará el diagrama de fase respectivo de la figura 6.

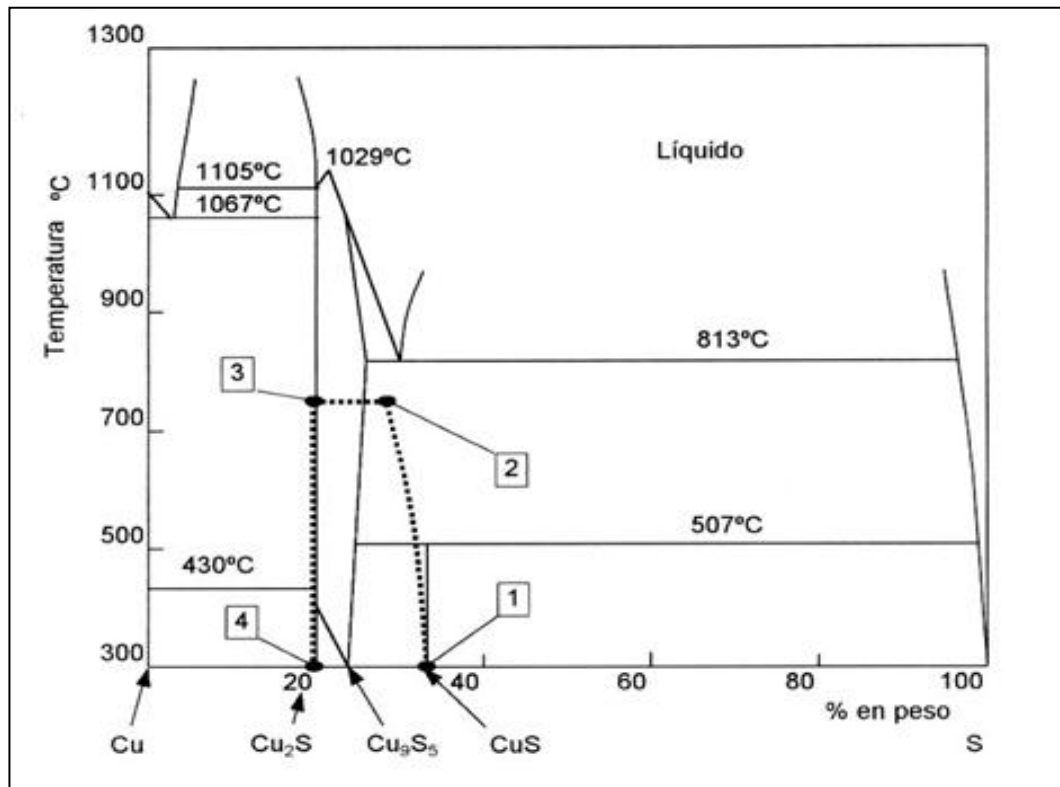


Figura 6. Diagrama de fases Cu-S. Descomposición térmica de la covelina a calcosina $2\text{CuS} \text{ ---- } \text{Cu}_2\text{S} + \frac{1}{2} \text{S}_2 (\text{g})$.

Fuente: Yazawa and Eguchi, 1976.

La covelina está compuesta por un 32,5% en peso de azufre y el resto de cobre, desde este punto 1 (a 573 K), en el diagrama, comenzamos a calentar el mineral, produciéndose la descomposición en calcosina y azufre gaseoso. Como el gas escapa, el punto representativo del sistema junto con ir ascendiendo en temperatura, se va corriendo hacia menores contenidos de azufre. La situación

se mantiene hasta llegar a la temperatura prefijada de proceso, 1 023 K, punto 2. El sistema se mantiene isotérmico por un tiempo convenido, continuando con las características de la descomposición, punto 3. Al finalizar el tratamiento se procede a descender la temperatura al nivel original, punto 4.

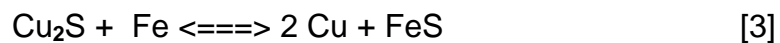
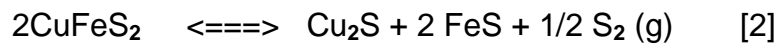
Conociendo el diagrama de fases es posible trazar a priori un ciclo térmico que optimice el proceso o logre un producto deseado.

2.2.7 Caminos y reacciones de descomposición térmica

Del análisis mineralógico de los concentrados, se observó que se constituyen principalmente por calcopirita (CuFeS_2), pirita (FeS_2), calcosina (Cu_2S) y digenita (Cu_9S_5). Por lo tanto centraremos el interés en el comportamiento de estos compuestos. Es relevante señalar que tanto la pirita como la covelina y digenita fácilmente se descomponen térmicamente (sobre 500 °C o 773 K) en pirrotita (FeS) y calcosina respectivamente.

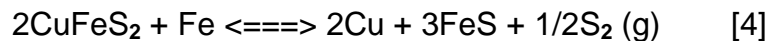
El azufre gaseoso (S_2 (g)), se puede recuperar del ambiente inerte por condensación, en estado sólido.

I) Descomposición térmica de calcopirita y posterior adición de fierro.

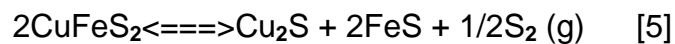


El cobre y calcosina pueden ser separados de la pirrotita por diferencia de densidad.

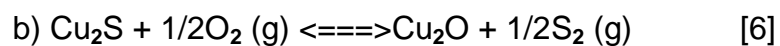
Ecuación General I



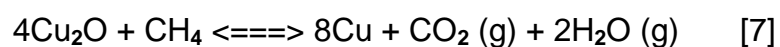
II) Descomposición térmica de calcopirita y reacción posterior de la calcosina en ambiente controlado.



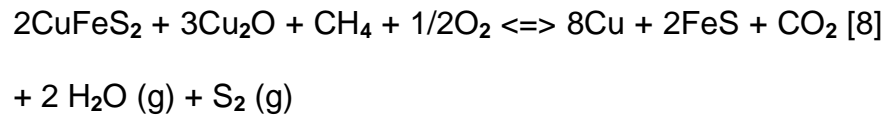
Los sulfuros de cobre y fierro pueden ser separados por diferencia de densidad.



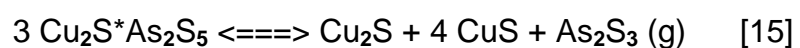
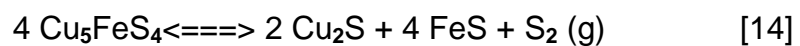
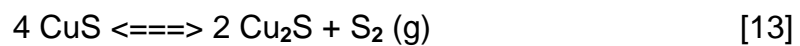
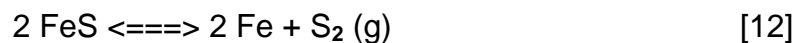
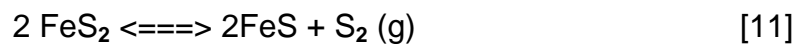
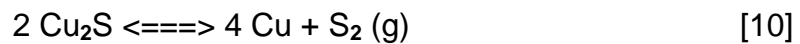
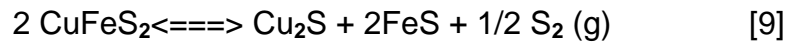
El óxido de cobre puede enviarse a lixiviación o refinarse a fuego con madera verde o hidrocarburos.



Ecuación General II



III) Sólo descomposiciones térmicas y separación de escorias por densidad.



Los compuestos arseniatos se encuentran en cantidades despreciables, sin embargo su efecto en la contaminación ambiental no lo es. Su toxicidad depende del componente activo (As^{3+} > As^{5+} > órgano arsénicos), es bioacumulable en el ser humano produciendo entre otros cáncer a la piel.

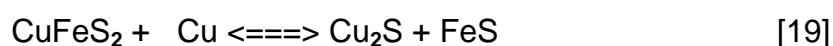
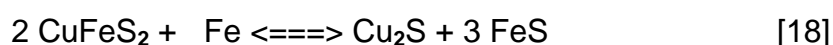
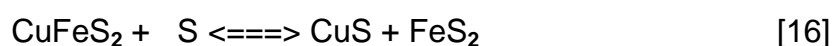
Los compuestos relevantes corresponden a enargita, "cobre gris" y Arsenio-piritas. En fundición el 50 % de ellos se va en gases y el resto en escorias. Los productos comercializables son trióxido de arsénico y arsénico elemental. El anhídrido sulfuroso es tóxico en bajas concentraciones, afecta principalmente las vías respiratorias de niños y ancianos. Adicionalmente se puede plantear la lixiviación bacteriana de sulfuros, luego de realizada la disociación. La factibilidad se analiza en el apartado 5.

2.2.8 Adiciones a los concentrados

Un conjunto de elementos o compuestos que se encuentren en proporción idéntica a la de una fase estable, tienden a formarla naturalmente. A mayor temperatura en general mayor tendencia, lo que se verifica experimentalmente. De esta manera es deseable llevar la composición química del concentrado a la fase más cercana, calcopirita, pues es de fácil disociación.

Según lo descrito, al respecto, por Habashi la adición de azufre, fierro o cobre a los concentrados tiende a actuar sobre la calcopirita que es el compuesto más abundante.

Las reacciones en atmósfera inerte (sin oxígeno) sobre los 723 K corresponden a:



Agregar azufre es indeseable pues, es el elemento a separar, la adición de fierro y cobre produce compuestos idénticos a los de la disociación térmica (Cu_2S y FeS). Como el comportamiento de las adiciones no es el esperado (la concentración de calcopirita se reduce), se descarta el uso de ésta herramienta (adiciones) en la etapa de disociación térmica.

2.2.9 Análisis de reacciones y descomposiciones

El rendimiento o grado de conversión de una reacción química, se puede determinar a través de la constante de equilibrio (K). La constante de equilibrio es un cociente especial de concentraciones, válida para las condiciones de equilibrio de la descomposición o reacción

química. Se puede determinar por el cálculo de las concentraciones (molares, presiones parciales y fracciones molares), y a través de la energía libre de Gibbs (G).

Las condiciones de equilibrio en una reacción se producen cuando la velocidad de la reacción hacia la derecha se iguala con la velocidad hacia la izquierda (reacción inversa). Para una reacción química endotérmica ($\Delta H > 0$) dada por 2 productos (C y D) y 2 reaccionantes (A y B):



$$K_c = \frac{[C]^c * [D]^d}{[A]^a * [B]^b}; \quad \text{Log } K = - \frac{\Delta G}{R * T * \ln(10)} \quad [21]$$

[20]

El valor de $\ln(10)$ corresponde a factor de transformar Ln a Log.

La constante de equilibrio puede expresarse como:

$$K_p = \frac{(P_C)^c * (P_D)^d}{(P_A)^a * (P_B)^b}; \quad K_x = \frac{X_C^c * X_D^d}{X_A^a * X_B^b} \quad [22]$$

Donde:

Kc: Constante de equilibrio, usando concentraciones molares

Kp: Constante de equilibrio, usando presiones parciales

K: Constante de equilibrio, determinada por la energía libre de Gibbs (G) de la reacción. Equivale a Kp o Kc según se encuentren presentes gases o no, respectivamente.

Kx: Constante de equilibrio, usando fracciones molares

Xi: Fracción molar del compuesto i, $X = \frac{N^{\circ} \text{ moles } i}{N^{\circ} \text{ moles totales}}$.

R: Constante de los gases = 1987 [calorías /K*Mol] = 0,08205 [litro*atmósfera/K*Mol]

Pi: Presión parcial compuesto i, $P_i = P \cdot X_i = [i] \cdot z \cdot R \cdot T$ [atm.]

z: Factor de compresibilidad, z=1 para gas ideal.

[i]: Concentración molar del compuesto i, [moles/litro]

T: Temperatura en grados kelvin (K) o celsius (°C).

ΔH : Diferencia de entalpía entre la condición final e inicial del sistema.

En los sistemas heterogéneos (más de una fase), las concentraciones de una sustancia presente como fase cristalina o líquida pura son invariables a temperatura constante. Por lo tanto se incluyen en el valor de K y no se consideran en la expresión de ésta. También se considera que las fases sólidas tiene un valor de actividad igual a 1.

La unidad de la constante depende de las potencias a la que están elevados los factores de la ecuación respectiva. El valor de K sólo cambia con la temperatura. Un valor de $K > 1$, indica en general que la reacción está desplazada hacia la formación de productos. Un valor menor de K indicaría lo contrario.

Cuando se aumenta la presión de un sistema en equilibrio, la conversión se desplaza en la dirección del volumen más pequeño. Se puede apreciar el volumen menor, comparando la suma de los coeficientes estequiométricos de la derecha e izquierda de la reacción.

Para una reacción exotérmica (produce calor), la constante disminuye a mayor temperatura, pues el calor pasa a ser un "componente" más. Para una reacción endotérmica (reacción dada), sucede al revés.

La espontaneidad de una reacción viene dada por el diferencial de la energía libre de Gibbs (ΔG), entre el estado final e inicial del sistema. Si $\Delta G < 0$ la reacción es espontánea, de lo contrario ($\Delta G > 0$) ésta no ocurre por sí sola, siendo la reacción inversa espontánea. La energía libre del sistema se relaciona con la entalpía (H) y entropía (ΔS) del sistema a través de la siguiente ecuación.

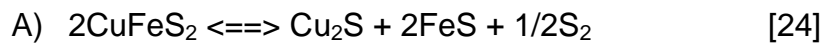
$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S; \quad \text{Si } \Delta G = 0 \Rightarrow T = \Delta H / \Delta S \quad [23]$$

De ésta última se puede obtener la temperatura a la cual la reacción pierde su espontaneidad.

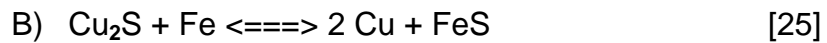
2.2.10 Reacciones y descomposiciones planteadas

Se muestran a continuación las reacciones relevantes de los caminos planteados en el capítulo anterior, con sus respectivas expresiones de la constante de equilibrio. Las

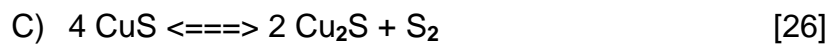
reacciones se expresan de manera de coincidir con los coeficientes estequiométricos de las tablas termodinámicas.



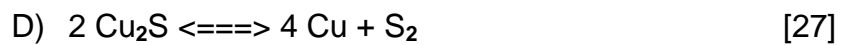
$$K = K_p = \sqrt{P_{\text{S}_2}}$$



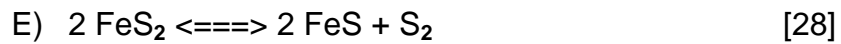
$$K = K_c = [\text{Cu}]^2 [\text{FeS}] / [\text{Cu}_2\text{S}] [\text{Fe}]$$



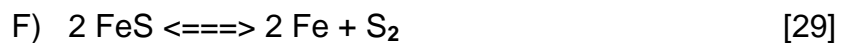
$$K = K_p = P_{\text{S}_2}$$



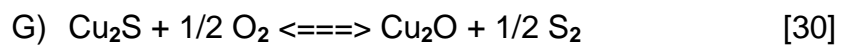
$$K = K_p = P_{\text{S}_2}$$



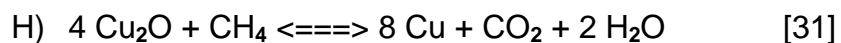
$$K = K_p = P_{\text{S}_2}$$



$$K = K_p = P_{\text{S}_2}$$



$$K = K_p = \sqrt{P_{\text{S}_2} / P_{\text{O}_2}}$$



$$K = K_p = (P_{\text{H}_2\text{O}})^2 \cdot P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CH}_4}$$

2.2.11 Hornos industriales

1) Horno reverbero

El horno de reverbero es esencialmente un horno de hogar en el cual la carga sólida consiste en concentrados, calcinada y fundente, junto con escoria fundida y polvos recirculados provenientes del convertidor y que contienen cobre. Dicha carga se calienta a 1 473 K o 1 523 K (1 200 o 1 250°C) debido a los gases calientes de combustión que se extiende sobre la superficie del baño. En la figura 7 podemos apreciar un horno. Este horno consiste en un hogar revestido de material refractario magnesita o cromo-magnesita, con una bóveda fija (sílice) o suspendida (magnesita). El horno se calienta por la flama de la hulla pulverizada, aceite combustible o gas natural, proveniente de un extremo, para producir gases calientes que se difunden a través del horno y así fundir la carga.

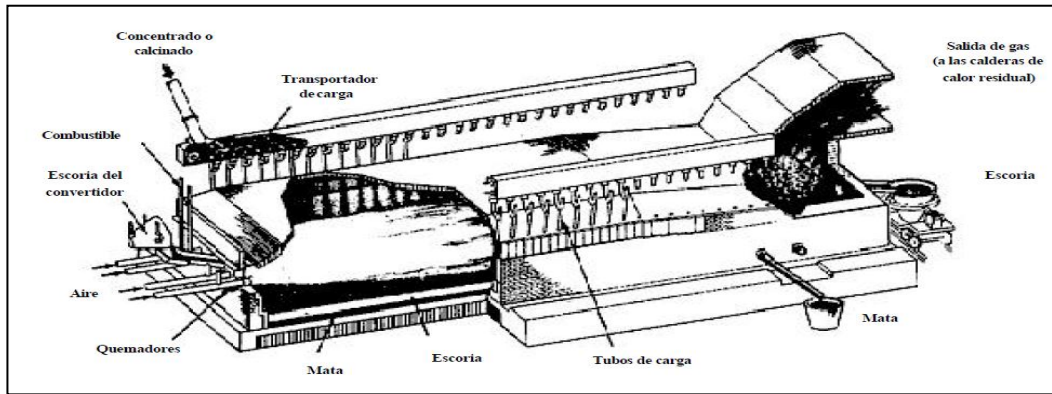


Figura 7. Vista de un horno de reverbero.

Fuente: Biswas & Davenport, 1993.

Los productos del horno son la escoria fundida que se desecha y la mata fundida, la cual se transfiere al convertidor para su oxidación y llega a cobre blíster. La mata y la escoria son sangradas por separado a medida que se acumulan dentro del horno.

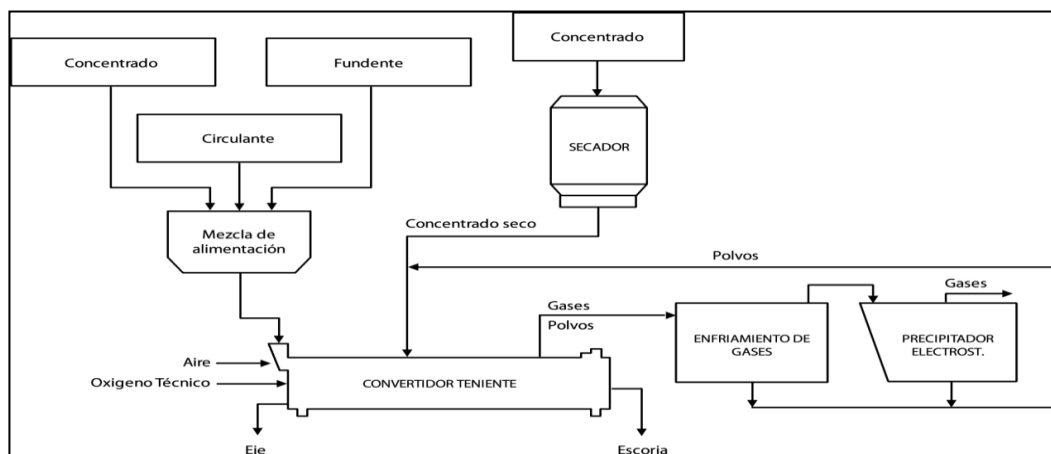


Figura 8. Diagrama de flujos de un proceso Teniente.

Fuente: Comisión Chilena cobre, 2015.

2) El proceso teniente

La Figura 8 muestra un diagrama con el flujo de materiales del proceso.

a) Flujos de entrada

Concentrado

Proviene de las plantas de beneficio (concentradoras) y se acopia en tolvas de almacenamiento. Es clasificado de acuerdo a su lugar de origen ya que cada concentrado tiene una mineralogía asociada, por lo cual su efecto en el proceso es ligeramente distinto (aporte energético). La mineralogía típica del concentrado contiene Calcopirita (CuFeS_2), Calcosina (Cu_2S), Bornita (Cu_5FeS_4) y Pirita (FeS_2) como sus componentes principales.

Fundente

Proviene del cuarzo de mina o de arena de playa y del mismo modo que el concentrado, se almacena en una tolva exclusiva.

Circulante

Proviene de restos de material que queda adherido en el fondo de las ollas de eje y escoria. Este material es enviado al área de procesamiento de minerales para su chancado, en donde es triturado y molido para luego ser enviado a una tolva de almacenamiento; que posteriormente será reciclado al proceso.

Aire de proceso

Es el aire inyectado al Convertidor Teniente, el cual tiene un cierto porcentaje de enriquecimiento en oxígeno. La mezcla Aire-Oxígeno es controlada en función del flujo y características del concentrado.

b) Flujos de salida

Metal blanco o Eje

Consiste en una mezcla sulfuros de cobre y hierro, los cuales salen en forma discontinua del Convertidor Teniente. Esta mezcla es posteriormente enviada al proceso

de conversión, en los convertidores Peirce-Smith.

Escoria

La escoria corresponde a la fase que contiene los óxidos producidos por las reacciones de fusión y es inmisible con el Eje del baño fundido.

Al igual que el eje, la escoria es retirada del Convertidor Teniente de forma discontinua a una temperatura aproximada entre 1 473 y 1 573 K (1 200 y 1 250°C). La escoria es recirculada a los hornos de limpieza de escorias y/o hornos de reverbero para recuperar el contenido de cobre (5 a 8%).

Polvos oxidados

Corresponden a uno de los productos del proceso de oxidación, los cuales son captados y tratados del mismo modo que los polvos sulfurados. Los polvos oxidados

recuperados son retornados al Convertidor Teniente.

Gases

Los gases están compuestos tanto por los gases producidos por las reacciones de fusión como también por los gases inertes del aire insuflado al Convertidor Teniente. Los componentes principales de los gases de salida son N_2 , SO_2 (8 a 10 %), CO , CO_2 , S_2 , O_2 y arrastre de sólidos finos (polvos oxidados) producto de la oxidación de la carga. Los gases son captados por una campana para posteriormente ser tratados para la recuperación de polvos y captación de SO_2 .

c) Descripción del proceso

El proceso de fusión en el Convertidor Teniente consiste en carga continua de concentrado de cobre y fundente por el inyector de carga sólida o Garr-Gun. El concentrado seco es inyectado al convertidor junto con aire

enriquecido con oxígeno a través de una línea de toberas, a una temperatura de aproximadamente 373 K. La inyección de aire enriquecido con oxígeno permite la oxidación del hierro y del azufre presentes en los minerales que constituyen el concentrado. La fusión utiliza calor generado por oxidación de carga.

Se agrega fundente (sílice) con el objeto de captar el hierro contenido en los minerales sulfurados fundidos y concentrarlos en la parte más liviana de la mezcla fundida.

El hierro forma magnetita (Fe_3O_4), la cual se concentra en la escoria y el azufre forma gases los cuales junto a otros gases son evacuados a través de una campana. Los gases producidos en la fusión son utilizados en las calderas para producir vapor, el cual se emplea para generar energía eléctrica a través de turbogeneradores. Los gases de fusión tienen un contenido del orden de 8 a 10 % de

SO₂, el cual es captado en gran parte para posteriormente producir ácido sulfúrico (H₂SO₄). El Convertidor Teniente produce Metal Blanco o Eje con un contenido del orden del 72 a 75 % de cobre y una escoria con un contenido de cobre del orden de 4 a 8 %.

d) Balance de masa

Un balance de masa es una confrontación cuantitativa entre el material que es alimentado al sistema y el material que sale de él. El balance de masa se basa en una de las leyes fundamentales de la ciencia conocida como la Ley de la conservación de la masa, la cual fue elaborada por Mijail Lomonosov en 1745 y por Antoine Lavoisier en 1785.

En general mediante un balance de masa se tendrá como resultado una visión general del sistema en lo que respecta del flujo de materiales. Su aplicación es fundamental para las operaciones metalúrgicas y los

objetivos del mismo en un proceso metalúrgico dado son variados y dependerán de la etapa en la que se encuentre el proceso. La figura 9 muestra en forma simplificada los flujos másicos que entran y salen del Convertidor Teniente, en donde la carga que ingresa corresponde al concentrado, circulantes, fundente, aire y oxígeno técnico. Por otro lado, los flujos que salen del horno corresponden a Eje, Escoria, polvos oxidados y gases.

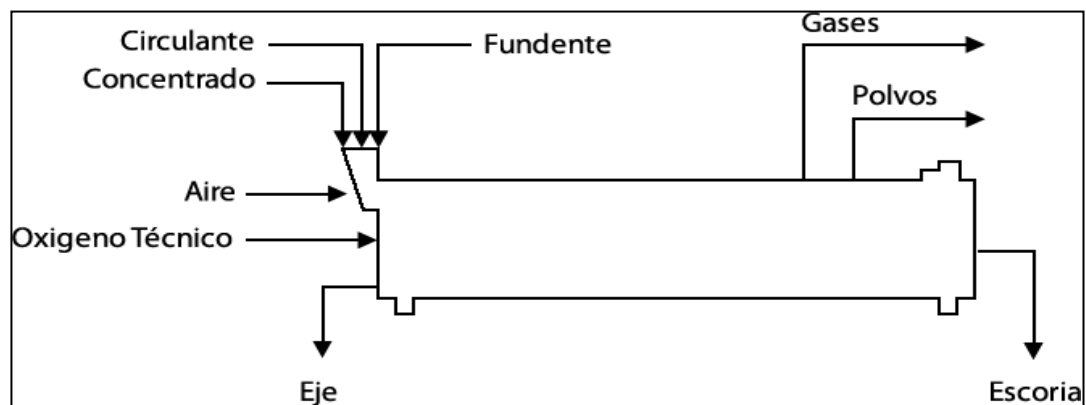


Figura 9. Flujos másicos del Convertidor Teniente.

Fuente: Comisión Chilena cobre, 2015.

3) Horno eléctrico

La fundición en el horno eléctrico es similar a la efectuada en el horno de reverbero, con la excepción de

que no se usa combustible externo. El calor necesario para la fundición se genera por la resistencia de la escoria al paso de una corriente de alto amperaje entre los densos electrodos de carbón sumergidos en la escoria. El horno eléctrico usa eficientemente la energía eléctrica debido a que la pequeña cantidad de gases (principalmente aire infiltrado) producida por el proceso arrastra poco calor sensible. Sin embargo, la energía eléctrica es costosa y el horno eléctrico predomina donde la electricidad es abundante y barata.

El horno eléctrico tiene las ventajas de una buena flexibilidad y control de temperatura y, debido a que no existen gases de combustión, hay buen control sobre las condiciones de oxidación. En el horno eléctrico solamente se producen pequeñas cantidades de gas; la concentración de SO_2 de los gases se controla fácilmente ajustando la cantidad de aire que entra al horno. Con una cantidad mínima de infiltración de aire, los gases contienen menos de 0,5% en volumen y se descargan a la atmósfera.

Como opción, la entrada controlada de aire hacia el horno conduce a la oxidación de una parte de la carga y a gases que contienen cerca de 5 % de SO_2 en volumen, a partir de los cuales el SO_2 puede ser recuperado como ácido sulfúrico. Este control de volumen de gas y de la concentración de SO_2 ha permitido al horno eléctrico reemplazar al horno reverbero en varias áreas susceptibles de contaminarse.

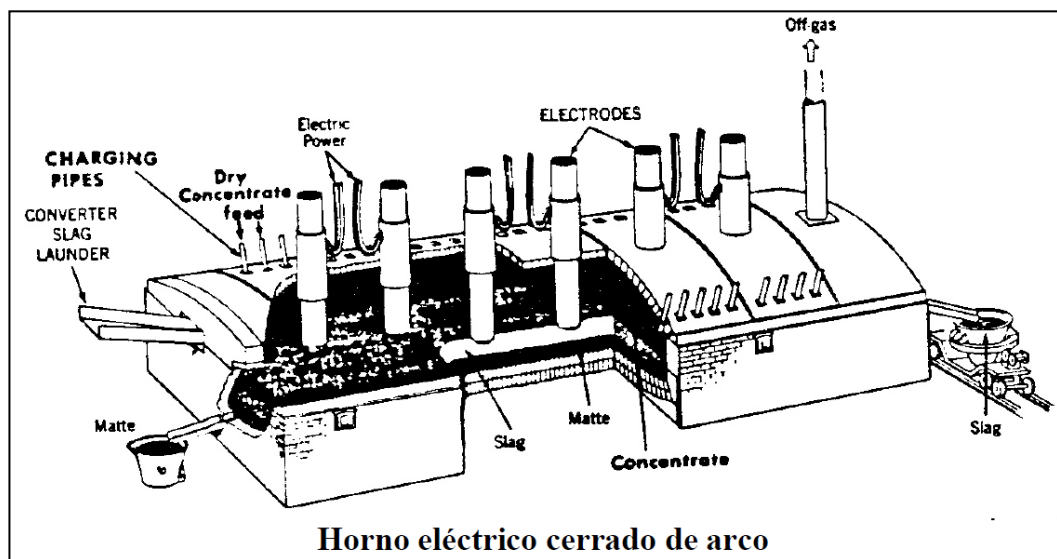


Figura 10. Horno eléctrico cerrado de arco.

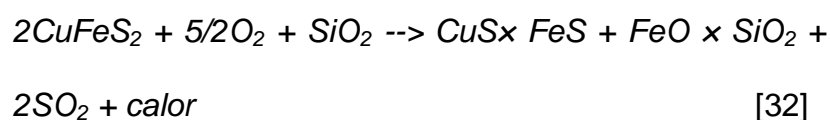
Fuente: Biswas & Davenport, 1993.

4) Horno de fundición instantánea

Los altos hornos, los hornos de reverbero y eléctricos usan cantidades considerables de

combustibles de hidrocarburos o energía eléctrica para la fundición a pesar del hecho de que se puede obtener gran cantidad de energía por la oxidación de las cargas de sulfuros. Por otra parte, la fundición en el horno de fundición instantánea utiliza gran parte de esta energía de combustión de los sulfuros a) oxidando parte de la carga de sulfuro y b) utilizando el calor así liberado para la fusión de la mata y escoria. Existen dos tipos de fundición instantánea, en el proceso Outokumpu se usa aire precalentado (o aire enriquecido con oxígeno) como oxidante y en el proceso INCO se usa oxígeno.

En ambos procesos, los concentrados finos y secos se inyectan al interior de un horno tipo hogar, donde se queman con aire y oxígeno. La reacción de combustión puede representarse por la siguiente ecuación:



Esta reacción proporciona la mayor parte o todo el calor necesario para el calentamiento y fundición de la carga. Se necesita más combustible de hidrocarburos

cuando el aire es el combustible, pero cuando hay oxígeno la ausencia de calor arrastrado por el nitrógeno en los gases de salida hace que el proceso sea autógeno. Se produce una cantidad importante de SO_2 mediante las reacciones dentro del horno de fundición instantánea. Por fortuna, la concentración de SO_2 en los gases efluentes de este horno es alta (>10% de SO_2) y el SO_2 puede ser eliminado eficientemente de dichos gases en forma de H_2SO_4 o como SO_2 líquido.

Las ventajas principales de los procesos del horno de fundición instantánea son:

- a) Su baja demanda de combustible de hidrocarburos y
 - b) La facilidad y eficiencia con la cual el SO_2 puede ser eliminado de sus gases efluentes.
- Su única desventaja son las pérdidas altas de cobre en la escoria y en los polvos de chimenea, pero la mayor parte de este cobre se recupera mediante tratamiento de estos materiales.

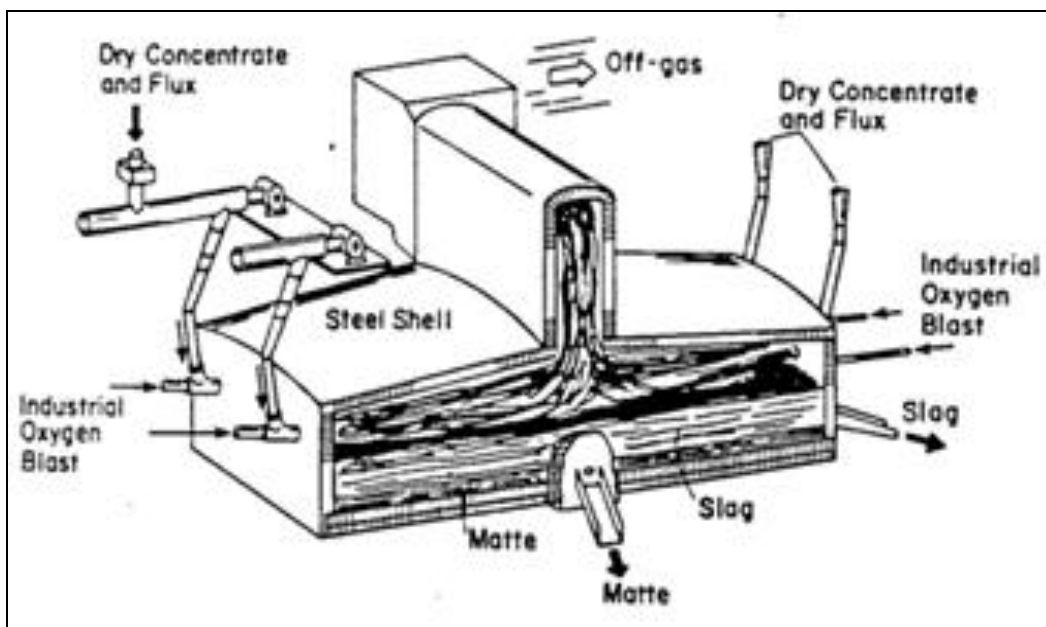


Figura 11. Horno de fusión flash INCO.

Fuente: Biswas & Davenport, 1993.

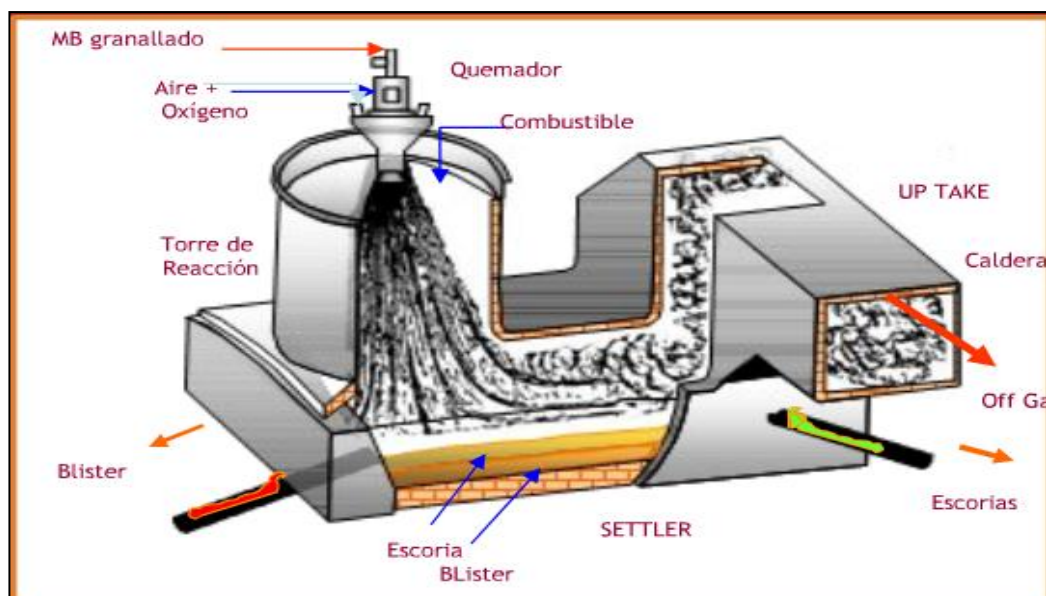


Figura 12. Horno de fusión flash Outokumpu.

Fuente: Biswas & Davenport, 1993

Los hornos de fusión instantánea (Flash Smelting Furnaces) son unos de los desarrollos más recientes (después de la segunda guerra mundial) para fusión de mata en gran escala, y son del tipo autógeno, o sea que aprovecha la oxidación de los sulfuros que contiene la carga para aportar el calor necesario para fundir la carga del horno y alcanzar las temperaturas de reacción. En estos procesos se conectan hacia la cámara de reacción caliente del horno los concentrados de sulfuros, secos y sin tostar, junto con el material fundente para que haga contacto con oxígeno o aire precalentado que también se inyectan a presión.

Una parte de los sulfuros de hierro que hay en la carga reacciona inmediatamente y se oxida a FeO y SO₂ en una fuerte reacción exotérmica.



Tabla 2.

Datos técnicos de los hornos de fusión (unidades inglesas).

Horno de fusión	Horno de fusión instantánea con O ₂	Horno reverbero con carga caliente	Horno reverbero para carga húmeda	Horno de cuba con chaqueta de agua	Convertidor rot. De soplado por arriba
Tamaño interior del horno (pies)	20 x 78	24 x 110	24 x 110	4,2 x 20	9,2 diámetro
Combustible	Oxígeno	Petróleo Bunker c	Carbón mineral pulverizado	Coque	Gas natural oxígeno y aire
Carga sólida (TCPD) concentrado	1 500	1 116	691	405	240
Fundente (80% de Sílice)	220	198	Ninguna	87	23
Pretratamiento	Secado en lecho fluidizado	Tostación en horno de hogar múltiple	Ninguno	Sinterizado en máquina Dwight-Lloyd	Ninguno
% de eliminación de azufre	...	20	32
Fusión específica (tcpd/pies²)	1,10	0,50	0,26
Escoria líquida del convertidor (tcpd)	Ninguna	574	270	138 al sedimentador	Ninguno
Productos del horno mata(TCPD)	920	1 030	688	273	59
% Cu	43-45	33,0	30,2	44,2	97,3
% Ni	2,0	3,0	2,6	0,6	0,5
Escoria(TCPD)	620	784	240	327	156
% Cu	0,62	0,62	0,77	0,60	4,02
% Ni	0,13	0,12	0,22	0,20	0,73
% SiO₂	36,0	39,4	35,4	38,7	23,1

Fuente: J.C. Yannopoulos y J.C: Agarwat, 1976.

Tabla 3.

Parámetros fundamentales de funcionamiento en los hornos de fusión.

	Horno de cuba	Horno de reverbero	Horno eléctrico de arco
Forma del horno	Desarrollo vertical	Desarrollo horizontal	A menudo, cilindro de pequeño tamaño
Fuente calorífica	Coque	Combustible sólidos o líquidos	Energía eléctrica
Tipo de carga a tratar	Troceada o aglomerada	Pulverulenta	Pulverulenta, troceada o aglomerada
Atmósfera de trabajo	Desde oxidante a muy reductora	Desde débilmente oxidante a débilmente reductora	Desde neutra a extremadamente reductora
Pérdidas de calor	Eventualmente, en forma de calor latente	En forma de calor sensible	No hay

Fuente: J.C. Yannopoulos y J.C: Agarwat, 1976.

5) Horno isasmelt

El proceso ISASMELTTM emergió en la industria mundial de los metales durante la década de los 90 y actualmente está procesando alrededor de cuatro millones de toneladas de concentrados y materiales secundarios cada año. La tecnología de fusión por lanza sumergida produce tanto como plomo metálico, matas de cobre o cobre metálico en las plantas ubicadas en Australia, EE.UU, Bélgica, India, Alemania, Malasia y China. Plantas adicionales se encuentran en construcción en Perú y Zambia. El proceso se basa en la

lanza sumergida con entrada superior refrigerada por aire, Sirosmelt, desarrollado por el Dr. John Floyd en la División CSIRO de Ingeniería de Minerales y Proceso en los años 70. Mount Isa Mines reconoció el potencial que tenía el nuevo concepto de fundición de soplado superior y se embarcó en un programa de desarrollo que sigue continuando hoy, ya por más de 25 años.

Las plantas piloto, las plantas de demostración y las plantas a escala comercial han procesado una amplia gama de materiales durante este tiempo. La operación del proceso a escala comercial en la fundición de cobre de Mount Isa ha permitido que ISASMELTTM se haya desarrollado hasta un nivel donde se le reconoce actualmente como el proceso de fundición de cobre más económicamente atractivo disponible. Xstrata licencia la tecnología para compañías en todo el mundo.

El desarrollo de la lanza Sirosmelt en CSIRO abrió nuevas oportunidades para la industria pirometalúrgica no ferrosa. Antes de su introducción la inyección de gases en la escoria o la mata líquida se lograba predominantemente por medio de toberas, con

complicaciones de diseño inherentes y problemas refractarios. Mount Isa Mines Limited, se involucró en la tecnología de lanza sumergida durante los 70 y reconoció su potencial para mejorar la eficacia de las operaciones en sus fundiciones de plomo y cobre. La lanza permitió el uso de hornos estacionarios con un diseño simple, pero con índices de reacción muy altos. Luego de la colaboración conjunta inicial con CSIRO, el proceso ISASMELTTM, fue desarrollado hasta su éxito comercial en el complejo de fundición de Mount Isa.

a) Historia del proceso ISASMELTTM

El desarrollo del proceso ISASMELTTM comenzó en el año 1977 cuando se realizaron pruebas con la lanza Sirosmelt para la recuperación de cobre a partir de escorias de los hornos de ánodos y de conversión¹. Se utilizó una planta piloto con un diámetro interno de 0,8 metros para el tratamiento de combustión sumergida de las escorias de cobre producidas en Mount Isa y Townsville. Se observó que la turbulencia en el baño

permitía la reducción rápida por carbón grueso y una rápida digestión del fundente. También se observó que la capacidad de medir y controlar la temperatura era de vital importancia para maximizar la vida refractaria. Los autores concluyeron que la reducción de la escoria de conversión en el horno Sirosmelt tendría ventajas por sobre la práctica tradicional de regresar la escoria a los hornos de reverbero, ya que a menudo tenían problemas operativos causados por la formación de acumulaciones de magnetita.

Tabla 4.
Plantas ISASMELTTM licenciatarias.

Fecha de la puesta en marcha	Licenciatario	Ubicación de la planta	Capacidad de la planta
1992	Phelps Dodge Miami	Arizona, EE.UU.	650 000 tpa de concentrado de cobre
1996	Sterlite Industries (India) Ltd	Tuticorin, India	450 000 tpa de concentrado de cobre
1997	Umicore Precious Metals	Hoboken, Belgium	200 000 tpa alimentación mezclada
2000	Metal Reclamation Industriel	Pulau Indah Malasia	150 000 tpa de desecho de cobre
2002	Hüttenwerke Kayser	Lünen, Alemania	150 000 tpa de desecho de cobre

Continúa Tabla...

Sigue Tabla...			
2002	Yunnan Copper	Kunming, China	600 000 tpa de concentrado de cobre
2005	Sterlite Industries (India) Ltd	Tuticorin, India	1 200 000 tpa de concentrado de cobre
2005	Yunnan Metallurgical	Qujing, China	160 000 tpa de concentrado de plomo
2006	Southern Perú Copper	Ilo, Perú	1 200 000 tpa de concentrado de cobre
2006	Mpani Copper Mines	Mufulira, Zambia	650 000 tpa de concentrado de plomo

Fuente: Horno Isasmelt, 1990

Los resultados de la prueba motivaron al equipo de investigación para realizar más trabajos de prueba utilizando el nuevo proceso. La Tabla 4 resume a las fundiciones licenciatarias que están en operación o en construcción.

El horno ISASMELT™ puede tratar hasta 800.000 TMPA de concentrados de cobre. El horno produce una mata con un contenido de 60% de cobre. El aire del proceso se enriquece a un contenido de 50% de oxígeno. La instalación del horno ISASMELT™ ha mejorado significativamente el rendimiento medioambiental de la fundición

y ha dado como resultado una reducción significativa en los costos operativos.

b) El Proceso Isasmelt de SPCC

El proceso ISASMELT es un proceso de fusión en baño de concentrados de cobre utilizando una lanza "Isasmelt". La punta de la lanza es inmersa en un baño de escoria fundida, que está contenida dentro de un horno vertical estacionario revestido interiormente con ladrillo refractario, cuyas dimensiones interiores son de 4,4 m. de diámetro y 14,6 m. de altura. A través de la lanza se inyecta aire enriquecido con oxígeno en un baño de escoria líquida, originando una alta turbulencia en el baño fundido. La carga húmeda es alimentada desde la parte superior del horno, esta cae dentro del baño turbulento y reacciona violentamente con el oxígeno inyectado por la lanza, de esta manera se consigue una alta velocidad de fusión en un volumen de baño relativamente pequeño.

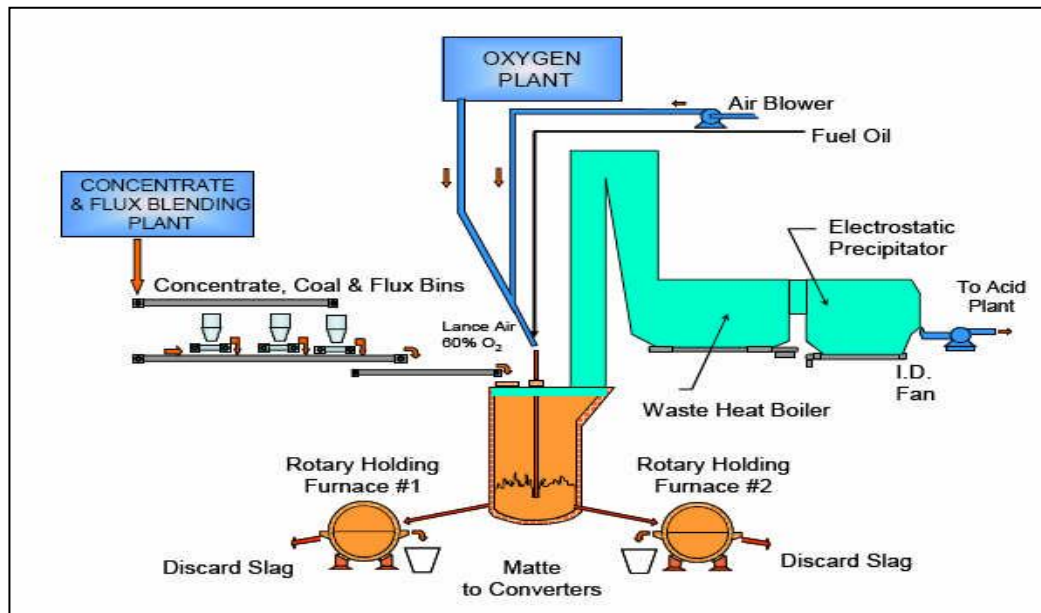


Figura 13. Diagrama de Flujo del proceso Isasmelt de SPCC.

Fuente: Copper Smelter Modernization Project, Isasmelt and Process Description, Año 2005.

El Horno Isasmelt de la Fundición de Ilo tiene una capacidad de diseño de 181,7 t/h y una capacidad nominal de 165 t/h de concentrados, ambas en base seca. Considerando una disponibilidad del horno de 86,5 % y una duración de campaña de 2 años, al final de este periodo se realiza un paro por reparación general de 26 días, la capacidad de fusión anual de concentrados del Horno Isasmelt es de 1 200 000 t de concentrado de cobre.

La temperatura del baño es controlada con el porcentaje de enriquecimiento y adición de petróleo diésel a través de la lanza, también adicionando carbón y material frío recirculante junto a la carga húmeda que ingresa al horno a través del sistema de alimentación. El aire de proceso que es inyectado por la lanza es enriquecido con oxígeno que varía en un rango de 60 a 65 % de oxígeno. La lanza "Isasmelt" tiene un diámetro de 450 mm en su extremo inferior. La lanza es sumergida en el baño fundido a una profundidad prefijada, mediante un control automático a fin de prolongar su duración. El cambio de lanza significa una parada de la fusión de concentrados y se efectúa durante mantenimientos programados que demoran alrededor de 40 a 60 minutos.

El material fundido es retirado del Horno Isasmelt cuando este alcanza un nivel de baño de 1,9 m a través de un agujero de

colada y transferido a través de canales de cobre refrigerados hacia uno de los hornos cilíndricos horizontales denominados Hornos de Separación, la colada del material fundido termina cuando el nivel llega a 1,0 m de nivel procediendo a tapar el agujero de la placa refrigerada, el material fundido es sangrado hacia los hornos de separación en forma intercalada. Estos hornos son rotatorios y en ellos se efectúa la separación de la mata y escoria, las cuales son retiradas por piqueras colocadas en lados opuestos del lado cilíndrico y de diferentes diseños, la mata se retira del fondo y la escoria de la superficie del horno, mediante la rotación adecuada de los hornos. La mata es transferida en ollas de 6,3 m³ a los convertidores Pierce Smith mediante grúas puente, mientras la escoria de descarte es transportada en ollas de 20,5 m³ por camiones especiales hacia los depósitos de almacenamiento.

Los gases son evacuados por la parte superior del Horno Isasmelt hacia el caldero de recuperación de calor, tras ser enfriados pasan por un precipitador electroestático de 5 campos donde se limpian de los polvos y se envían posteriormente a la cámara de mezcla donde se juntan con los gases de los convertidores para luego ser conducidos a las plantas de ácido sulfúrico 1 y 2.

6) Horno de conversión

El convertidor más usado hoy en día para tratar eje es el Peirce-Smith que tiene forma de barril, tal como lo indica la figura 14. Los convertidores están contruidos con una carcasa de acero de 4 a 5 cm de espesor revestidos con 0,35 a 0,45 m de refractario básico principalmente $MgO-Cr_2O_3$. El proceso de conversión requiere que el refractario deba estar en contacto tanto con sulfuros de cobre-hierro como con escorias óxido de hierro-sílice. Los refractarios basados en magnesita y cromo satisfacen esta necesidad.

En la zona de toberas el refractario más común se fabrica con 98 % MgO con una baja CaO:SiO₂ el cual es calentado a 2 023 K (1 750°C) para desarrollar una espinela (enlace directo) y un ladrillo de baja porosidad y permeabilidad con excelente resistencia a las temperaturas de conversión. La conversión de cobre en convertidores Peirce-Smith produce cobre blíster en un ciclo discontinuo de 8 a 12 horas usando de 3 a 5 convertidores alineados dentro de la nave de conversión. La operación de los convertidores se planifica de modo tal que no todos se estén usando al mismo tiempo, y los que están en la línea de operación estén en diferentes etapas del ciclo de conversión. Este ciclo se compone de carguío de eje al convertidor, soplado de oxígeno a través del baño fundido, vaciado de escoria, y finalmente el vaciado de cobre blíster con lo que termina el ciclo.

Los materiales son cargados y descargados de cada convertidor usando grandes ollas y transportándolas con un puente grúa. Los gases de salida de cada convertidor son capturados durante el soplado por una gran campana externa ubicada sobre la

boca conectada un sistema de ventilación común que los envía a la planta de ácido sulfúrico.

En el convertidor Peirce-Smith el eje se carga por la boca y la conversión se lleva a cabo inyectando aire por toberas (ver Figura 14).

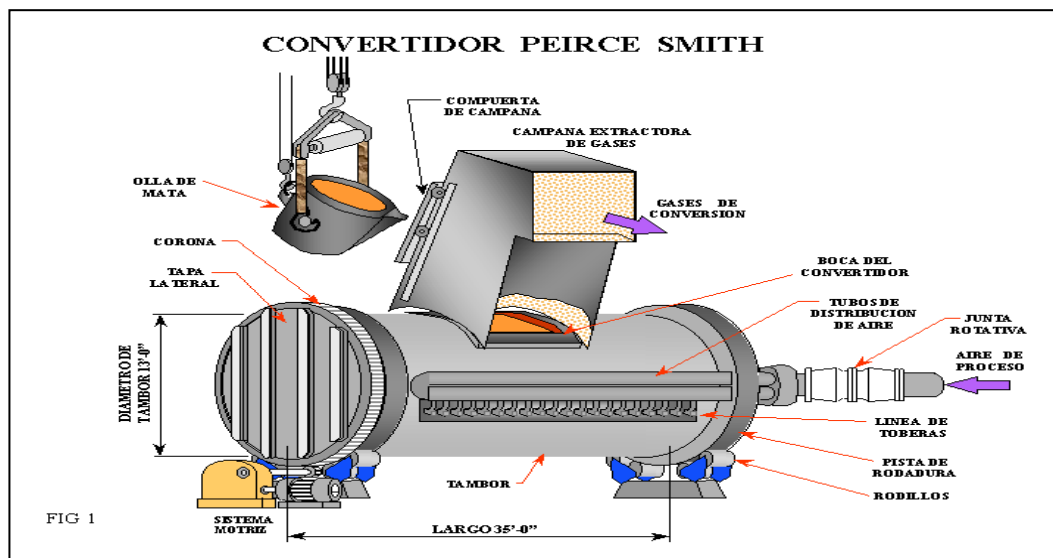


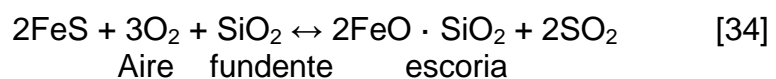
Figura 14. Convertidor Peirce-Smith.

Fuente: Copper Smelter Modernization Project, Isasmelt and Process Description, Año 2005

La mata líquida se vierte dentro del convertidor a través de una entrada grande central y el aire de oxidación se introduce por una línea simple de toberas que está a lo largo del recipiente. La mata se adiciona a una temperatura próxima a los 1 373 K (1 100°C) y el calor generado en el interior de convertidor por la

oxidación del hierro y del azufre es suficiente para hacer el proceso autógeno; no se necesita adicionar energía al sistema. La conversión se lleva a cabo en dos etapas consecutivas, en las cuales se utiliza la inyección de aire hacia el interior de la fase del sulfuro fundida. Estas son:

a) La etapa formadora de escoria o de eliminación del FeS, es decir:



b) La etapa formadora de cobre blíster, es decir:



La formación de cobre (etapa b) no sucede hasta que la mata no contiene menos de 1 % de Fe, de modo que casi todo el hierro se elimina del convertidor (como escoria) antes de comenzar la producción de cobre. En la industria el convertidor se carga con mata en varias etapas, y cada etapa es seguida por oxidación parcial y remoción de escoria. Esto da por resultado una acumulación gradual de Cu₂S dentro del convertidor, seguido por una inyección “formadora de cobre” final. El producto del proceso de conversión es el cobre *blíster* el

cual contiene entre 0,02 y 0,1 % de azufre. No ocurre formación significativa de óxido de cobre hasta que el contenido de azufre no está por debajo de 0,02 % de modo que la oxidación del cobre no es un problema.

La mayor parte del níquel y los metales preciosos contenidos en la mata forman parte del cobre *blíster*. El hierro y el zinc están casi completamente oxidados en la escoria, mientras que el antimonio, arsénico, bismuto, cadmio y plomo tienden a vaporizarse.

La escoria del convertidor inevitablemente contiene de 2 a 10 % de cobre, el cual se recupera al transferir la escoria al horno de fundición; o al enviarla a un horno eléctrico pequeño para que haya asentamiento en condiciones reductoras. Otra forma de recuperación común es por flotación en espuma del cobre contenido en la escoria enfriada y solidificada lentamente.

El SO₂ es un subproducto de las reacciones de conversión. La concentración en los gases del convertidor es moderadamente alta (> 5 % de SO₂) y puede ser eliminado eficientemente de los gases en

forma de ácido sulfúrico. Sin embargo, se escapa una pequeña parte del SO₂ hacia la atmósfera durante las operaciones de carga y vaciado.

Operaciones industriales de conversión de Pierce-Smith, tienen típicamente 4 m de diámetro por 11 m de largo (Tabla 6). Consisten en una cáscara de acero de 5 cm revestida con 0,5 m de magnesita-cromo ladrillo refractario. Los convertidores de estas dimensiones tratan 300-700 toneladas de Mate por día para producir 200-600 toneladas de cobre por día. Una fundición tiene dos a cinco convertidores dependiendo de su capacidad de generación de obleas. El aire o el aire enriquecido en oxígeno se sopla en un convertidor a 600 Nm³/ minuto y 1,2 Atmósferas calibradas. Se sopla a través de una sola línea de toberas de 5 cm de diámetro, 40 a 60 por convertidor. Se introduce en la mata 0,5 a 1 m por debajo de su superficie, casi el caudal por tobera es de aproximadamente 12 Nm³ / minuto a una velocidad de 80 a 120 metros por segundo. Las tasas de soplado por encima de unos 17 Nm / minuto / tobera causan Mate y escoria del convertidor (Johnson et al., 1979). Altas

tasas de soplado sin derramar, son favorecidos por la inmersión profunda de las toberas en el mate (Richards, 1986).

Las toberas Peirce-Smith son tubos de acero al carbono o de acero inoxidable incrustados en el refractario del convertidor. Se unen a una tubería de "agitación" de distribución que está fijada a la longitud del convertidor y conectada a través de un sello giratorio a una chimenea de suministro de soplado.

Tabla 5.
Parámetros del convertidor Peirce-Smith

Diámetro x longitud, dentro de la cáscara, m	44.6 x 12.2
Número de toberas	62
Diámetro de la tobera, cm	6
Velocidad de chorro usual por soplado de escoria del convertidor, Nm³/minuto	700
Soplado de cobre, Nm³/minuto	700 - 800
Volumen habitual % O₂ en soplado de escoria explosiva, soplado de cobre	23
SO₂ en gas de escape, % en volumen	8 – 13
Consumo refractario, kg/tonelada de Cu	1.93

Fuente: Lehner et al., 1993.

Tabla 6.

Análisis representativos de materias primas y productos transformadores,
% en masa.

Elementos	Mata	Metal blanco	Cobre blister
Cu	45-75	79	-99
Fe	3-30	-1	0,001-0,3
S	20-23	-20	0,001-0,3
O	1-3	<1	0,1-0,8
As	0-0,5	-	0-0,2
Bi	0-0,1	-	0-0,03
Pb	0-1	-	0-0,5
Sb	0-0,5	-	0-0,1
Zn	0-1	-	0
Au	0-0,003	-	0-0,004
Ag	0-0,3	-	0-0,5

Elementos y óxidos	Flux	Escoria de Convertidor
Cu	-	4-8
Fe total	-	35-50
SiO₂	70-98	15-30
Fe₃O₄ (L+S)	-	20-25
Al₂O₃	0-10	0-5
CaO	0-5	0-5
MgO	0-2	0-1
ZnO	0	0-5
H₂O	1-5	0

Fuente: Johnson Al., 1979, Pannel, 1987 y Lehner, et al., 1993.

El aire de la explosión es presurizado por los ventiladores eléctricos o accionados por vapor. El oxígeno industrial se añade al conducto de suministro justo antes de conectarse al convertidor.

El flujo constante de la explosión requiere un despeje periódico (punzonado) de las toberas para eliminar las acreencias mate que se acumulan en sus puntas, especialmente durante la escoria (Bustos et al., 1984, 1988). El punzonado se realiza empujando una barra de acero completamente a través de la tobera. Por lo general se realiza con un móvil Gasp6, que corre sobre rieles detrás del convertidor. A veces, el punsado se coloca automáticamente y se acciona (Dutton y Simms, 1988; Fukushima et al., 1988).

El gas de escape del convertidor Pierce-Smith se recoge mediante una campana de acero (por lo general refrigerada por agua) que encaja lo más cómodamente posible sobre la boca del convertidor. El gas pasa entonces a través de una caldera de calor residual o un enfriador de rocío de agua, precipitadores electrostáticos y una planta de ácido sulfúrico. Las reducciones de

conversión de Peirce-Smith contienen -8% en volumen de SO₂ (escoria) a -10% en volumen de SO₂ (soplado de cobre) después del enfriamiento y la eliminación de polvo.

a) Maximizar la vida de la campaña

Los convertidores producen de 20 000 a 50 000 toneladas de cobre blíster antes de que se les deje fuera de servicio para reemplazar refractarios de tuberías. El reemplazo toma alrededor de dos semanas y se hace muchas veces antes de que el convertidor deba ser rellenado completamente ('shelled'). Varias fundiciones chilenas extraen y reemplazan los segmentos de los refractarios de la línea de tobera desde el exterior del convertidor (Campos y Torres, 1993). Esto reduce el tiempo fuera de línea del convertidor a varios días, pero puede debilitar la concha del convertidor.

La producción de cobre por período de reposición refractaria a la tobera (vida de la

campana) aumentó notablemente a finales del siglo XX debido a:

- Refractarios mejorados
- Mayores alimentos mate de grado Cu (que requieren menos soplado por tonelada de Cu).
- Mejor medición y control de la temperatura.

Los refractarios más duraron en el año 2002 son quemados o ladrillos de cromo-magnesita de unión directa. La evidencia industrial sugiere que el enriquecimiento de oxígeno hasta el 25 % O_2 aumenta la productividad del convertidor sin acortar la vida de la campana. Esto es cierto si, el aire enriquecido con oxígeno es soplado a través del tubo central. El nitrógeno es soplado a través del anillo de un inyector.

Alternativas a la conversión de Peirce-Smith. La conversión de Peirce-Smith representa más del 90% de la conversión de

Mate de Cu. Esto se debe a su simplicidad y alta eficiencia química. Sufre, sin embargo, problemas que:

- Si pierde gas que contiene SO_2 en el lugar de trabajo durante la carga y vertido.
- Filtra aire en su gas de escape entre su boca y la campana de extracción de gas, produciendo un gas SO_2 relativamente débil.

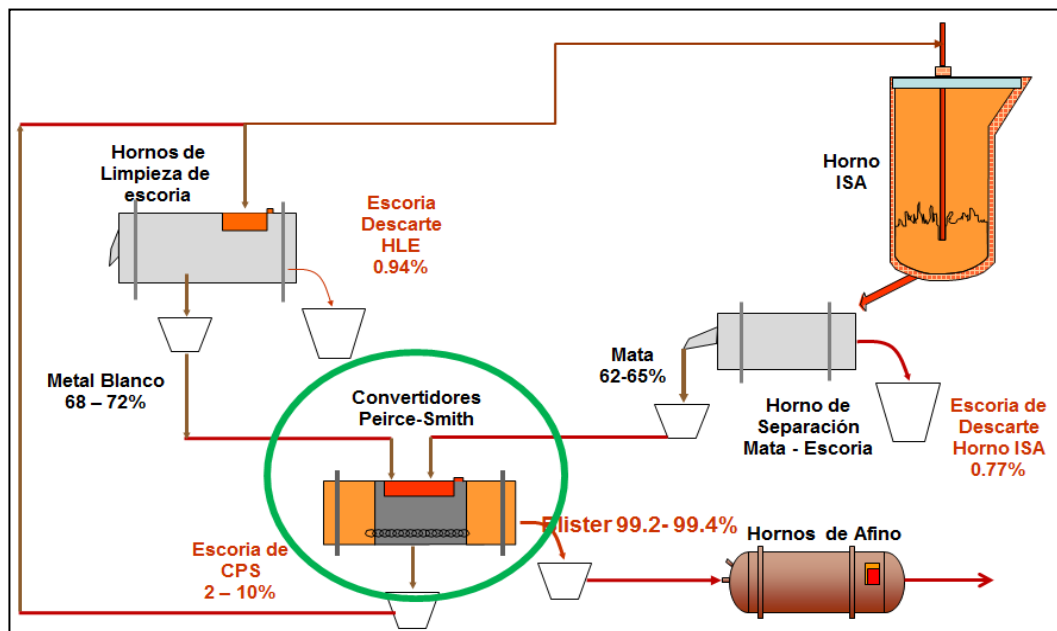


Figura 15. Diagrama de Flujo de la Fundición de Ilo de SPCC.

Fuente: SPCC ILO COPPER SMELTER MODERNIZATION PROJECT, Process Description, Año 2005.

2.2.12 Material refractario

2.2.12.1 Introducción

Los refractarios son materiales, que en condiciones de operación resisten elevadas temperaturas, erosión, abrasión, impacto, ataque químico, acción de gases corrosivos y otras experiencias no menos recias.

Estos materiales se utilizan para el recubrimiento de hornos, hogares conductos chimeneas, etc.; eligiéndose alguno de los materiales existentes, según sean las condiciones reinantes en determinadas zona.

La mayor parte de los refractarios son materias cerámicas fabricadas con óxidos de elevado punto de fusión (SiO_2 , Al_2O_3 , Mg, y Cr_2O_3). No obstante, el carbón es actualmente un refractario importante.

A continuación se indican los puntos de fusión de los óxidos y compuestos más utilizados en esta industria:

a) Óxidos:

Sílice (SiO_2) 1 996 K (1 723°C)

Alúmina (Al_2O_3) 2 323 K (2 050°C)

Cromo (Cr_2O_3) 2 523 K (2 250°C)

Periclusa (MgO) 3 073 K (2 800°C)

Zirconio (ZrO_2) 2 973 K (2 700°C)

b) Compuestos

Espinela ($\text{Mg}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) 2 408 K (2 135°C)

Foresterita ($\text{Mg}\cdot\text{SiO}_2$) 2 173 K (1 900°C)

Mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) 2 123 K (1 850°C)

2.2.12.2 Clasificación de los refractarios según sus características químicas

- 1) ACIDOS: son aquellos que no son atacados por compuestos ácidos, son fabricados por materias primas sílice –aluminosas.

- 2) BÁSICOS: son aquellos que reaccionan con escorias ácidas.
- 3) NEUTROS: son relativamente inertes, tanto las escorias silíceas como calizas. En este grupo se incluyen los refractarios de carbón, alúmina (Al_2O_3), Cromita ($\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$) y Foresterita ($2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$)

Existiría un cuarto grupo que es el de los refractarios especiales que son materiales nuevos, o muy caros, por su proceso de fabricación como los de ZrO_2 y BeO y se destinan únicamente para fines de investigación y otros usos aislados, tales como energía atómica, o tecnología de turbinas de gas.

2.2.12.3 Clasificación de los refractarios según su materia prima

1) Refractarios ácidos

a) Silícicos: Las materias primas más utilizadas para la producción de refractarios de sílice son:

- **Cuarzo:** Roca cristalina que contiene hasta 96 a 97% SiO_2 .
- **Cuarcita:** Roca constituida por granos de cuarzo cristalino unidos por el aporte de sustancias silicosas.

El cuarzo sufre transformaciones alotrópicas, influenciadas principalmente por el grosor de los cristales y la distribución de las impurezas presentes. Dichas transformaciones se producen en este orden:

- Cuarzo a los 1 143 K (870° C)
- Tridimita a los 1 683 K (1 410° C)
- Cristobalita a los 1 996 K (1 723° C)

El paso entre ambos cambios de estructura cristalina se produce con un considerable aumento de volumen. Por esta razón en la cocción de los ladrillos preparados con cuarzo, ambas temperaturas de transformación deben ser superadas

lentamente. De lo contrario podrían producirse fisuras o roturas.

Durante el enfriamiento la tridimita y cristobalita se mantienen hasta alcanzar la temperatura ambiente, es decir que las transformaciones son irreversibles. La refractariedad de estos ladrillos es de aproximadamente 1 996 K.

La dilatación térmica de la sílice, entre los puntos de cambios alotrópicos, es muy pequeña. La resistencia al ataque de escorias es considerablemente buena, si se considera la naturaleza altamente ácida de la misma. La densidad aparente es de 1,8 g/ml. Resiste cargas a altas temperaturas.

Se aplican principalmente en la industria del vidrio. En la industria siderúrgica, se los utiliza en las paredes de los hornos de coque y en las cúpulas de las estufas Cowper de los Altos Hornos

b) Sílico -aluminosos:

Estos refractarios se clasifican a su vez en dos tipos:

- Los que tienen un tenor de alúmina (Al_2O_3) que oscila entre un 20 % y un 45 %.
- Los que cuentan con un 55 % a un 100 % de Al_2O_3 .

Los primeros son fabricados íntegramente con arcillas naturales. Las arcillas con las que se elaboran estos refractarios se las puede considerar como silicatos de aluminio hidratados. Entre los distintos tipos de arcilla utilizadas tenemos:

- **Caolinita:** ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) que es la arcilla más común.
- **Montmorillonita:** ($3\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Na}, \text{K}) \cdot \text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O}$) es poco refractaria pero buen aglomerante.

- **Illita:** $(4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{Fe}, \text{Mg}, \text{K}, \text{Ra}) \cdot \text{O} \cdot \text{H} \cdot \text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O})$ es poco refractaria.
- **Flint-clay:** Es poco plástica, pero rica en alúmina.
- **Ball-clay:** Tiene buena plasticidad y buena refractariedad.

Es importante determinar las impurezas que tienen las arcillas, ya que por ejemplo el Fe, Ca, Mg y los álcalis son elementos que bajan considerablemente el punto de fusión, mientras que las sustancias orgánicas influyen en la plasticidad. El punto de fusión de estos materiales oscila entre los 1 873 K (1 600°C) y 2 058 K (1 785°C) aproximadamente, aumentando en relación directa con el contenido de alúmina. Estos refractarios no resisten bien el choque térmico. La conductividad térmica es similar a la de los silícicos, pero inferior a la de los básicos.

Los refractarios sílice aluminosos que contienen entre un 55 % y un 100 % de Al_2O_3 se denominan de Alta Alúmina. Se fabrican agregándole alúmina a las arcillas naturales.

También se elaboran ladrillos con alúmina pura. Entre las materias primas que aportan Al_2O_3 tenemos:

- Andalucita,
- Silimanita,
- Cianita,
- Gibsita,
- Bauxita,
- Diasporo,
- Corindón, ETC.

Estas se utilizan como inertes previamente calcinadas. Las propiedades ligantes son aportadas por las arcillas. Cuando el porcentaje de Al_2O_3 es del 100%, estos materiales resisten temperaturas de 2323 K (2050°C).

A medida que aumenta el porcentaje de alúmina, mejora la resistencia del material a la temperatura y se vuelve inerte a escorias básicas o ácidas, ya que la alúmina es anfótera. De igual forma mejora la resistencia a los gases de combustión. Ya que pueden resistir gases oxidantes y reductores.

Con el incremento del contenido de Al_2O_3 aumenta la conductividad térmica. Hoy en día se utilizan cada vez más los refractarios de alta alúmina, desplazando cada vez más a los refractarios elaborados con arcillas naturales.

Esto permite una mayor disponibilidad de los hornos y elementos de transporte (cucharas de acero y vagones termo), dado el menor consumo de los mismos.

Se utilizan en la fabricación de los revestimientos de Altos Hornos, cucharas de arrabio, cucharas de acero y vagones termo.

c) Zircon:

Estos materiales, de uso poco común, son débiles ácidos y bajo ciertas condiciones se comportan como neutros. Los zircons están compuestos por Zr_2SiO_2 (zircón), con un 67% de ZrO_2 (zirconita). La zirconita pura tiene un punto de fusión de 2 973 K.

Estos materiales se utilizan en procesos especiales; por ejemplo, para la producción de ladrillos de alúmina pura por electrofusión, que se produce a 2 273 K. Se usan también en las buzas de descarga de los repartidores de colada continua, También en cohetería.

2) Refractarios neutros:

a) Carburo de silicio

Se obtienen por electrofusión de carbono y silicio y por sus características, se pueden considerar neutros, aun cuando algunos lo consideran débilmente ácidos.

Este material es muy bueno como refractario y como abrasivo. La disociación completa del SiC, produce a 2 973 K (2 700°C), pero raramente se lo utiliza por encima de los 1 923 K.

Se los usa en retortas, muflas, y tubos de recuperadores de calor, también en zonas de hornos que requieran buena resistencia mecánica, al choque térmico y a la abrasión, baja expansión térmica y buena dureza.

b) Cromita:

Se presenta como $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{FeO}$ y contiene un porcentaje de Cr_2O_3 del orden del 50 %.

Estos refractarios tienen una temperatura de ablandamiento del orden de los 2 373 K (2 100° C), son de características neutras, pero tienen una tendencia básica para ciertas aplicaciones. Suelen utilizarse en los hornos para separar refractarios ácidos de

los básicos. Mezclando estos refractarios con magnesita se obtienen los tipos: “Cromo-magnesita” y “magnesita-cromo”, muy buenos para resistir temperaturas elevadas.

c) Grafito

La temperatura de disociación del carbono es superior a 3 973 K (3 700°C), por ello, este material se usó como refractario, en estado amorfo o cristalino, o sea como carbono o grafito. Son resistentes a las escorias y poco mojados por los metales fundidos.

Se usan en la fundición de plomo, cobre, aluminio, etc. Su aplicación más importante es en el crisol de los Altos Hornos. También se lo utiliza como electrodos en hornos eléctricos. Suelen mezclarse el grafito natural con arcillas plásticas, para ser usados en crisoles.

d) Aceros refractarios:

Son aceros inoxidables al níquel (8 a 20%) el cromo (18 a 24%), tienen un punto de fusión de 1 673 K (1 400°C). Se los usa en rangos de temperaturas del orden de los 1 273 K (1 000°C), en zonas de tratamientos térmicos, tubos de calderas, etc. También se los utiliza, refrigerados con agua, en las puertas de carga de hornos eléctricos; se trata de cajas de acero por las que circula agua de refrigeración (cajas frías).

3) Refractarios básicos:

a) Dolomita:

Este mineral es un carbonato doble de calcio y magnesio, que calcinado, contiene 58 % de CaO y 42 % de MgO.

Tiene un elevado punto de fusión, 2 573 K (2 300° C) (al estado puro) y prácticamente se encuentran valores siempre superiores a 2 273 K (2 000° C).

Tiene alta resistencia a las escorias básicas y excelente resistencia al choque térmico. Como desventaja tiene una alta sensibilidad a la hidratación después de su calcinación. Este fenómeno es reducido llevando la calcinación hasta 1 973 K (1 700°C) y más, obteniéndose así una parcial sinterización.

También se agrega alquitrán para proteger la dolomita contra la hidratación.

2) Magnesita:

Es el producto refractario cuyo constituyente principal es el óxido de magnesio (forma cristalina denominada Periclasa) y la suma de impurezas que lo acompañan es del orden del 15 %.

La materia prima de predominante importancia es el carbonato de magnesio ($MgCO_3$). El MgO se obtiene calcinando el mineral. Durante este procedimiento ocurre

primero la pérdida de CO_2 , formándose la magnesita cáustica a los 1 273 K (1 000°C) con características análogas a la cal viva, por lo cual es fácilmente hidratable.

Cerca de los 1 573 K (1 400°C) comienzan a formarse los primeros cristales de Periclasa, aumentan de volumen con el aumento de la temperatura. Cuando los cristales han alcanzado los 20 a 25 micrones se dice que la magnesita está calcinada a muerte, y apta para ser utilizada. En estas condiciones el MgO muy difícilmente se hidrata. El MgO puro funde a 2 973 K (2 800°C) y aunque las impurezas siempre presentes bajan sensiblemente dicha temperatura, la magnesita utilizada funde a no menos de 2 273 K (2 000°C).

La magnesita tiene alta refractariedad y es muy resistente al ataque de escorias básicas. Como contrapartida es poco resistente al choque térmico. Su peso específico es de 2,65 g/ml.

Se aplican en las bodegas y paredes de los Pierce Smith, Hornos Siemens Martín, paredes y soleras de los hornos eléctricos y en los revestimientos de trabajo de los convertidores LD y OBM.

2.2.12.4 Mantenimiento de los Refractarios

El mantenimiento de los equipos pirometalúrgicos se realiza en base principalmente al desgaste de su revestimiento refractario.

Existen mantenimientos totales, donde se reemplaza todo el refractario, mantenimientos parciales, donde se reemplaza el refractario sólo en las zonas donde existe desgaste crítico y necesidad de trasplantes (zona de toberas).

Las figuras 16 (a) – (b) y 18 muestran un mantenimiento total y un trasplante realizados a un Convertidor Peirce-Smith. En ella se muestra la zona de tobera y reparación parcial del convertidor.



Figura 16. Zona tobera y reparación parcial del CPS N° 7

Fuente: Foto tomada por el autor



Figura 17. Muestra de ladrillos desgastados parte boca del CPS.

Fuente: Foto tomada por el autor.

En la figura 19 se puede apreciar la zona analizada con impregnación de escoria. En este caso la profundidad de infiltración de cobre fue de 2 pulgadas.

La figura 19 muestra el detalle de los elementos presentes en la zona analizada, particularmente de hierro, proveniente de la escoria.



Figura 18. Corte realizado del ladrillo refractario usado para su análisis.

Fuente: Foto tomada por el autor

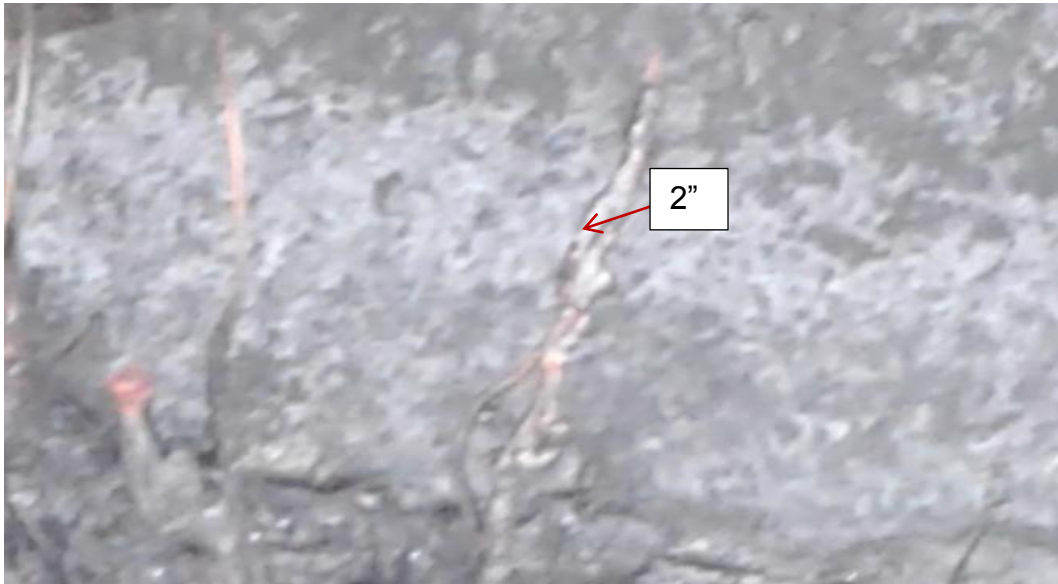


Figura 19. Zona analizada del ladrillo refractario desgastado, después del corte.

Fuente: Foto tomada por el autor.

2.2.12.5 Modelo de desgaste del CPS

Las zonas críticas de un equipo pirometalúrgico se ubican generalmente en la zona inferior del manto y en la zona de toberas para el caso de los Convertidores. Son en estas zonas donde se produce el mayor desgaste del ladrillo refractario, sobre todo en la zona de toberas, debido al efecto fluidodinámico que se produce a causa del soplado de aire más oxígeno.

Los ladrillos refractarios son muy importantes en equipos que trabajan a altas temperaturas, tales como calderas, hornos de vidrio, cerámica, fusión de metales tales como el acero, cobre, níquel, etc. Esto es debido a que proporcionan aislación térmica, estabilidad estructural de los equipos y en los casos de fusión proporcionan protección contra los ataques químicos de las escorias y del metal fundido. Los materiales refractarios tienen grandes propiedades, tales como alta refractariedad, porosidad, baja conductividad térmica.

La figura 20 muestra los elementos presentes en un reactor de fusión de cobre, tal como es el caso del Convertidor Teniente. Además se puede apreciar la distribución del revestimiento refractario en el manto, en contacto con cada una de las fases. Esto indica las condiciones de exigencia física, química y mecánica a que están sometidos los refractarios en sus diferentes zonas, particularmente las toberas, (R. Castillo, 2006).

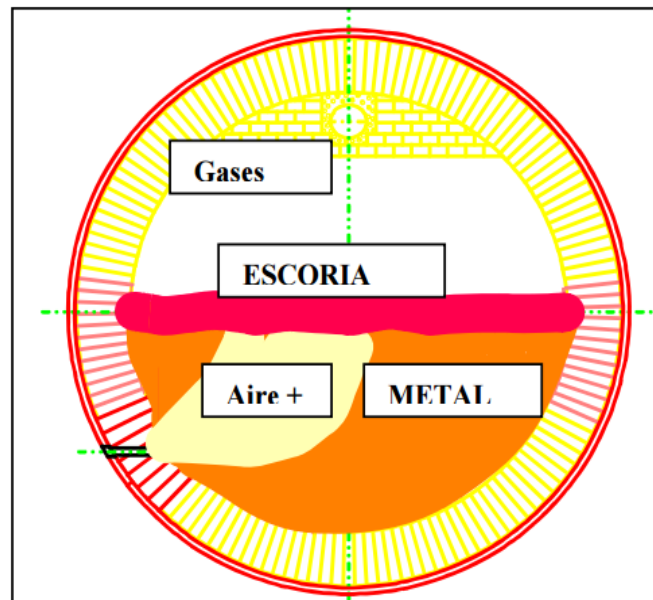


Figura 20. Esquema de productos generados en un Convertidor.

Fuente: R. Castillo, 2006.

Con el fin de optimizar el cambio del revestimiento refractario en los Hornos y Convertidores de fusión de cobre se han planteado modelos matemáticos que predicen el desgaste del ladrillo en base a la temperatura de carcasa (Castillo et al., 2005).

Definición de la superficie nodal de aplicación La corrosión de un material sólido ocurre generalmente desde la superficie que está en

contacto con otros materiales fluidos y en muy raras situaciones la corrosión se observa en la frontera común a dos materiales sólidos lo que no corresponde al caso bajo estudio. El caso que nos interesa se refiere a la corrosión de materiales refractarios (sólidos) por contacto con fluidos (fundidos). En este sentido, se define como el dominio de aplicación del MDN a la superficie que comienza en la frontera común de la fase fundida corrosiva y el sólido refractario. Se debe dejar en claro que no necesariamente esta frontera sólido – líquido corresponderá a la frontera física coincidente con la superficie interna del convertidor. Quizás este sea el caso al comienzo del proceso de corrosión, pero a medida que esta progresa se van generando superficies infiltradas de líquidos la corrosión prosigue en el interior del ladrillo. En algunos casos y dependiendo de las condiciones, puede tomar lugar una corrosión que a medida que avanza va consumiendo material, pero en otras circunstancias el avance de la infiltración va

dejando un sólido muy debilitado que por efectos termo mecánicos llega un momento en el cual se fractura y desprende.

Para introducir el modelo de desgaste nodal es necesario definir cierta nomenclatura y elementos que a continuación se detallan:

- Dominios de los materiales: fluido Ω_f y sólido Ω_S .
- Interface: $f S \partial = \Omega \cap \Omega$

Se considera que la corrosión del material refractario comienza en la interface ∂ y de ahí avanza según sean las condiciones hacia el material de interés. En el caso del convertidor PS, claramente el material de interés lo representa el ladrillo refractario Ω_S y el fluido corresponderá al fundido infiltrante Ω_f , la interface entre ambas fases es la región de contacto por la cual comienza a efectuarse el proceso de corrosión, ∂ .

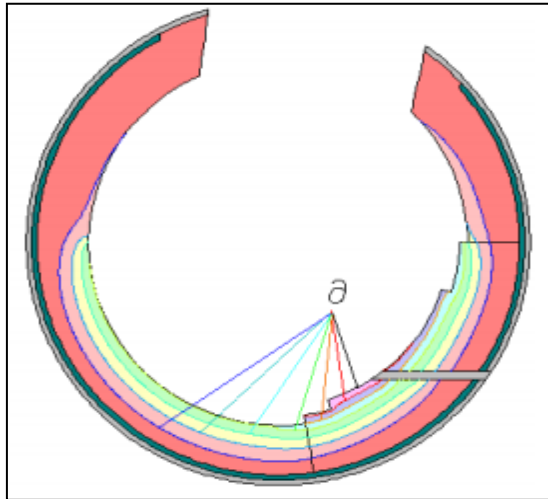


Figura 21. Superficies de corrosión ∂ .

Fuente: Christian Goñi - 2004

Como lo muestra la Figura 21, cada línea de contorno representa una superficie de corrosión y en ellas puede notarse el avance de esta superficie a través del dominio sólido que constituye el manto refractario.

En un sentido amplio, se puede decir que la interface ∂ corresponde al frente de corrosión en todo momento y como el problema de la corrosión significa una redefinición instantánea de la interface, puesto que el desgaste del material sólido refractario por la corrosión es un proceso

dinámico en el cual la frontera se mueve, entonces es lógico establecer lo siguiente:

$$\partial = \partial(t) \quad [36]$$

Esto significa que la frontera “se mueve” en el tiempo. En consecuencia el problema de modelar la corrosión del refractario se puede entender como un problema en el cual se debe determinar la velocidad de avance del frente de corrosión del refractario, o sea:

$$\frac{d\partial}{dt} = \partial (t) \quad [37]$$

La gran mayoría de los problemas que involucran una frontera móvil son de gran complejidad y no existe una solución analítica o una metodología general aceptada para plantearlos ni menos para resolverlos. Esto se debe a la gran no linealidad de tales problemas que se ve reflejada en términos extras en las ecuaciones de conservación que se plantean como en las condiciones de borde del problema.

En este tipo de problemas es que los métodos de análisis numérico toman especial relevancia y posteriormente las aplicaciones computacionales para resolverlos son condición necesaria. Es en este escenario que la utilización de los elementos finitos es una herramienta imprescindible a la hora de resolver las ecuaciones planteadas.

2.3 Definición de términos

1) Escoria

Corresponde a la fase más liviana del material fundido, formada por óxidos de hierro y componentes del fundente agregado. Consiste en una mezcla líquida que contiene principalmente Fayalita (Fe_2SiO_4), Magnetita (Fe_3O_4) y Sílice (SiO_2). Contiene otros compuestos en menores cantidades como Alúmina (Al_2O_3), Cuprita (Cu_2O) y Calcosina (Cu_2S).

2) Metal Blanco o Eje (mata)

Corresponde a la fase más densa del material fundido, por lo cual se ubica en la parte inferior del baño y está compuesto principalmente por Cu_2S y FeS . La cantidad de eje

producido está determinada por contenido de azufre en la carga del horno ya que el cobre es el primero que toma el azufre necesario para formar Cu_2S . La proporción es aproximadamente una cuarta parte de azufre por unidad de cobre según la fórmula del Cu_2S . Luego de que el cobre presente se haya combinado con el azufre, el resto del azufre se combinara con el hierro para formar FeS (1,75 unidades de Fe por 1 unidad de S).

3) Gases de salida

Los gases de salida contienen SO_2 generado por las reacciones de oxidación, N_2 proveniente del aire empleado para oxidar el concentrado y pequeñas cantidades de CO_2 , H_2O y compuestos volátiles. El gas tiene un contenido de SO_2 del orden del 10 a 60 % y está determinado por la cantidad de aire soplado, el tipo de concentrado y el grado de mata producido. Los gases de salida son normalmente tratados para la recuperación de calor, captación del SO_2 y recuperación de sólidos.

4) Fundente

Proviene del cuarzo de mina o de arena de playa y del mismo modo que el concentrado, se almacena en una tolva exclusiva.

5) Circulante

Proviene de restos de material que queda adherido en el fondo de las ollas de eje y escoria.

Este material es enviado al área de procesamiento de minerales para su chancado, en donde es triturado y molido para luego ser enviado a una tolva de almacenamiento. Que posteriormente será reciclado al proceso.

6) Aire de proceso

Es el aire inyectado al Convertidor Teniente, el cual tiene un cierto porcentaje de enriquecimiento en oxígeno. La mezcla Aire-Oxígeno es controlada en función del flujo y características del concentrado.

7) Metal blanco o Eje

Consiste en una mezcla sulfuros de cobre y hierro, los cuales salen en forma discontinua del Convertidor Teniente. Esta mezcla es posteriormente enviada al proceso de conversión, el cual se realiza en los convertidores Peirce-Smith.

8) Polvos oxidados

Corresponden a uno de los productos del proceso de oxidación, los cuales son captados y tratados del mismo modo que los polvos sulfurados. Los polvos oxidados recuperados son retornados al Convertidor Teniente.

9) Gases

Los gases están compuestos tanto por los gases producidos por las reacciones de fusión como también por los gases inertes del aire insuflado al Convertidor Teniente. Los componentes principales de los gases de salida son N_2 , SO_2 (8 a 10 %), CO , CO_2 , S_2 , O_2 y arrastre de sólidos finos (polveros oxidados) producto de la oxidación de la carga. Los gases son captados por una campana para posteriormente ser tratados para la recuperación de polvos y captación de SO_2 .

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

3.1 Tipo y Diseño de la investigación

La investigación está en marcada en la investigación aplicada ya que trata de solución un problema en la industria metalúrgica.

Se consideraron las siguientes variables independientes y dependientes:

a) Variables Independientes:

- Temperatura (K)
- Presión (bar)
- Caudal de aire (Nm³/min)
- Alimentación de mata

b) Variables dependientes:

- Desgaste del ladrillo refractario

3.2 Muestras

La muestra constituye los ladrillos refractarios utilizados en el convertidor # 7, corresponden a los de tipo básico de magnesita y cromita. Estos ladrillos pueden resistir temperaturas que bordean 1 973 K (1 700°C) en condiciones oxidantes y en contacto con escorias corrosivas, ya que en contacto con aire o fundidos poco activos pueden soportar temperaturas cercanas a los 2 173 K (1 900°C). A elevadas temperaturas, los componentes sólidos del ladrillo pueden interactuar entre si dando lugar a nuevos compuestos sólidos. Estas reacciones al estado sólido se especifican por ser controladas cinéticamente por difusión, puesto que no existe una fase líquida que aporte un mecanismo convectivo de transporte de materia entre los constituyentes del ladrillo. Si las temperaturas son muy altas, es factible que los bordes de los granos del ladrillo comiencen un proceso de fusión a micro escala dando lugar a una nueva fase de menor punto de fusión que las fases iniciales.

3.3 Condiciones de operación del convertidor Pierce-Smith

Para el caso de los ladrillos del convertidor PS # 7, la composición química mineralógica se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7.

Composición química mineralógica.

Compuesto	% Peso	% Moles
MgO	61,5	79.4
Cr₂O₃	19,3	6.32
SiO₂	1.3	2.04
CaO	0.5	1.05

Fuente: Southern Peru Copper Corporation

Se han obtenido datos de composición de la mata frente al tiempo de soplado en un reactor comercial de 50,6 m³ de volumen efectivo que produce unas 200 t de cobre blíster. Las condiciones de operación son mostradas en la Tabla 8.

Tabla 8.

Condiciones de operación del convertidor Pierce-Smith

VARIABLES	VALORES
Temperatura (°C)	1 250 – 1 300
Presión (bar)	1,013
Caudal de aire (Nm³/min)	650
Alimentación de mata (t)	175 +/- 10%

Fuente. Elaboración Propia.

3.4 Procesamiento y análisis de datos

3.4.1 Recopilación de datos operacionales

Para la parte experimental del presente trabajo de tesis, se tuvo la posibilidad de recopilar información valiosa sobre la evolución térmica del convertidor Peirce-Smith, tanto en su etapa de calentamiento como de proceso. Esto constituye una gran ventaja puesto que actualmente este tipo de información no está disponible y muchas veces no existe. Además, fue posible la medición directa del nivel de desgaste y corrosión del ladrillo refractario en la zona de toberas, lo que constituye una valiosa información de validación de resultados modelados. Por otro lado, fue posible la observación de las características que presentaba las paredes internas del convertidor a medida que avanzaba el periodo de funcionamiento de este. Por otro lado, se hicieron exámenes morfológicos a ladrillos de la zona de toberas pudiéndose constatar fenómenos como desgaste por fatiga térmica, corrosión e infiltración. También se hicieron pruebas en cuanto a la medida de su porosidad que tan relevantes es en el desgaste general del horno.

3.4.2 Descripción general del convertidor PS

Debo decir, según indagación realizada, en fundición de Ilo, existen en la actualidad 04 convertidores con numeración; convertidor 4, 5, 6 y 7, en el año 2016 se hizo mantenimiento parcial del convertidor N° 07, actualmente se encuentran operativos los 04 convertidores, que tienen una antigüedad de 56 años, de las cuales fueron cambiados la carcasa de los 03 convertidores la 5, 6 y la 7 en año 2016 y 4 en 2015, se puede decir que son nuevas. Cada uno de ellos cuentan con 48 toberas de un diámetro de 50.8 mm (2") en su forma horizontal, su producto es cobre blíster con un porcentaje de cobre de 97,8 %.

Una vista panorámica exterior del área de convertidores se muestra en la Figura 22. El estudio se realizó en el convertidor Peirce Smith # 07. En la Figura 23, se muestra el detalle de la línea de toberas por las cuales se realiza el soplado de aire enriquecido con oxígeno. Esta línea posee 48 toberas ordenadas en forma regular a la misma altura y todas del mismo diámetro interno. En la zona superior se detalla un sistema de tuberías por las cuales

circula el aire inyectado en toberas, como también el piñón mediante el cual el convertidor puede rotar sobre su eje en lo que se conoce como movimiento basculante.

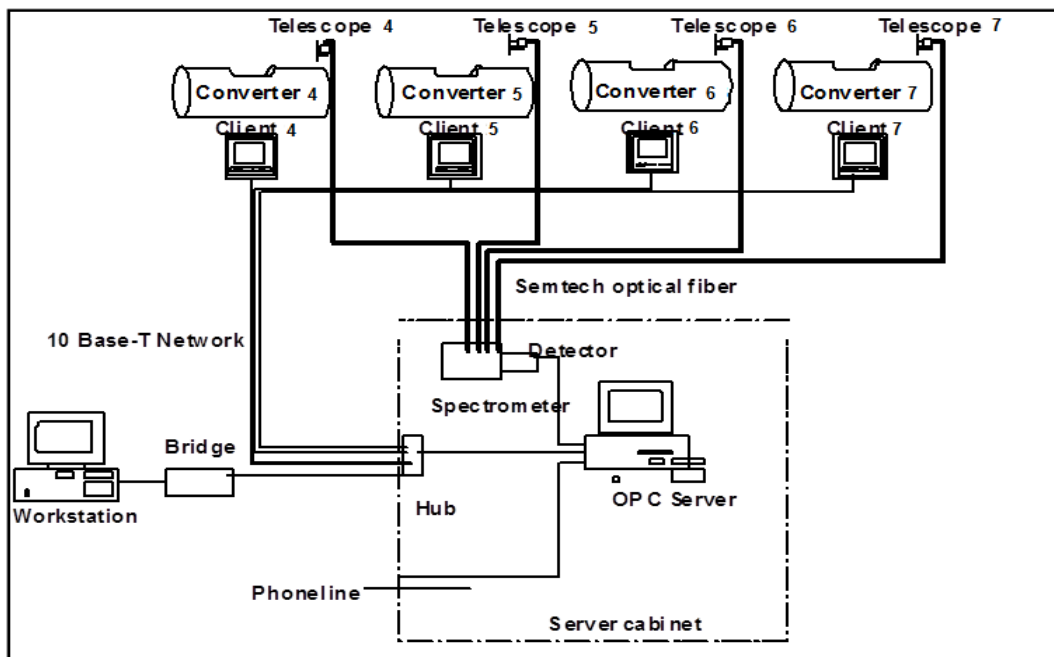


Figura 22. Convertidor PS #7 de Fundición Ilo – SPCC

Fuente: Diagrama SPCC

El movimiento basculante del convertidor es muy importante por cuanto permite el vaciado de las escorias líquidas y cobre blíster generado por el proceso, y este movimiento se realiza sólo en los momentos de carga y descargas y nunca durante el soplado. En su parte media, el convertidor posee una boca por la cual se realiza la alimentación de eje, fundentes, scrap1 y gravillas 2. También

por esta misma boca se realiza el vaciado de escorias y producto final, cobre blíster. Debido a la generación de gases durante el proceso, se ha implementado un sistema de captación mediante una campana ubicada sobre la boca del convertidor. Sin embargo, debido a la característica semicontinua del proceso de conversión, siempre ocurren emanaciones fugitivas de gases producidos por el proceso en los momentos de vaciado y cargado del convertidor. La mampostería refractaria del convertidor se compone principalmente de ladrillos refractarios básicos de magnesita–cromita de calidad media y dispuesta en arcos se muestra en la siguiente Figura 24,

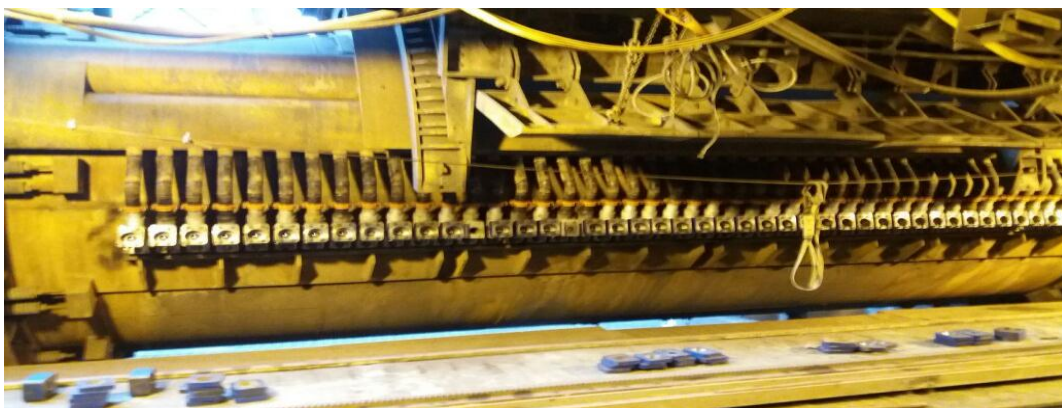


Figura 23. Línea de toberas del CPS.

Fuente: Elaboración propia



Figura 24. Mampostería refractaria del CPS zona de la boca

Fuente: Fotos tomadas por el autor en la fundición de Ilo SPPC.

Externamente, el convertidor está recubierto de una carcasa que se compone de un espesor de acero al carbono con una muy delgada capa de pintura de color gris. Esta carcasa de acero posee un espesor medio de 0,8 – 2,5 cm, aproximadamente, considerando todos los efectos de curvatura y planchas de aceros adicionales como la que se muestra en la zona de toberas. Las propiedades de la capa de pintura son relevantes por cuanto los cálculos de pérdidas de calor en el manto por flujo radiactivo hacia el ambiente, incide el tipo de pintura (color, rugosidad y la emisividad). Entre la chapa externa y los ladrillos refractarios existe una capa de aislante refractario que promedia los 3 cm de espesor. En general, en las fundiciones se utilizan

pastas o mezclas refractarias e inclusive algún plástico o papel como el material aislante.

En el caso del CPS aquí mostrado, se utiliza el mismo ladrillo refractario que compone la pared del horno pero molido. En general, la práctica refractaria de los hornos industriales requiere que según sea la zona de trabajo del horno, esta posea un tipo especializado de ladrillos, pero en el caso del CPS de Chagres, este posee un sólo tipo de ladrillo refractario de aproximadamente 61,5 % magnesita y 19,3 % cromita, con una porosidad media de 14 %. En la zona de las toberas se utilizan ladrillos refractarios tipo llave de 457,2 mm (18") de largo dispuestos en serie. En la nuca y guata del convertidor se utilizan ladrillos refractarios tipo llave de 330.2 mm (13") también dispuestos en serie. Entre la zona de las toberas y la nuca se utilizan ladrillos tipo cuña de 381 mm (15").

En la Figura 25, se muestra el detalle de los refractarios que componen el CPS. Debe destacarse que el convertidor al momento de comenzar su instrumentación y estudio, estaba completamente nuevo. De esta forma, los ladrillos exhibidos en la Figura 30. No poseen corrosión por

lo que no presentan corrosión. Se puede observar que la superficie de los ladrillos es lisa a simple vista y que la disposición de estos es a paso cruzado en casi toda la estructura del Convertidor.



Figura 25. Vista interior de la culata Sur del CPS #7

Fuente: Fotos tomadas por el autor en la fundición de Ilo SPPC.

3.4.3 Modos de cuantificar desgaste del convertidor

1) Medición directa del desgaste

Se puede cuantificar el espesor desgastado del convertidor, mediante la medición directa dentro del convertidor, mediante la medición directa dentro del convertidor de las paredes desgastadas. Esto se realiza con la observación directa de la pared del convertidor y registrando el espesor mediante una huincha de medir cuyo valor es comparado con una referencia del valor

inicial del espesor. Esto se muestra en las siguientes figuras:

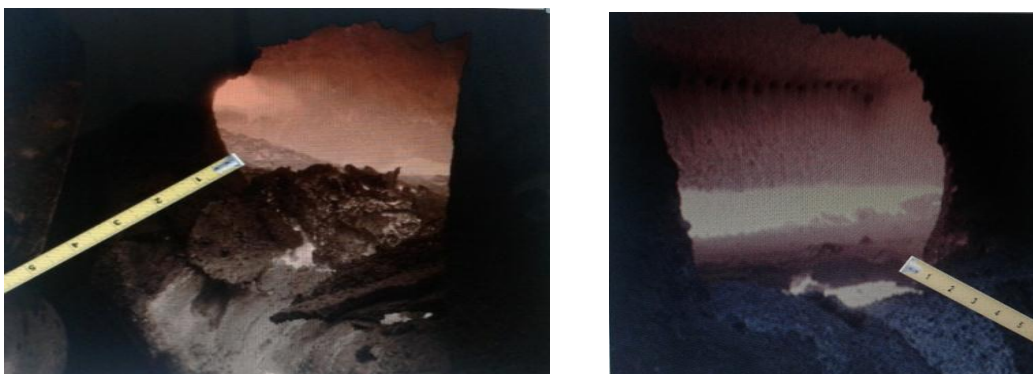


Figura 26. Medición directa del desgaste de la pared del convertido.

Fuente: Fotos tomadas por el autor en la fundición de Ilo SPPC.

2) Medición mediante termocuplas

La medición de las temperaturas desarrolladas en el convertidor durante una carrera, es mucho más complicada de realizar que el anterior caso. Esto se debe a que el convertidor comienza a sufrir la acción erosiva de su refractario pudiendo afectar las termocuplas apostadas en el manto. Además, la infiltración del ladrillo refractario puede afectar la termocupla físicamente, si esta entra en contacto con los líquidos intrusivos. Esta situación se puede apreciar

claramente en la Figura 28. De esta modo, el momento fallo de la termocupla, constituyó una forma de monitoreo “en tiempo real” del avance de la corrosión.



Figura 27. Termocupla

Fuente: Fotos tomadas por el autor en la fundición de Ilo SPPC.

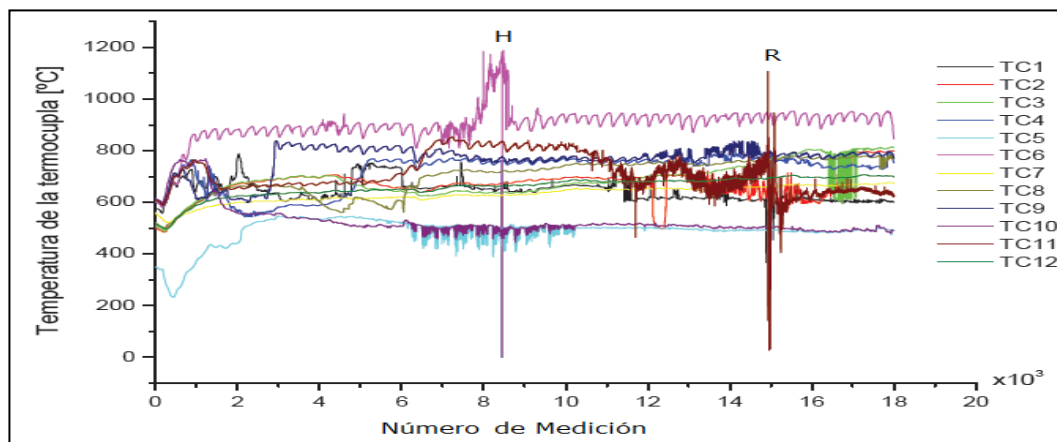


Figura 28. Monitoreo de las temperaturas apostadas en el manto del convertidor.

Fuente: Datos SPCC

En la Figura 28, aparecen indicadas distintas termocuplas con el nombre TC, que se usan para registrar la temperatura del refractario durante las distintas tareas de conversión del convertidor. Se ha

resaltado con las letras H y R los momentos en los cuales las termocuplas TC-6 y TC-11 dejaron de registrar posiblemente debido a problemas de infiltración de cobre líquido y por el desgaste del refractario, respectivamente

3) El factor de toberas

El desgaste del revestimiento refractario fue monitoreado en forma permanente mediante una medición estándar realizada durante las campañas realizadas. Esta medición estándar se conoce en la industria como el “factor de tobera” y representa el desgaste promedio de todas las toberas que están en el convertidor.

Experimentalmente, el factor de toberas se determina introduciendo una lanza calibrada directamente por la tobera y anotando el espesor residual de esta y luego se compara con el espesor inicial obteniéndose un valor que corresponde al espesor desgastado. Esto se realiza para todas las toberas y se obtiene un promedio del adelgazamiento que corresponde al factor de toberas.

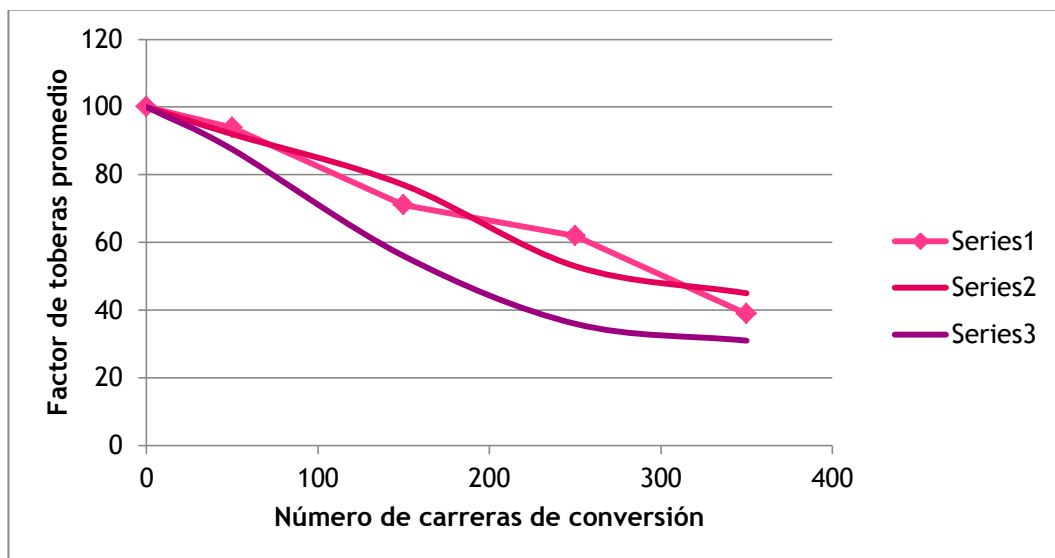


Figura 29. Factor de toberas promedio para 3 campañas de conversión

Fuente: Datos Fundación SPCC.

La Figura 29, muestra una gran cantidad de datos en forma resumida. En este grafico sólo se muestra el valor promedio del factor de toberas para cada campaña. Sin embargo, el comportamiento presentado por cada una de las 30 toberas en particular, es el semejante.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Resultados

4.1.1 Propiedades físicas y mecánicas del ladrillo cromo-magnesita

A continuación indicamos las propiedades físicas y algunas propiedades mecánicas proporcionada por los proveedores de ladrillos cromo - magnesita, indicamos en la tabla 9.

Tabla 9.

Propiedades físicas y mecánicas del ladrillo cromo-magnesita

Propiedades	
MgO	61,5 %
SiO ₂	1,3 %
Cr ₂ O ₃	19,3 %
Densidad	3,12 - 3,19 (g/cm ³)
Porosidad aparente	14 - 17 %
Módulo de ruptura (21 °C)	77 - 105 kg/cm ²
Módulo de ruptura (1200 °C)	80 - 125 kg/cm ²
Cambio lineal permanente a 1725 °C	0 - 0,7 %

Fuente: Elaboración propia.

4.1.2 Superficie del ladrillo refractario e Infiltración del ladrillo refractario

La presencia de defectos superficiales por donde es posible la infiltración y crecimiento de grietas es posible el mayor peligro para su deterioro ver figura 31.



Figura 30. Superficie del ladrillo nueva

Fuente: Fotos tomadas por el autor en la fundición de Ilo SPPC.



Figura 31. Infiltración del ladrillo refractario

Fuente: Fotos tomadas por el autor en la fundición de Ilo SPPC.

4.1.3 Porcentajes de desgaste del refractario

La aplicación al convertidor PS de los modelos de desgaste y corrosión desarrollados en este trabajo, permite determinar el espesor residual del refractario en la zona de toberas del convertidor cuando ha transcurrido algún número determinado de carreras de conversión. En la siguiente tabla 10, se muestran los porcentajes de desgaste de refractario, medidos en la práctica.

Tabla 10.

Porcentaje de desgaste de refractario

N° Carreras	% Tobera 5
00	0
50	7,99
150	25,45
250	55,52
350	61,51

Fuente: Datos SPCC

En la tabla 10 se ha considerado el valor promedio del desgaste medido presentado por la tobera N° 5 que corresponde, en la mayoría de los casos, al mayor desgaste en el convertidor.

4.1.4 Evaluación de la composición química del refractario (CuO)

Se puede observar en la Figura 31, la presencia de óxidos de cobre, donde la concentración varía a lo largo del ladrillo entre el 10 % al 20%, lo cual revela una clara penetración de medios fundidos ricos en cobre.

4.2 Discusión

4.2.1 Propiedades físicas y mecánicas del ladrillo cromo-magnesita

Los refractarios fueron extraídos después de 90 días de operación, el estado de los ladrillos ubicados en la línea de la tobera se muestra en la figura 31.

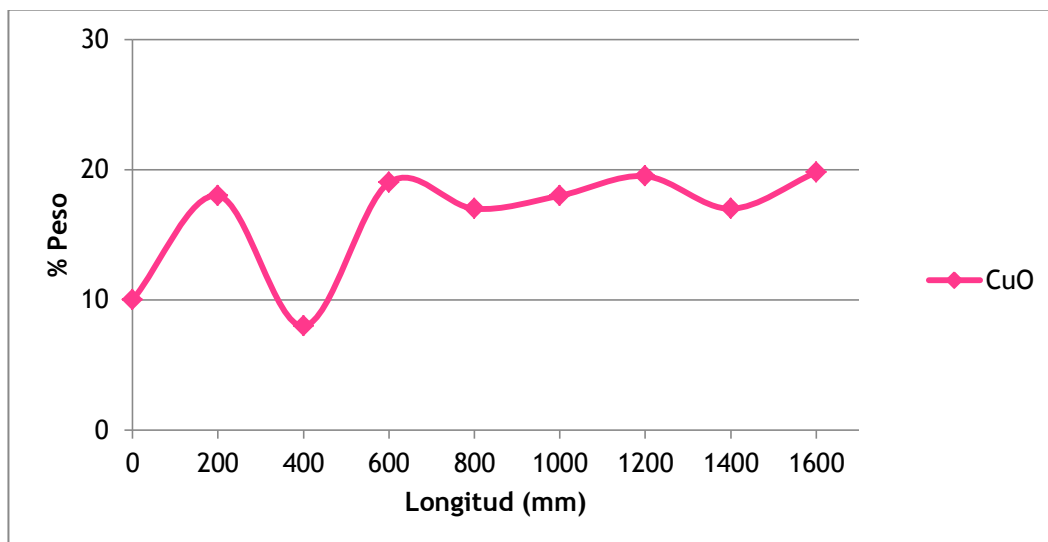


Figura 32. Evaluación de la composición química del refractario (CuO)

Fuente: Datos Fundición SPCC

4.2.2 Superficie del ladrillo refractario e Infiltración del ladrillo refractario

En la Figura 31, se muestra un corte correspondiente a un ladrillo refractario infiltrado y atacado. El ladrillo mostrado, corresponde a la zona de toberas, y como se indica, se ha establecido un perfil infiltrado y otro de ladrillo sin infiltrar. Además, es posible observar la gruesa capa de acreciones de óxidos, fundamentalmente de magnetitas, que se adhiere a la superficie del ladrillo atacado. Esta capa es muy inestable y la mayor parte de las veces se desprende del ladrillo.

4.2.3 Evaluación de la composición química del refractario (CuO)

El desgaste en los ladrillos refractarios cromo-magnesita, se produce por diferentes formas que participan en el mecanismo de desgaste del material refractario como: formación de acreciones en el refractario, infiltración del medio fundido a través de la capa de acreciones y el material refractario produciendo una reacción química con cambio de propiedades tanto física química. Transcurrido un cierto número de carreras se desprenden la capa adherida de acreciones llevando consigo material refractario.

4.2.4 Evaluación de la velocidad de desgaste y la temperatura

En la figura 33, se observa como a mayor temperatura la velocidad de desgaste se incrementa, esto implica el mayor desgaste en los ladrillos refractarios cromo - magnesita.

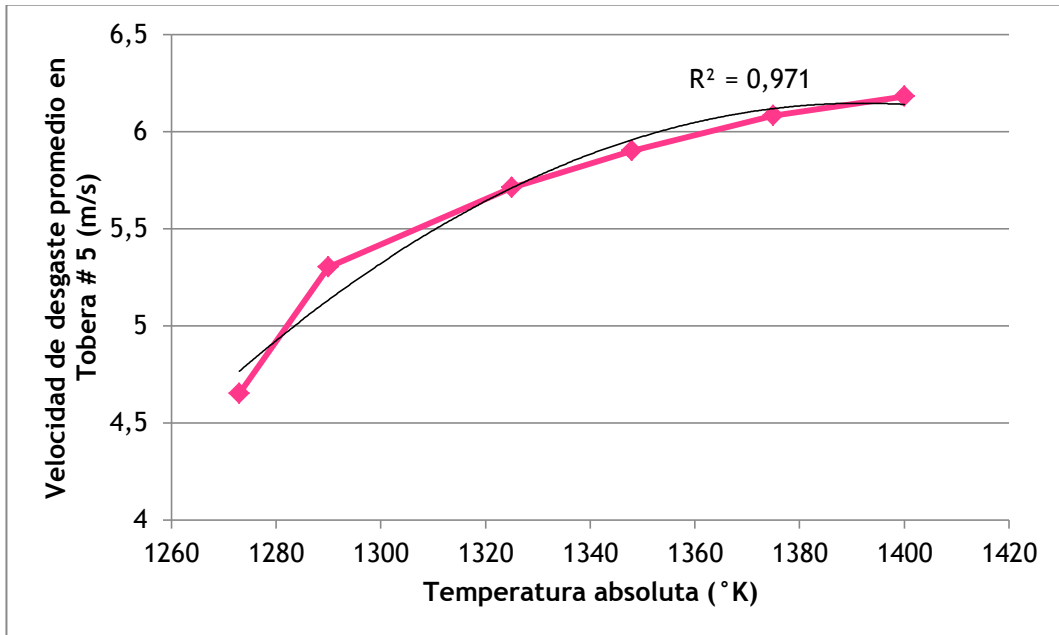


Figura 33. Evaluación de la velocidad de desgaste en fusión de la temperatura.

Fuente: Datos fundición SPCC.

CONCLUSIONES

1. Se ha podido ver que la infiltración es la premisa en la corrosión del ladrillo refractario. La penetración de escoria ataca más agresivamente a los granos de magnesia, lo que provoca posteriormente una solidificación del material cambiando las propiedades tanto mecánicas como físicas y mineralógicas, pudiendo provocar roturas por desprendimiento.
2. Como consecuencia de la gran infiltración del refractario, el ladrillo sufre un proceso de corrosión química. La penetración de escoria disuelve los granos de periclasa, debido a la presencia de FeO en la escoria que es absorbido en las partículas de MgO y forman una solución sólida, esto se debe a la rápida difusión del Fe, comparado con otras especies de la escoria.
3. Por otra parte, se ha podido ver que la infiltración de fases líquidas corrosivas en la porosidad abierta del ladrillo refractario, es el fenómeno que más afecta el desgaste del convertidor. Esto se debe a que la infiltración de las fases líquidas logra producir una corrosión generalizada en el volumen del ladrillo.

4. A mayor temperatura el desgaste de los ladrillos refractarios se incrementa.

RECOMENDACIONES

Como se ha podido apreciar la porosidad micro-estructural en los ladrillos refractarios es de mucha relevancia, la cual la infiltración de líquidos corrosivos ha ocasionado la degradación del material refractario. Sin embargo, esta corrosión puede ser minimizada, mediante las siguientes recomendaciones al área correspondiente:

1. Ajustando la composición del líquido corrosivo.
2. La utilización de ladrillos de $\text{MgO} - \text{C}$, es una alternativa por cuanto las partículas de grafito funcionan como freno al movimiento intrusivo de las fases líquidas deteniendo la infiltración, y en consecuencia, la corrosión.
3. La utilización de ladrillos de $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, en los cuales la espinela formada MgAl_2O_4 es una especie mucho más refractaria que el grafito. Esto nunca ha sido probado en los CPS
4. Realizando un recubrimiento superficial de la cara de trabajo del ladrillo. En el caso del CPS, puede utilizarse una capa cerámica de muy baja porosidad, compuesta de espinela fundida MgAl_2O_4 .

5. Refrigeración del convertidor, instalando tuberías de agua en zona de toberas. En consecuencia, disminuiría la temperatura del refractario, disminuyendo de esta forma la velocidad de corrosión.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alvear, G. Ilo. (2005). Workshop Second Stage, September 2005.

Asano, N. (1972). "Some problems in copper smelting", presented at copper smelting meeting, Min. Met. Inst. Japan, Kansai section.

Bazán, V. "Estimación de la viscosidad de escorias fayalíticas utilizando el modelo del cálculo Kv y el método experimental del plano inclinado", Revista

Carrillo, F., Hernández, R., Martínez, J. *et al.* (2004). Cinética del Soplado a Cobre en un Convertidor Peirce-Smith. *Inf. tecnol.* [online]. Vol.15, no.5 [citado 05 Noviembre 2008], p.33-36. Disponible en la World Wide Web:

Coursol, P., Mackey, P.J., Prevost, Y., Zamalloa, M. (2007). "Noranda Process Reactor at Xstrata Copper - Impact of Minor Slag Components (CaO,Al₂O₃, MgO, ZnO) on the optimum %Fe/SiO₂ in slag and operating Temperature" The Carlos Díaz Symposium on Pyrometallurgy, Toronto Canada, (Book 2)

Curso MI 51. (2009). A Pirometalurgia Ingeniería minas Chile.

Fernández, D. (2006). Informe de Entrenamiento en Mount Isa.

Floyd, J.M. The Recovery of Copper from liquid Slags. TMS-AIME paper
Selection program.

Manual de equipos horno flash (marzo 2004).

Manual del convertidor peirse-smith 5,6 y 7 Ilo, 2004

Metalúrgica de Madrid 42(2) Marzo-Abril 2006.

Navarro Moral Francisco, Tostado Cabral Víctor M “Proceso para la
obtención del zinc”.

I Conversatorio Operación Fundición 2010

Programa de capacitación ocupacional horno flash Codelco - chile, 2002.

Visitas a páginas web:

http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S071807642004000500005&lng=es&nrm=iso. ISSN 0718-0764.

<http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/2560.pdf>

www.codelco.cl/educa/divisiones/salvador/info/procesos.html

<https://www.codelcoeduca.cl/proceso/fundicion/t-basica.html>