

**UNIVERSIDAD DE
CONCEPCIÓN**

Facultad de Ingeniería
Departamento Ingeniería
Metalúrgica

Profesores Patrocinantes

Dr. Rafael Padilla Durán

Dr. Oscar Jerez Riveros

Tostación oxidante de Cu_2S en presencia de CaO eliminando la producción de SO_2

PABLO CAMILO HERNÁNDEZ ORTIZ

Informe de Memoria de Título

Para Optar al Título de
Ingeniero Civil Metalúrgico

Enero de 2024

Agradezco a Dios y a mi familia, por ser mi móvil, y un apoyo incondicional en todos mis proyectos de vida. A mis profesores y profesionales del DIMET y GEA, por ayudar y motivarme a terminar esta etapa.

A todos ustedes, muchas gracias.

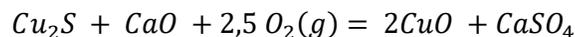
RESUMEN

Se estudió la tostación oxidante de Cu_2S puro y tostación oxidante de concentrado de Cu_2S en presencia de CaO , con el objetivo de obtener óxido de cobre sin emisión de SO_2 . Para esto, se utilizaron mezclas en razones molares $\text{Cu}_2\text{S}:\text{CaO}$ y $\text{CC}:\text{CaO}$ de 1:1, 1:2 y 1:3 para estudiar el efecto de la proporción de CaO , de la temperatura y el porcentaje de O_2 .

Se obtuvieron curvas termogravimétricas del proceso de tostación, para encontrar la fracción reaccionada de O_2 con las mezclas. Se utilizó el método de difracción de rayos X (DRX), para encontrar las fases presentes tanto en los reactivos como en las calcinas.

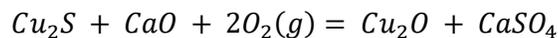
Se evidenció que el efecto de la temperatura en la velocidad de reacción entre los 500 y 650 °C, fue significativamente mayor, que a temperaturas entre 650 y 875 °C. Los análisis por DRX de las calcinas completamente reaccionadas, indicaron que a 650 y 700 °C las fases presentes fueron CuO , Cu_2O y CaSO_4 . A 550 y 600 °C las fases fueron CuO , Cu_2O , CaSO_4 y $\text{CuO}^*\text{CuSO}_4\text{O}$. Mientras que, a 500 °C se encontró, además, las fases $\text{CuO}^*\text{CuSO}_4$ y CuSO_4 .

Basado en los DRX y curvas termogravimétricas, se determinó que la reacción global a temperaturas entre 650 y 875 °C fue:

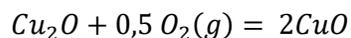


Los resultados indicaron que la concentración de CaO en la mezcla no fue un factor incidente en la velocidad de la reacción global. Sin embargo, a mayor concentración de CaO fue posible obtener mayor fracción reaccionada de O_2 .

Calcinas reaccionadas con distintos porcentajes de O_2 indicaron que, a mayor cantidad de O_2 en el gas, mayor es la velocidad de la reacción global. Por DRX se estableció que con 1% O_2 , la oxidación de Cu_2S ocurrió primero formando Cu_2O , según la reacción:



Y luego, el Cu_2O se oxidó a CuO según la reacción:



Usando el modelo cinético $1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} = kt$ el análisis determinó que entre los 500 y 650 °C la energía de activación fue 29,41 kJ/mol. Para las temperaturas más altas, entre 650 y 875 °C, la energía de activación fue 5,40 kJ/mol.

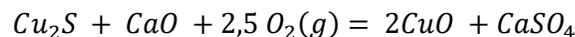
ABSTRACT

The oxidative roasting of pure Cu_2S and the oxidative roasting of Cu_2S concentrate (CC) in the presence of CaO were studied with the aim of obtaining copper oxide without SO_2 emission. For this purpose, mixtures with molar ratios of $\text{Cu}_2\text{S}:\text{CaO}$ and $\text{CC}:\text{CaO}$ at 1:1, 1:2, and 1:3 were used to investigate the effect of the CaO proportion, temperature, and O_2 percentage.

Thermogravimetric curves of the roasting process were obtained to determine the reacted fraction of O_2 in the mixtures. The X-ray diffraction (XRD) method was used to identify the phases present in the reactants and the calcines.

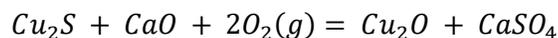
It was evident that the influence of temperature on the reaction rate was significantly higher at 500 and 650 °C compared to temperatures between 650 and 875 °C. XRD analyses of fully reacted calcines indicated that at 650 and 700 °C the phases present were CuO , Cu_2O , and CaSO_4 . At 550 and 600 °C the phases were CuO , Cu_2O , CaSO_4 and $\text{CuO}\cdot\text{CuSO}_4$. Additionally at 500 °C, phases $\text{CuO}\cdot\text{CuSO}_4$ and CuSO_4 were also present.

Based on the XRD and thermogravimetric curves, it was determined that the overall reaction at temperatures between 650 and 875 °C was:

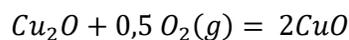


It was observed that the concentration of CaO in the mixture was not a determining factor on the overall reaction rate. However, a higher concentration of CaO allowed for a greater fraction of O_2 to react.

Calcines reacted with different percentages of O_2 indicated that, with a higher amount of O_2 in the gas, the overall reaction rate increased. XRD analysis established that with 1% O_2 , the oxidation of Cu_2S proceeded initially by oxidizing to Cu_2O , according to the reaction:



And then, Cu_2O was oxidized to CuO , according to the reaction:



Using the kinetic model $1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} = kt$, the analysis showed that between 500 and 650 °C, the activation energy was 29,4 kJ/mol. At higher temperatures, between 650 and 875 °C, the activation energy was 5,40 kJ/mol.

Índice General

Capítulo 1. Introducción.....	1
Capítulo 2. Antecedentes Bibliográficos	3
Capítulo 3. Trabajo Experimental	4
3.1 Equipo experimental	4
3.2 Caracterización de los reactivos	6
3.3 Preparación de las mezclas	10
3.3.1 Procedimiento	10
3.3.2 Preparación de mezclas	10
3.4 Procedimiento experimental.....	12
3.5 Pruebas preliminares	12
Capítulo 4. Resultados	14
4.1 Experimentos modificando la temperatura	14
4.2 Experimentos modificando la concentración de CaO	19
4.3 Experimentos modificando la concentración de O ₂	21
Capítulo 5. Discusión.	26
5.1 Determinación de la reacción global	26
5.2 Efecto de la temperatura en la formación de fases	27
5.3 Efecto de la concentración de CaO en la reacción global	29
5.4 Efecto del porcentaje de O ₂ en la reacción global	30
5.5 Efecto de la temperatura en la velocidad de reacción global.....	31
Capítulo 6. Conclusiones.....	35

Índice de Figuras

Figura 3.1. Configuración del horno vertical.....	5
Figura 3.2. Perfil de temperaturas del horno tubular vertical.....	5
Figura 3.3. Oxidación de Cu puro en varios flujos de nitrógeno.....	6
Figura 3.4. Caracterización de Cu_2S en horno vertical.....	7
Figura 3.5. Difractograma de Cu_2S puro.....	8
Figura 3.6. Caracterización del CaO	8
Figura 3.7. Difractograma de CaO	9
Figura 3.8. Aumento de masa de mezcla razón 1:1 vs tiempo. Muestras L13 y L15.....	12
Figura 4.1. Efecto de la temperatura en tostación de Cu_2S puro.....	14
Figura 4.2. Análisis DRX de calcina oxidada a 500 °C.....	15
Figura 4.3. Análisis DRX de calcina oxidada a 550 °C	15
Figura 4.4. Análisis DRX de calcina oxidada a 600 °C.....	16
Figura 4.5. Análisis DRX de calcina oxidada a 650 °C.....	17
Figura 4.6. Análisis DRX de calcina oxidada a 700 °C.....	17
Figura 4.7. Análisis DRX de calcina oxidada a 600 °C y 2 min de residencia.....	18
Figura 4.8. Análisis DRX de calcina oxidada a 600 °C y 5 min de residencia	19
Figura 4.9. Tostación de Cu_2S puro a distintas concentraciones de CaO	20
Figura 4.10. Tostación de mezclas de concentrado de Cu_2S a distintas concentraciones de CaO ...	20
Figura 4.11. Efecto del porcentaje de O_2	21
Figura 4.12. Muestra L22, 1% O_2 , 700 °C y razón molar 1:2 y 280 min de residencia.....	22
Figura 4.13. Muestra M1, 1% O_2 , 700 °C, razón molar 1:2 y 40 min de residencia	23
Figura 4.14. Muestra M5, 1% O_2 , 700 °C , razón molar 1:2 y 120 min de residencia.....	23
Figura 4.15. $\Delta w(t)$ de una mezcla de Cu_2S puro y CaO con distinto porcentaje de O_2	24
Figura 4.16. $\Delta w(t)$ de una mezcla de concentrado de Cu_2S y CaO con distinto porcentaje de O_2 ...	25

Figura 5.1. Fases predominantes con presión parcial constante de O_2 0,1. [10].....	27
Figura 5.2. Fases predominantes con presión parcial constante de O_2 0,01. [10].....	28
Figura 5.3. Fracción reaccionada de O_2 vs tiempo, a distintas concentraciones de CaO.....	29
Figura 5.4. Efecto del porcentaje de O_2 en la reacción global.....	31
Figura 5.5. Efecto de la temperatura en la velocidad de la reacción global.....	32
Figura 5.6. Fracción reaccionada de O_2 en la reacción global.....	36
Figura 5.7. Aplicación modelo cinético para distintas temperaturas	37
Figura 5.8. Líneas de Energía de activación.....	38

Índice de Tablas

Tabla 3.1 Composición química del concentrado de Cu_2S	9
Tabla 3.2. Mezcla Cu_2S : CaO =1:1.....	10
Tabla 3.3. Mezcla Cu_2S : CaO =1:2.....	10
Tabla 3.4. Mezcla Cu_2S : CaO =1:3.....	10
Tabla 3.5. Mezcla CC : CaO =1:1.....	11
Tabla 3.6. Mezcla CC : CaO =1:2.....	11
Tabla 3.7. Mezcla CC : CaO =1:3.....	11
Tabla 3.8. Identificación de muestras L13 y L15.....	12
Tabla 4.1. Identificación de muestras N3 y N4.....	18
Tabla 4.2. Identificación de experimentos razón molar 1:2 a 700 °C variando porcentaje de O_2	21
Tabla 4.3. Identificación de muestras intermedias con razón molar 1:2 a 700 °C.....	22
Tabla 5.1. Razón molar n_{O_2} : CC	26
Tabla 5.2. O_2 teórico para distintas temperaturas.....	32

Nomenclatura

PM_x = peso molecular del compuesto.

PA_x = peso atómico del elemento.

m_x = masa del compuesto.

$m_{x(teó.)}$ = masa del compuesto teórico respecto con la reacción global (6).

n_x = moles del compuesto.

$n_{x(teó.)}$ = moles del compuesto teóricos respecto con la reacción global (6).

CC = moles de Cu_2S presentes en concentrado de Cu_2S .

$Cu_2S:CaO$ = razón entre los moles de Cu_2S puro y los moles de CaO .

$CC:CaO$ = razón entre moles de Cu_2S en el concentrado de Cu_2S y moles de CaO .

$\Delta w(t)$ = variación de masa en un tiempo t.

$\Delta w_{máx}$ = variación de masa máxima (calcina completamente reaccionada).

$\Delta w_{teórico}$ = variación de masa máxima teórica respecto con la reacción global (6).

$X = \Delta w(t) / \Delta w_{teórico}$ = fracción reaccionada de O_2 en un tiempo t.

Capítulo 1. Introducción

Chile es el mayor productor de cobre de mina del mundo [1]. Este metal se exporta en forma de cátodos electrorrefinados, cátodos electroobtenidos o como concentrado de cobre. Este último, es resultado de procesos de flotación donde se obtiene un concentrado con aproximadamente 30% de cobre. Este concentrado, a su vez, puede ser tratado en procesos pirometalúrgicos de fundición y refinación, en los cuales se obtiene cobre blíster (96% cobre) y ánodos (99,6% cobre), respectivamente. Finalmente, mediante electrorrefinación de los ánodos, se obtiene cátodos electrorrefinados (99,9% cobre) que pueden ser comercializados. En cambio, los cátodos electroobtenidos, son producto de los procesos de lixiviación de óxidos de cobre y sulfuros de cobre secundarios, extracción por solvente y electroobtención.

Las fundiciones en Chile obtienen cobre blíster mediante dos procesos: fusión y conversión. En el proceso de fusión, se alimenta el concentrado proveniente de plantas de flotación, y se obtiene la mata o eje de cobre. La mata está compuesta principalmente por Cu_2S y FeS , además de otros metales calcófilos e impurezas. En el proceso de conversión, la mata se alimenta a un convertidor el cual, en una primera etapa, oxida el hierro del FeS contenido en la mata y otras impurezas, y en una segunda etapa, oxida Cu_2S y reduce el óxido a cobre blíster, materia prima para obtener ánodos en refinación, y mediante electrorrefinación, cátodos de cobre.

Ambos procesos emiten una gran cantidad de SO_2 , producto de la oxidación y reducción de los sulfuros metálicos. El SO_2 es un gas tóxico y que las fundiciones están obligadas a capturar, de acuerdo con el D.S N°28/2013 del Ministerio de Secretaría General de la Presidencia de la República. Este gas es abatido en plantas de ácido para producir ácido sulfúrico. Este subproducto es utilizado para el tratamiento de minerales oxidados de cobre en plantas hidrometalúrgicas.

Sin embargo, problemas operacionales en las fundiciones [2], han resultado en contaminación por SO_2 en las comunidades cercanas. Esto ha obligado el cierre prematuro de faenas, como la fundición Ventanas anunciado el año 2022. Esto repercute en la disminución de las exportaciones de cátodos de cobre por electrorrefinación.

Cochilco [3] prevé que al año 2030, sólo un 30% de las exportaciones correspondan a cátodos y un 70% a concentrados. Es por lo que, en las últimas décadas, se ha investigado la factibilidad de tratar minerales sulfurados de cobre, sin emisión de SO_2 .

En esta memoria se estudió la oxidación de Cu_2S puro y concentrado de Cu_2S , con CaO y O_2 sin producción de SO_2 . El estudio contempló el efecto de las variables operacionales más importantes. Temperatura, concentración de CaO y flujo de O_2 en la oxidación del Cu_2S .

Hipótesis

La tostación de Cu_2S con O_2 en presencia de CaO , sin producción de SO_2 al ambiente, es factible.

Objetivo

Determinar la factibilidad de oxidar Cu_2S en presencia de CaO mediante tostación a temperaturas entre 500 y 875 °C, sin producción de SO_2 .

Objetivos Específicos

- Determinar el efecto de la temperatura, concentración de CaO y porcentaje de O_2 en el gas nitrógeno, en la tostación de Cu_2S .
- Proponer un modelo cinético y calcular la energía de activación.

Capítulo 2. Antecedentes Bibliográficos

En la revisión de la literatura se encontraron escasos trabajos de tostación de Cu_2S con CaO . Sin embargo, existen varios estudios de reducción directa de sulfuros metálicos en presencia de CaO que muestran su eficiencia como captador de azufre.

En 1973, Habashi & Dugdale [4] propusieron la viabilidad de reducir de forma directa minerales sulfurados con hidrógeno en presencia de CaO . En esa investigación establecieron que la reducción directa de Cu_2S a cobre metálico a $800\text{ }^\circ\text{C}$ ocurre de manera rápida según la siguiente reacción:



Habashi & Dugdale concluyeron que el CaO no solo era un eficiente captador de azufre, sino que también, aumentaba la velocidad con que ocurría la reacción (1).

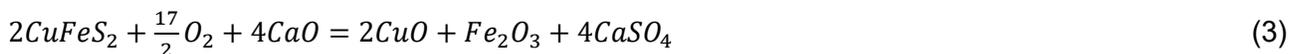
Otra investigación de interés es la reducción carbotérmica de Cu_2S en presencia de CaO en un intervalo de temperatura de 900 y $1050\text{ }^\circ\text{C}$, estudiado por Padilla y Ruiz [5]. Los resultados indicaron que la reacción de reducción ocurrió a través de los gases CO y CO_2 según la reacción global:



Padilla, Ruiz y Sohn [6] estudiaron también, la reducción directa de molibdenita con C y CaO . Concluyeron que la reducción ocurría a través de formación de MoO_2 y CaMoO_4 para producir Mo , Mo_2C y CaS , con conversión completa a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ en menos de 20 min.

Padilla et al. [7] [8] estudiaron también la reducción directa de otros sulfuros metálicos con CaO y C . Demostraron la gran eficiencia del CaO en la producción de Sb , Zn , Cu evitando la emisión de SO_2 .

Riveros [9] en 1992 estudió la tostación de calcopirita con O_2 y CaO según la reacción:



Riveros concluyó que la reacción a $500\text{ }^\circ\text{C}$ era completa en un tiempo de 50 min con una baja emisión de SO_2 . Los factores, según el autor, que más influyeron en la formación de productos fueron: la porosidad, la concentración de CaO en la mezcla, flujo de aire, tamaño de pellet y temperatura. También indicó que a temperaturas bajas ($400\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$) las fases resultantes fueron CaSO_4 , Fe_2O_3 , CuSO_4 , $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ y en pequeñas cantidades CaS .

Capítulo 3. Trabajo Experimental

En esta memoria se estudió el efecto de tres variables en la reacción de tostación: Temperatura, concentración de reactivos (razón molar $\text{Cu}_2\text{S}:\text{CaO}$) y concentración de O_2 en el gas.

Se realizaron pruebas preliminares para caracterizar el Cu_2S puro y el CaO . Esto con el fin de preparar mezclas con razones molares $\text{Cu}_2\text{S}:\text{CaO}$ de 1:1, 1:2 y 1:3.

Para esto, se instaló el equipo experimental y se fijaron parámetros como el flujo volumétrico de gas y posición de la muestra dentro del horno.

3.1 Equipo experimental

Para realizar todos los experimentos, se utilizó un horno tubular vertical conectado a un controlador de temperatura Thermo Scientific Lindberg Blue M.

Para ingresar el gas al horno, se utilizó un tubo de cuarzo con tapón de laboratorio en su extremo inferior (véase Figura 3.1). El tapón contaba con dos entradas. En una se ingresó el gas y en la otra se insertó una termocupla tipo K conectada a un lector de temperatura.

En el extremo superior del tubo, se ingresaron las muestras en crisoles suspendidos en una cadena portamuestras sujeta a una balanza electrónica analítica.

La configuración del equipo experimental se muestra en la Figura 3.1:

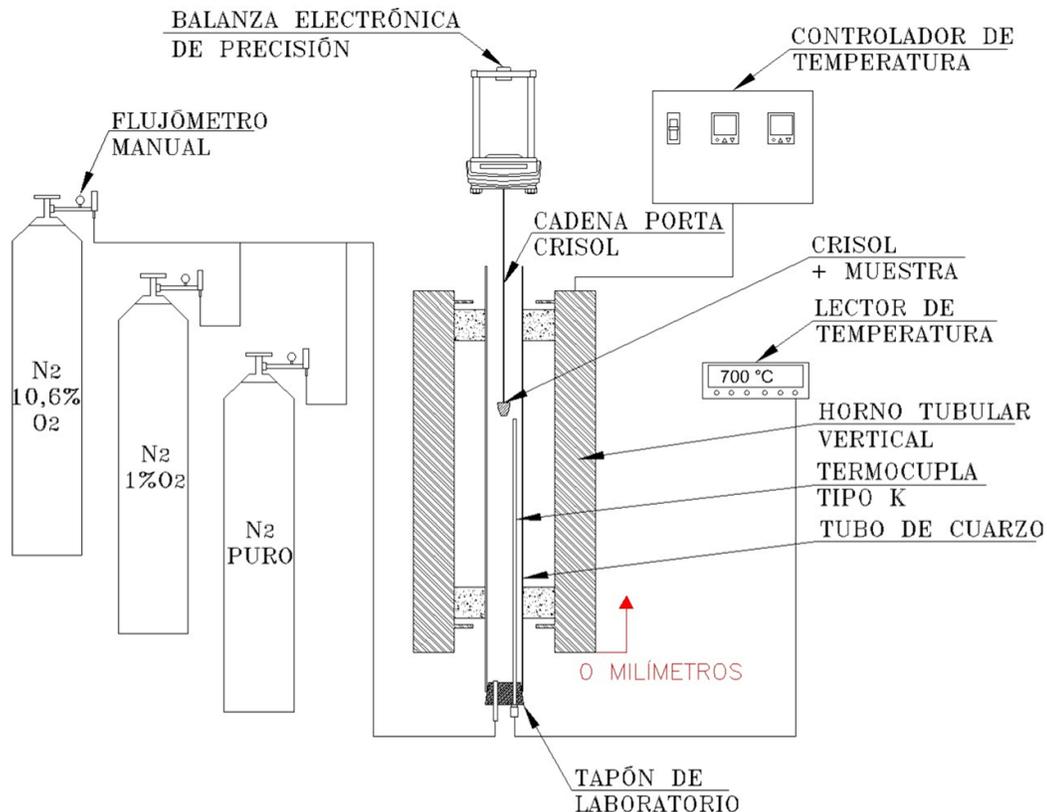


Figura 3.1. Configuración del horno vertical.

Se realizó un perfil de temperaturas dentro del tubo de cuarzo. Para esto se utilizó un flujo volumétrico de nitrógeno puro de 0,6 l/min. Los resultados mostraron una zona isotérmica situada entre los 275 y 310 mm. El punto 0 mm de referencia se muestra en la Figura 3.1. El perfil de temperaturas se muestra en la Figura 3.2:

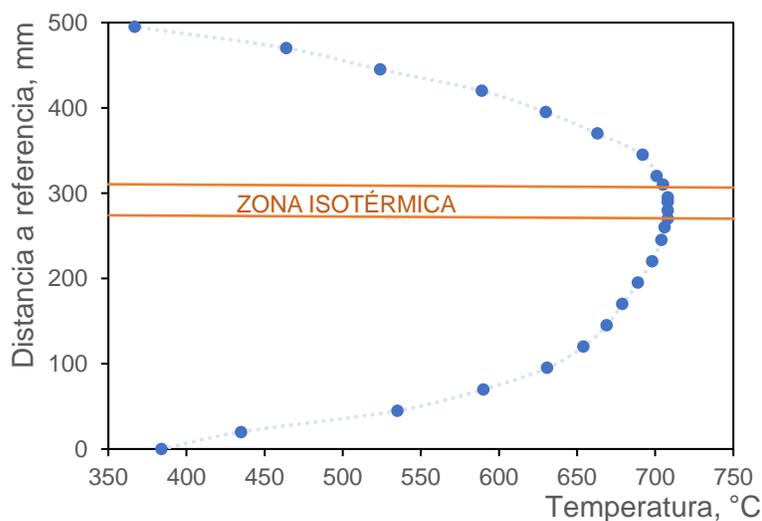


Figura 3.2. Perfil de temperaturas del horno tubular vertical.

Para fijar el flujo volumétrico de gas se realizó cuatro experimentos a 700 °C con 1 g aproximado de Cu (99,7%) y nitrógeno puro de 0,2; 0,4; 0,6 y 0,8 l/min. La reacción más favorable del cobre en presencia de O₂ es:



La Figura 3.3 muestra el aumento de masa de la muestra respecto del tiempo ($\Delta w(t)$):

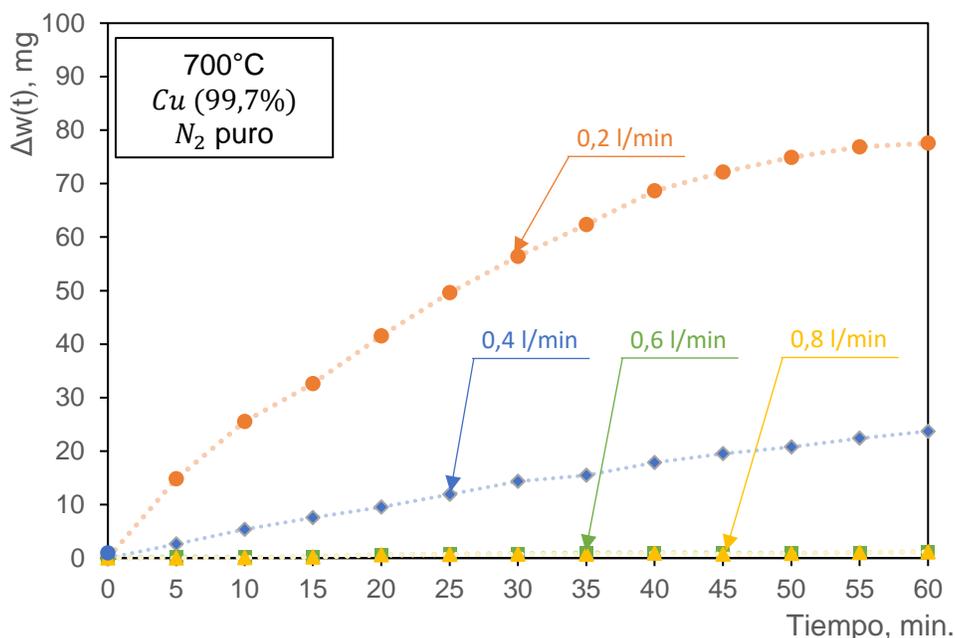


Figura 3.3. Oxidación de Cu puro en varios flujos de nitrógeno.

En la Figura 3.3 se observó que un flujo de 0,2 l/min no fue suficiente para evitar la infiltración de oxígeno ambiental del tubo de reacción. Sin embargo, flujos de 0,6 l/min o mayores resultaron suficientes para evitar la oxidación de cobre según reacción (4) por infiltración de oxígeno ambiental en el horno. Por esta razón, en todos los experimentos se emplearon flujos de 0,6 l/min de nitrógeno puro para asegurar un ambiente inerte dentro del tubo del horno.

3.2 Caracterización de los reactivos

Para los experimentos se utilizaron CaO y Cu₂S puro, así como concentrado de Cu₂S.

Para la caracterización del Cu₂S puro, se pesó 2 g de compuesto aproximadamente, y se colocó en el horno vertical a 25 °C en ambiente de nitrógeno a 0,6 l/min. La temperatura fue aumentando a razón de 40 °C/min, hasta llegar a 800 °C. Los resultados se muestran en la Figura 3.4:

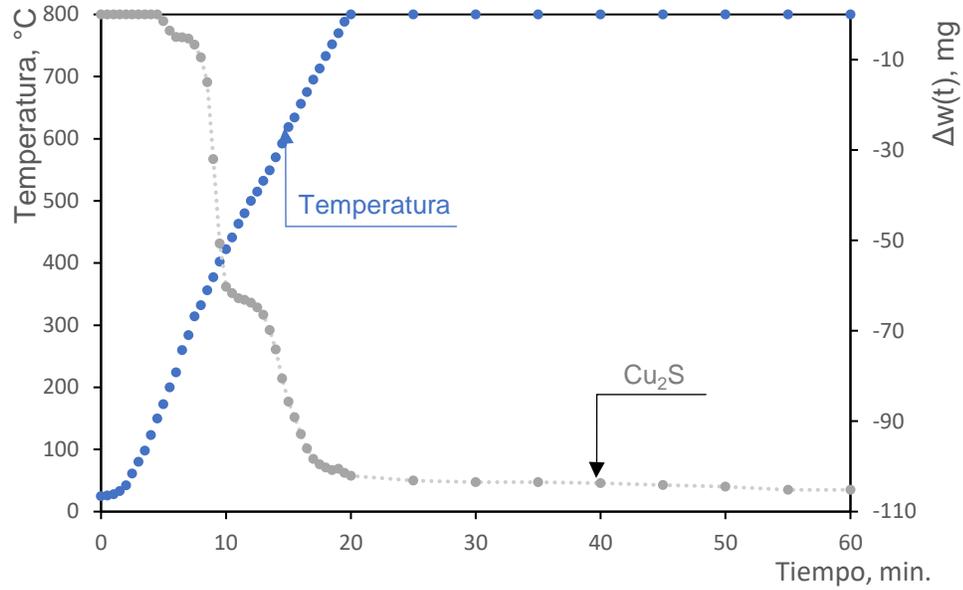


Figura 3.4. Caracterización de Cu_2S en horno vertical.

De la Figura 3.4 se concluyó que la masa de la muestra disminuyó 5 mg por pérdida por humedad y 100 mg por eliminación de especies volátiles. Lo anterior corresponde a un 0,25% de pérdida por humedad y 4,99% de pérdida por volátiles. Es decir, 5,24% de pérdida de masa total a los 60 min.

Una muestra de Cu_2S se analizó por difracción de rayos X (DRX). El análisis del difractograma con las fases presentes se muestra en la Figura 3.5:

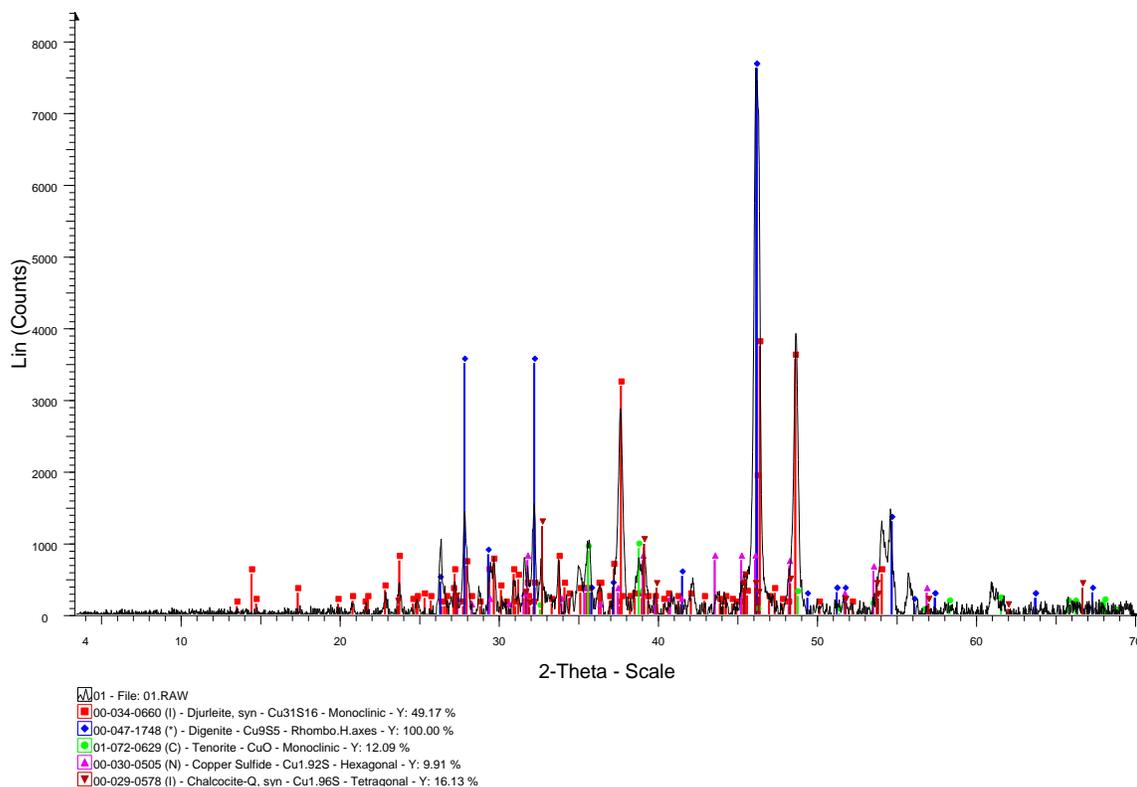


Figura 3.5. Diffractograma de Cu_2S puro.

En los resultados de DRX se encontraron fases de Cu_2S deficientes en cobre y presencia de CuO .

Para la caracterización del CaO se pesó 1 g de compuesto aproximadamente, y se colocó en el horno vertical a $25\text{ }^\circ\text{C}$ en ambiente de nitrógeno a $0,6\text{ l/min}$. La temperatura se fue aumentando a razón de $40\text{ }^\circ\text{C/min}$ en promedio hasta llegar a $800\text{ }^\circ\text{C}$. Los resultados se muestran en la Figura 3.6:

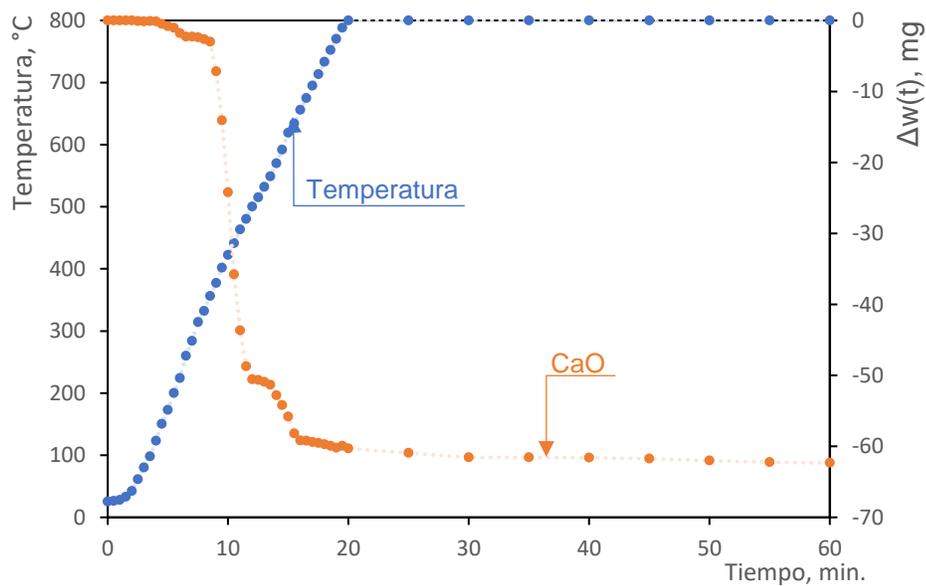


Figura 3.6. Caracterización del CaO .

Respecto de la masa inicial se pudo establecer una pérdida de humedad de 0,3% y una pérdida de masa por eliminación de especies volátiles de 5,85%. La pérdida total de masa fue de 6,15%.

Se analizó una muestra de reactivo por DRX. El difractograma se muestra en la Figura 3.7:

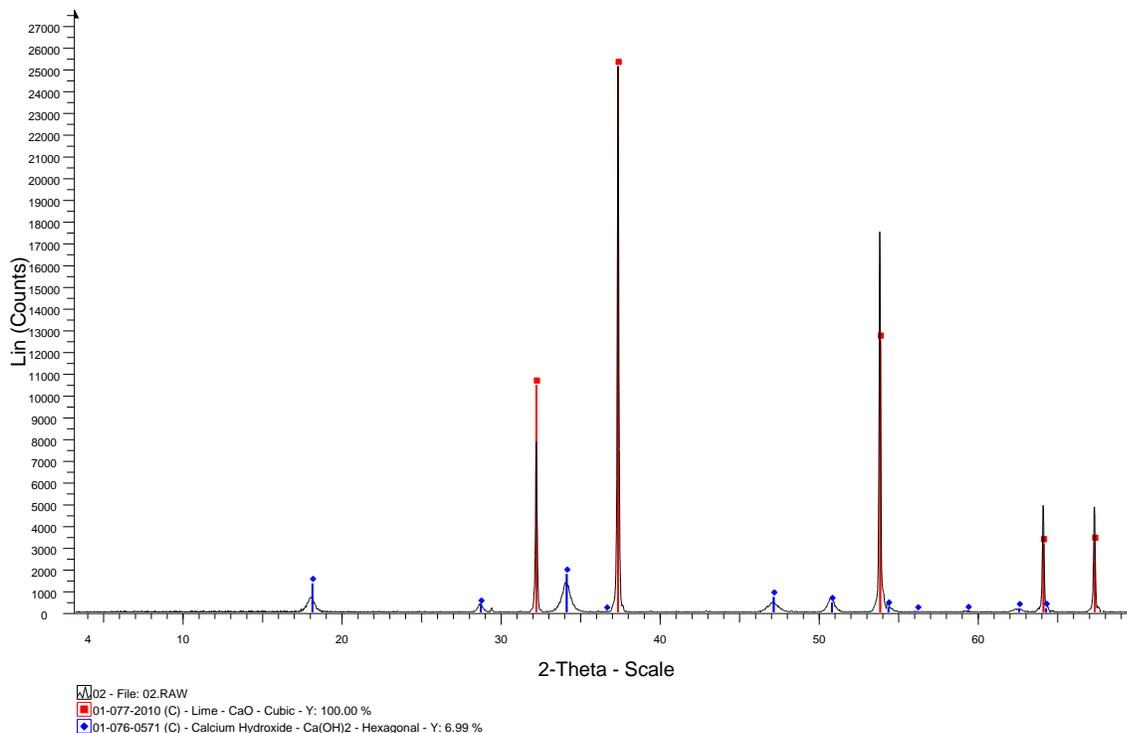


Figura 3.7. Difractograma de CaO.

Los resultados mostraron presencia de Ca(OH)_2 en el reactivo, por lo tanto, la muestra se calcinó para el uso en la preparación de las mezclas para los experimentos.

Se utilizó también, concentrado de Cu_2S -#150+#200 previamente lavado con ácido sulfúrico diluido en agua (3 g/l), filtrado y secado a temperatura ambiente, para realizar análisis químico. Los resultados se muestran en la Tabla 3.1:

Tabla 3.1. Composición química del concentrado de Cu_2S .

Elemento	% en masa
Cu	79,58
Fe	1,88
S	18,19
As	0,045

3.3 Preparación de las mezclas

3.3.1 Procedimiento

Para la preparación de las mezclas se consideró la caracterización química y térmica de los reactivos. Para esto, se secaron los reactivos a 800 °C en ambiente inerte durante 30 min para eliminar humedad y volátiles, y también para descomponer el Ca(OH)_2 en el caso del CaO.

3.3.2 Preparación de mezclas

Se realizaron mezclas con reactivos en razón molar $\text{Cu}_2\text{S}:\text{CaO}=1:1$, $\text{Cu}_2\text{S}:\text{CaO}=1:2$ y $\text{Cu}_2\text{S}:\text{CaO}=1:3$. Los cálculos se muestran en anexo A.1:

Los porcentajes en masa usados para realizar las mezclas utilizadas en los experimentos para razones molares 1:1, 1:2 y 1:3 se muestran en las tablas 3.2, 3.3 y 3.4, respectivamente:

Tabla 3.2. Mezcla $\text{Cu}_2\text{S}:\text{CaO}=1:1$.

Reactivo	Moles	% de masa
Cu_2S	1	73,95
CaO	1	26,05
Total		100

Tabla 3.3. Mezcla $\text{Cu}_2\text{S}:\text{CaO}=1:2$.

Reactivo	Moles	% de masa
Cu_2S	1	58,66
CaO	2	41,34
Total		100

Tabla 3.4. Mezcla $\text{Cu}_2\text{S}:\text{CaO}=1:3$.

Reactivo	Moles	% de masa
Cu_2S	1	48,61
CaO	3	51,39
Total		100

También se prepararon mezclas de concentrado de Cu_2S y CaO en razones molares $\text{CC}:\text{CaO}$ de 1:1, 1:2 y 1:3.

Se calcularon los moles de CaO respecto del porcentaje en masa de azufre en el concentrado, según análisis químico. Se asumió que todo el azufre se encuentra en la fase Cu_2S y que el resto de cobre e impurezas se encuentran en fases oxidadas. Los cálculos se muestran en anexo A.2.

Los porcentajes de masa empleados para realizar las mezclas usadas en los experimentos para razones molares 1:1, 1:2 y 1:3 se muestran en las tablas 3.5, 3.6 y 3.7, respectivamente:

Tabla 3.5. Mezcla $\text{CC}:\text{CaO}=1:1$.

Reactivo	Moles	% de masa
CC	1	75,87
CaO	1	24,13
Total		100

Tabla 3.6. Mezcla $\text{CC}:\text{CaO}=1:2$.

Reactivo	Moles	% de masa
CC	1	61,12
CaO	2	38,88
Total		100

Tabla 3.7. Mezcla $\text{CC}:\text{CaO}=1:3$.

Reactivo	Moles	% de masa
CC	1	51,17
CaO	3	48,83
Total		100

Los reactivos, tanto para el caso de Cu_2S como para el concentrado de Cu_2S , se mezclaron en un mortero para promover el contacto entre los reactivos, y se consiguió una mezcla de aspecto homogéneo. Luego se almacenó en frasco de vidrio de 28 ml, se envolvió en papel aluminio y se guardó en desecador para evitar la absorción de humedad de los reactivos.

3.4 Procedimiento experimental

Previo a los experimentos, se pesó la cadena portamuestras. Luego se pesó el crisol vacío y se agregó aproximadamente 1 g de mezcla.

Antes de montar la muestra, se ingresó nitrógeno al horno para crear un ambiente inerte durante 30 s a 0,6 l/min. Se colgó la cadena portamuestras en la balanza y se introdujo la muestra al horno (véase Figura 3.1). Luego, se dio paso al gas nitrógeno con distintos porcentajes de oxígeno los cuales empezaron a reaccionar con las mezclas. Y luego se obtuvieron datos de cambio de masa de la muestra en función del tiempo. Las calcinas resultantes se almacenaron en frasco hermético de 28 ml.

3.5 Pruebas preliminares

Se realizaron dos pruebas L13 y L15 para verificar reproducibilidad de los experimentos, las condiciones experimentales se muestran en la Tabla 3.8:

Tabla 3.8. Identificación de muestras L13 y L15.

I.D.	Cu ₂ S:CaO	Temperatura, °C	% O ₂
L13	1:1	600	1%
L15	1:1	600	1%

Los resultados termogravimétricos se muestran en la Figura 3.8:

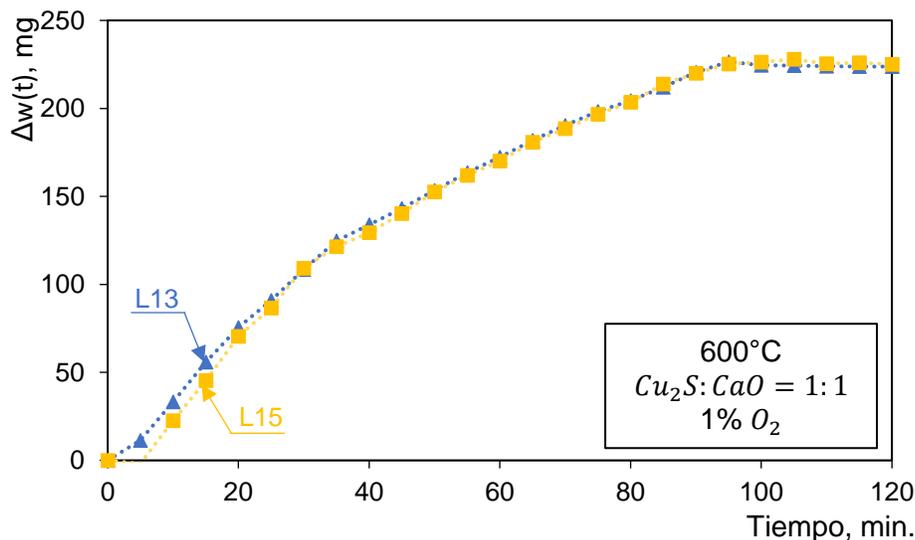


Figura 3.8. Aumento de masa de mezclas razón 1:1 vs tiempo. Muestras L13 y L15.

Los resultados de las pruebas L13 y L15, en las mismas condiciones experimentales, mostraron un aumento de masa muy similar en el tiempo, lo que indicó que el procedimiento experimental fue aceptable y muy confiable. Corroborando la reproducibilidad de experimentos con la configuración propuesta.

Capítulo 4. Resultados

4.1 Experimentos modificando la temperatura

Para determinar el efecto de la temperatura en la velocidad de reacción, se realizaron pruebas con mezcla de Cu_2S y CaO , en razón molar 1:1, y gas nitrógeno con 10,6% de O_2 . Se realizaron pruebas a 550, 600, 650, 700, 800 y 850 °C. Los resultados se muestran en la Figura 4.1 como variación de la masa de la muestra en función del tiempo ($\Delta w(t)$):

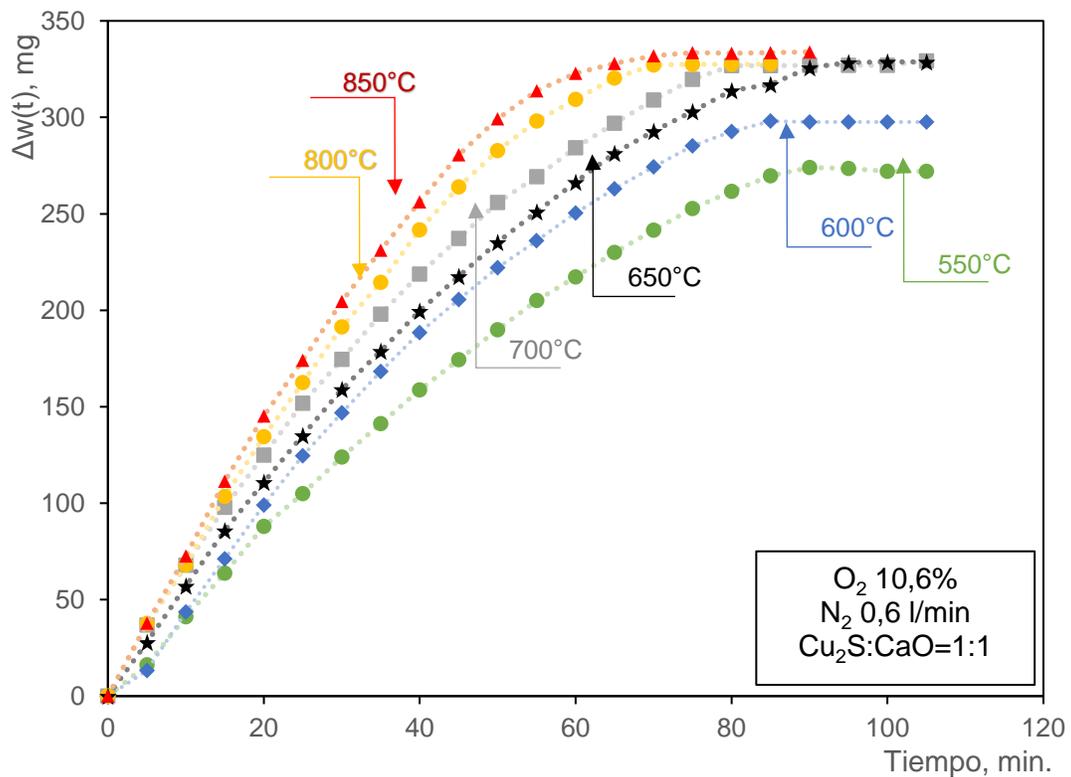


Figura 4.1. Efecto de la temperatura en tostación de Cu_2S puro.

Los resultados indicaron que para muestras entre 650 y 850 °C, el aumento de masa máximo ($\Delta w_{m\acute{a}x}$), fue similar, variando entre 328 y 334 mg. Mientras que para las muestras a 550 °C y 600 °C se registraron unos $\Delta w_{m\acute{a}x}$ de 272 mg y 298 mg, respectivamente.

Se analizó por difracción de rayos X (DRX) muestras de calcina obtenidas de los experimentos, con gas nitrógeno con 10,6% O_2 , a temperaturas de 500, 550, 600 y 650 °C. Las figuras 4.2, 4.3, 4.4 y 4.5, muestran las fases presentes a los 100 min de residencia en el horno:

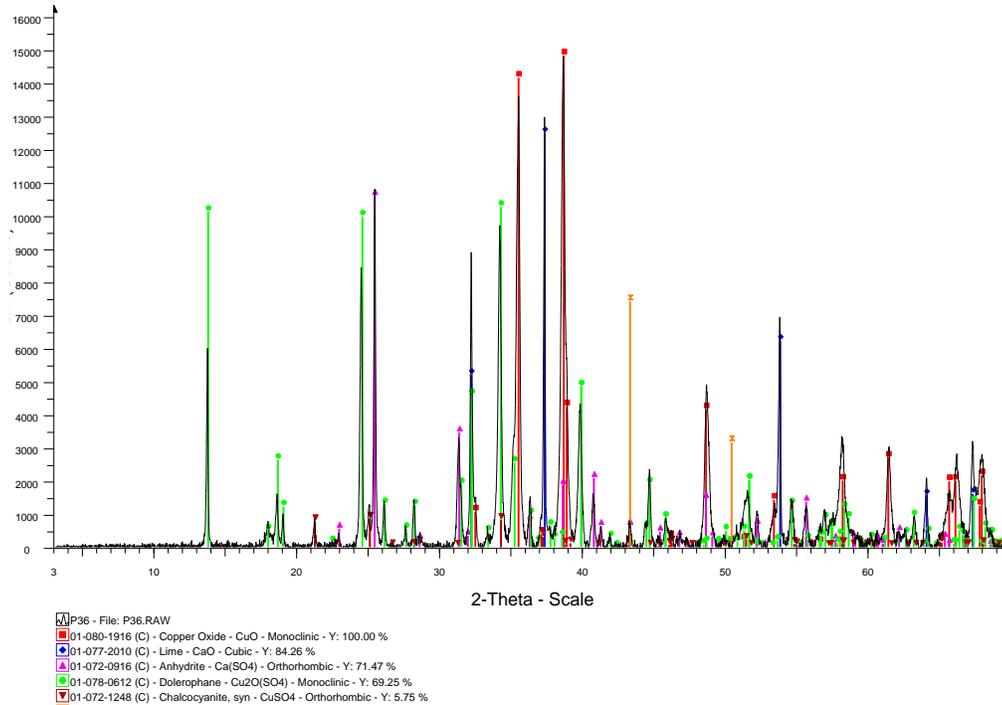


Figura 4.2. Análisis DRX de calcina oxidada a 500 °C.

Se analizó una calcina que se obtuvo a partir de una mezcla razón molar $\text{Cu}_2\text{S}:\text{CaO}=1:1$, a 500 °C y gas nitrógeno 10,6% O_2 a los 100 min de residencia. Se pudo ver en la calcina las fases CuO , CaSO_4 , $\text{CuO}\cdot\text{CuSO}_4$, CuSO_4 y CaO sin reaccionar.

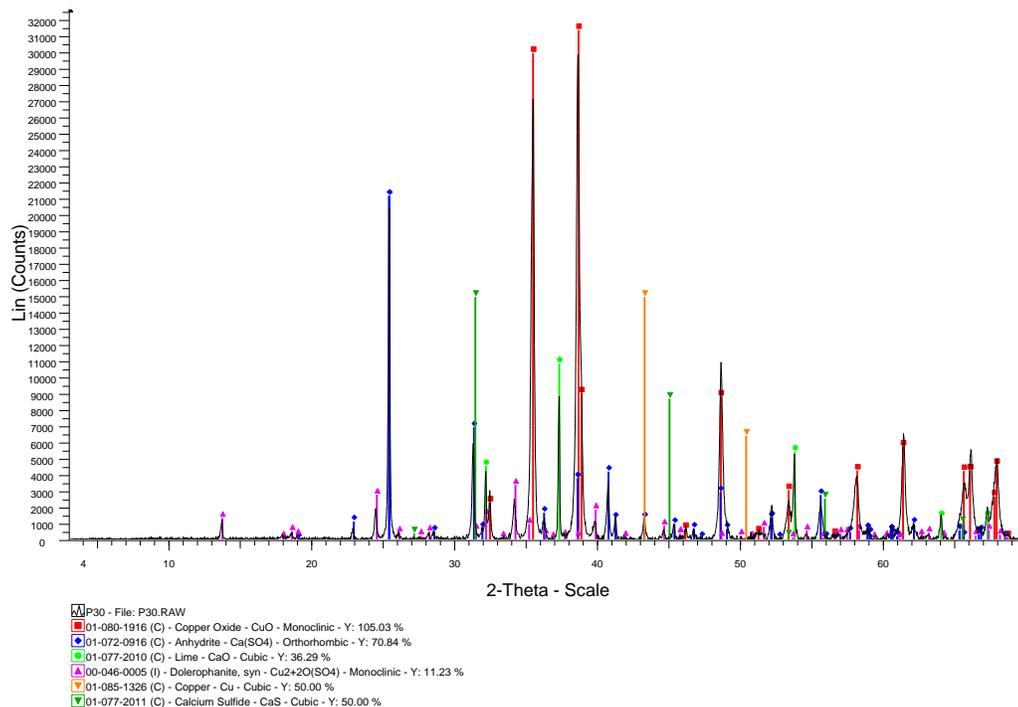


Figura 4.3. Análisis DRX de calcina oxidada a 550 °C.

Luego, se analizó por DRX la calcina que se obtuvo a partir de mezcla razón molar $\text{Cu}_2\text{S}:\text{CaO} = 1:1$ y gas nitrógeno con 10,6% O_2 a 550 °C. Los resultados mostraron las fases CuO , CaSO_4 , $\text{CuO}\cdot\text{CuSO}_4$ y CaO sin reaccionar.

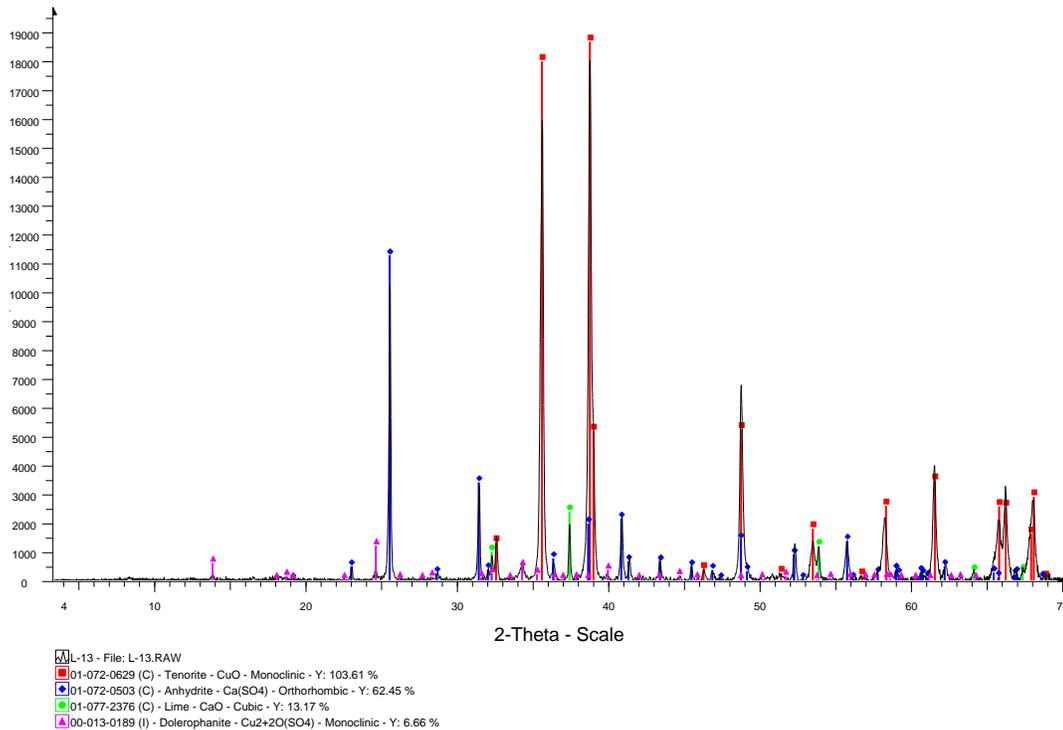


Figura 4.4. Análisis DRX de calcina oxidada a 600 °C.

Se analizó por DRX una muestra razón molar $\text{Cu}_2\text{S}:\text{CaO}=1:1$ a 600 °C y gas nitrógeno con 10,6% O_2 a los 100 min de residencia. Los resultados muestran las fases CuO , CaSO_4 y CaO no reaccionado. Se perciben pequeñas trazas de $\text{CuO}\cdot\text{CuSO}_4$.

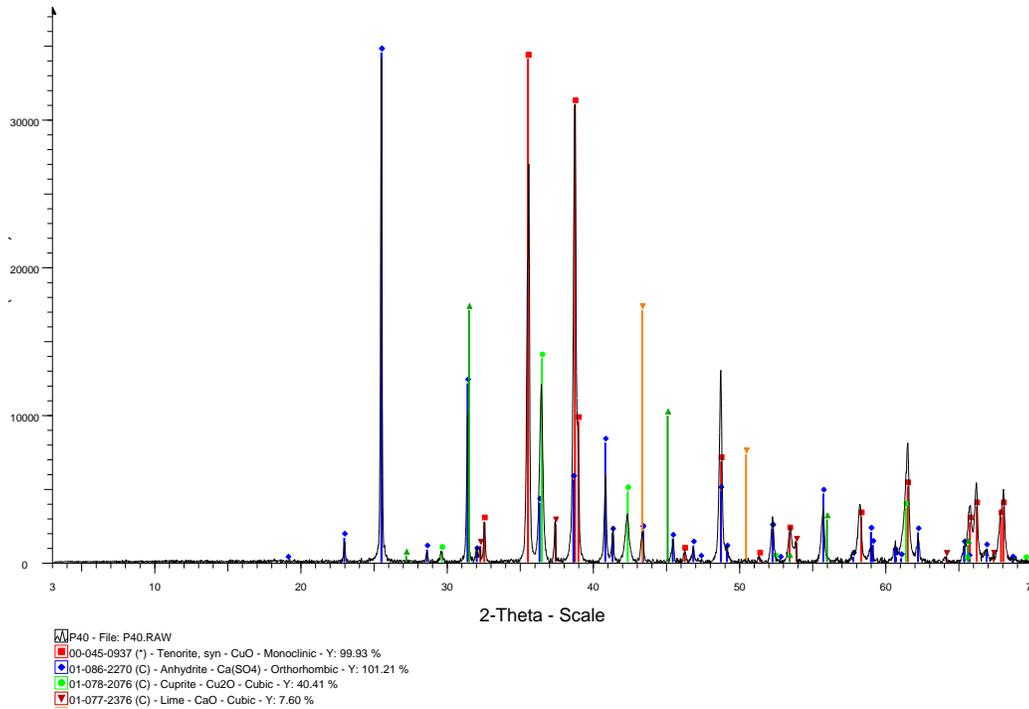


Figura 4.5. Análisis DRX de calcina oxidada a 650 °C.

Se analizó también por DRX una muestra razón molar $\text{Cu}_2\text{S}:\text{CaO}=1:1$ a 650 °C y gas nitrógeno con 10,6% O_2 a los 100 min de residencia. Los resultados muestran las fases CuO , Cu_2O , CaSO_4 y CaO no reaccionado.

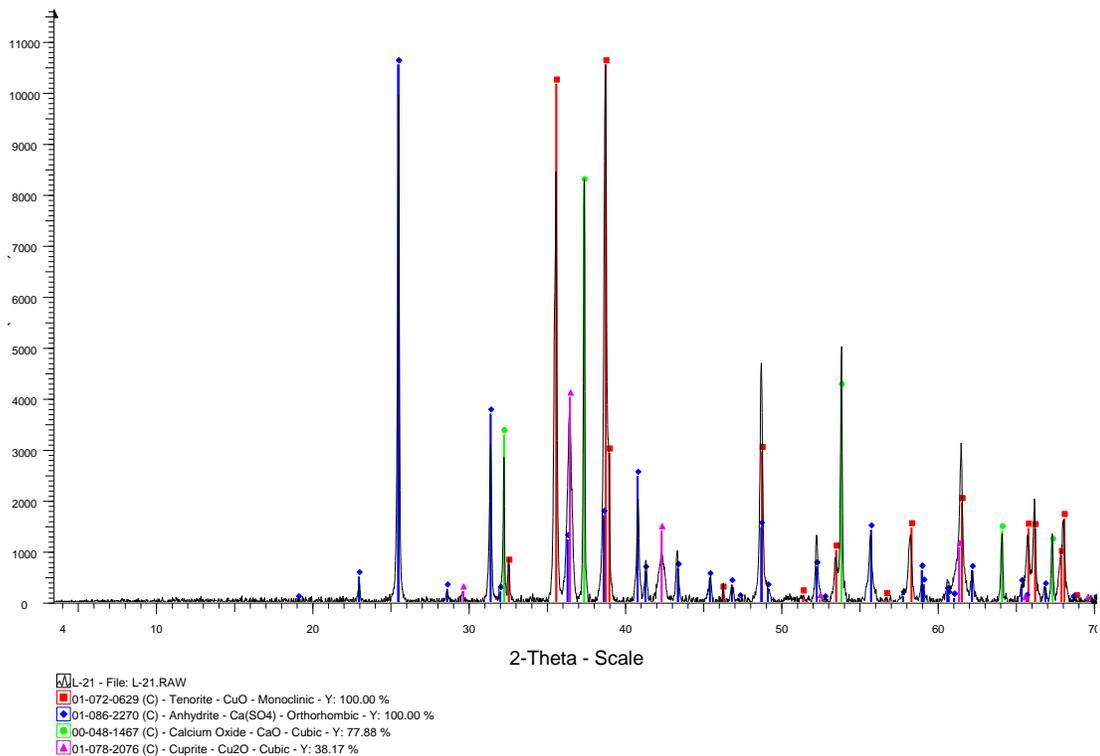


Figura 4.6. Análisis DRX de calcina oxidada a 700 °C.

También se analizó por DRX una calcina que se obtuvo de una muestra razón molar $\text{Cu}_2\text{S}:\text{CaO}=1:2$ a $700\text{ }^\circ\text{C}$ y gas nitrógeno con $10,6\% \text{ O}_2$ a los 100 min de residencia. Los resultados muestran las fases CuO , Cu_2O , CaSO_4 y CaO no reaccionado. No se encontraron fases sulfatadas de cobre.

Se realizaron experimentos con mezclas de Cu_2S puro y CaO en razón molar 1:1 a $600\text{ }^\circ\text{C}$ y gas nitrógeno con $10,6\% \text{ O}_2$. Se realizaron dos experimentos, el primero extendido por 2 min (N4) y el segundo por 5 min de residencia (N3). Para los experimentos se utilizaron aproximadamente 0,25 g de mezcla, formando en una fina película sobre un recipiente cerámico de 30 mm de diámetro. Las condiciones experimentales se muestran en la Tabla 4.1:

Tabla 4.1. Identificación muestras N3 y N4.

I.D.	$\text{Cu}_2\text{S}:\text{CaO}$	Temperatura, $^\circ\text{C}$	% O_2	Tiempo, min
N3	1:1	600	10,6%	5
N4	1:1	600	10,6%	2

El análisis por DRX de la muestra N4 y N3 se muestran en las figura 4.7 y 4.8, respectivamente:

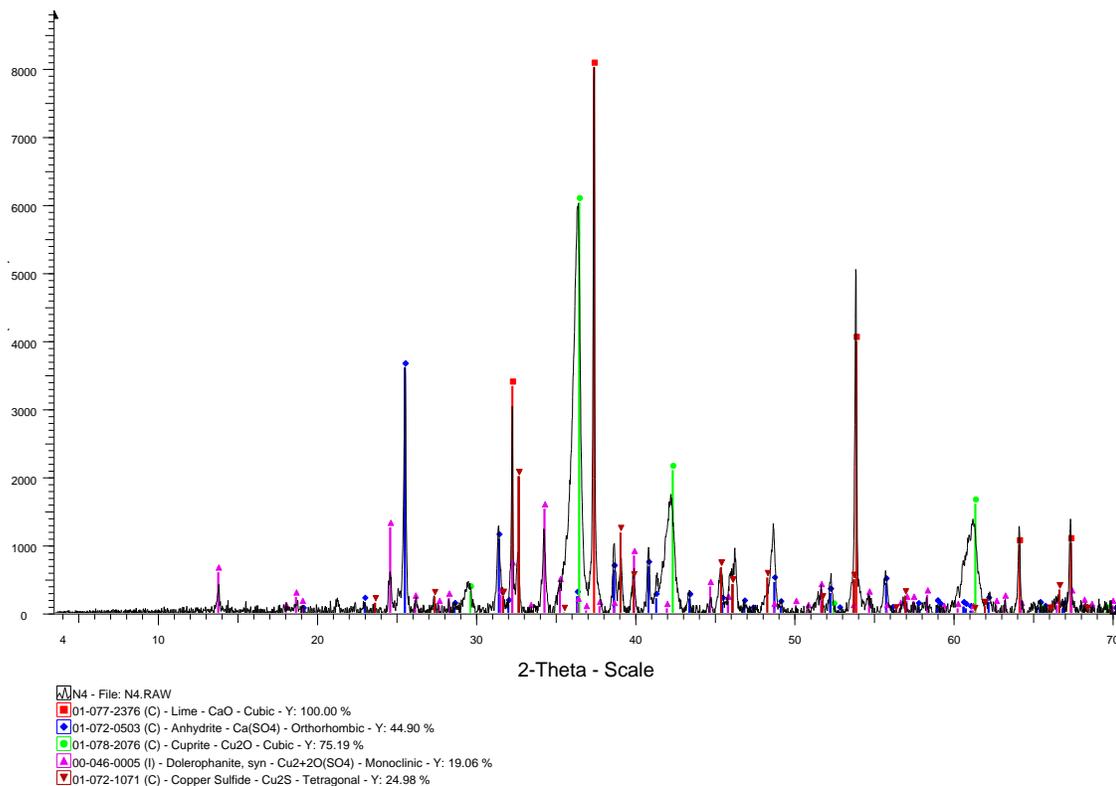


Figura 4.7. Análisis DRX de calcina oxidada a $600\text{ }^\circ\text{C}$ y 2 min de residencia.

El análisis DRX de la calcina después de 2 min de residencia a $600\text{ }^\circ\text{C}$, mostró que está compuesto de Cu_2O , $\text{CuO}*\text{CuSO}_4$, CaSO_4 , y Cu_2S y CaO sin reaccionar.

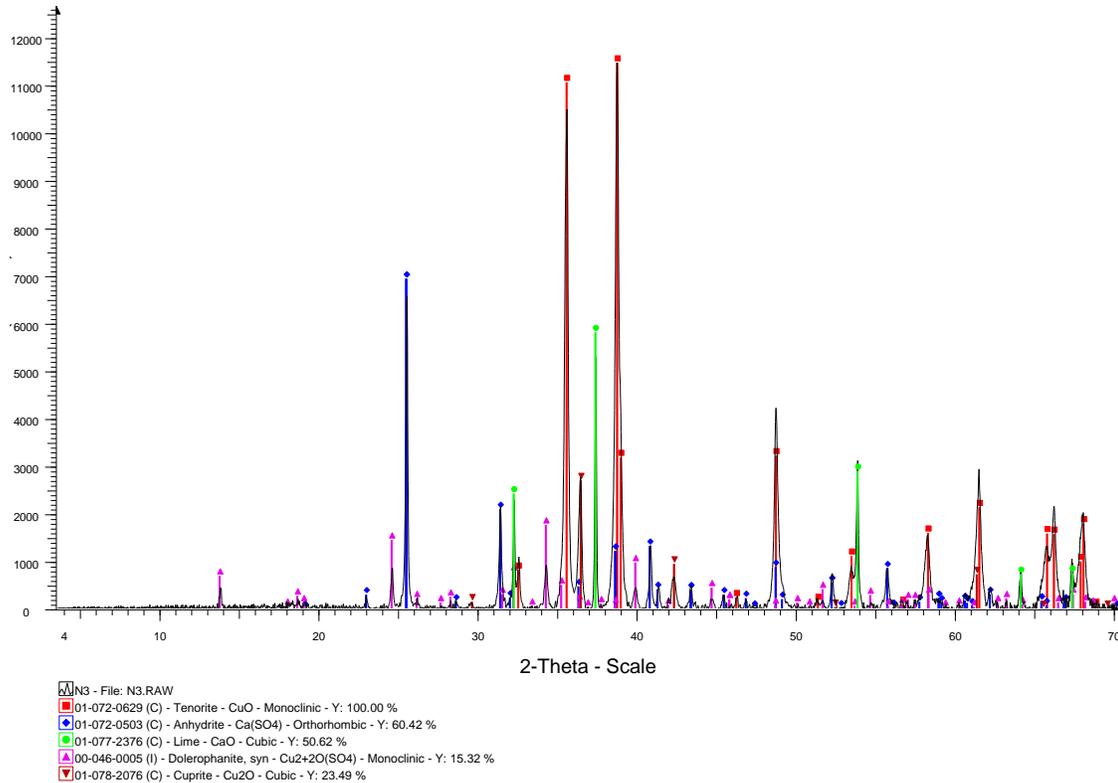


Figura 4.8. Análisis DRX de calcina oxidada a 600 °C y 5 min de residencia.

Mientras que los resultados de la calcina con 5 min de residencia a 600 °C, se encontraron las fases Cu_2O , CuO , CaSO_4 , $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$, y CaO sin reaccionar.

4.2 Experimentos modificando la concentración de CaO

Se experimentó utilizando mezclas con razones molares $\text{Cu}_2\text{S}:\text{CaO}$ iguales a 1:1, 1:2 y 1:3 (véase tablas 3.2, 3.3 y 3.4). Las mezclas se tostaron a 700 °C con gas nitrógeno con 10,6% O_2 a 0,6 l/min. Los resultados se muestran en la Figura 4.9:

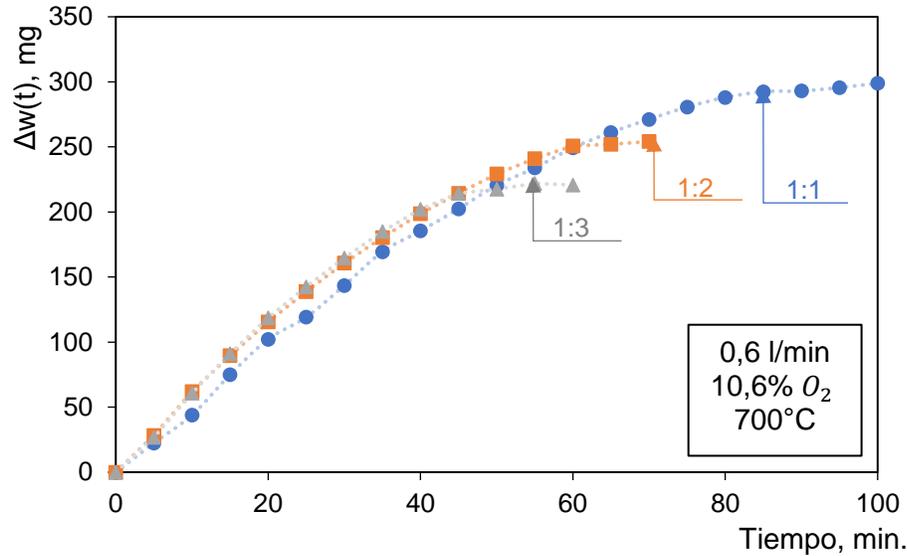


Figura 4.9. Tostación de Cu_2S puro a distintas concentraciones de CaO .

Los resultados mostraron un aumento de masa máximo ($\Delta w_{m\acute{a}x}$) de 298 mg para la razón 1:1 a los 100 min de residencia. Para la razón 1:2 y 1:3 los $\Delta w_{m\acute{a}x}$ fueron 254 y 221 mg, alcanzados a los 70 y 60 min, respectivamente.

Se experimentó también, utilizando concentrado de Cu_2S , con razones molares CC:CaO iguales a 1:1, 1:2 y 1:3 (véase tablas 3.5, 3.6 y 3.7). Las mezclas se tostaron a 700 °C, nitrógeno con 10,6% O_2 y flujo volumétrico de 0,6 l/min. Los resultados se muestran en la Figura 4.10:

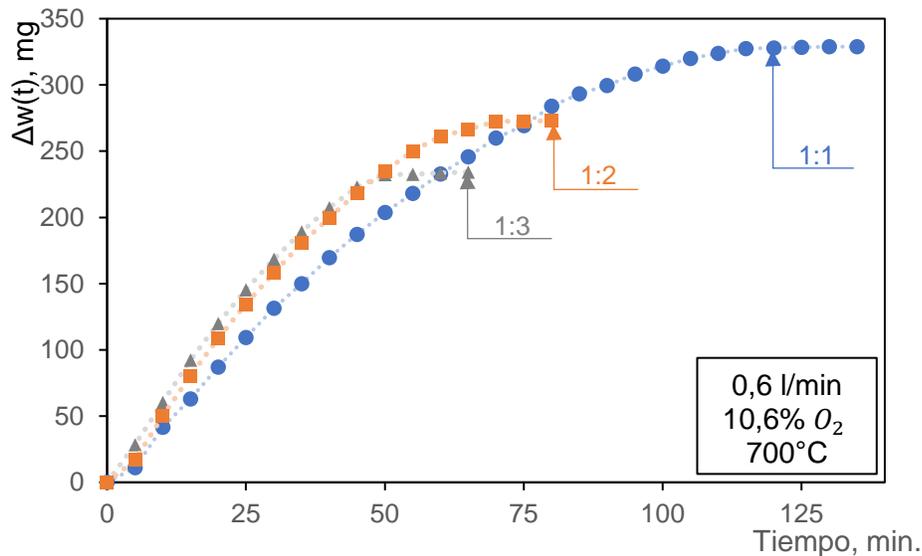


Figura 4.10. Tostación de mezclas de concentrado de Cu_2S a distintas concentraciones de CaO .

Los resultados mostraron un $\Delta w_{m\acute{a}x}$ de 329 mg para la razón 1:1 a los 135 min de residencia. Para la razón 1:2 y 1:3 los $\Delta w_{m\acute{a}x}$ fueron 273 y 234 mg, alcanzados a los 80 y 65 min respectivamente.

4.3 Experimentos modificando la concentración de O₂

Se realizaron experimentos con mezclas Cu₂S:CaO a razón molar de 1:2 a 700 °C y gas nitrógeno con 1, 10,6 y 21% O₂. La identificación de los experimentos se muestra en la Tabla 4.2:

Tabla 4.2. Identificación de experimentos razón 1:2 a 700 °C y variando porcentaje de O₂.

I.D.	% O ₂	Tiempo residencia, min
L21	10,6%	100
L22	1%	280
L23	21%	100

Las curvas termogravimétricas se muestran en la Figura 4.11:

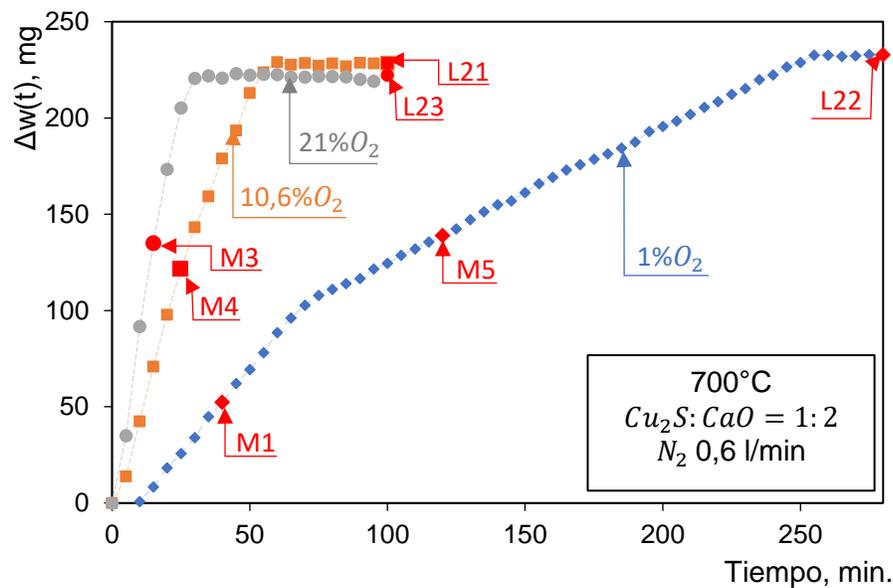


Figura 4.11. Efecto del porcentaje de O₂.

Para el experimento L22 efectuado con gas nitrógeno con 1% O₂, los resultados mostraron un aumento de masa máximo ($\Delta w_{m\acute{a}x}$) de 233 mg alcanzado a los 280 min de residencia. En el caso de experimento L21 con gas nitrógeno con 10,6% O₂, el $\Delta w_{m\acute{a}x}$ fue de 229 mg alcanzado los 100 min de residencia. El experimento L23 se realizó con 21% O₂ y el $\Delta w_{m\acute{a}x}$ fue de 221 mg alcanzado a los 100 min de residencia dentro del horno.

Las calcinas de las pruebas L22, L21 y L23 se analizaron por DRX. El difractograma de la muestra L22 se muestra en la Figura 4.12:

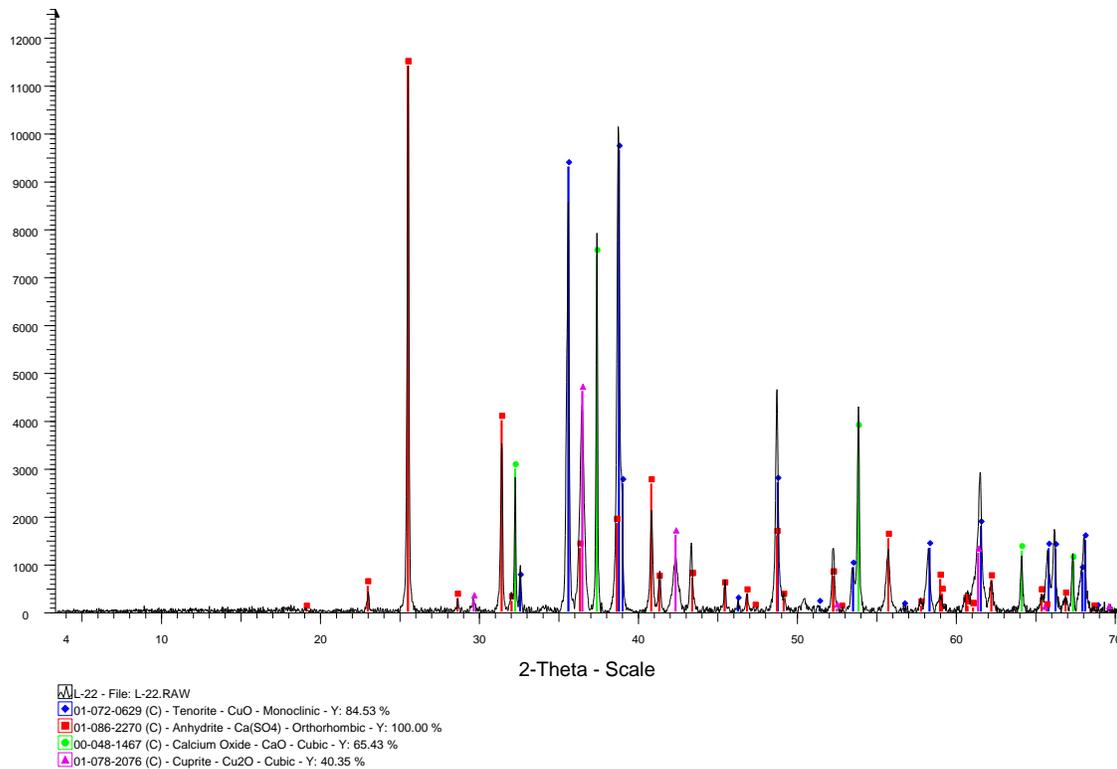


Figura 4.12. Muestra L22, 1%O₂, 700 °C y razón molar 1:2 y 280 min de residencia.

Los resultados por DRX mostraron en la calcina las fases CuO, CaSO₄, Cu₂O y CaO no reaccionado. Los difractogramas de las muestras L21 y L23 presentan las mismas fases en el análisis DRX de las calcinas (véase anexo A.3).

Se realizaron pruebas con tiempo de residencia intermedios a las curvas termogravimétricas L21, L22 y L23 (véase Figura 4.11). La identificación de las muestras y las condiciones experimentales se muestran en la Tabla 4.3:

Tabla 4.3. Identificación de muestras intermedias con razón molar 1:2 a 700 °C.

I.D.	% O ₂	Tiempo, min
M1	1%	40
M3	21%	15
M4	10,6%	25
M5	1%	120

Se realizó análisis por DRX de las calcinas parcialmente reaccionadas en las condiciones experimentales mostradas en la Tabla 4.2. Los resultados de las muestras M1 y M5 se muestran en las figuras 4.13 y 4.14, respectivamente:

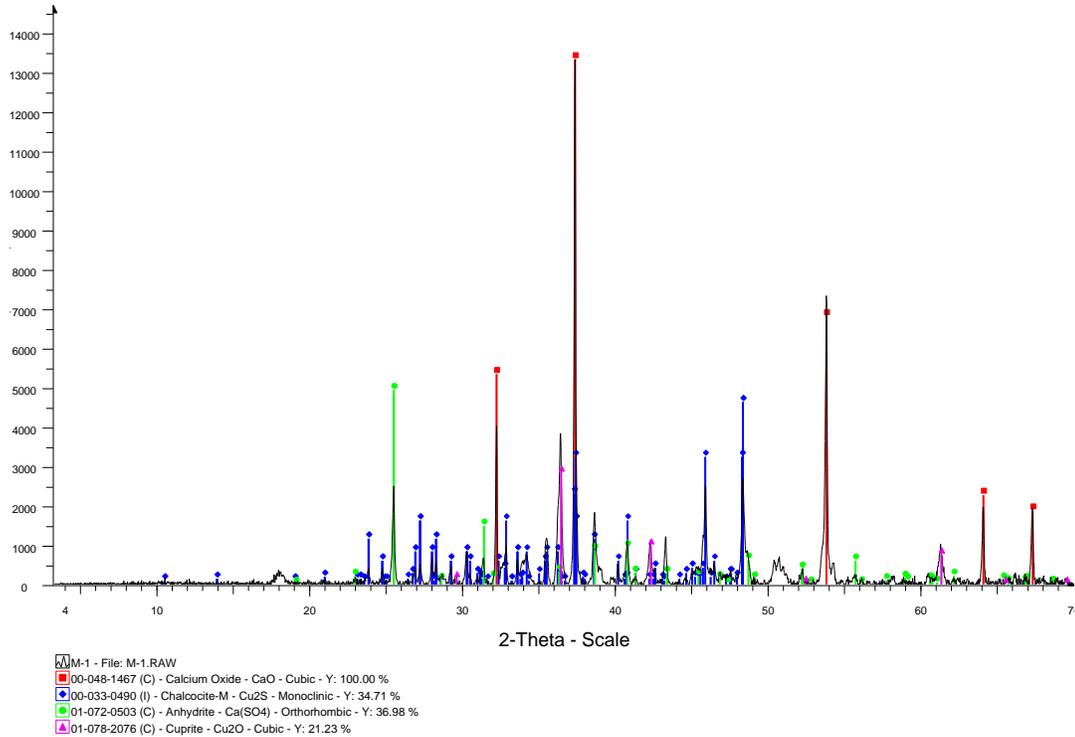


Figura 4.13. Muestra M1, 1%O₂, 700 °C, razón molar 1:2 y 40 min de residencia.

Los resultados indicaron que la calcina estaba compuesta por las fases CaSO₄, Cu₂O y, Cu₂S y CaO no reaccionados.

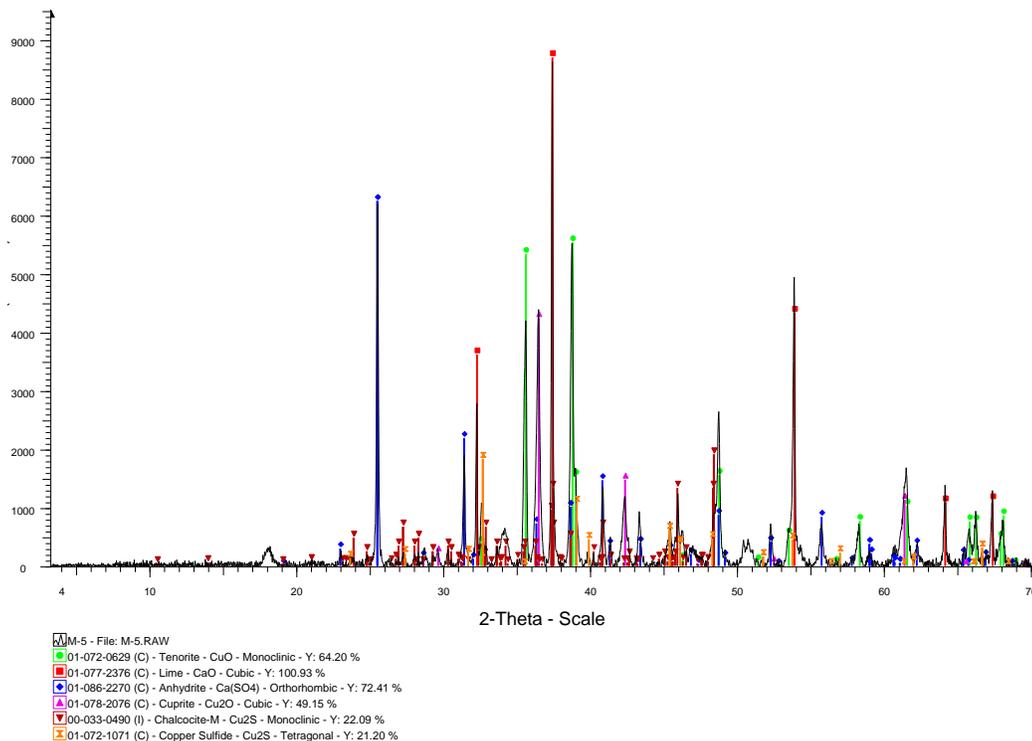


Figura 4.14. Muestra M5, 1% O₂, 700 °C, razón molar 1:2 y 120 min de residencia.

La calcina M5, al igual que las calcinas M3 y M4 (véase tabla 4.1) estaban compuestas por las fases CaSO_4 , Cu_2O , CuO y Cu_2S y CaO no reaccionados (véase anexo A.4).

Se realizaron también, tres pruebas con mezcla 1:1 a $700\text{ }^\circ\text{C}$, y gas nitrógeno con 1, 10,6 y 21% O_2 . Los resultados se muestran en la Figura 4.15:

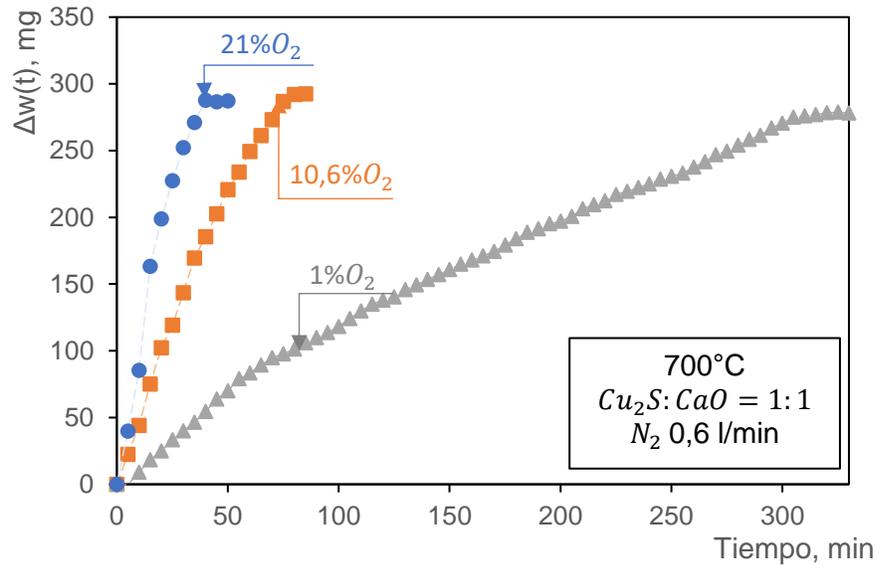


Figura 4.15. $\Delta w(t)$ de una mezcla de Cu_2S puro y CaO con distinto porcentaje de O_2 .

La mezcla reaccionada con 1% O_2 alcanzó un $\Delta w_{\text{máx}}$ de 279 mg a los 330 min. Mientras que la muestra reaccionada con 10,6% O_2 , alcanzó un $\Delta w_{\text{máx}}$ de 293 mg a los 85 min. La muestra reaccionada con 21% O_2 alcanzó un $\Delta w_{\text{máx}}$ de 287 mg a los 50 min.

Se realizaron dos pruebas con mezclas de concentrado de Cu_2S y CaO en razón molar $\text{CC}:\text{CaO}=1:1$ a $700\text{ }^\circ\text{C}$ y, gas nitrógeno con 10,6% y 21% O_2 . Los resultados se muestran en la Figura 4.16:

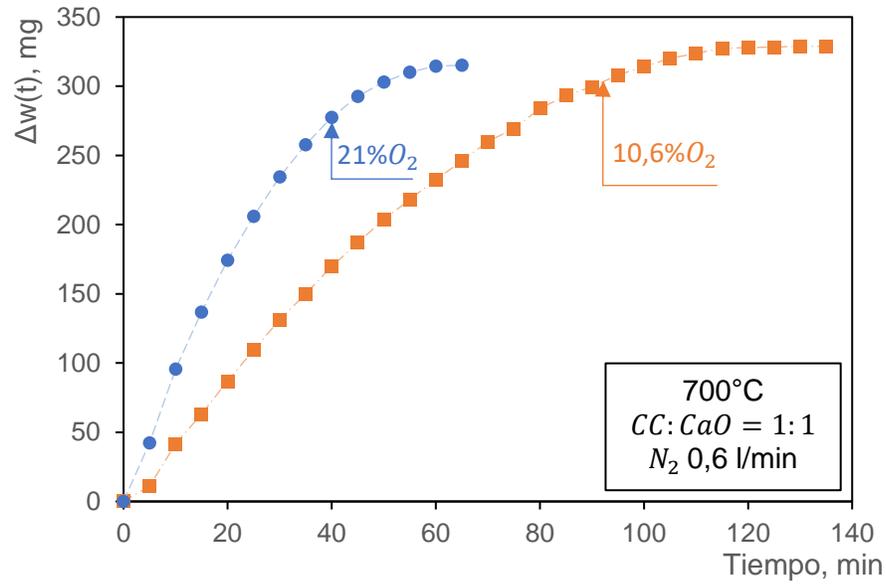


Figura 4.16. $\Delta w(t)$ de una mezcla de concentrado de Cu_2S y CaO con distinto porcentaje de O_2 .

Para la muestra reaccionada con nitrógeno con 10,6% O_2 se obtuvo un aumento de masa máximo ($\Delta w_{\text{máx}}$) de 329 mg a los 135 min. Mientras que, para la muestra reaccionada con 21% O_2 , se obtuvo un $\Delta w_{\text{máx}}$ de 315 mg a los 65 min.

Capítulo 5. Discusión.

5.1 Determinación de la reacción global

Del apartado 4.1. Se determinó que a 700 °C las fases presentes en la calcina fueron CuO, Cu₂O, CaSO₄ y CaO sin reaccionar.

La termodinámica indica que las reacciones siguientes son muy favorables:



Para determinar la reacción global de oxidación de Cu₂S se consideró, adicionalmente, los $\Delta w_{m\acute{a}x}$ para las distintas razones molares CC:CaO (véase Figura 4.10).

Los cálculos para las distintas razones molares se muestran en anexo A.5.

La Tabla 5.1 muestra los resultados de los experimentos. Con m_T como la masa inicial de la mezcla, $m_{\text{Cu}_2\text{S}}$ la masa inicial de Cu₂S y n_{O_2} los moles de O₂ que reaccionaron con la mezcla:

Tabla 5.1. Razón molar n_{O_2} :CC.

CC:CaO	1:1	1:2	1:3
m_T , g	1,00403	1,01002	1,00293
$m_{\text{Cu}_2\text{S}}$, mg	0,74244	0,59250	0,48756
$\Delta w_{m\acute{a}x}$, mg	328,81	272,89	234,27
n_{O_2} , moles	0,01028	0,00853	0,00732
CC, moles	0,00466	0,00372	0,00306
n_{O_2} :CC	2,2	2,3	2,4

Como la razón molar entre el O₂ reaccionado y el Cu₂S presente en el concentrado (CC) es mayor a 2 y, en el caso de la razón molar CC:CaO=1:3 es cercana a 2,5 moles de O₂ por mol de Cu₂S, la reacción que más se ajusta es la de oxidación de Cu₂S a CuO, según la reacción:



Esto coincide con las fases encontradas en las calcinas analizadas por DRX.

5.2 Efecto de la temperatura en la formación de fases

De la Figura 4.1 se pudo determinar que entre 625 y 875 °C el $\Delta w_{m\acute{a}x}$ de las calcinas fue similar. Sin embargo, el $\Delta w_{m\acute{a}x}$ de las calcinas fue disminuyendo a medida que disminuía la temperatura.

La explicación de esta disminución de $\Delta w_{m\acute{a}x}$ a bajas temperaturas es probablemente debido a la formación de fases sulfatadas de cobre, como CuSO_4 , $\text{CuO}\cdot\text{CuSO}_4$ y $\text{CuO}\cdot\text{CuSO}_4\cdot\text{O}$.

Tanto los datos termogravimétricos como el análisis de las calcinas por DRX, indicaron que las reacciones que ocurrieron a temperaturas sobre 625 °C son las reacciones (5) y (6).

Mediante el uso de HSC Chemistry 6 se graficó la predominancia de fases a temperaturas entre 400 y 1000 °C, variando la presión parcial de SO_2 y fijando la presión de O_2 a 0,1 (véase Figura 5.1) y 0,01 (véase Figura 5.2).

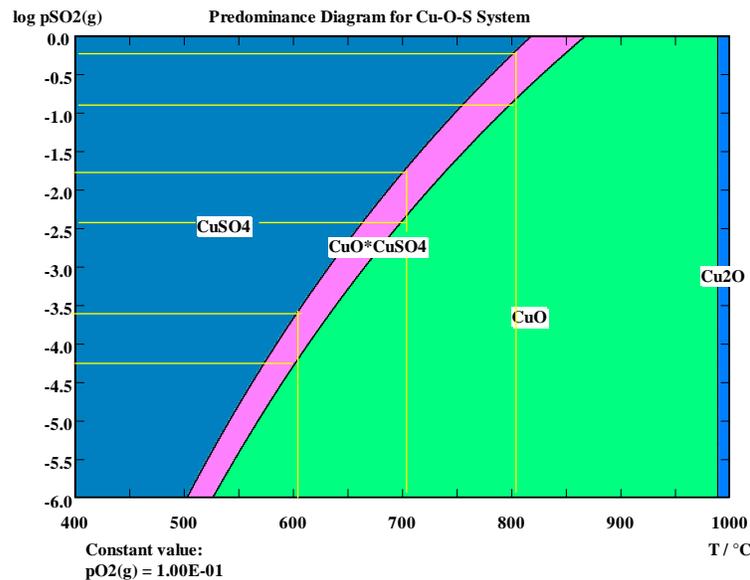


Figura 5.1. Fases predominantes con presión parcial constante de O_2 0,1.[10]

Los análisis de calcinas reaccionadas a temperaturas mayores a 600 °C mostraron la formación de CuO , CaSO_4 y CaO no reaccionado. A temperaturas iguales o menores a 600 °C se pudo ver fases sulfatadas de cobre como CuSO_4 y $\text{CuO}\cdot\text{CuSO}_4$. La Figura 5.1 muestra las fases estables a distintas temperaturas y presiones parciales de SO_2 y 0,1 atm de presión parcial de O_2 constante. Se puede apreciar que a 500 °C y a presiones parciales de SO_2 entre 10^{-6} y 1, la formación de una fase de sulfato de cobre es predominante. A 600 °C y a presiones parciales de SO_2 entre $3,17 \times 10^{-5}$ y $2,51 \times 10^{-4}$ existe una predominancia de la fase $\text{CuO}\cdot\text{CuSO}_4$. A una presión parcial mayor de SO_2 predomina la fase de sulfato de cobre y, a presiones más pequeñas, predomina la formación de CuO . A 700 °C se requiere una presión parcial de SO_2 aún mayor para obtener fases sulfatadas de cobre, lo que resulta improbable ante la eficiencia del CaO en fijar el SO_2 , es por esto que los difractogramas a

estas temperaturas no mostraron presencia de sulfatos de cobre. A 900 °C la fase CuO es predominante en todo el rango de presiones de SO₂.

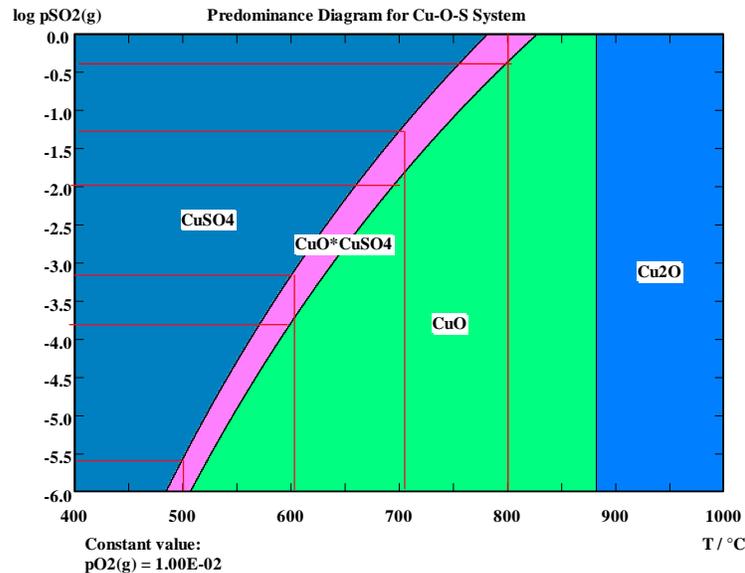
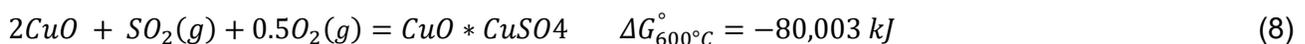


Figura 5.2. Fases predominantes con presión parcial constante de O₂ 0,01 [10].

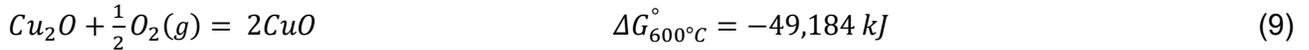
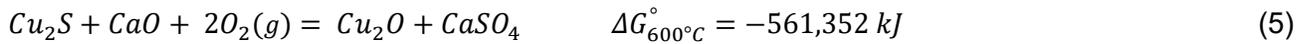
En la Figura 5.2 se puede apreciar que, con una presión parcial de oxígeno de 0,01 constante, a 500 °C y a presiones parciales de SO₂ entre 1×10^{-6} y $2,51 \times 10^{-6}$, la formación de una fase de CuO*CuSO₄ es predominante. Sobre esas presiones es posible formar CuSO₄. A 600 °C y a presiones parciales de SO₂ entre $1,77 \times 10^{-4}$ y $7,94 \times 10^{-4}$ existe una predominancia de la fase CuO*CuSO₄, a una presión parcial mayor de SO₂, predomina la fase de sulfato de cobre y, a presiones más pequeñas, predomina la formación de CuO. A 700 °C para que predomine una fase CuO*CuSO₄ se requiere una presión parcial de SO₂ de entre $1,26 \times 10^{-2}$ y $5,62 \times 10^{-2}$. A 800 °C la fase CuO es predominante hasta con altas presiones parciales de SO₂, lo que es posible sólo inyectando gas SO₂ al horno. A 900 °C la fase predominante es Cu₂O.

Dos reacciones de sulfatación de CuO que pudieron haber ocurrido a 600 °C fueron:



A un tiempo de 2 minutos de residencia, se detectó la presencia de Cu₂O y CaSO₄ en la calcina (véase Figura 4.8). Esto sugiere que inicialmente se oxidó el Cu₂S a Cu₂O. A los 5 minutos de residencia se encontró CuO en la calcina (véase Figura 4.7). Los análisis de DRX y

termogravimétricos sugirieron que las reacciones a 600 °C y 10,6% de O₂, proceden inicialmente como la reacción (5) para luego oxidar a CuO según la reacción (9):



5.3 Efecto de la concentración de CaO en la reacción global

De las Figuras 4.9 y 4.10 se pudo determinar que la velocidad de reacción es levemente más rápida a mayor concentración de CaO. Esto se debe a que la mayor concentración de CaO en la mezcla favorece el contacto superficial sólido-sólido con Cu₂S.

Usando los datos de la Figura 4.10 y la razón estequiométrica de la reacción global (6), se graficó la fracción reaccionada de O₂ vs tiempo para las tres concentraciones.

La fracción reaccionada (X) se calculó como el cociente entre el aumento de masa respecto del tiempo ($\Delta w(t)$), y el aumento de masa teórico ($\Delta w_{\text{teórico}}$) (véase Figura 4.10). El aumento de masa teórico se calculó como la cantidad de O₂ teórico necesario para oxidar completamente la masa de Cu₂S presente en la mezcla respecto de la reacción global (6). Los cálculos para distintas concentraciones se encuentran en el anexo A.6. La fracción reaccionada para distintas razones molares se muestra en la Figura 5.3:

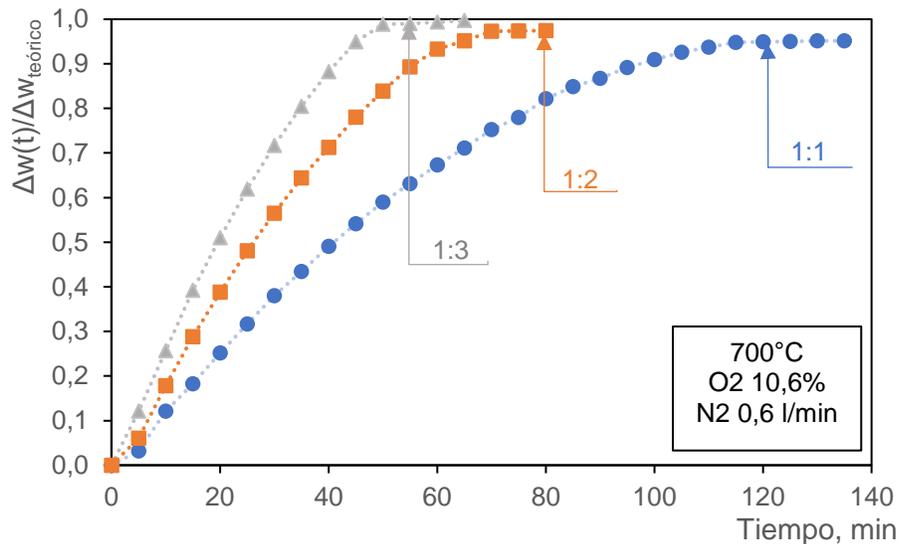
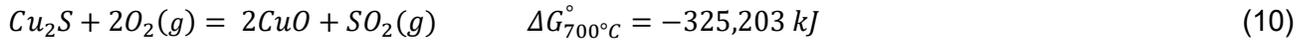


Figura 5.3. Fracción reaccionada de O₂ vs tiempo a distintas concentraciones de CaO.

En la Figura 5.3 se pudo ver que a mayor concentración de CaO la reacción tardó menos tiempo en completarse. Esto se debió a que había menor cantidad de Cu₂S en la mezcla.

Se evidenció que a mayor concentración de CaO, mayor fue la fracción reaccionada final, por lo tanto, la eficiencia de la reacción global fue mayor. Esto indicó que a bajas concentraciones de CaO hay un porcentaje de Cu_2S expuesto al O_2 y que no es fijado por el CaO, según:



5.4 Efecto del porcentaje de O_2 en la reacción global

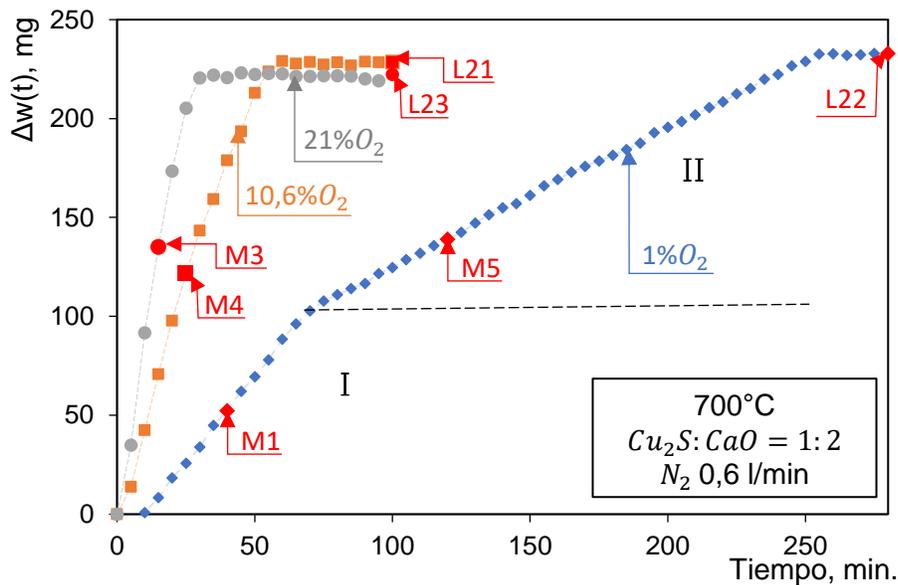


Figura 5.4. Efecto del porcentaje de O_2 en la reacción global.

La Figura 5.4 muestra que el porcentaje de O_2 tuvo efecto en la velocidad de la reacción, siendo más lenta a menor porcentaje de O_2 en el gas.

En la curva de 1% O_2 de la Figura 5.4 es posible distinguir dos pendientes (I y II). La pendiente I, con un aumento de masa más rápido, es posible que haya ocurrido la primera oxidación de Cu_2S a Cu_2O , esto se pudo ver en el análisis de fases de la muestra M1 (véase Figura 4.13). Esta reacción es más favorable que la oxidación directa de Cu_2S a CuO , ya que este último, requiere mayor cantidad de O_2 para reaccionar (véase reacción (5)), lo que indica un mayor aumento de masa. Mientras que en la pendiente II, con un aumento de masa mas lento, es posible que gran parte del Cu_2S haya reaccionado, y es probable aquí que el Cu_2O comenzara a oxidar a CuO . Esta reacción requiere una cantidad menor de O_2 para reaccionar (véase reacción (9)).

Comparando las figuras 4.15 con 4.16 se pudo comprobar que la velocidad de reacción de Cu_2S puro en las mismas condiciones experimentales, fue mayor a la del concentrado. Esto se debió a

que la granulometría de la muestra de Cu_2S puro es menor a la del concentrado, aumentando la superficie de contacto sólido-sólido y sólido-gas.

5.5 Efecto de la temperatura en la velocidad de reacción global

Se realizaron pruebas con mezcla de $\text{Cu}_2\text{S}:\text{CaO}=1:1$, a temperaturas entre 550 y 875 °C en aire. Los resultados se muestran en la Figura 5.5:

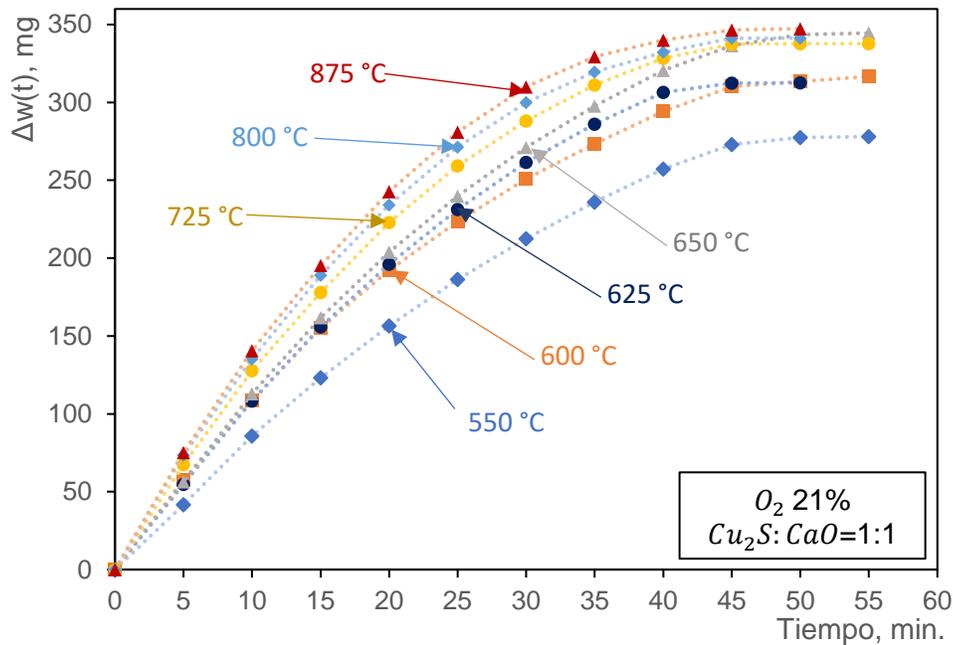


Figura 5.5. Efecto de la temperatura en la velocidad de la reacción global.

En la Figura 5.5. se observó que con 21% O_2 para las temperaturas entre 650 y 875 °C se pudo alcanzar la tostación completa respecto de la reacción (6) en aproximadamente 50 min. El aumento de masa máximo ($\Delta w_{m\acute{a}x}$) para temperaturas entre 650 y 875 °C fue de aproximadamente 360 mg, alcanzando un 0,95 de fracción reaccionada.

A temperaturas bajo 600 °C se vio una disminución en el $\Delta w_{m\acute{a}x}$ esto se debe a la formación de fases sulfatadas de cobre.

Se calculó el $m_{\text{O}_2(\text{teó.})}$ que debía reaccionar con la mezcla respecto de la reacción (6), los resultados se muestran en la Tabla 5.2:

Tabla 5.2. O_2 teórico para distintas temperaturas.

ID	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7
Temperatura, °C	550	600	650	725	800	625	875
Muestra, g	1,00073	1,00683	1,00840	1,00132	1,00184	1,00238	1,01929
$m_{Cu_2S(teó.)}$, g	0,71518	0,71954	0,72066	0,71560	0,71598	0,71636	0,72845
$n_{Cu_2S(teó.)}$, moles	0,00449	0,00452	0,00453	0,00450	0,00450	0,00450	0,00458
$n_{O_2(teó.)}$, moles	0,01123	0,01130	0,01132	0,01124	0,01125	0,01125	0,01144
$m_{O_2(teó.)}$, mg	359,47	361,67	362,23	359,69	359,87	360,07	366,14

El gráfico de la fracción reaccionada respecto del $m_{O_2(teó.)}$ para distintas temperaturas se muestra en la Figura 5.6:

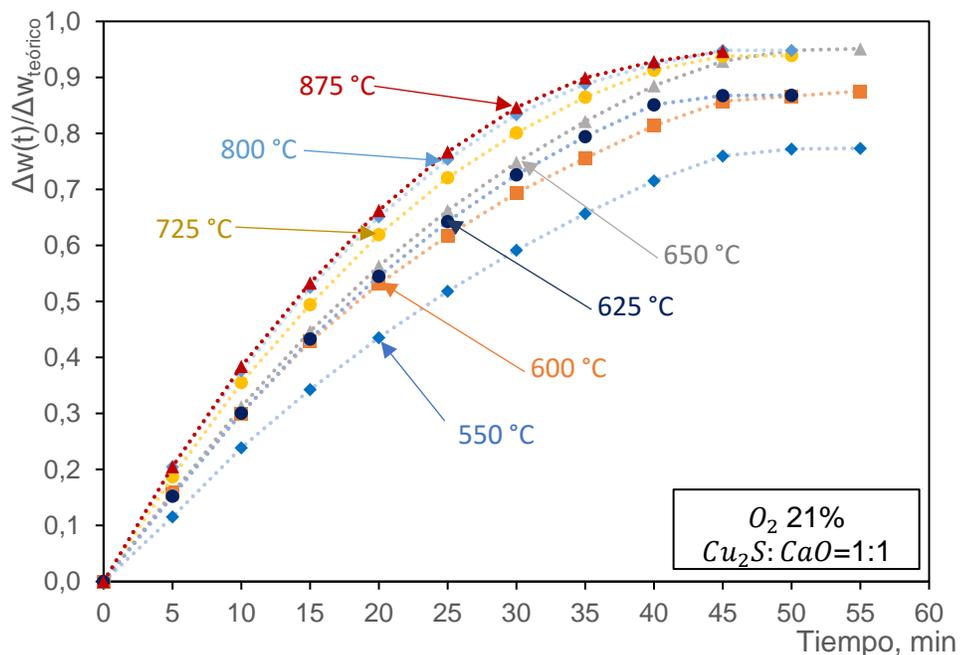


Figura 5.6. Fracción reaccionada de O_2 en la reacción global.

En la Figura 5.6 se pudo ver que a temperaturas entre 550 y 650 °C hay una mayor dependencia de la reacción con la temperatura. Esto comúnmente ocurre cuando la reacción es controlada por reacción química. Mientras que a temperaturas entre 650 y 875 °C las curvas estaban muy próximas unas de otras, esto ocurre cuando la reacción es controlada por la difusión.

Se analizaron distintos modelos cinéticos (véase anexo A.7). El modelo que mejor se ajustó fue control por reacción química para partícula esférica, como se muestra en la reacción (11):

$$1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} = kt \quad (11)$$

Con X como la fracción reaccionada de O_2 , k la constante cinética y t el tiempo.

Los datos experimentales se expresaron según la ecuación (11) cuyo resultado se muestra en la Figura 5.7:

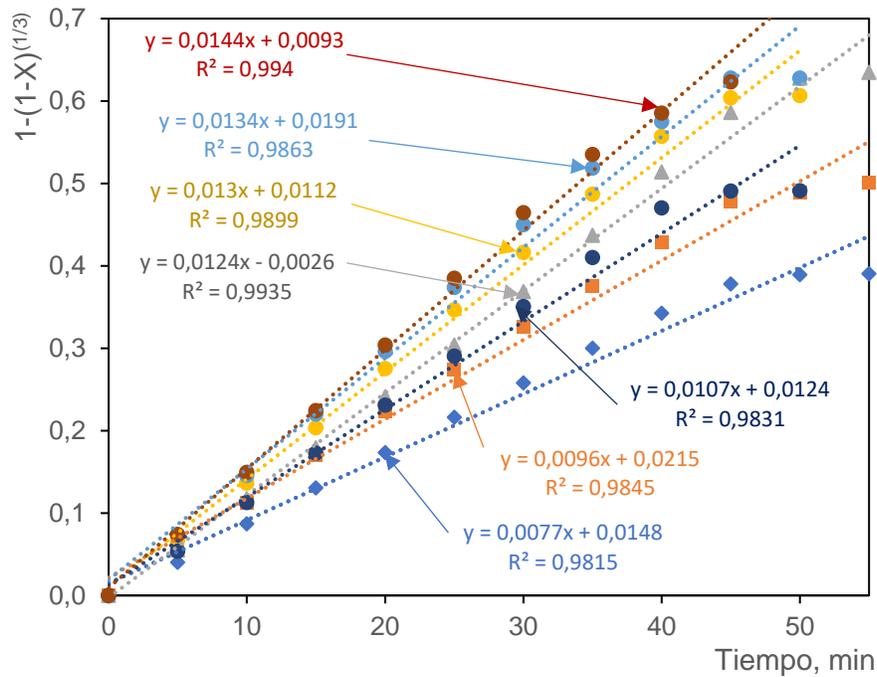


Figura 5.7. Aplicación modelo cinético para distintas temperaturas.

La varianza para temperaturas entre 550 y 625 °C fue de 0,98. Mientras que para temperaturas entre 650 y 875 °C fue de 0,99.

Usando las pendientes de las rectas de todas las temperaturas, se graficó $\ln(x)$ vs $1/T$. Los resultados se muestran en la Figura 5.8:

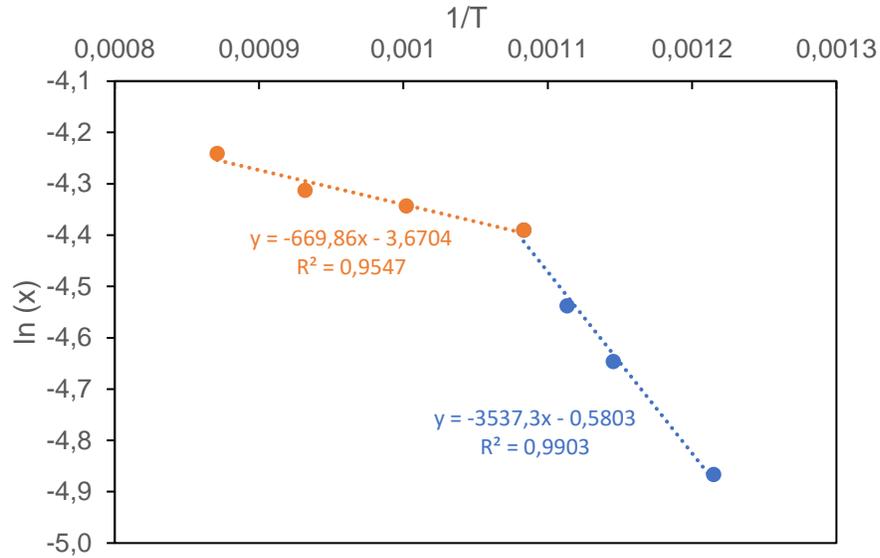


Figura 5.8. Líneas de Energía de activación.

En la Figura 5.8 se observa una buena correlación lineal entre $\ln(x)$ y $1/T$, con dos pendientes. Con estas pendientes se determinó una energía de activación (E_a) para temperaturas bajas (550-625 °C), de 29,41 kJ/mol, y una energía de activación para altas temperaturas (650-875 °C), de 5,40 kJ/mol. En apartados anteriores se determinó que a bajas temperaturas no hay solamente formación de CuO y CaSO_4 en los productos, sino que hay también $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ y CuSO_4 lo que influiría en las pendientes calculadas.

Capítulo 6. Conclusiones

Respecto al proceso de tostación oxidante de Cu_2S y concentrado de Cu_2S en presencia de CaO , se apreció que:

- A temperaturas sobre $650\text{ }^\circ\text{C}$ las fases encontradas en la calcina fueron CuO , Cu_2O y CaSO_4 , mientras que a temperaturas bajo $625\text{ }^\circ\text{C}$ se pudieron encontrar CuO , Cu_2O , CaSO_4 , CuSO_4 y $\text{CuO}\cdot\text{CuSO}_4$. Los diagramas de estabilidad de fases indican que a presiones parciales de SO_2 muy bajas y presiones parciales de O_2 constante de 0,1 y 0,01 hay una predominancia de fases sulfatadas de cobre.
- También se observó que la incidencia de la temperatura fue significativamente mayor a bajas temperaturas ($500\text{ }^\circ\text{C}$ - $650\text{ }^\circ\text{C}$).
- El análisis termogravimétrico para una muestra de razón molar $\text{Cu}_2\text{S}:\text{CaO}=1:3$, junto con el análisis DRX de la calcina, indicaron que la razón molar entre el O_2 reaccionado y el Cu_2S inicial en la mezcla fue de 2,4.
- Se determinó que la reacción global para temperaturas entre 650 y $875\text{ }^\circ\text{C}$, más probable es:



- Diagramas de estabilidad de fases indican que bajo $650\text{ }^\circ\text{C}$ y presiones parciales muy pequeñas de SO_2 y presiones parciales constantes de 0,1 y 0,01 de O_2 existe una predominancia de fases sulfatadas de Cu, como CuSO_4 u $\text{CuO}\cdot\text{CuSO}_4$
- Además, se pudo determinar que, a concentraciones de CaO mayor en la mezcla, mayor fue la razón molar $n_{\text{O}_2}:\text{CC}$ y, por lo tanto, mayor la eficiencia del CaO fijando el SO_2 .
- Se determinó que el efecto de la cantidad de O_2 en la velocidad de reacción fue el factor más significativo. Además, se pudo apreciar que la oxidación de Cu_2S con 1% de O_2 y $700\text{ }^\circ\text{C}$ ocurrió en serie. Es decir, primero oxidando a Cu_2O , para luego, volver a oxidar el Cu_2O a CuO .
- Finalmente, respecto del mecanismo cinético, se determinó que el modelo que más ajustaba a la reacción fue un control por reacción química en dos etapas. Con dos energías de activación de 29,4 y 5,4 kJ/mol, correspondientes a temperaturas entre 550 y $650\text{ }^\circ\text{C}$ y a temperaturas entre $650\text{ }^\circ\text{C}$ y $875\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

En conclusión, los datos experimentales de tostación oxidante de Cu_2S y concentrado de Cu_2S en presencia de CaO no genera gas SO_2 , y es técnicamente factible la oxidación de Cu_2S sin contaminar el ambiente con SO_2 . Los datos experimentales concuerdan con las predicciones de la termodinámica para este proceso de tostación.

Bibliografía

- [1] U.S. Geological Survey. (2023). "Mineral Commodity Summaries-Copper".
- [2] Emilio C. (2015). "Tecnologías en fundiciones de cobre". Dirección de Estudios y Políticas Públicas, Comisión Chilena del Cobre. DE 8/2015.
- [3] Ada C. (2022). "Informe Mercado de Fundiciones Actualización 2022". Dirección de Estudios y Políticas Públicas, Comisión Chilena del Cobre. DEPP 08/2022. Pág. 3-4.
- [4] Habashi F. & Dugdale R. (1973). "The reduction of sulfide minerals by hydrogen in the presence of lime". Metallurgical Transactions, Vol. 4, Pág. 1865-1871.
- [5] Padilla R., Ruiz M. (2013). "Kinetics of the Lime Enhanced Reduction of Cu_2S With Carbon". The Canadian Journal of Metallurgy and Materials Science, Vol.40, Pág. 169-178.
- [6] Padilla, Ruiz, Sohn y H.R. (1997). "Reduction of molybdenite with carbon in the presence of lime". Metallurgical and Materials Transactions B, 1997, 28B: 265-274.
- [7] Padilla R., Chambi L.C., Ruiz M.C. (2014). "Antimony production by carbothermic reduction of stibnite in the presence of lime". J. Min. Metall. Sect. B-Metall., 2014, 50(1): 5-13.
- [8] Padilla R., Carvallo J., Ruiz M.C. (2020). "Kinetics of carbothermic reduction of marmatite in presence of lime". Trans. Nonferrous Met. Soc. China 30(2020) 2265–2273))
- [9] Riveros G. (1992). "Tostación de sulfuros de Cobre-Hierro sin emisión de dióxidos de azufre". Centro de Investigación Minera y Metalúrgica, Santiago, Chile. Encuentro Nacional de Tratamiento de Minérios e Metalurgia Extractiva, Pág. 600-617.
- [10] Outokompu Research. (2006). Database. HSC Chemistry 6.

Anexo

A.1 Para el cálculo del porcentaje de masa para una mezcla 1:1 usando reactivos secos y sin volátiles se muestra a continuación:

Datos:

$$PM_{Cu_2S} = 159,1570 \frac{g}{mol}$$

$$PM_{CaO} = 56,0774 \frac{g}{mol}$$

Base de cálculo: 1 g de mezcla

$$m_{Cu_2S} = 1 g \times \frac{PM_{Cu_2S}}{PM_{Cu_2S} + PM_{CaO}} = 1g \times \frac{159,1570 \frac{g}{mol}}{(159,1570 + 56,0774) \frac{g}{mol}} = 0,7395 g$$

$$\%Cu_2S = m_{Cu_2S} \times 100\% = 73,95\%$$

$$m_{CaO} = (1 - 0,7395)g = 0,2605 g$$

$$\%CaO = m_{CaO} \times 100\% = 26,05\%$$

Ahora para el cálculo de la mezcla 1:2 se tiene:

$$m_{Cu_2S} = 1 g \times \frac{PM_{Cu_2S}}{PM_{Cu_2S} + (2 \times PM_{CaO})} = 1g \times \frac{159,1570 \frac{g}{mol}}{(159,1570 + 112,1548) \frac{g}{mol}} = 0,5867 g$$

$$\%Cu_2S = m_{Cu_2S} \times 100\% = 58,67\%$$

$$m_{CaO} = (1 - 0,5867)g = 0,4133 g$$

$$\%CaO = m_{CaO} \times 100\% = 41,33\%$$

Ahora para el cálculo de la mezcla 1:3 se tiene:

$$m_{Cu_2S} = 1 g \times \frac{PM_{Cu_2S}}{PM_{Cu_2S} + (3 \times PM_{CaO})} = 1g \times \frac{159,1570 \frac{g}{mol}}{(159,1570 + 168,2322) \frac{g}{mol}} = 0,4862 g$$

$$\%Cu_2S = m_{Cu_2S} \times 100\% = 48,61\%$$

$$m_{CaO} = (1 - 0,4861)g = 0,5139 g$$

$$\%CaO = m_{CaO} \times 100\% = 51,39\%$$

A.2 Para calcular la cantidad de moles de azufre se consideró el azufre total por gramo de concentrado, esto es un 18,19% según Tabla 3.1. Los cálculos se muestran a continuación:

Datos:

Base de cálculo= 1 g de concentrado

$$\%S = 18,19\%$$

$$\%Cu = 79,58\%$$

$$PA_S = 32,065 \text{ g/mol}$$

$$PM_{Cu_2S} = 63,546 \text{ g/mol}$$

La cantidad de azufre presente en 1 gramo de concentrado:

$$m_S = 1g \times \frac{18,19\%}{100\%} = 0,1819 \text{ g}$$

Se consideró en primera instancia, que todo el cobre se encontraba en forma de Cu_2S . Y se procedió a calcular la cantidad de Cu_2S presente en el concentrado:

$$m_{Cu_2S} = 1g \times \frac{79,58\%}{100\%} \times \frac{PM_{Cu_2S}}{PA_{Cu} \times 2} = 0,7958 \times \frac{159,1570}{63,546 \times 2} = 0,9966 \text{ g}$$

Si ahora se calcula la cantidad de azufre en el Cu_2S :

$$m_S = m_{Cu_2S} \times \frac{PA_S}{PM_{Cu_2S}} = 0,9966 \times \frac{32,0650}{159,1570} = 0,2008 \text{ g}$$

Como la cantidad de azufre teórico necesario para que todo el cobre estuviera en forma de Cu_2S fue mayor al azufre encontrado por análisis químico, se consideró que hay un porcentaje de cobre que está en forma de óxido. El Fe y As como tienen mayor afinidad por el O_2 que el cobre, se consideraron como fases oxidadas. Entonces, la cantidad de Cu_2S presente en 1 gramo de concentrado se calculó:

$$m_{Cu_2S} = m_S \times \frac{PM_{Cu_2S}}{PA_S} = 0,1819 \times \frac{159,1570}{32,0650} = 0,9029 \text{ g}$$

$$n_{Cu_2S} = \frac{m_{Cu_2S}}{PM_{Cu_2S}} = \frac{0,9029}{159,1570} = 5,6730 \text{ mmol}$$

La cantidad de CaO para una razón molar 1:1 con el Cu_2S presente en el concentrado, se muestran a continuación:

$$n_{CaO} = n_{Cu_2S} = 5,6730 \text{ mmol}$$

$$m_{CaO} = n_{CaO} \times PM_{CaO} = 5,6730 \text{ mmol} \times \frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} \times 56,0774 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,3181 \text{ g}$$

Se calculó el porcentaje de masa de reactivos en mezclas CC:CaO en razón molar 1:2 multiplicando los moles de CaO calculados para razón 1:1, por 2.

$$m_{CaO} = n_{Cu_2S} \times 2 \times PM_{CaO} = 11,3460 \text{ mmol} \times \frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} \times 56,0774 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,6362 \text{ g}$$

El porcentaje en masa de CaO es:

$$\%CaO = \frac{m_{CaO}}{m_{CaO} + m_{CC}} \times 100\% = \frac{0,6362}{0,6362 + 1} \times 100\% = 38,88\%$$

El porcentaje en masa de concentrado es:

$$\%CC = 100\% - \%CaO = (100 - 38,88)\% = 61,12\%$$

Para la razón 1:3 se siguió el mismo procedimiento que el anterior, obteniendo:

$$m_{CaO} = n_{Cu_2S} \times 3 \times PM_{CaO} = 17,0190 \text{ mmol} \times \frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} \times 56,0774 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,9544 \text{ g}$$

El porcentaje en masa de CaO es:

$$\%CaO = \frac{m_{CaO}}{m_{CaO} + m_{CC}} \times 100\% = \frac{0,9544}{0,9544 + 1} \times 100\% = 48,83\%$$

El porcentaje en masa de concentrado es:

$$\%CC = 100\% - \%CaO = (100 - 48,83)\% = 51,17\%$$

A.3

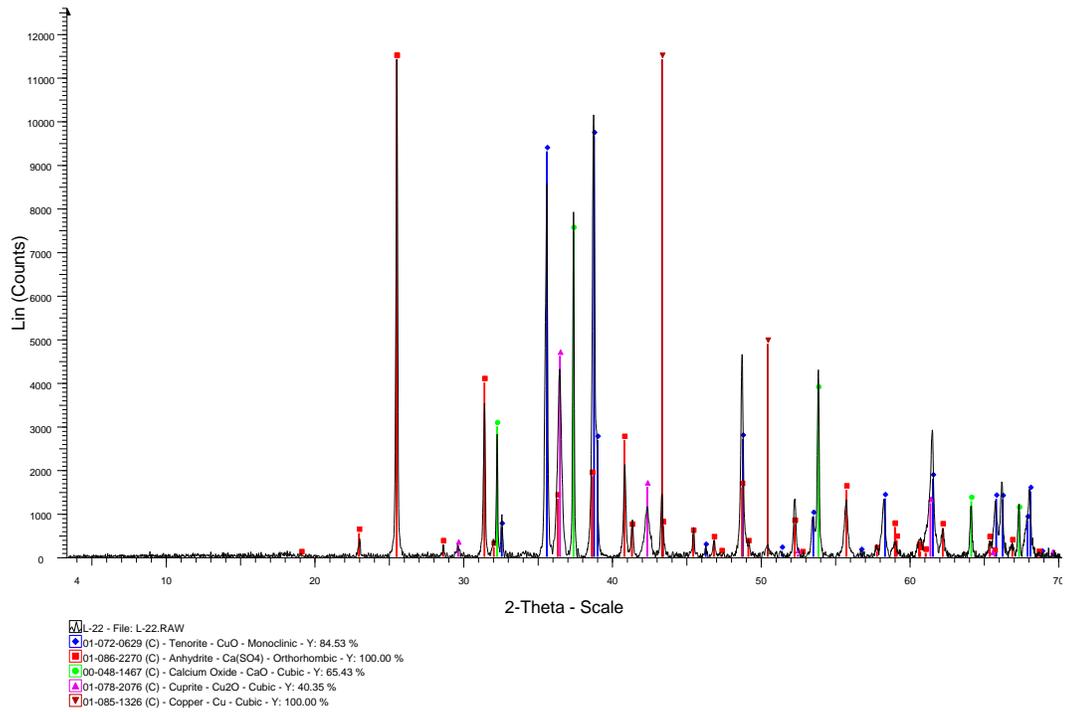


Figura 6.1. Análisis DRX muestra L21, 10,6%O₂, 700 °C y razón molar 1:2 y 100 min de residencia

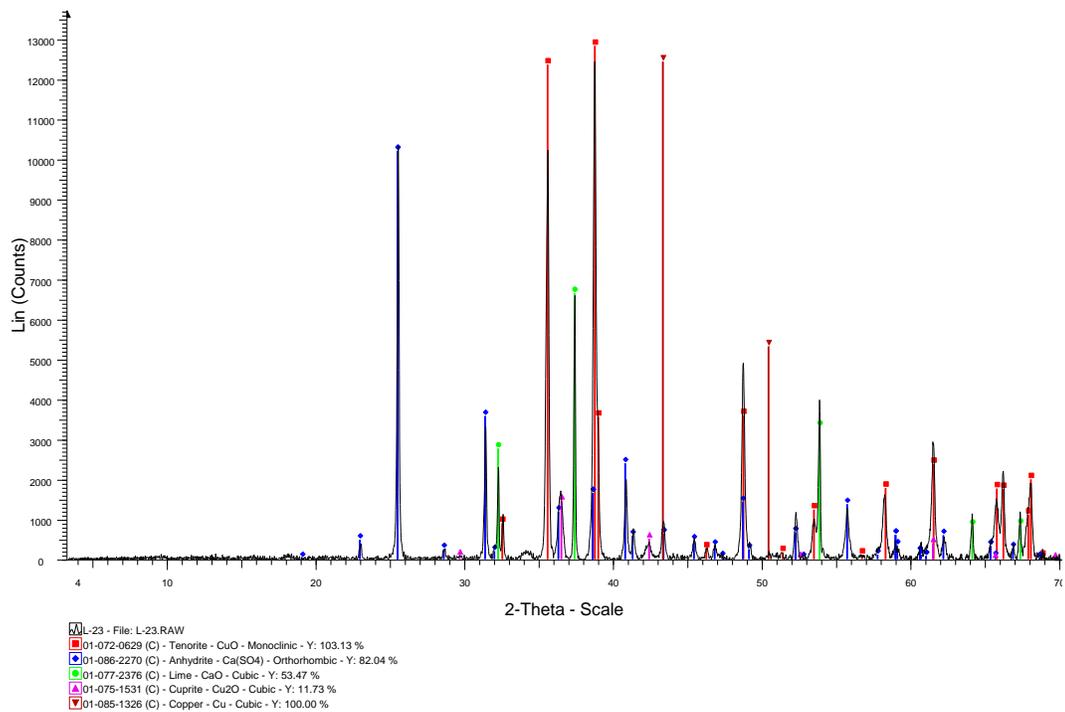


Figura 6.2. Análisis DRX muestra L23, 21%O₂, 700 °C y razón molar 1:2 y 100 min de residencia.

A.4

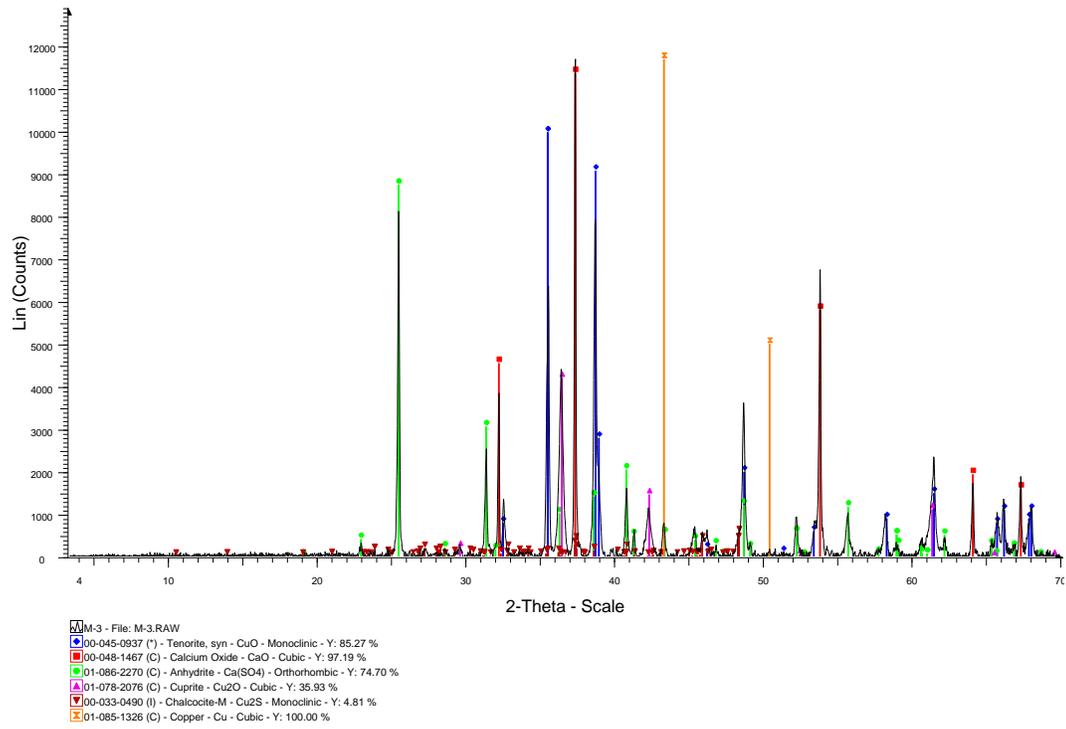


Figura 6.3. Análisis DRX muestra M3, 21%O₂, 700 °C y razón molar 1:2 y 15 min de residencia.

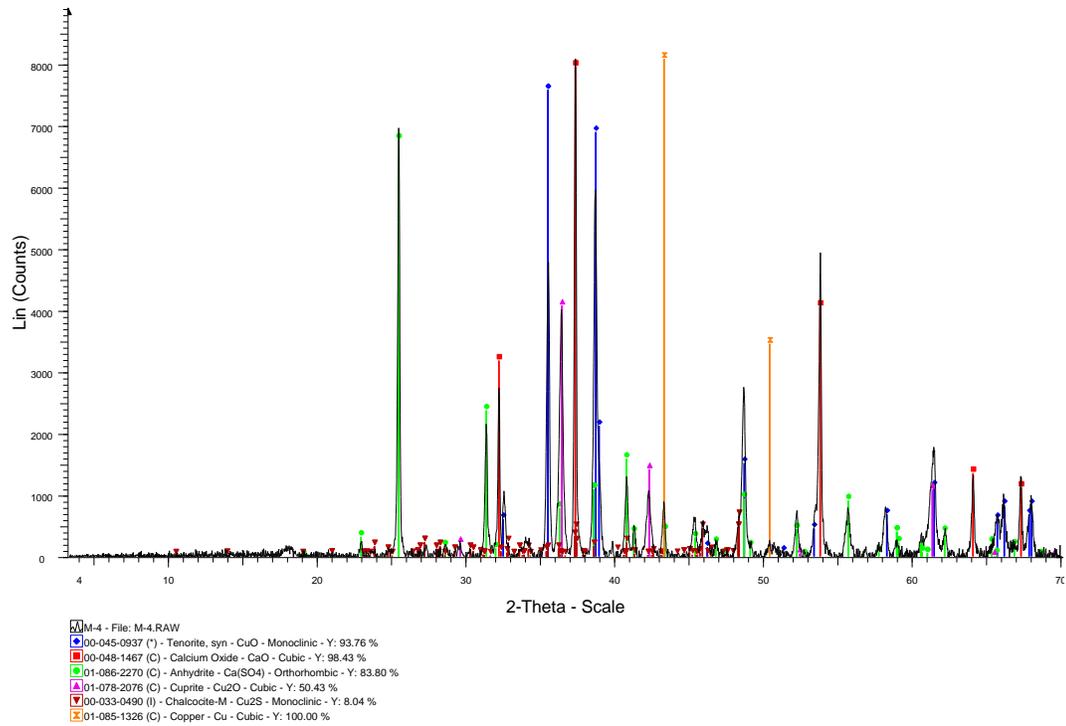


Figura 6.4. Análisis DRX muestra M4, 10,6%O₂, 700 °C y razón molar 1:2 y 25 min de residencia.

A.5 Los $\Delta w_{m\acute{a}x}$ son los moles de O_2 que reaccionaron con la mezcla. El cálculo para la obtención de la razón molar de O_2 reaccionado y Cu_2S en el concentrado (CC) para la mezcla razón molar CC:CaO=1:1 se muestran a continuación:

Datos:

$$\text{Masa muestra } (m_T) = 1,00403 \text{ g}$$

$$PM_{Cu_2S} = 159,1570 \frac{g}{mol}$$

$$PM_{CaO} = 56,0774 \frac{g}{mol}$$

$$PM_{O_2} = 31,999 \frac{g}{mol}$$

$$\Delta w_{m\acute{a}x} = 328,81 \text{ mg}$$

Con los datos se calculó la masa de Cu_2S en la mezcla (m_{Cu_2S}), moles de Cu_2S en la mezcla (n_{Cu_2S}) y moles de O_2 reaccionado (n_{O_2}).

$$m_{Cu_2S} = m_T \times \frac{PM_{Cu_2S}}{PM_{Cu_2S} + PM_{CaO}} = 1,00403 \text{ g} \times \frac{159,1770}{215,2344} = 0,74244 \text{ g}$$

$$CC = n_{Cu_2S} = \frac{m_{Cu_2S}}{PM_{Cu_2S}} = 0,00466 \text{ mol}$$

$$n_{O_2} = \frac{\Delta w_{m\acute{a}x}}{1000 \times PM_{O_2}} = 0,01028 \text{ mol}$$

Luego se calculó la razón molar

$$n_{O_2} : CC = \frac{n_{O_2}}{CC} = 2,2$$

Para la calcina 1:2 se tiene

Datos:

$$\text{Masa muestra } (m_T) = 1,01002 \text{ g}$$

$$PM_{Cu_2S} = 159,1570 \frac{g}{mol}$$

$$PM_{CaO} = 56,0774 \frac{g}{mol}$$

$$PM_{O_2} = 31,999 \frac{g}{mol}$$

$$\Delta w_{m\acute{a}x} = 272,89 \text{ mg}$$

Con los datos se calculó la masa de Cu_2S en la mezcla (m_{Cu_2S}), moles de Cu_2S en la mezcla (n_{Cu_2S}) y moles de O_2 reaccionado (n_{O_2}).

$$m_{Cu_2S} = m_T \times \frac{PM_{Cu_2S}}{PM_{Cu_2S} + PM_{CaO}} = 1,01002 \text{ g} \times \frac{159,1770}{215,2344} = 0,59250 \text{ g}$$

$$CC = n_{Cu_2S} = \frac{m_{Cu_2S}}{PM_{Cu_2S}} = 0,00372 \text{ mol}$$

$$n_{O_2} = \frac{\Delta w_{m\acute{a}x}}{1000 \times PM_{O_2}} = 0,00853 \text{ mol}$$

Luego se calculó la razón molar

$$n_{O_2} : CC = \frac{n_{O_2}}{CC} = 2,3$$

Para la calcina 1:3 se tiene:

Datos:

Masa muestra (m_T) = 1,00293 g

$$PM_{Cu_2S} = 159,1570 \frac{g}{mol}$$

$$PM_{CaO} = 56,0774 \frac{g}{mol}$$

$$PM_{O_2} = 31,999 \frac{g}{mol}$$

$$\Delta w_{m\acute{a}x} = 328,81 \text{ mg}$$

Con los datos se calculó la masa de Cu_2S en la mezcla (m_{Cu_2S}), moles de Cu_2S en la mezcla (n_{Cu_2S}) y moles de O_2 reaccionado (n_{O_2}).

$$m_{Cu_2S} = m_T \times \frac{PM_{Cu_2S}}{PM_{Cu_2S} + PM_{CaO}} = 1,00293 \text{ g} \times \frac{159,1770}{215,2344} = 0,48756 \text{ g}$$

$$CC = n_{Cu_2S} = \frac{m_{Cu_2S}}{PM_{Cu_2S}} = 0,00306 \text{ mol}$$

$$n_{O_2} = \frac{\Delta w_{m\acute{a}x}}{1000 \times PM_{O_2}} = 0,00732 \text{ mol}$$

Luego se calculó la razón molar

$$n_{O_2} : CC = \frac{n_{O_2}}{CC} = 2,4$$

A.6 Como se utilizó concentrado de calcosina se calculó la masa de Cu_2S multiplicando la masa de la muestra (m_T) por el porcentaje de masa correspondiente al Cu_2S obtenido en las tablas 3.5, 3.6 y 3.7. y multiplicado por el porcentaje de Cu_2S obtenido en el anexo A.2 (0,9029). Los resultados se muestran en la tabla 6.1:

Tabla 6.1. Cálculo del $\Delta w_{\text{O}_2(\text{teó.})}$ respecto de la reacción global.

ID	P1	P2	P3
$n_{\text{Cu}_2\text{S}}: n_{\text{CaO}}$	1:1	1:2	1:3
Muestra, g	1,00403	1,01002	1,00293
$m_{\text{Cu}_2\text{S}(\text{teó.})}$, g	0,68779	0,55736	0,46337
$n_{\text{Cu}_2\text{S}(\text{teó.})}$, moles	0,00432	0,00350	0,00291
$n_{\text{O}_2(\text{teó.})}$, moles	0,01080	0,00875	0,00728
$\Delta w_{\text{O}_2(\text{teó.})}$, mg	345,59	280,00	234,95

Las fracciones reaccionadas respecto del tiempo se muestran en la Table 6.2:

Tabla 6.2. Fracción reaccionada a distintas concentraciones de CaO vs tiempo.

Tiempo, min	Δw_{P1}	Δw_{P2}	Δw_{P3}	$\Delta w_{P1}/\Delta w_{O_2}$	$\Delta w_{P2}/\Delta w_{O_2}$	$\Delta w_{P3}/\Delta w_{O_2}$
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	11,10	16,90	28,39	0,03	0,06	0,12
10	41,72	49,90	60,31	0,12	0,18	0,26
15	62,97	80,55	92,17	0,18	0,29	0,39
20	86,97	108,65	119,80	0,25	0,39	0,51
25	109,43	134,55	145,43	0,32	0,48	0,62
30	131,41	158,08	168,35	0,38	0,56	0,72
35	150,04	180,31	189,01	0,43	0,64	0,80
40	169,66	199,55	207,30	0,49	0,71	0,88
45	187,06	218,52	222,96	0,54	0,78	0,95
50	203,71	234,89	232,29	0,59	0,84	0,99
55	218,03	250,09	232,58	0,63	0,89	0,99

60	232,68	261,16	233,44	0,67	0,93	0,99
65	245,76	266,49	234,27	0,71	0,95	1,00
70	260,03	272,33		0,75	0,97	
75	269,40	272,68		0,78	0,97	
80	283,95	272,89		0,82	0,97	
85	293,21			0,85		
90	299,60			0,87		
95	308,19			0,89		
100	314,16			0,91		
105	320,06			0,93		
110	323,81			0,94		
115	327,53			0,95		
120	328,02			0,95		
125	328,35			0,95		
130	328,77			0,95		
135	328,81			0,95		

A.7

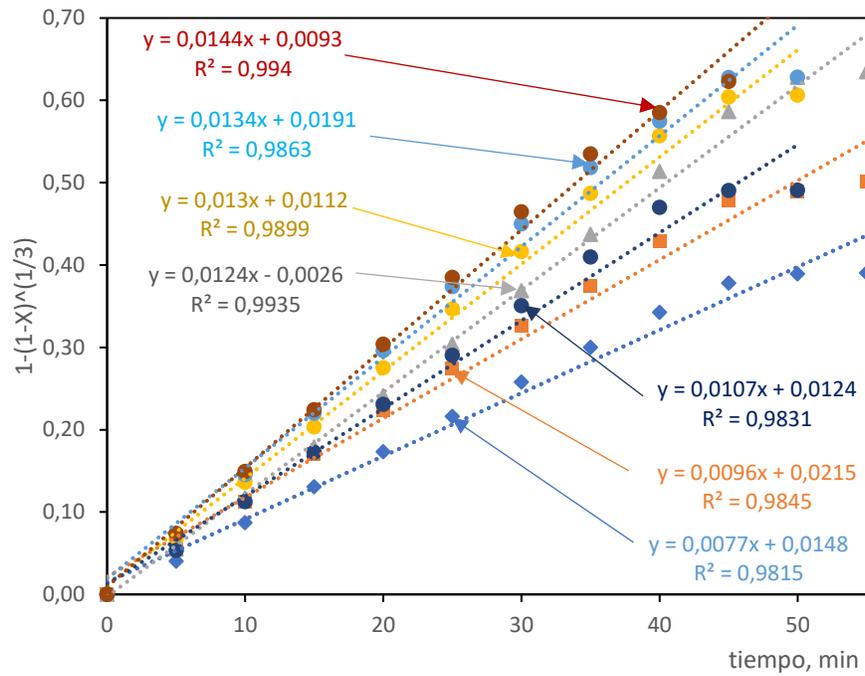


Figura 6.5. Control por reacción química para una partícula esférica

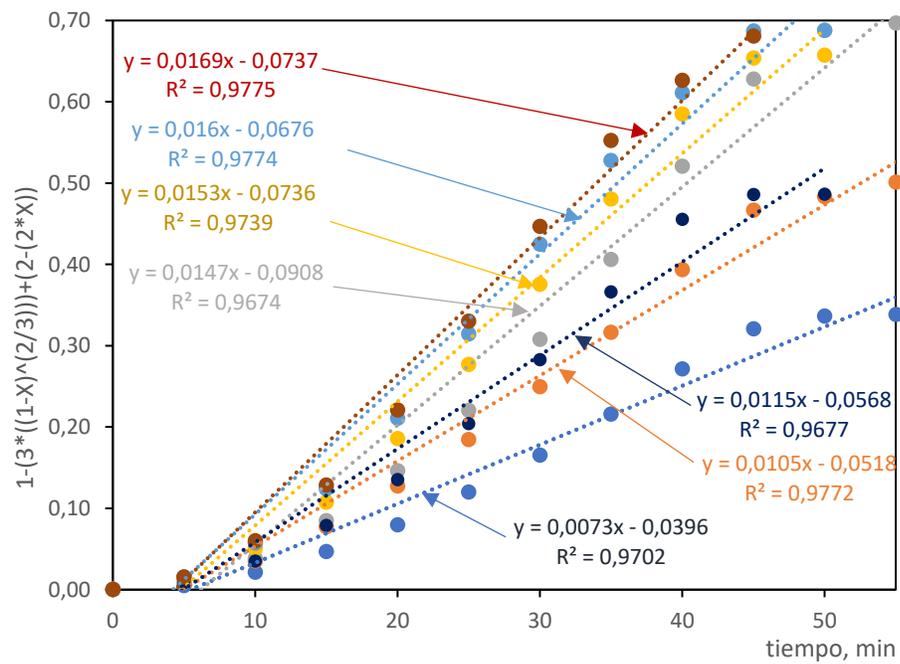


Figura 6.6. Control por difusión en la capa de producto, para una partícula esférica

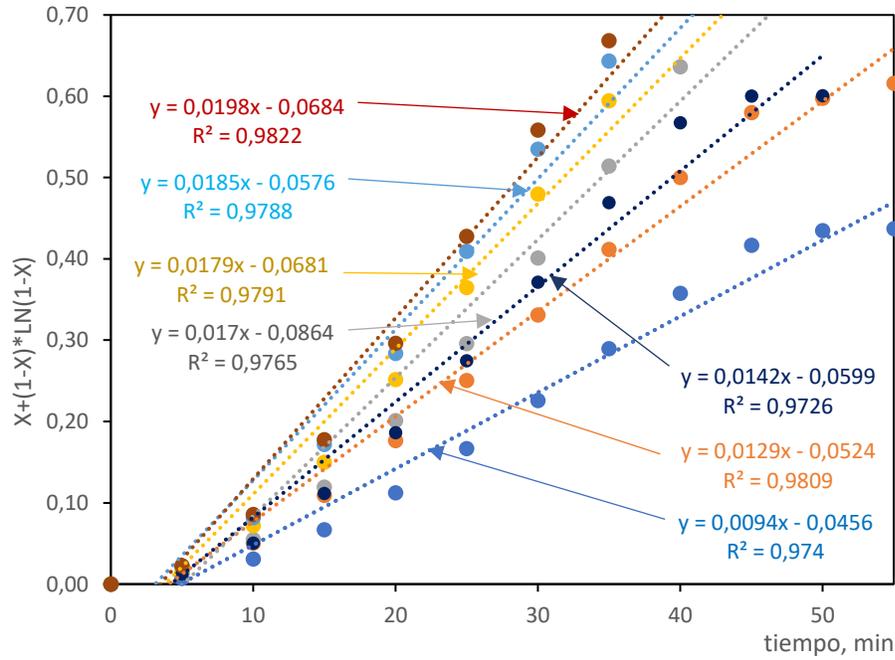


Figura 6.7. Control por difusión en la capa de producto, para una partícula cilíndrica

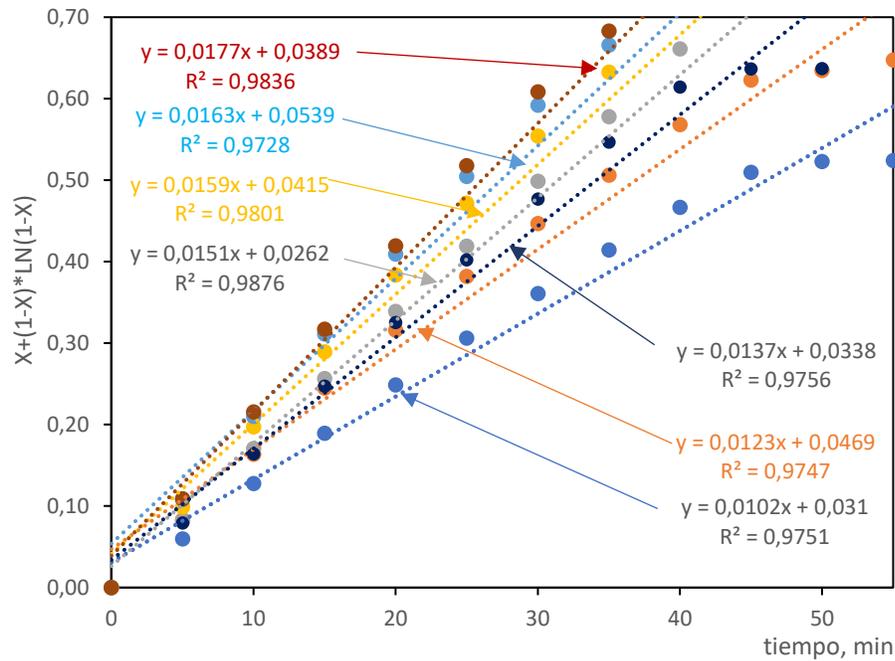


Figura 6.8. Control por reacción química para una partícula cilíndrica

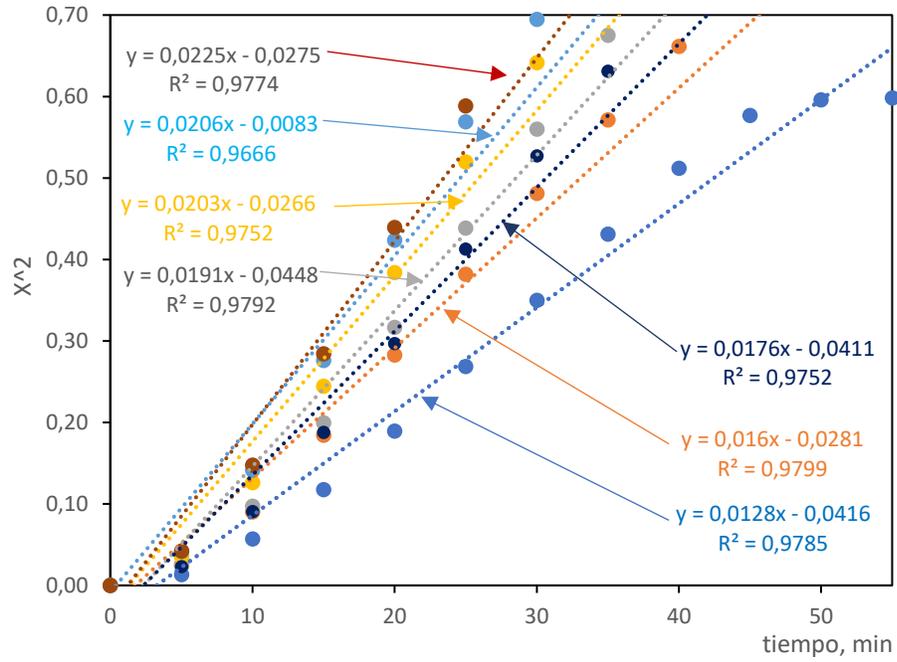


Figura 6.9. Control por difusión en la capa de producto, para una partícula planar

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN – FACULTAD DE INGENIERÍA
Departamento de Ingeniería Metalúrgica

Hoja Resumen Memoria de Título

Título: Tostación oxidante de Cu ₂ S en presencia de CaO eliminando la producción de SO ₂ .
Nombre Memorista: Pablo Camilo Hernández Ortiz

Modalidad		Profesores Patrocinantes	
Concepto			
Calificación			
Fecha	19.01.2024	Dr. Rafael Padilla Durán	Dr. Oscar Jerez Riveros
Dra. Eugenia Araneda H.		Institución: Universidad de Concepción, Departamento de Ingeniería Metalúrgica	

Comisión:		
Dr. Víctor Parra S.		

Resumen
<p>Se estudió la factibilidad de tostar Cu₂S y concentrado de Cu₂S con O₂ y CaO sin emisiones de SO₂. La parte experimental consistió en el estudio de la incidencia de la temperatura, concentración de CaO y porcentaje de O₂ en gas N₂, mediante el uso de curvas termogravimétricas y difracción de rayos X.</p> <p>Entre 650 y 875 °C el Cu₂S se oxidó formando Cu₂O, CuO y CaSO₄. A temperaturas entre 500 y 650 °C se identificaron las fases CuSO₄, CuO*CuSO₄ y CuO*CuSO₄O.</p> <p>La temperatura incidió significativamente entre 500 y 650 °C, siendo menos notoria a temperaturas sobre 650 °C.</p> <p>Se determinó que la reacción global entre 650 y 875 °C fue:</p> $\text{Cu}_2\text{S} + \text{CaO} + 2,5\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CuO} + \text{CaSO}_4$ <p>El porcentaje de O₂ en el N₂ incidió significativamente en la velocidad de reacción global. Además, con 1% O₂, se oxidó el Cu₂S en serie, formando Cu₂O y luego CuO.</p> <p>El modelo cinético que mejor se adecuó fue el control por reacción química de una partícula esférica, y se obtuvo una energía de activación de 29,4 kJ/mol para temperaturas entre 500 y 650 °C y 5,4 kJ/mol para temperaturas entre 650 y 875 °C.</p>