



Universidad de Concepción

Dirección de Postgrado

Facultad de Ingeniería -Programa de Magíster en Ingeniería Metalúrgica

**Caracterización espectral de reacciones a alta
tempertatura de intereses en la pirometalurgia del
cobre**

Tesis para optar al grado de Magíster en Ingeniería Metalúrgica

EDER CRISTÓBAL PICEROS FUENTES

CONCEPCIÓN-CHILE

2016

Profesor Guía: Igor Wilkomirsky Fuica

Dpto. de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería

Universidad de Concepción

Autor

Eder Piceros F.

Profesor Guía

Dr. Igor Wilkomirsky.

Director Programa (S)

Dr. Eduardo Balladares V.

Esta Tesis ha sido revisada por los señores:

Dr. Igor Wilkomirsky F. Profesor Guía
Profesor Departamento de Ingeniería Metalúrgica
Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción

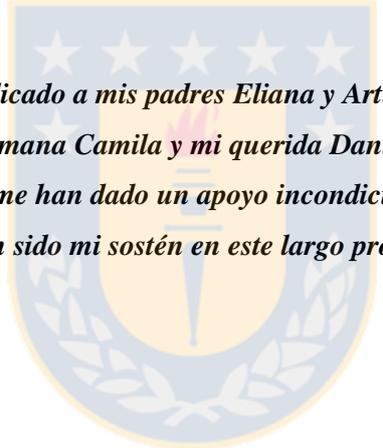
Dr. Daniel Sbarbaro H. Cotutor
Profesor Departamento de Ingeniería Eléctrica
Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción

Dr. Jaime M. Tapia
Profesor Facultad de Ingeniería y Arquitectura
Universidad Arturo Prat

Profesor Departamento de Ingeniería Metalúrgica
Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción

y ha sido: _____





*Dedicado a mis padres Eliana y Arturo,
hermana Camila y mi querida Daniela
que me han dado un apoyo incondicional
y han sido mi sostén en este largo proceso*

“Los sueños son la inocencia de uno mismo”

Agradecimientos

Lograr los objetivos que nos planteamos no sería posible sin el apoyo, compañía y ayuda que durante todo el proceso nos brinda nuestra familia, amigos y gente que nos rodea el día a día. Faltaría espacio y palabras para nombrar y comentar algo al respecto de cada una de las personas e instituciones que me han apoyado.

En primer lugar quisiera agradecer a mi profesor guía de este trabajo, don Igor Wilkomirsky, una persona sincera, honesta, derecha y muy trabajadora, que en el momento en que más necesité ayuda él estuvo presente para respaldarme y darme un espaldarazo. Por confiar en mí y en mis capacidades siempre le voy a estar muy agradecido.

A la segunda persona que quiero dedicarle unas palabras es al profesor Daniel Sbárbaro, quien con sus palabras me dio el coraje para seguir adelante señalándome que mientras haya esperanzas no hay nada perdido. Muchas gracias por su apoyo.

No puedo dejar de mencionar a la Universidad de Concepción, ya que el grado que tengo ahora es en gran parte gracias a cada una de las vivencias que tuve mientras estudiaba. De manera particular, quiero agradecer al cuerpo académico, administrativo y auxiliar del Departamento de Ingeniería Metalúrgica, ya que uno como alumno recorre todos estos años de historia, pero son ellos los que lo hacen ser uno de los mejores departamentos de Latinoamérica. En especial, quiero agradecer a algunos académicos que me han apoyado a lo largo de mi proceso de formación; al profesor Christian Goñi ya que siempre estuvo dispuesto a escucharme y aconsejarme ante cualquier situación; y al profesor Eduardo Balladares puesto que al final de mi etapa tuvo la paciencia y la disponibilidad de darme una mano. También quiero dedicar unas palabras a la señora Teresa porque siempre me aconsejó bien y estuvo dispuesta a ayudarme en cualquier cosa que pude necesitar.

Agradezco también al Departamento de Ingeniería Metalúrgica porque me becó durante los dos primeros años de mi etapa de formación, tanto con la beca de matrícula como con un estipendio, los cuales fueron de gran ayuda.

Mis agradecimientos se extienden también al proyecto FONDEF “Caracterización espectral de fases fundidas y reacciones a alta temperatura de interés en el control y diagnóstico de la pirometalurgia del cobre”. Mi trabajo de tesis, formó parte de este proyecto y gracias a él fui becado por dos años. Se agradecen todas las gestiones del director del programa don Roberto Parra, quien siempre estuvo dispuesto a solucionar cualquier problema que se presentara a lo largo del trabajo. También no puedo dejar de mencionar a todo el resto del grupo partícipe del proyecto,

Rodrigo, Camilo y Claudia quienes fueron muy importantes en el desarrollo del trabajo experimental.

Quiero agradecer muy especialmente a la Facultad de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad Arturo Prat. En especial a mis colegas Érika Meza, Aldo Quiero, Mauricio Tapia, Christian Hernández y Jorge Lovera quienes me apoyaron y respaldaron en un momento muy difícil de esta etapa, nunca lo voy a olvidar. También agradecer al decano de la facultad don Alberto Martínez ya que siempre he recibido apoyo y buenas vibras de parte suya.

Por último quiero agradecer a todos mis amigos, en especial con los que compartía el deporte ya que ellos eran el desahogo o la distracción necesaria para poder despejar la mente y divertirme de manera sana y saludable.



Resumen

La temperatura es un parámetro de suma importancia en el análisis de sistemas de combustión. Cada parte de un evento de combustión tales como ignición, consumo de oxígeno y evolución de emisiones, está relacionada a la temperatura. Así, el conocimiento de la temperatura real es esencial para la optimización de los sistemas de combustión.

Las técnicas de contacto y no contacto han sido desarrolladas para medir estas temperaturas. Los métodos sin contacto han sido desarrollados para evaluar las temperaturas difíciles de medir por contacto directo y la pirometría óptica es uno de ellos. La pirometría de un color y la pirometría de dos colores han sido populares; la última provee la ventaja de que la emisividad de un objeto puede ser cancelada cuando se toma la razón de las señales a dos diferentes longitudes de onda (suposición de cuerpo gris). Estas técnicas calculan la temperatura basadas en la ley de radiación de Planck.

En este trabajo se realizaron mediciones espectrales de la llama de combustión de concentrados de cobre, en un horno “droptube”, con un espectrofotómetro en el rango visible e infrarrojo cercano. La temperatura del horno fue de 500°C y fue suficiente para alcanzar la ignición. Las mediciones fueron realizadas para distintas concentraciones de oxígeno en mezcla con nitrógeno desde 30 a 80%.

De las mediciones espectrales se observaron dos picos bien intensos a 750 nm de longitud de onda y se cree que estos son debido a la presencia de azufre en los concentrados.

Con las mediciones espectrales, se determinó la temperatura de la llama de las reacciones de la combustión de concentrados por el método de pirometría de dos colores. Se obtuvieron valores que variaron desde los 1650 hasta los 2100 K. Se encontró que, en general, la temperatura la combustión aumentaba con el incremento del potencial de oxígeno y con el aumento de la razón S/Cu.

ÍNDICE

NOMENCLATURA	12
CAPÍTULO I Introducción	1
I.1 Introducción	1
I.2 Objetivos	3
CAPÍTULO II Antecedentes Teóricos	4
II.1 Introducción	4
II.2 Fusión Flash de concentrados de cobre.....	4
II.2.1 Reacciones químicas	5
II.2.1.1 Efecto de la temperatura sobre los productos de reacción	8
II.2.2 Temperatura de ignición.....	8
II.2.3 Volatilización de elementos menores.....	9
II.2.3.1 Volatilización de cobre	10
II.2.3 Transferencia de calor	10
II.2.4 Balance de masa y energía	11
II.2.4.1 Balance de masa.....	11
II.2.4.2 Balance de calor	14
II.2.4.3 Temperatura adiabática de la llama.....	14
II.2.5 Antecedentes del estado del arte para fusión flash	16
II.2.5.1 Fusión flash de sulfuros.....	16
II.2.5.2 Horno de flujo laminar	17
II.2.5.3 Modelos de combustión de partículas individuales	18
II.2.5.4 Estudio de la llama en la fusión de sulfuros	19
II.2.5.5 Teoría de combustión de nubes	19
II.2.5.6 Efectos interactivos	20
II.2.5.7 Tiempo de reacción de la nube	21
II.2.5.8 Tiempo de ignición de la nube	21
II.2.5.9 Tiempo de combustión de la nube.....	22
II.3 Definiciones básicas de radiometría y fotometría	22
II.3.1 Definiciones	24
II.3.2 Temperatura de color	27
II.3.3 Antecedentes del estado del arte en el estudio de la radiación emitida por la combustión de concentrados sulfurados	30
CAPÍTULO III Trabajo experimental	33
III.1 Materiales y reactivos	33
III.2 Equipos e instrumentos experimentales	34
III.2.1 Horno “droptube”	34
III.2.2 Lanza	35
III.2.3 Horno de fusión	36
III.2.4 Sonda	37
III.2.5 Espectrofotómetro para visible	37
III.2.6 Espectrofotómetro para infrarrojo	38
III.3 Preparación de muestras	39

III.3.1. Preparación de concentrados para la combustión	39
III.3.2 Preparación de mezcla de Cu ₂ S-FeS para la fusión	39
III.4 Metodología experimental	40
III.4.1 Combustión de concentrados	40
III.4.2 Fusión de mata y metal blanco	40
III.5 Captura de datos	41
III.5.1 LabVIEW	41
III.5.2 Integración espectrofotómetro y labVIEW	41
III.5.3 Esquema general del software diseñado	42
CAPÍTULO IV Resultados y discusión	43
IV.1 Introducción	43
IV.2 Caracterización	43
IV.2.1 Reactivos	43
IV.2.2 Productos.....	45
IV.3 Balance de masa	49
IV.3.1 Reacciones químicas.....	49
IV.3.2 Presencia de magnetita en los productos	54
IV.3.3 Remoción de azufre.....	55
IV.4 Temperatura adiabática de la llama	56
IV.5 Medición espectral de combustión de concentrados de cobre	58
IV.5.1 Introducción	58
IV.5.2 Espectros de emisión de la combustión de concentrados de cobre	58
IV.5.3 Temperatura por el método de dos colores.....	61
IV.5.4 Efecto del azufre sobre la temperatura.....	63
IV.5.5 Efecto del oxígeno sobre la temperatura	64
IV.5.6. Efecto de la radiación de SO ₂	65
IV.5 Medición espectral de eje y metal blanco	68
CAPÍTULO V Conclusiones y Recomendaciones	70
V.1 Conclusiones	70
V.2 Recomendaciones	71
Bibliografía	72
Anexos	77
Anexo I Composiciones químicas y mineralógicas de los concentrados de cobre __	78
Anexo II Composiciones ajustadas para los productos de combustión _____	79
Anexo III Calores sensibles y calores de reacción _____	81
Anexo IV Comparación entre composiciones de especies de los productos de combustión entregadas por análisis Qemscam y su respectivo ajuste _____	85
Anexo V Espectros de emisión de la combustión de concentrados de cobre. _____	87
Anexo VI Porcentaje de fases del grupo ganga _____	93

Anexo VII	Espectros de emisión de ejes y metal blanco	94
Anexo VIII	Análisis modal por fracción de tamaño	104



Índice de figuras

Figura 2. 1: Horno de fusión flash Outokumpu (Davenport, 1987)	5
Figura 2. 2: Diagrama ternario de fusión flash (Caffery, 2002).....	12
Figura 2. 3: Conducta de la combustión de la nube como función del grupo de combustión (Caffery, 2002).....	21
Figura 2. 4: Radiancia espectral	24
Figura 2. 5: La irradiancia se refiere al flujo radiante por unidad de área incidente en un punto de una superficie procedente de un ángulo sólido hemisférico.	25
Figura 2. 6: Radiancia	27
Figura 3. 1: Montaje experimental para combustión de concentrados.....	35
Figura 3. 2: Lanza de alimentación de concentrado.....	36
Figura 3. 3: Montaje experimental a utilizar en las pruebas de evaluación del espectro durante la conversión de matas de cobre a nivel de crisol.	37
Figura 3. 4: Sonda utilizada para las mediciones espectrales.....	37
Figura 3. 5: Espectrofotómetro Ocean Optics USB 4000 para el rango visible.....	38
Figura 3. 6: Espectrofotómetro Ocean Optics NIR 512 en el rango infrarrojo cercano.....	38
Figura 4. 1: Comparación porcentajes en peso calculados y experimentales de especies químicas que participan en la prueba A-80.	52
Figura 4. 2: Comparación porcentajes en peso calculados y experimentales de especies químicas que participan en la prueba B-80.....	52
Figura 4. 3: Comparación porcentajes en peso calculados y experimentales de especies químicas que participan en la prueba C-80.....	53
Figura 4. 4: Composición de magnetita en el análisis de Satmagan y por ajuste a distintos potenciales de oxígeno.	55
Figura 4. 5: Espectro de emisión calibrado de la medición A-60	59
Figura 4. 6: Espectro de emisión calibrado de la medición B-60.....	59
Figura 4. 7: Espectro de emisión calibrado de la medición C-60.....	60
Figura 4. 8: Espectros de emisión de las mediciones de combustión del concentrado C.....	61
Figura 4. 9: Comparación entre la temperatura adiabática y la temperatura de pirometría de dos colores	62
Figura 4. 10: Temperatura de colores versus la razón S/Cu a distintos porcentajes de O ₂	64
Figura 4. 11: Temperatura de dos colores versus potencial de oxígeno para los distintos concentrados.....	64
Figura 4. 12: Radiación de dióxido de azufre.	65
Figura 4. 13: Emisividad versus potencial de oxígeno.....	66
Figura 4. 14: Espectro de emisión calibrado de la fusión de mezcla de Cu ₂ S-FeS a 1270°C y 65% de cobre.....	69

Índice de Tablas

Tabla II. 1 Presión de vapor de especies de cobre (Chaubal & Sohn, 1986)	10
Tabla II. 2: Franjas espectrales en el rango óptico	23
Tabla III. 1: Resumen de las condiciones experimentales	33
Tabla III. 2: Composición química de los concentrados de cobre empleados (% peso).	33
Tabla III. 3: Composición mineralógica de los concentrados	33
Tabla III. 4: Contenido de Cu, Fe y S de las mezclas Cu_2S -FeS utilizada para la fusión de matas y metal blanco. (%)	39
Tabla IV. 1: Comparación del contenido de Cu, Fe y S obtenido por análisis químico y obtenido por ajuste inferido de las especies mineralógicas presentes. (% en peso).....	44
Tabla IV. 2: Especies presentes en los concentrados que no participan en las reacciones. (% en peso).....	44
Tabla IV. 3: Tipo de experimento y sus condiciones de operación.....	45
Tabla IV. 4: Composición química de los productos de la combustión de concentrados (% peso).	45
Tabla IV. 5: Especies químicas presentes en los productos de la combustión del concentrado A, bajo distintas condiciones de operación (% en peso).	47
Tabla IV. 6: Especies químicas presentes en los productos de la combustión del concentrado B, bajo distintas condiciones de operación (% en peso).	47
Tabla IV. 7: Especies químicas presentes en los productos de la combustión del concentrado C, bajo distintas condiciones de operación (% en peso).	47
Tabla IV. 8: Reacciones de especies contenidas en los concentrados.....	49
Tabla IV. 9: Grado de avance calculado para las reacciones consideradas en la combustión del concentrado A (fracción).....	50
Tabla IV. 10: Grado de avance calculado para las reacciones consideradas en la combustión del concentrado B (fracción).....	50
Tabla IV. 11: Grado de avance calculado para las reacciones consideradas en la combustión del concentrado C (fracción).....	51
Tabla IV. 12: Composición química de los productos de combustión (% en peso).....	53
Tabla IV. 13: Comparación entre magnetita obtenida por análisis en Satmagan y magnetita obtenida por ajuste (% en peso).	54
Tabla IV. 14: Remoción de azufre desde los concentrados.....	56
Tabla IV. 15: Temperatura adiabática de la llama	57
Tabla IV. 16: Temperatura adiabática y temperatura calculada por el método de dos colores... 61	
Tabla IV. 17: Comparación entre la temperatura calculada por los métodos de dos colores, tres colores y cuatro colores.....	63
Tabla IV. 18: Pérdida de calor y emisividad por radiación de dióxido de azufre	66
Tabla IV. 19: Temperatura pirométrica de eje y metal blanco.....	68

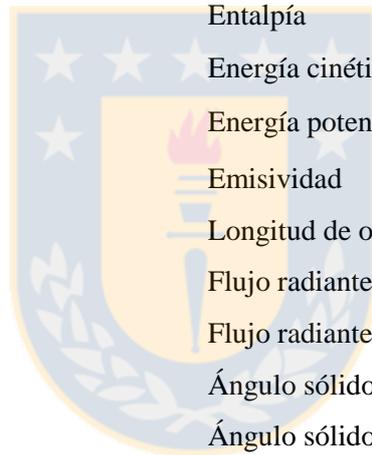
NOMENCLATURA

A_p	Área proyectada de una partícula
A_s	Área incidente
c_1	Primera constante de Planck
c_2	Segunda constante de Planck
C_p	Calor específico
d_p	Diámetro de partícula
E	Irradiancia
f_s	Grado de avance de la reacción
G	Número de combustión de grupo
h	Entalpía
\dot{H}_m	Tasa de pérdida de calor debido a la fusión
\dot{H}_r	Tasa de producción de calor por reacción
\dot{H}_v	Tasa de pérdida de calor por volatilización
I	Intensidad radiante
I_λ	Intensidad radiante espectral
k_g	Conductividad calorífica de la fase gaseosa
k_m	Coefficiente de transferencia de masa
L	Radiancia
L_e	Radiancia espectral
m	Masa
n	Densidad numérica de partícula
p	Presión
$p_{Cu,b}$	Presión de cobre en el seno
$p_{Cu,e}$	Presión de cobre en equilibrio
Pr	Número de Prandtl
Q	Energía radiante
Q_λ	Energía radiante espectral
q_{rp}	Tasa de transferencia de calor radiactiva para la partícula
Q_p	Tasa de pérdida de calor por convección a la fase gaseosa
Re	Número de Reynolds

Sc	Número de Schmidt
Sh	Número de Sherwood
t	Tiempo
T	Temperatura
T_a	Temperatura aparente
T_g	Temperatura de la fase gaseosa
T_p	Temperatura de partícula

Griegas

ΔH_f^0	Entalpía de formación estándar
$\Delta \dot{H}$	Entalpía
$\Delta \dot{E}_k$	Energía cinética
$\Delta \dot{E}_p$	Energía potencial
ε	Emisividad
λ	Longitud de onda
Φ	Flujo radiante
Φ_λ	Flujo radiante espectral
ω	Ángulo sólido
Ω	Ángulo sólido



CAPÍTULO I

Introducción

I.1 Introducción

La industria de producción primaria para metales y aleaciones se ha dividido históricamente en dos grandes grupos reconociéndose los procesos ferrosos, asociados a la industria siderúrgica y los procesos no ferrosos, que engloban la producción de una gran diversidad de metales base, siendo el cobre uno de los que mayor identificación le da a este grupo. Para ambos grupos, la producción está esencialmente determinada por procesos pirometalúrgicos, en los cuales las transformaciones químicas tienen lugar a alta temperatura.

Los procesos fisicoquímicos que definen la conceptualización de los procesos son los mismos para ambos grupos. De igual manera, la estructura productiva tiene también claras analogías entre la producción de acero y la de cobre. Sin embargo, un análisis de estándares e índices de productividad así como de eficiencia muestra una clara diferencia entre ambos grupos. Actualmente, la industria siderúrgica dispone de procesos y tecnologías claramente más eficientes que en el caso de la pirometalúrgica no ferrosa. A modo de ejemplo se puede señalar algunos indicadores semicuantitativos: Una amplia gama de productos son obtenidos empleando los mismos equipos y por los mismos operadores, a diferencia de la industria no ferrosa; el consumo de refractarios en la industria no ferrosa es al menos cinco veces mayor que en el caso de la industria siderúrgica; en el control de procesos, la siderurgia dispone de instrumentación y modelos predictivos que permiten obtener una operación altamente controlada y poco dependiente del factor humano, no obstante en la industria no ferrosa dependen en gran medida de la experiencia de los operadores.

Actualmente, la pirometalurgia no ferrosa, y muy particularmente la del cobre, enfrenta grandes desafíos en el ámbito del control de procesos tendiente a aumentar la intensidad material y energética de sus operaciones así como también garantizar una mayor disponibilidad de equipos cumpliendo, al mismo tiempo, con cada vez más estrictas normas ambientales.

La oportunidad identificada se refiere a la necesidad de soluciones que permitan acortar la brecha existente entre la industria siderúrgica y no ferrosa en lo que a instrumentación se refiere, orientada no sólo al monitoreo sino también a la posibilidad de diseñar estrategias de control en la forma de herramientas específicamente desarrolladas para la pirometalurgia del cobre.

La presente investigación es parte de un proyecto que se está enfocando en la generación de conocimiento científico en el análisis multidimensional espacio-tiempo-espectro y reacciones de oxidación/combustión de sulfuros a alta temperatura como base para diseñar instrumentación que facilite la solución de problemas esenciales en la pirometalurgia del cobre. El marco de la investigación es un proyecto FONDEF que tiene por nombre “Caracterización espectral de fases fundidas y reacciones a alta temperatura de interés en el control y diagnóstico de la pirometalurgia del cobre”, donde los responsables son el profesor Roberto Parra del Departamento de Ingeniería Metalúrgica y el profesor Daniel Sbárbaro del Departamento de Ingeniería Eléctrica.

El trabajo de investigación se centra en la realización de mediciones espectrales de la combustión de concentrados de cobre a distintas condiciones de operación con la finalidad de probar que las emisiones espectrales radiactivas establecen una relación con los procesos fisicoquímicos que se producen durante la fusión de concentrados y la conversión de ejes y matas.



1.2 Objetivos

Objetivo General

Relacionar mediciones espectrales con las características fisicoquímicas del proceso de combustión de concentrados de cobre.

Objetivos Específicos

- Realizar la combustión de concentrados de cobre, caracterizados previamente, en un reactor de caída libre o “drop tube” en condiciones controladas de tasa de alimentación, mezcla de gas comburente y temperatura.
- Realizar mediciones espectrales en el rango visible e IR, en la combustión de concentrados de cobre.
- Determinar la temperatura de la llama de la combustión de concentrado por el método de pirometría de dos colores.
- Determinar la temperatura adiabática de la combustión de concentrados de cobre a partir de un avance de reacción ajustado por un balance de masas a partir de los productos de reacción y verificar que ésta sea mayor que la temperatura obtenida por el método de pirometría de dos colores.
- Determinar la remoción de azufre y obtención de magnetita para encontrar relaciones con la mezcla de gases alimentados para la combustión.
- Realizar mediciones espectrales en el rango visible e IR, de ejes y matas de cobre en condiciones no reactivas.

II.1 Introducción

En este capítulo se presenta la información termoquímica y termodinámica de los subsistemas que tienen importancia tanto para el análisis e interpretación de los resultados en el laboratorio como para la proyección de ellos en estudios posteriores y/o su eventual aplicación a escala industrial.

Se da inicio a la revisión con la información pertinente a los procesos de oxidación y combustión de concentrados de cobre describiendo su comportamiento fisicoquímico y entregando la información termodinámica relevante. Con esto se pretende dar la información que se necesita para explicar los fenómenos que ocurren en las reacciones y tratar de encontrar analogías con los resultados que se presentarán en las discusiones.

Se explicará un método para determinar la temperatura de las partículas de la nube y/o llama de combustión. Finalmente y de manera general, se mostrarán los fundamentos de la teoría espectral y una técnica para calcular la temperatura a partir de los resultados radiométricos.

II.2 Fusión Flash de concentrados de cobre

La fusión flash es utilizada principalmente para generar una mata fundida rica en cobre que proviene de los finos de Cu-Fe-S de la flotación de concentrados. El proceso consiste en alimentar concentrado seco dentro de un horno vertical a alta temperatura, rodeado de una atmósfera enriquecida de oxígeno, la que permite que dicho concentrado reaccione. Los resultados son:

- (a) Oxidación parcial de Fe y S del concentrado
- (b) Generación de calor
- (c) Fusión de las partículas para formar una mata rica en cobre, ~65% de Cu y una escoria pobre en cobre, ~1% Cu.

Las partículas descienden verticalmente a lo largo del horno para caer al baño o settler donde se separan en capas de mata y escoria. La mata se lleva a un proceso de conversión a cobre metálico, mientras que la escoria es tratada para la recuperación de Cu.

Los procesos de fusión flash Outokumpu e Inco, fueron desarrollados en Finlandia y Canadá, respectivamente, adoptados para uso industrial entre los años 1940 a 1950. Desde entonces, el proceso Outokumpu se ha convertido en el método más extendido para tratar pirometalúrgicamente los minerales de sulfuros de cobre y níquel. Un diagrama de un horno flash

Outokumpu se muestra en la figura 2.1, donde se observa la cámara o torre vertical de reacción y el settler inferior o sedimentador de separación de las fases mata y escoria, así como el uptake o salida de gases a alta temperatura.

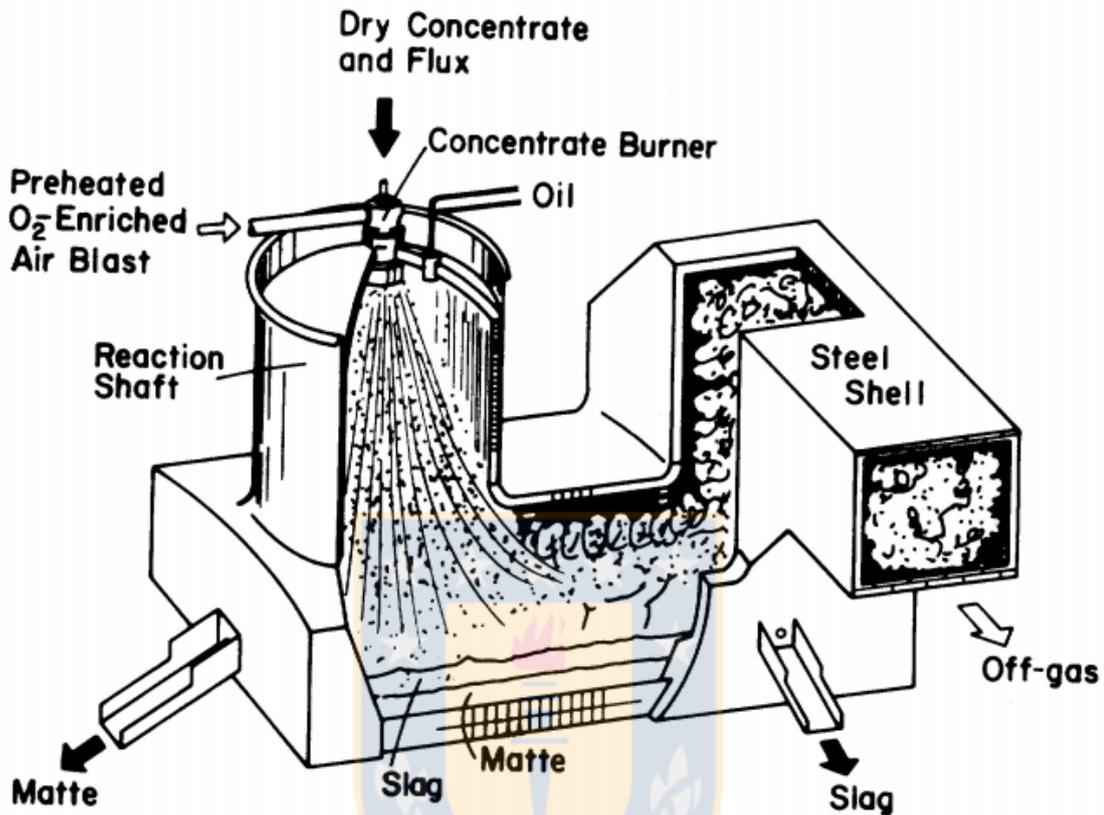
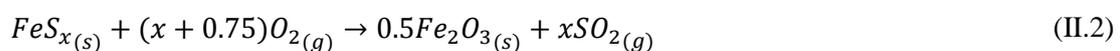
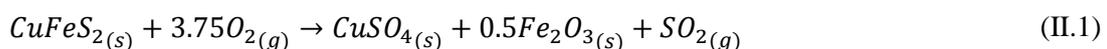


Figura 2. 1: Horno de fusión flash Outokumpu (Davenport, 1987)

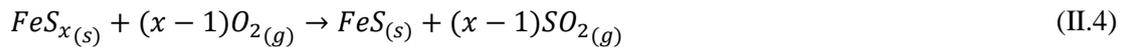
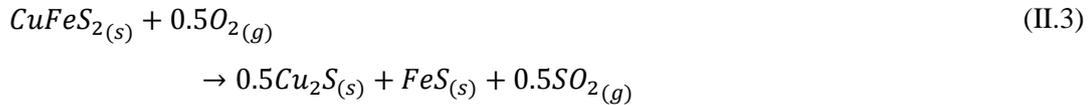
II.2.1 Reacciones químicas

Los concentrados de cobre cargados al horno flash generalmente contienen tres principales compuestos, calcopirita ($CuFeS_2$), pirita (FeS_2) y sílice (SiO_2), sin embargo, también pueden estar presentes otros minerales como covelita (CuS), calcocita (Cu_2S), bornita (Cu_5FeS_4) además de otras especies menores. En el eje del horno, la calcopirita y la pirita serán sometidas a oxidación (Hahn, 1990).

Cuando la partícula de concentrado está en estado sólido y bajo 873 K, se supone que ocurren las siguientes reacciones:



A temperaturas entre 873 y 1153 K, la cual representa el punto de fusión de la calcopirita (Dutrizac, 1976), la oxidación de partículas sólidas procede en primer lugar a través de la descomposición de sulfuros. Entonces las reacciones globales de las partículas sólidas en este rango de temperaturas están expresadas como

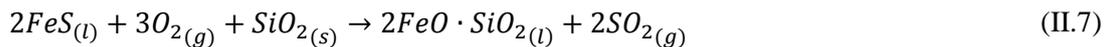


Una vez que las partículas se han fundido, se considera que ellas se componen de Cu_2S y FeS . La reacción global de las partículas fundidas en presencia de oxígeno puede expresarse como



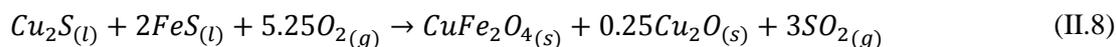
Aunque algo de FeS puede reaccionar con la sílice en la partícula para producir fayalita, ($2FeO \cdot SiO_2$), el principal producto de oxidación es la magnetita (Fe_3O_4). Se considera que la magnetita y la sílice inicial producidas en la partícula funden a 1873 K, valor cercano al punto de fusión de la magnetita y de la sílice (Chaubal, 1986). La reacción II.6 se supone que ocurre sólo después que todo el FeS sea consumido en una partícula dada.

Como se mencionó anteriormente, además de la magnetita, se puede formar fayalita, indicando que algo de FeO es también producido y que reacciona con sílice en la partícula para producir la fase escoria, (Kimura et al., 1986),

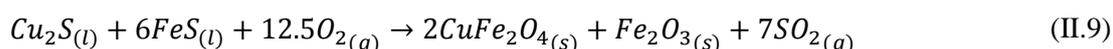


Cuando se presenta oxígeno en exceso, pueden formarse productos de oxidación tales como ferrita, hematita (Fe_2O_3) y algo de Cu_2O (Jorgensen, 1983). Debido a que la ferrita se forma tan pronto la ignición haya ocurrido, los componentes de sulfuros de cobre y de hierro reaccionan simultáneamente.

Cuando el cobre está presente en exceso por sobre el requerido para formar ferrita, ocurre la reacción:



Si el concentrado de cobre es deficiente en cobre ocurrirá la reacción:



Tanto la reacción (II.8) como la (II.9) ocurren en estado sólido y/o líquido y su cinética define la extensión de la formación de cada una de las fases.

La oxidación de sulfuro de hierro se puede suponer que ocurre como $FeS \rightarrow FeO \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$. Mientras que para el sulfuro de cobre se supone que reacciona de acuerdo a $Cu_2S \rightarrow Cu_2O \rightarrow (CuO \cdot CuSO_4) \rightarrow CuO$. El mecanismo considera que las capas sucesivas de Cu_2O , $CuO \cdot CuSO_4$ y CuO se forman dentro de las partículas (Pérez-Tello, 2001).

Se ha sugerido que la oxidación ocurre a través de dos caminos: primero la oxidación directa de la calcopirita a Fe_3O_4 y por oxidación de la pirrotita resultante de la descomposición de la calcopirita (Leung, 1975). Otros investigadores consideran que se forma bornita primero, seguido por la formación de magnetita [(Margulis, 1962), (Bumazhnov, 1972), (Lenchev, 1976)].

Esto último sugiere que la descomposición de la calcopirita procede como sigue (Isakova, 1969),



y la bornita se descompone además como sigue,



La presión de equilibrio del azufre sobre Cu_2S y FeS sólidos o sobre la fase fundida pseudobinaria $Cu_2S - FeS$ es muy pequeña incluso para temperaturas alrededor de los 1600 K [(Robie & Waldbaum, 1970), (Nagamori & Mackey, 1978)].

Los estudios experimentales sobre fusión flash en la literatura sugieren que los mecanismos de reacción son complejos y fuertemente dependientes de las condiciones locales alrededor de las partículas. La estequiometría exacta de las reacciones ocurriendo en el eje es

desconocida. Además, pueden ocurrir cambios químicos experimentados por las partículas, transformaciones físicas tales como fusión, acumulación de gas, explosión y posiblemente, ebullición (Shook, 1995). La complejidad del camino de la reacción complica el entendimiento de éste sobre una base fundamental.

II.2.1.1 Efecto de la temperatura sobre los productos de reacción

La oxidación de la calcopirita ha recibido amplia atención en el pasado, debido al desarrollo de tostación como un proceso para la recuperación de cobre desde concentrados de calcopirita. A temperaturas alrededor de 773 K, se forman sulfato cúprico y óxido férrico como productos de tostación, mientras que alrededor de 923 K, se observan óxidos cúprico y cuproso [(Margulis, 1962), (Bumazhnov, 1972), (Lenchev, 1976), (Maurel, 1964)]. Bumazhnov y Lenchev extendieron sus trabajos a temperaturas más altas y reportaron formación de ferrita a temperaturas sobre 973 K.

II.2.2 Temperatura de ignición

Las reacciones de ignición de materiales sólidos son de importancia en el contexto industrial y ocurren por ejemplo, en sistemas pirotécnicos, fusión flash y combustión. Las reacciones de ignición son generalmente muy rápidas, y pueden ser completadas en menos de un segundo.

Las condiciones necesarias para iniciar la ignición tienden a ser más vigorosas que aquellas utilizadas para reacciones de oxidación normal. Esto usualmente significa tasa de calentamiento muy rápida, alta concentración de oxidante y pequeño tamaño de partícula.

La temperatura de ignición depende de los efectos de transferencia de calor y de masa entre la partícula y sus alrededores, así como también de la cinética intrínseca de la oxidación de las partículas individuales.

Los factores que afectan la ignición de sulfuros son la temperatura ambiente, la concentración de oxígeno, el tiempo de residencia en el horno, el tamaño de partícula y la composición mineralógica.

Hay dos parámetros importantes en el estudio de las reacciones de ignición:

1. Temperatura de ignición, la cual está definida como la temperatura mínima requerida para proveer el gradiente de calentamiento suficiente para iniciar una reacción de ignición. Se ha encontrado que este valor no es una constante termodinámica y que varía con las condiciones experimentales (Jorgensen, 1978).
2. El grado total de reacción (oxidación) de los sulfuros minerales a varias temperaturas.

Algunos estudios determinaron que la temperatura de ignición del FeS está entre 650 y 750°C, dependiendo del tamaño de la partícula. Mientras más grande sea la partícula, más alta será la temperatura de ignición. Para el caso de pirrotita con diferentes razones de Fe:S ocurre el mismo fenómeno, sin embargo, la temperatura de ignición será más baja y aumentará mientras haya más contenido de Fe (Dunn & Chamberlain, 1991).

Otro estudio determinó que la temperatura de ignición de la calcopirita bajo condiciones de fusión en suspensión es aproximadamente 960 K (Sohn & Chaubal, 1993) encontrándose que la ignición es iniciada por una combinación de transferencia de calor y masa y por la cinética intrínseca de reacción. Además, se postula que el aumento de la presión parcial de oxígeno resulta en temperaturas más altas y reacciones más rápidas, pero no afecta la temperatura de ignición, que está determinada preliminarmente por efectos de transferencia de calor.

II.2.3 Volatilización de elementos menores

En la fusión flash, la eliminación de elementos menores en la fase gaseosa ocurre por volatilización a medida que las partículas de concentrado se mueven por el eje del reactor. La eliminación de elementos menores puede ocurrir a través de dos mecanismos, éstos son volatilización a la fase gaseosa y eliminación en la fase escoria.

Con el fin de describir la conducta global de los elementos menores en un reactor flash, deben ser considerados los siguientes subprocesos:

- (a) Remoción de azufre del concentrado o partículas de mata durante el periodo de reacción en la torre vertical de reacción
- (b) Variación de las temperaturas del gas y de la partícula a lo largo del eje del reactor
- (c) Eliminación de elementos menores a la fase gaseosa a lo largo del eje del reactor
- (d) Distribución de elementos menores entre las fases fundidas.

La premisa básica de un modelo de volatilización es que, en la superficie de la partícula fundida, las presiones parciales de las especies de los elementos menores están en equilibrio. El transporte de elementos de especies menores al gas está entonces descrito por transferencia de masa externa.

La volatilización de algunas especies menores como plomo, bismuto y arsénico hacia la fase gaseosa es generalmente alta durante la fusión flash. Sin embargo, cuando hay productos de alta ley, se puede observar una marcada disminución en la volatilización de arsénico y antimonio (Chaubal, 1989).

II.2.3.1 Volatilización de cobre

La pérdida de cobre por volatilización puede ser sustancial en condiciones de alto contenido de oxígeno y alta temperatura. Un estudio sugirió que la volatilización de cobre podría jugar un rol importante en el control de la temperatura de la partícula (Jorgensen, 1983). Otros autores también incorporaron la pérdida de cobre por volatilización utilizando la expresión siguiente (Chaubal, 1989):

$$\frac{dm}{dt} = k_{m,Cu} \frac{(p_{Cu,e} - p_{Cu,b})}{RT} A_p f_s \quad (\text{II.12})$$

En esta ecuación, se supone que la presión parcial en la superficie de la partícula es igual a la presión parcial de equilibrio, la cual se obtiene multiplicando el valor de la presión de vapor dada en la Tabla II.1 por la fracción atómica de cobre en las gotas de sulfuro fundido.

Tabla II. 1 Presión de vapor de especies de cobre (Chaubal & Sohn, 1986)

Reacción	Especies	Presión de vapor (N/m ²)		
		1500 K	1800 K	2000 K
Cu (l) → Cu (g)	Cu (g)	0.973	56.7	435.7

El coeficiente de transferencia de masa k_m se puede calcular de la correlación empírica para el número de Sherwood,

$$Sh = 2 + 0.6Re_j^{1/2} Sc^{1/3} \quad (\text{II.13})$$

donde Sc representa el número de Schmidt para especies gaseosas.

II.2.3 Transferencia de calor

Hahn et al. (1990) representan el balance de energía de partículas de calcopirita en la forma siguiente:

$$\frac{d}{dt}(m_p h_p) = \dot{H}_r + q_{rp} - Q_p - \dot{H}_v - \dot{H}_m \quad (\text{II.14})$$

donde el término \dot{H}_r representa el calor de reacción (oxidación) de las partículas sulfuradas; el término q_{rp} corresponde a la transferencia de calor por radiación entre las partículas y el medio; el término Q_p es el calor perdido a la fase gaseosa por convección; el término \dot{H}_v representa el calor perdido debido a la volatilización de especies metálicas, y el último término \dot{H}_m corresponde

al calor perdido debido a la descomposición térmica o fusión de la partícula. El término en el lado izquierdo corresponde a la variación de la energía total con el tiempo.

Para cada tamaño de partícula, el calor perdido debido a la convección a la fase gaseosa se puede obtener mediante la expresión:

$$Q_p = \pi d_j k_g \left(2 + 0.65 Re_j^{1/2} Pr_g^{1/3} \right) (T_{pj} - T_g) \quad (\text{II.15})$$

En tanto que el calor perdido debido a la volatilización de especies de cobre se puede estimar según:

$$H_v = \sum_i r_{vi} h_{vi} \quad (\text{II.16})$$

donde el subíndice i denota las especies de cobre volátiles, r_{vi} es la velocidad de volatilización de las especies i , y h_{vi} representa la entalpía de volatilización (calor latente de volatilización).

II.2.4 Balance de masa y energía

Los balances de masa y energía aquí establecidos son los que se utilizan en los cálculos que se presentan en los Resultados y Discusión.

II.2.4.1 Balance de masa

Si las partículas de concentrado son expuestas en un medio a alta temperatura con suficiente oxígeno para lograr completar la reacción, las partículas reaccionan para formar una solución líquida $\text{Cu}_2\text{S}/\text{FeS}$. En un horno flash, con el fin de lograr el grado de mata objetivo, la razón oxígeno/concentrado es controlada para detener la reacción en un estado intermedio.

La Figura 2.2 describe el proceso global en el eje y en el baño de la reacción de fusión flash y muestra que un concentrado puede ser representado como una mezcla de Cu_2S , FeS y azufre volátil, mientras que la mata puede ser representada como una solución líquida de Cu_2S y FeS .

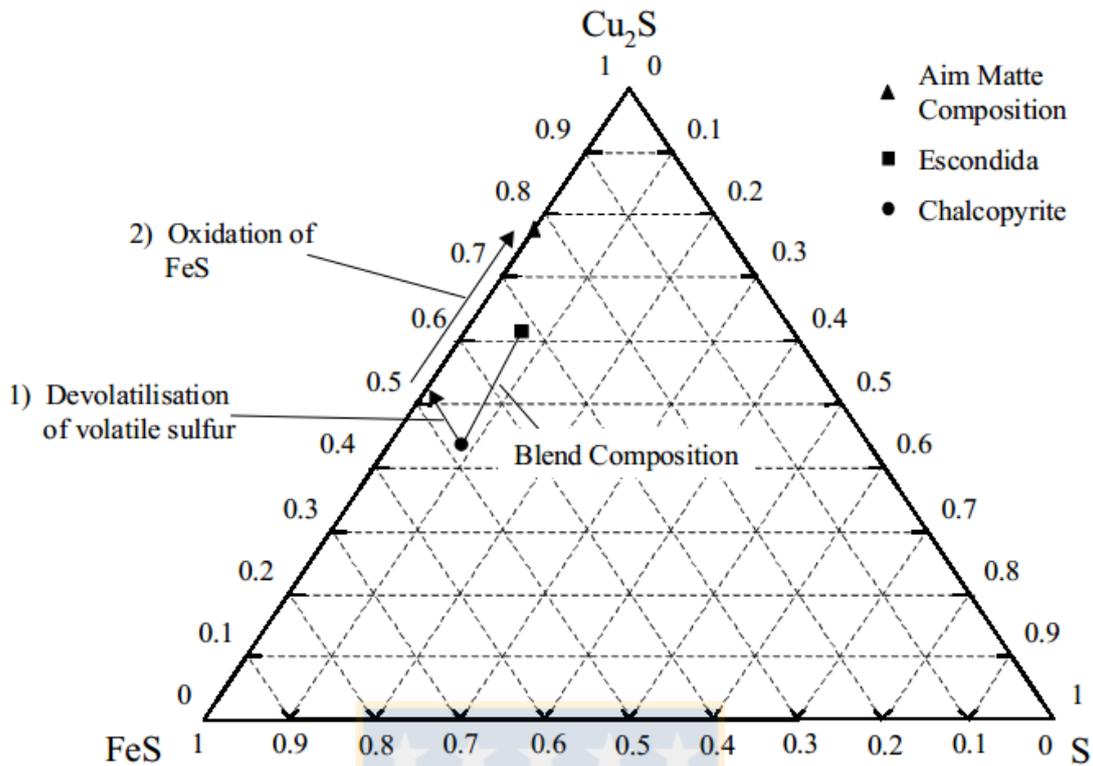


Figura 2. 2: Diagrama ternario de fusión flash (Caffery, 2002).

La Figura 2.2 muestra que el proceso global de fusión puede ser descrito en dos pasos: Primero, el azufre volátil es liberado y reacciona con el oxígeno para formar dióxido de azufre dejando una mezcla de $\text{Cu}_2\text{S}/\text{FeS}$. Una vez el azufre lábil volátil es removido, parte del FeS reacciona con oxígeno remanente para producir FeO y dióxido de azufre, en tanto que el Cu_2S forma una solución líquida Cu_2S con el FeS remanente no oxidado, formando así el eje o mata de ley deseada.

Esta descripción de dos pasos es una representación global de los procesos de fusión. Sin embargo, debido a que las partículas individuales siguen una trayectoria única a través del reactor vertical, las partículas se someten a diferentes grados de reacción. Las partículas más pequeñas que experimentan un calentamiento muy rápido en el ambiente enriquecido de oxígeno, pueden quedar sobre-oxidadas, en tanto que partículas de mayor tamaño que se encuentran más frías pueden quedar poco oxidadas. Una vez que las partículas caen en el baño o settler, ellas reaccionan con la escoria y la mata, con la composición del baño que se acerca al equilibrio termodinámico. Como resultado, el balance de masa global para el proceso de fusión flash puede ser descrito por el siguiente set de reacciones, considerando que calcopirita, pirita y bornita son los principales constituyentes del concentrado:





Las reacciones II.17 a II.19 llegan a su término ya que el azufre volátil perdido es una función sólo de la temperatura. La reacción II.20 también se completa porque la oxidación de azufre en la fase gaseosa es mucho más rápida que la oxidación heterogénea de FeS. El grado de conversión para la reacción II.21 está determinado por la cantidad de oxígeno adicionado al concentrado. La razón oxígeno-concentrado es importante ya que define cuanto FeS se oxida a FeO y por lo tanto, determina la ley de la mata. Estas reacciones representan el balance global de masa. Sin embargo, debido a que las partículas individuales experimentan condiciones únicas dentro del horno, algunas partículas de calcosina pueden ser oxidadas, reaccionando según:



Un balance de masa sobre el horno permite la determinación de la razón oxígeno-concentrado requerida para lograr el grado de la mata. Si no se consideran la sílice y el nitrógeno, sólo el concentrado y el oxígeno serán las corrientes de entrada al horno, mientras que las corrientes de salida serán FeO, FeS, Cu₂S y SO₂. Adicional al FeO, también se puede formar Fe₃O₄ de acuerdo a la reacción:



II.2.4.2 Balance de calor

El balance de masa define la ley de la mata y la tasa de producción, el balance de calor permite mantener la mata, escoria y el gas a la temperatura deseada, asegurando que el horno opere autógenamente. Esto se puede lograr controlando el enriquecimiento de oxígeno del aire soplado al horno.

Las reacciones de oxidación para el azufre y el FeS son exotérmicas liberando calor, el cual para un concentrado reaccionando en oxígeno puro, está en exceso en comparación al requerido para mantener la fusión flash a la temperatura de operación. Como resultado, el enriquecimiento del aire con oxígeno se efectúa para mantener todo el balance térmico en el horno de fusión. Para un horno industrial, el parámetro de proceso utilizado para controlar el balance térmico es el nivel de enriquecimiento de oxígeno del aire. El enriquecimiento de oxígeno requerido para cerrar el balance de calor puede ser determinado de un balance de calor en estado estacionario en el horno.

Las entalpías de las corrientes de entrada están balanceadas por las entalpías de las corrientes de salida y las pérdidas de calor del horno según:

$$m_{N_2} h_{N_2,ent} + \sum m_{i,in} h_{i,ent} = \sum m_{i,out} h_{i,sal} + m_{N_2} h_{N_2,sal} + H_{perdido} \quad (II.24)$$

Donde, h_i es la entalpía específica de la especie i a la temperatura de la corriente y m_i es su masa respectiva.

II.2.4.3 Temperatura adiabática de la llama

Al quemar un combustible se libera una cantidad considerable de energía. En un proceso de combustión adiabático (sin trabajo mecánico y sin cambios involucrados en la energía cinética y/o potencial), a la temperatura de los productos se le refiere como temperatura adiabática de llama o temperatura teórica de la llama.

Se considera la suposición de que los únicos términos de energía que intervienen son la energía interna y el trabajo de flujo.

Con las suposiciones anteriores se asegura que toda la energía producida por la reacción se utiliza únicamente para elevar la temperatura de los productos de la misma; por lo tanto, esta temperatura es la máxima posible de alcanzar.

La máxima temperatura adiabática de la llama se alcanza cuando se quema el combustible con la cantidad estequiométrica de oxígeno puro. La máxima temperatura adiabática de llama en

aire corresponde a la combustión con la cantidad de aire teóricamente necesaria y es, evidentemente mucho menor que la máxima temperatura de llama en oxígeno puro. Esto es debido al calor absorbido por el nitrógeno del aire.

Para un sistema en estado estacionario se tiene que el balance de calor se puede expresar como::

$$\dot{Q} + \dot{W}_s = \Delta\dot{H} + \Delta\dot{E}_k + \Delta\dot{E}_p \quad (\text{II.25})$$

Con las siguientes suposiciones:

1. El sistema está perfectamente aislado.
2. No hay partes móviles en el sistema ni se transfiere energía por resistencia (óhmica) o radiación.
3. No hay distancia vertical significativa que separe a los puntos de entrada y salida de los flujos, de modo que $\Delta\dot{E}_p \approx 0$.
4. La velocidad se puede despreciar, de manera que $\Delta\dot{E}_k \approx 0$.

Se obtiene finalmente:

$$\Delta\dot{H} = 0 \quad (\text{II.26})$$

Si se considera que la reacción ocurre isobáricamente en tres etapas iniciando a T_1 y finalizando a T_2 .

Etapas 1. Reactivos (T_1, p) \rightarrow Reactivos (298.15 K, p)

$$\Delta H_1^o = \sum_{\text{reactivos}} n \int_{T_1}^{298.15} c_p^o dT \quad (\text{II.27})$$

Etapas 2: Reactivos (298.15 K, p) \rightarrow Productos (298.15 K, p)

$$\begin{aligned} \Delta H_2^o &= \Delta H_{298.15}^o \\ &= \sum \Delta H_f^o \text{ prod.} - \sum \Delta H_f^o \text{ react.} \end{aligned} \quad (\text{II.28})$$

Etapas 3: Productos (298.15 K, p) → Productos (T₂, p)

$$\Delta H_3^o = \sum_{\text{productos}} n \int_{298.15}^{T_{\text{adiabática}}} c_p^o dT \quad (\text{II.29})$$

Finalmente por la ecuación (II.26):

$$\sum_{\text{productos}} n \int_{298.15}^{T_{\text{adiabática}}} c_p^o dT = -(\Delta H_1^o + \Delta H_2^o) \quad (\text{II.30})$$

El cálculo de la temperatura adiabática de la llama se basa, en parte, en la suposición de que la reacción sea completa. Debido a la disociación de los reactivos, la reacción completa de los reactivos en productos no se logra totalmente. Como consecuencia al no alcanzar una conversión completa de los reactivos, la temperatura máxima de reacción real no alcanzará el valor de la temperatura teórica adiabática de la llama.

II.2.5 Antecedentes del estado del arte para fusión flash

II.2.5.1 Fusión flash de sulfuros

Estudios previos determinaron el factor pre-exponencial y la energía de activación para la oxidación de calcopirita en ausencia de limitaciones de transferencia de masa empleando una técnica termogravimétrica y difracción de rayos X para determinar la secuencia de reacciones (Chaubal & Sohn, Intrinsic Kinetics of the Oxidation of Chalcopyrite Particles Under Isothermal and Nonisothermal Conditions, 1986). A temperatura bajo 600 °C, la reacción procede por oxidación superficial de la calcopirita a sulfato de cobre y hematita, mientras que a temperaturas sobre 600°C se encontró que el mecanismo fue la descomposición de la calcopirita a calcosina y pirrotita, seguido por la oxidación de estos sulfuros a sus óxidos respectivos.

Se utilizó un reactor de fusión flash a escala de laboratorio calentado eléctricamente para investigar las reacciones de calcopirita y piritita durante el proceso de fusión flash (Munroe et al., 1985). Las muestras de concentrado reaccionado parcialmente fueron recogidas del reactor y estudiadas vía microscopio óptico y análisis de electro sonda. Los resultados mostraron que para las razones oxígeno/concentrado más bajas que las requeridas para completar la reacción, la mayoría de las partículas consistían en una solución sólida intermedia con bornita, magnetita, cobre, sílice y espinela de cobre y hierro. De estos resultados, Munroe desarrolló un complejo mecanismo para la oxidación de calcopirita.

Técnicas termogravimétricas fueron utilizadas por varios autores para estudiar la cinética de oxidación de la calcosina [(Asaki et al., 1986), (Kim et al., 1987), (Qingshuang et al., 1986), (Ramakrishna et al., 1971)]. En todos estos estudios, la investigación de los pellets reaccionados parcialmente reveló un núcleo de calcosina rodeado por una capa de Cu_2O que a su vez estuvo rodeada por una capa de CuO . Kim et al. (1987) determinaron la energía de activación para la oxidación de Cu_2S a CuO en ausencia de limitantes de transferencia de masa, determinando un valor de $E_a = 520 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, y demostrando que la reacción de oxidación es sensible a la temperatura del pellet, como podría esperarse.

Se investigaron las características de tostación de pirita, calcopirita, bornita y calcosina y se encontró que los minerales que contienen altos niveles de hierro reaccionan más rápido que aquellos con menores niveles de hierro (Henderson, 1958). Azaki *et al.* (1984) estudiaron la oxidación de mezclas de pellets de sulfuros de hierro y de cobre usando una técnica termogravimétrica y encontraron que la reacción procede vía un mecanismo de dos etapas [(Asaki et al., 1984), (Asaki et al., 1989), (Tanabe et al., 1992), (Asaki et al., 1983), (Tsukada et al., 1981)]. El hierro fue inicialmente oxidado en la superficie del pellet, generando dióxido de azufre. Una vez que el sulfuro alcanzó un bajo nivel de azufre, el azufre reaccionó en paralelo con el hierro formando SO_2 y FeO .

II.2.5.2 Horno de flujo laminar

Con la excepción de Munroe (1987), todos los estudios citados usaron técnicas termogravimétricas para observar las reacciones de oxidación. En estos estudios, las condiciones de transferencia de calor o de masa experimentados por los pellets no reflejaron lo que ocurre con las partículas en un horno de fusión flash. Por lo tanto, se han efectuado otros estudios utilizando un horno de flujo laminar, que se aproxima más exactamente a las condiciones experimentadas por partículas en un horno de fusión flash.

Jorgensen et al. (1977) emplearon un reactor de flujo laminar para estudiar la oxidación de calcopirita en función de la temperatura del horno, presión parcial de oxígeno y tamaño de partícula. La tasa de reacción fue monitoreada determinando el cambio en el contenido de azufre de la partícula en función del tiempo de residencia en el reactor. Estudiar la reacción de esta forma permitió observar la tasa de reacción y se encontró que la secuencia de reacción podría ser dividida en tres diferentes regímenes: Al entrar en el reactor, las partículas se someten a un precalentamiento hasta su temperatura de ignición; en este estado esencialmente no hubo reacción. Después de la ignición, las partículas entran en combustión, donde la reacción procede hasta alcanzar casi una tasa constante, indicando que el proceso de combustión era controlado por

la transferencia de masa (oxígeno) hacia la superficie de las partículas. Hacia el final de la reacción, la tasa disminuyó, y esta etapa terminó con la partícula convertida.

Jorgensen (1983) efectuó, además, experimentos utilizando pirometría de dos colores para medir la temperatura de partículas y desarrolló un modelo matemático para calcular la temperatura y el historial de composición de las partículas. Para predecir con exactitud las temperaturas medidas en el modelo requirió considerar una tasa de vaporización de cobre mucho más alta que la que se esperaría de las temperaturas medidas. Esta anomalía puede ser explicada por la baja frecuencia de detección del pirómetro de dos colores el cual fue insuficiente para resolver la temperatura máxima alcanzada por la partícula durante la combustión. En un trabajo posterior, Tuffrey et al. (1995) utilizaron un sistema de adquisición de datos mejorado para medir la temperatura de partícula y por lo tanto, permitió resolver el historial de temperatura de combustión de partículas con un detalle más fino.

Hahn et al. (1990) investigaron las características de la ignición y combustión de un concentrado de calcopirita utilizando un reactor de flujo laminar con el objetivo de validar un modelo de combustión de una partícula individual el cual fue utilizado para describir la combustión de la partícula en un modelo CFD a lo largo de la cámara de reacción de un reactor flash. Los resultados del estudio del reactor de flujo laminar mostraron que el tiempo de reacción disminuye con el decrecimiento del tamaño de las partículas, el incremento de la temperatura de la pared y el aumento de la presión parcial de oxígeno. Los resultados del modelo CFD mostraron que el tiempo de reacción global de las partículas en el reactor flash es más sensible al tamaño de partícula que en el reactor de flujo laminar, debido a que la concentración de oxígeno disminuye continuamente en el horno flash y muy poco en el de flujo laminar.

Desde estos estudios pioneros, otros autores utilizaron reactores de flujo laminar para el estudio de cinéticas de combustión de partículas individuales de concentrados de sulfuros de cobre y níquel. [(Suominen et al., 1994), (Jyrkonen et al., 1996), (Stromberg et al., 1997), (Jyrkonen, 1999)].

II.2.5.3 Modelos de combustión de partículas individuales

Shook et al. (1995) desarrollaron un modelo para la combustión de partículas individuales de calcosina utilizado para investigar el fenómeno de formación de polvo fino durante la fusión flash INCO. Incorporado dentro del modelo estaba la suposición propuesta por Jorgensen (1983), de que las partículas tienen limitada temperaturas de combustión debido al calor latente de ebullición de cobre (vaporización de cobre). Los resultados mostraron una buena concordancia entre las temperaturas predichas y temperaturas medidas de ignición; sin embargo, a las temperaturas cercanas al punto de ebullición del cobre, la tasa de pérdida de masa y temperatura

de las partícula predichas fueron menores que aquellas observadas en los experimentos. Como resultado, los autores concluyeron que la baja vaporización de cobre en el punto de ebullición no limitó la temperatura de la partícula y que la fragmentación de la partícula y formación de polvo fueron provocados por la ebullición del cobre dentro de la partícula. Los autores determinaron la presión parcial de oxígeno, la temperatura de la fase gaseosa y los tamaños de partícula que dieron lugar a la temperatura de partícula superior al punto de ebullición del cobre y por lo tanto, a la fragmentación de las partículas y formación de polvos finos.

II.2.5.4 Estudio de la llama en la fusión de sulfuros

Shook et al. (1992) estudió la llama en la conversión flash de concentrado MK de INCO en un equipo flash de escala piloto con el objetivo de reducir la formación de polvo dentro de la llama. El modelo desarrollado CFD permite describir el proceso, entre ellos, los campos de temperatura y concentración de oxígeno dentro de la llama, los que fueron acoplados con los resultados del modelo de combustión de partículas individuales para determinar regiones en la llama donde se espera que ocurra la formación de polvos. Un análisis más detallado de los resultados en CFD mostró que las grandes variaciones en el grado de reacción de la partícula predichas se debían a los gradientes de temperatura y concentración dentro de la llama. Las partículas en el borde exterior del chorro emergente de partículas y gas eran calentadas rápidamente, bajo una alta concentración de oxígeno y por lo tanto, reaccionando a óxido de cobre, mientras que las partículas cercanas al centro del chorro eran calentadas más lentamente y experimentando una menor concentración de oxígeno y por lo tanto, habrá poca reacción.

II.2.5.5 Teoría de combustión de nubes

La mayor parte de los estudios sobre fusión flash se han centrado en el camino de la reacción; modelos de combustión de partículas individuales y modelos CFD, para predecir la tasa de reacción de partículas dentro del horno flash. En estos estudios, se han investigado el efecto de variables individuales sobre la tasa de la reacción y aun cuando esto es útil, no ayuda a tener un análisis en profundidad para el entendimiento de los importantes fenómenos fisicoquímicos que están ocurriendo dentro de la llama de una fusión flash. A la inversa, una gran cantidad de trabajo ha sido realizado en la combustión de carbón pulverizado, y varios estudios han encontrado que la densidad en número de partícula de la nube es importante en la determinación de las condiciones de transferencia de calor y masa experimentadas dentro de la nube. Los resultados de estos estudios pueden ser utilizados para ayudar a entender los fenómenos que están ocurriendo en la fusión flash. A continuación se presenta un breve análisis de estos estudios.

II.2.5.6 Efectos interactivos

Cuando una partícula reacciona dentro de una nube, los efectos interactivos, tales como la competencia por oxígeno disponible y el efecto de aislamiento de las partículas de los alrededores, alteran los números de Sherwood y Nusselt experimentados por las partículas dentro de la nube. Como resultado, las características de ignición y combustión de las partículas dentro de la nube difiere de aquellas de una partícula aislada. Gieras et al. (1986) fueron, entre varios, los primeros autores en darse cuenta que el espacio interpartícula fue importante en la influencia del tiempo de reacción total de las partículas dentro de la nube. Ryan et al. (1991) mostraron que el número de combustión de grupo que incorpora el efecto del espacio inter-partícula a través de la densidad en número de la partícula, puede ser utilizado para describir los efectos interactivos que ocurren en la combustión del grupo. En la ecuación II.31, G es el número de combustión del grupo, n la densidad de partícula en número, d_p el diámetro de partícula y d_b el diámetro del quemador:

$$G = \frac{\pi}{2} n d_p d_b^2 \quad (\text{II.31})$$

Ellos demostraron que el tiempo de ignición de una nube de partículas de carbón tiene lugar bajo cuatro escalas de tiempo diferentes y usaron el número de grupo de combustión para describir la influencia del espacio inter-partícula sobre estas escalas de tiempo. La primera escala de tiempo es el tiempo de penetración de la onda termal, que puede estar relacionada con el tiempo requerido para calentar la nube a la temperatura de ignición. La segunda escala de tiempo es el tiempo de sobrecalentamiento de las partículas, y por lo tanto el tiempo requerido para calentar partículas individuales. Dentro de la nube, una escala de tiempo referida a la transferencia de masa también es importante en la determinación del tiempo requerido para lograr una mezcla inflamable en la fase gaseosa debido a la pirolisis y la difusión de especies químicas dentro de la nube. La escala de tiempo final es el tiempo de inducción para que ocurran reacciones químicas.

Sus resultados indicaron que, para pequeños números de grupos de combustión, el incremento del número del grupo de combustión provoca un aumento en el tiempo de ignición debido a la carga térmica más alta a la cual se incrementa el tiempo de penetración de la onda térmica. A medida que el número del grupo de combustión se incrementa aún más, podría formarse una mezcla de gas inflamable, permitiendo que la ignición homogénea ocurra fuera de la nube. Durante esta etapa, un aumento en el número del grupo de combustión provoca dos efectos que compiten: el incremento en la densidad numérica de partícula suministra volatilidades adicionales que reducen el tiempo de formación de mezcla inflamable, pero aumenta la carga térmica y por lo tanto, el tiempo de penetración de la onda térmica. Para números de grupos de

combustión intermedios, la disminución en el tiempo de formación de la mezcla inflamable es más grande que el aumento en el tiempo de penetración de la onda térmica, provocando una disminución en el tiempo de ignición. A medida que el número del grupo de combustión aumenta aún más, el tiempo de penetración de onda térmica comienza a dominar, provocando un aumento en el tiempo de ignición. La Figura 2.3 muestra el cambio en la conducta de la combustión con respecto a la densidad numérica de partícula y a medida que el número del grupo de combustión aumenta.

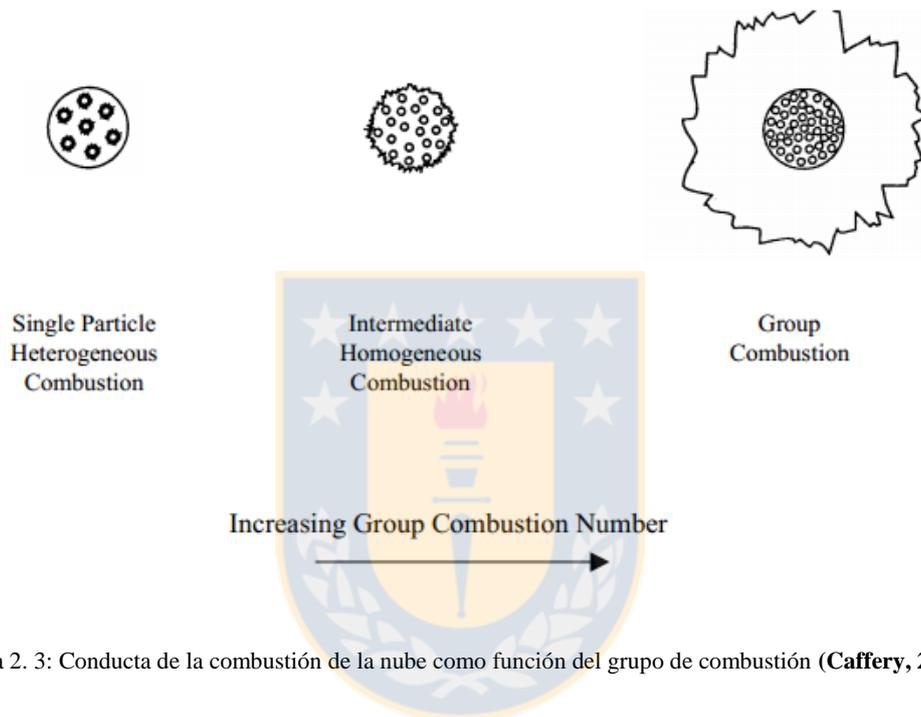


Figura 2. 3: Conducta de la combustión de la nube como función del grupo de combustión (Caffery, 2002).

II.2.5.7 Tiempo de reacción de la nube

Como fue mostrado por Jorgensen (1983), el tiempo de reacción para una partícula de sulfuro puede ser dividido en el tiempo requerido para alcanzar la ignición y el tiempo de combustión de la partícula y entonces ambos deben ser conocidos para determinar el tiempo de reacción total. Mientras la predicción de los tiempos de ignición y combustión para una partícula individual es relativamente sencilla, los efectos interactivos dentro de la nube hacen la predicción de los tiempos de la ignición y la combustión de la nube más difícil.

II.2.5.8 Tiempo de ignición de la nube

Muchos estudios han sido conducidos para determinar la temperatura de ignición y el tiempo de ignición de una partícula utilizando el método de Frank-Kamenetsky. Essenhigh et al. (1989) ofrecieron una revisión de los conocimientos comunes sobre la teoría de ignición para partículas. Ryan et al. (1991) y Krishna et al. (1980) han extendido esta teoría para incluir la

ignición de una nube y han mostrado que la transferencia de calor dentro de la nube puede ser descrita utilizando un factor efectivo de transferencia de calor. El factor efectivo de la transferencia de calor relaciona el coeficiente de transferencia de calor experimentado por una partícula dentro de la nube al coeficiente de transferencia de calor de una partícula aislada. Por definición, un factor efectivo de transferencia de calor de esta forma permite que la temperatura y el tiempo de ignición de la nube sean calculados utilizando el modelo de partícula individual con el coeficiente de transferencia de calor para una partícula aislada, modificado por el factor efectivo de transferencia de calor.

II.2.5.9 Tiempo de combustión de la nube

Annamalai et al. (1987) desarrollaron las ecuaciones de conservación para la masa, especies y el calor con el fin de describir la tasa de combustión de una nube de partículas de carbón. Bajo la simplificación de suposiciones de una nube isotérmica sin flujo de Stefan, estas ecuaciones se redujeron a aquellas que describen la combustión de una partícula porosa de carbón que ha sido discutida en detalle en otros estudios [(Satterfield et al., 1963), (Arise, 1975), (Sotirchos et al., 1984), (Cussler, 1984)]. En análisis, Annamalai et al. (1987) definieron un factor efectivo de la combustión que es análogo al pellet, o a la partícula, el factor efectivo para la combustión de carbón poroso. En la ecuación que describe el factor efectivo de combustión, la raíz cuadrada del número del grupo de combustión es idéntica a la del modelo de Thiele para la combustión de carbón poroso. Entonces, se espera que la tasa de combustión de la nube disminuya a medida que el número del grupo de combustión de la nube aumenta.

II.3 Definiciones básicas de radiometría y fotometría

La *radiometría* describe la transferencia de energía (o energía por unidad de tiempo, potencia) desde una fuente a un detector, admitiendo la validez del modelo geométrico de trayectorias y la conservación de la energía a lo largo de un tubo de rayos. Cuando esta transferencia de energía del emisor al detector se normaliza a la respuesta espectral del ojo de un observador humano, se denomina *fotometría*.

La relación entre la “luminosidad” de una escena visualizada y la “luminosidad” de la correspondiente imagen registrada es, obviamente, uno de los parámetros fundamentales de los sistemas ópticos de formación y/o registro de imagen. Esta relación incluye dos características diferentes pero interrelacionadas:

- la amplitud de la señal de salida, normalmente, caracterizada por el voltaje correspondiente a cada valor de la intensidad luminosa incidente en el sensor y

- la relación entre las curvas espectrales de respuesta del sensor y del ojo de un observador humano

Puesto que las escenas en el espectro visible y en el infrarrojo cercano están habitualmente iluminadas por fuentes naturales (sol, luna, estrellas) o artificiales que afectan tanto al objeto de interés en la imagen como al fondo de la misma, los elementos de interés pueden ser detectados únicamente cuando poseen diferencias de reflectancia con su entorno.

La Comisión Internacional de Iluminación define las franjas espectrales en el rango óptico, las cuales se presentan en la tabla II.2:

Tabla II. 2: Franjas espectrales en el rango óptico

Nombre	Rango de Longitudes de Onda
UV-C	100 nm – 280 nm
UV-B	280 nm – 315 nm
UV-A	315 nm – 400 nm
VIS (visible)	(360-400) nm hasta (760-800) nm
IR-A (infrarrojo cercano, near IR, NIR)	780 nm – 1400 nm
IR-B	1.4 μm – 3.0 μm
IR-C (infrarrojo lejano, far IR)	3.0 μm – 1.0 mm

Radiancia espectral

La radiancia espectral L_e es la cantidad de flujo radiante (Φ , energía por unidad de tiempo, W) por unidad de longitud de onda (μm) emitida en un cono por unidad de ángulo sólido (estereorradián, sr) por una fuente cuya área (A_s) se mide en metros cuadrados.

$$L_e = \frac{\partial^2 \Phi(\lambda)}{\partial A_s \partial \Omega} \quad (\text{II.32})$$

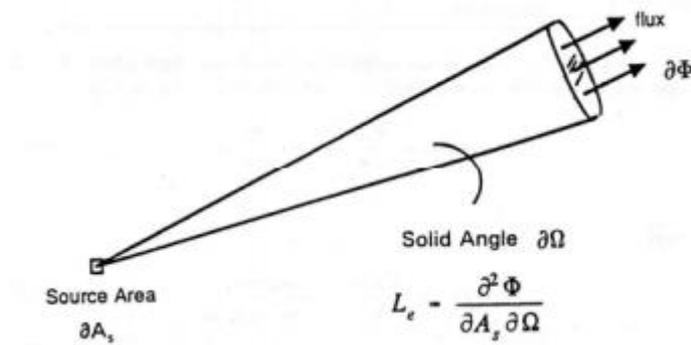


Figura 2. 4: Radiancia espectral

II.3.1 Definiciones

Energía radiante, Q: es la cantidad de energía que, incide sobre, se propaga a través de y es emitida desde una superficie de área dada en un período de tiempo dado. Se mide en J.

Energía radiante espectral, Q_λ: es la energía radiante por intervalo unitario de longitud de onda. Se mide en J/μm o J/nm.

$$Q_{\lambda} = \frac{dQ}{d\lambda} \quad (\text{II.33})$$

Flujo radiante, Φ: es el flujo de energía radiante por unidad de tiempo. Se mide en Watts.

$$\Phi = \frac{dQ}{dt} \quad (\text{II.34})$$

No obstante, cuando la radiación incide en un dispositivo que produce una señal (voltaje u otra), proporcional a la radiación incidente, la magnitud importante es la “cantidad total de flujo” en vez del flujo por unidad de área, por lo que, en estos caso, resulta necesario especificar la extensión espacial del campo de radiación cuyo flujo se está considerando.

Flujo radiante espectral, Φ_λ: es el flujo de energía radiante por unidad de tiempo y unidad de longitud de onda. Se mide en W/nm.

$$\Phi_{\lambda} = \frac{dQ_{\lambda}}{dt} = \frac{d\Phi}{d\lambda} \quad (\text{II.35})$$

Irradiancia, E: es la densidad de flujo radiante por unidad de superficie que incide sobre, atraviesa y/o emerge de un punto en la superficie especificada. Deben incluirse todas las direcciones

comprendidas en el ángulo sólido hemisférico por sobre o bajo el punto en la superficie. Se mide en W/m^2 .

$$E = \frac{d\Phi}{dA} \quad (\text{II.36})$$

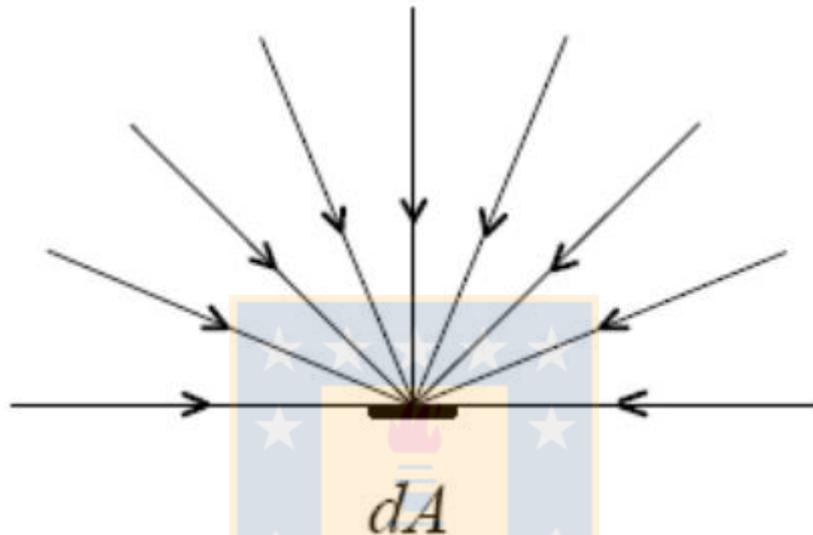


Figura 2. 5: La irradiancia se refiere al flujo radiante por unidad de área incidente en un punto de una superficie procedente de un ángulo sólido hemisférico.

La irradiancia emitida por una superficie se denomina *exitancia*, M , y tiene las mismas unidades y expresión para su definición. La *exitancia* también se ha denominado, en el pasado, *emitancia*, aunque este término se aplica en la actualidad como equivalente a la *emisividad*, propiedad de la superficie del elemento emisor.

La irradiancia es, por lo tanto, función de la posición específica del punto considerado sobre la superficie que, en general, debe indicarse. Cuando sea conocido o se pueda asumir que la irradiancia es constante en la zona considerada de la superficie, puede omitirse la especificación del punto considerado. La irradiancia es la magnitud más importante para caracterizar la incidencia o emisión de radiación por una superficie cuando no es necesario detallar la distribución angular o direccional de la radiación.

Intensidad radiante, I: es la densidad de flujo radiante por unidad de ángulo sólido que incide en, atraviesa y se emite por un punto en el espacio propagándose en una dirección específica. Se mide en W/sr.

$$I = \frac{d\Phi}{d\omega} \quad (\text{II.37})$$

La intensidad radiante es una función de la dirección hacia y/o desde el punto para el cual se define, siendo necesario indicar explícitamente el punto y la dirección considerados. Para la mayoría de las fuentes luminosas reales es una función fuertemente dependiente de la dirección y es una magnitud muy útil para caracterizar fuentes puntuales o muy pequeñas comparadas con la distancia desde la fuente al observador o al detector.

Intensidad radiante espectral, I_λ: es el flujo radiante por unidad de ángulo sólido y por unidad de longitud de onda, incidente en, atravesando, y emitido por un punto en el espacio propagándose en una dirección específica. Se mide en W/(sr·nm).

$$I_{\lambda} = \frac{dI}{d\lambda} = \frac{d^2Q_{\lambda}}{d\omega dt} = \frac{d^2\Phi}{d\omega d\lambda} \quad (\text{II.38})$$

Radiancia, L: es la densidad de flujo radiante por unidad de área y de ángulo sólido, incidente en, atravesando, y/o emitido por un elemento de superficie centrado en un punto en el espacio propagándose en una dirección específica. Se mide en W/(m²·sr).

$$L = \frac{d^2\Phi}{d\omega ds} = \frac{d^2\Phi}{d\omega dA \cos\theta} \quad (\text{II.39})$$

Donde el área transversal $dA \cos\theta$ del rayo es llamada área proyectada de la intersección rayo-superficie de área dA .

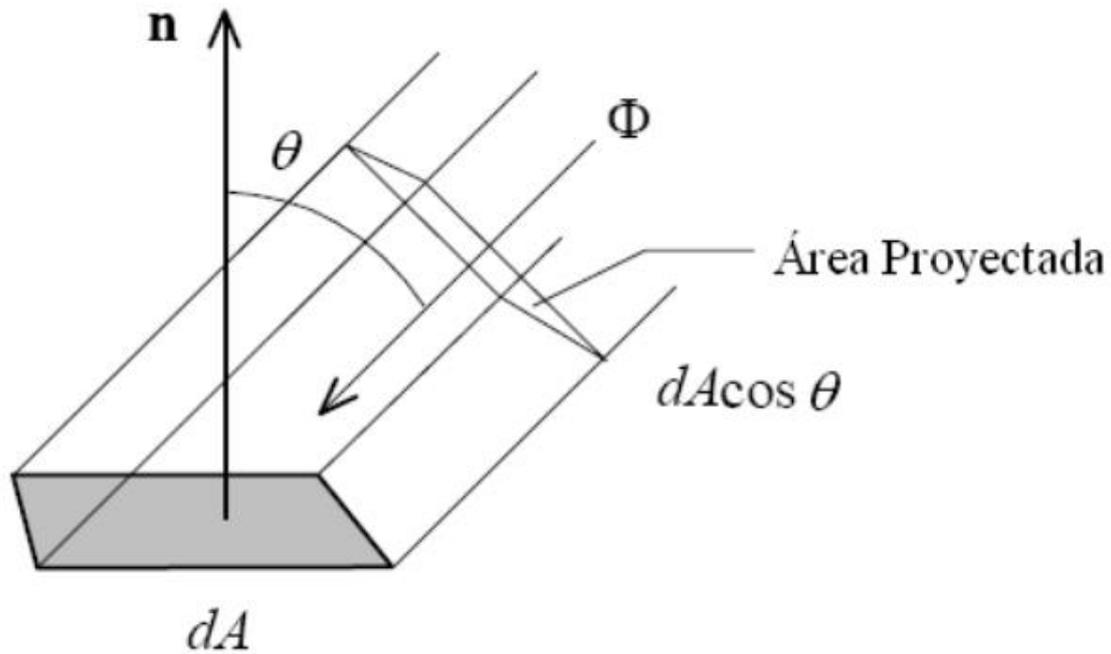


Figura 2. 6: Radiancia

La radiancia se puede entender como la intensidad por unidad de área proyectada o como la irradiancia por unidad de ángulo sólido desde el área proyectada. La radiancia es función de la posición y de la dirección.

Radiancia espectral, L_λ : es la densidad espectral de radiancia. Se mide en $W/(m^2 \cdot sr \cdot nm)$.

$$L_\lambda = \frac{dL}{d\lambda} = \frac{d^3\Phi}{d\omega dA \cos\theta d\lambda} \quad (II.40)$$

II.3.2 Temperatura de color

Todos los cuerpos que se encuentran a temperatura superior a la del cero absoluto emiten radiación, siendo su emisión mayor mientras más calientes se encuentren. La radiación de un cuerpo es función de la temperatura y de la longitud de onda. La ley de Planck describe el valor cuantitativo de la intensidad de radiación a una temperatura y longitud de onda específicos. El radiador térmico perfecto se llama cuerpo negro. Un cuerpo negro emite y absorbe toda la radiación incidente.

La radiación espectral para una superficie de cuerpo negro obedece la ley de Planck:

$$I_{\lambda b} = \frac{c_1}{\lambda^5 \left(e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1 \right)} \quad (II.41)$$

Donde $c_1 = 374.177107 \cdot 10^{20} \frac{[\mu W \text{ nm}^4]}{[cm^2]}$, $c_2 = 1.4387752 \cdot 10^7 [nmK]$, la longitud de onda está en $[nm]$ y la intensidad está en $[\mu W/(cm^2 nm)]$.

La pirometría óptica es una técnica de termometría que se basa en la detección de radiación electromagnética emitida por un objeto. Para radiación de cuerpo negro, la conocida ley de Planck describe la distribución de energía como una función de la temperatura del objeto y la longitud de onda de emisión. Sin embargo, objetos reales, no exhiben las características ideales de la radiación de cuerpo negro, ya que la emisividad siempre es menor que uno y puede depender de la longitud de onda, temperatura, dirección y también de las condiciones de la superficie del cuerpo. Los pirómetros ópticos que operan a dos o más longitudes de onda proveen al menos compensación parcial a esas variables.

La pirometría de dos colores es una técnica que tiene por objetivo obtener la temperatura del cuerpo emisor sin tener que conocer el valor de su emisividad. Sin embargo, para que el método entregue un resultado correcto es necesario que el cuerpo emisor se comporte como un cuerpo “gris” ya que de lo contrario la temperatura obtenida diferirá de la temperatura real del objeto.

Un cuerpo gris es un cuerpo emisor que posee una emisividad constante para todas las longitudes de onda en las que emite radiación.

La pirometría de dos colores sólo entrega resultados confiables cuando el cuerpo emisor se comporta como un cuerpo gris y también cuando las longitudes de onda seleccionadas no presentan radiación no equilibrada como por ejemplo las líneas de emisión o absorción atómicas.

Para una superficie que no sea un cuerpo negro:

$$I_\lambda = \frac{\varepsilon_{\lambda,T} c_1}{\lambda^5 \left(e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1 \right)} \quad (\text{II.42})$$

Para obtener la expresión se realizan las siguientes suposiciones:

1. Se considera emisividad constante (cuerpo gris).
2. Se considera que las longitudes de onda seleccionadas no presentan radiación no equilibrada, ya sea en forma de líneas de emisión o de absorción.
3. Se asume que se cumple la condición $\frac{c_2}{\lambda T} \gg 1$.

Cuando se cumplen estas suposiciones, es posible aproximar la ecuación II.42 a la siguiente forma simplificada:

$$I = \frac{\varepsilon c_1 \lambda^{-5}}{\frac{c_2}{e^{\lambda T}}} \quad (\text{II.43})$$

La expresión anterior se conoce como la simplificación para la región de Wien. La simplificación de Wien es válida con mucha precisión para longitudes de onda de 3 a 4 veces menores que $\lambda = c_2/T$.

Al medir la intensidad de radiación a dos longitudes de onda distintas y tomar el cuociente de ambas expresiones:

$$I_1 = \frac{\varepsilon c_1 \lambda_1^{-5}}{\frac{c_2}{e^{\lambda_1 T}}} \quad (\text{II.44})$$

$$I_2 = \frac{\varepsilon c_1 \lambda_2^{-5}}{\frac{c_2}{e^{\lambda_2 T}}} \quad (\text{II.45})$$



se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\lambda_1^{-5} \lambda_2^5}{e^{\left(\frac{c_2}{\lambda_1 T}\right)} e^{-\left(\frac{c_2}{\lambda_2 T}\right)}} \quad (\text{II.46})$$

Luego, aplicando logaritmo natural y al realizar algunas manipulaciones algebraicas simples a la expresión II.46 se llega a la conocida ecuación de pirometría de dos longitudes de onda (pirometría de dos colores):

$$T = c_2 \left(\frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1 \lambda_2} \right) \ln \left(\frac{I_2 \lambda_2^5}{I_1 \lambda_1^5} \right) \quad (\text{II.47})$$

Una de las principales debilidades del método es que como se realizan sólo dos mediciones de temperatura no es posible realizar estimaciones del error. Otra debilidad importante

es que si en las longitudes de onda seleccionadas existen líneas de emisión o de absorción, la medición de temperatura entregaría un resultado erróneo.

Al incrementar la cantidad de longitudes de onda con las que se trabaja es posible realizar una mayor cantidad de cálculos de temperatura con lo cual es posible calcular la media y luego la desviación estándar de la distribución de temperaturas calculadas.

Con el mismo principio de suposición de cuerpo gris, se puede obtener la temperatura aparente a partir del método de 3 colores y del método de 4 colores.

Método de 3 colores

El método de 3 colores o 3 longitudes de onda se utiliza una razón doble, considerando tres intensidades de radiación.

$$T_a = \frac{c_2 \left[\frac{2}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_3} \right]}{\ln \left[\frac{L_1 L_3}{L_2^2} \left(\frac{\lambda_2^2}{\lambda_1 \lambda_3} \right)^5 \right]} \quad (\text{II.48})$$

Donde los términos L_1 , L_2 y L_3 corresponden a las intensidades de radiación a las longitudes de onda λ_1 , λ_2 y λ_3 , respectivamente.

Método de 4 colores

De forma similar al método de 3 colores, se utiliza 3 razones para formar una sola y se utilizan 4 intensidades de radiación.

$$T_a = \frac{c_2 \left[\frac{2}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_4} - \frac{2}{\lambda_3} \right]}{\ln \left[\frac{L_1 L_3^2}{L_2^2 L_4} \left(\frac{\lambda_1 \lambda_3^2}{\lambda_2^2 \lambda_4} \right)^5 \right]} \quad (\text{II.49})$$

II.3.3 Antecedentes del estado del arte en el estudio de la radiación emitida por la combustión de concentrados sulfurados

La oxidación de minerales es un proceso complejo que involucra productos gaseosos y de especies intermedias dando lugar a emisión y absorción de espectros que llevan información importante sobre el proceso de reacción. En este trabajo de investigación se desarrollaron mediciones de los espectros emitidos a los cuáles se buscó relacionarlos con los modelos que describen los fenómenos que ocurren en los procesos de fusión oxidante.

El uso de la información espectral en la industria de producción primaria de metales no ferrosos es casi inexistente. Sólo en la última década, algunos estudios han considerado la emisión de luz de la llama del convertidor Pierce Smith como fuente de información para identificar algunos parámetros del proceso como el punto final del proceso de producción de escoria, el control en línea del contenido de hierro en el metal blanco y el control de calidad de la escoria (Prietl, 2004).

La información proporcionada por los espectros ha sido suficiente para investigar: estructura de la llama, los procesos de reacción en la mayor parte de mezclas pirotécnicas, el movimiento y combustión de partículas individuales, los procesos de encendido de pólvoras, etc. (Weisr y Esenreacoch).

La mayoría de los estudios realizados hasta la fecha consideran el diseño del pirómetro óptico de dos colores para medir la temperatura de las partículas que reaccionan. No hay informes sobre mediciones de radiación espectral completa emitida por las partículas. Este sistema también puede medir el tamaño de las partículas mediante un arreglo óptico considerando fibra óptica y el centrado de lentes. Se han usado diferentes bandas espectrales en diferentes trabajos, esto debido al hecho de que la medición de temperatura basada en la información espectral depende de muchos factores, como la emisividad del material y la existencia de emisiones adicionales y la absorción de banda espectral, debido a las especies gaseosas presentes en el campo visual del pirómetro.

Todos estos estudios se han llevado a cabo a nivel de laboratorio utilizando diferentes reactores verticales, principalmente laminares, (drop tube), para tener un ambiente controlado. Reactores similares y equipos de medición se han utilizado en el estudio de combustión de las partículas de carbón (Bejarano et al. 2007).

Los primeros trabajos que han analizado los fenómenos físico-químicos básicos de las diferentes partículas de sulfuro (Sohn 1985-1995, Jorgensen 1975-1985, Brimacombe 1990) permitieron la caracterización del fenómeno de la combustión flash para partículas individuales, determinando las temperaturas de encendido y el mecanismo de las transformaciones heterogéneas entre las partículas minerales, el gas y las fases de fundido producidas durante la combustión. Actualmente, el trabajo efectuado en este campo permite una buena comprensión de la transformación físico-química en la combustión de partículas de minerales específicos y aislados, pero no se ha analizado el comportamiento de un grupo de partículas para ampliar esta descripción a la llama durante la combustión.

Debido a la tasa extremadamente alta de reacciones, la medición propuesta en este trabajo usando el análisis espectral de radiación es casi la única forma de tener información en línea para la validación de los modelos matemáticos.



III.1 Materiales y reactivos

Para el desarrollo de las pruebas en el horno droptube se utilizaron tres tipos de concentrados, los que fueron seleccionados de acuerdo a su razón S/Cu. Las condiciones de operación se resumen en la Tabla III.1.

Tabla III. 1: Resumen de las condiciones experimentales

Parámetro	Valor
Temperatura del reactor, K	773 ±5
Concentración de O ₂ en N ₂ , %-vol	30, 45, 60, 80
Tipo de concentrado (razón S/Cu)	A (1.03), B (1.24), C (1.74)

Las concentraciones de cobre, hierro y azufre de cada concentrado, se presentan en la Tabla III.2. Estos datos son el promedio de tres análisis químicos y se encuentran en el anexo I.

Tabla III. 2: Composición química de los concentrados de cobre empleados (% peso).

Tipo de concentrado	S	Cu	Fe	S/Cu
A	32.18	31.13	28.27	1.03
B	33.98	28.44	27.76	1.19
C	38.09	21.83	31.89	1.74

Los concentrados contienen principalmente calcopirita, bornita y piritita, el resto se completa con otros sulfuros de cobre, óxidos de hierro, fases portadoras de arsénico, ganga y otros minerales menores. En la Tabla III.3 se presentan los contenidos mineralógicos identificados y su correspondiente porcentaje. Los datos generales se encuentran en el Anexo I.

Tabla III. 3: Composición mineralógica de los concentrados

Concentrado	A	B	C
	% peso	% peso	% peso
CuFeS ₂	89.17	67.44	61.23
Cu ₅ FeS ₄	0.89	2.13	1.24
FeS ₂	5.08	17.71	31.23
CuS	2.00	7.02	3.26
FeO	0.46	0.44	0.61
Cu ₂ O	0.02	0.06	0.05
SiO ₂	1.92	2.05	2.03
Otros	0.46	3.15	0.30

En los Anexos II y III se presentan los porcentajes de fases del grupo ganga y el análisis modal por fracción de tamaño, respectivamente.

Por otra parte, los gases utilizados para las mediciones en el horno droptube fueron oxígeno y nitrógeno grado técnico (99.7% y 99.996% de pureza, respectivamente) para la mezcla de gas, ambos suministrados por INDURA S.A.

Para el desarrollo de las pruebas de fusión de ejes y matas de cobre, los reactivos utilizados fueron sulfuro de cobre (Cu_2S), sintetizado en el Laboratorio de Pirometalúrgica del Departamento de Ingeniería Metalúrgica y sulfuro de hierro II (FeS), el cual se obtuvo desde un proveedor (Sigma Aldrich). La pureza del Cu_2S es de 90% (el resto lo componía 7% CuO y 3% de inerte) y la del FeS es de 99.9%.

III.2 Equipos e instrumentos experimentales

III.2.1 Horno “droptube”

Las pruebas de combustión de concentrados de cobre fueron ejecutadas en un horno vertical de flujo laminar, calentado eléctricamente llamado “drop tube” o reactor de caída libre (ver esquema general en figura 3.1), dotado de un control de temperatura que permitía alcanzar hasta 520 °C. La temperatura se medía mediante una termocupla acoplada al reactor. En la parte superior del horno se ajustó una lanza refrigerada con agua, a través de la cual se alimentaban los reactivos. En la misma lanza, se inyectaban los gases requeridos para las condiciones de operación. El suministro de gases fue obtenido desde bombonas de nitrógeno y oxígeno grado técnico. El oxígeno ingresaba directamente a través de la lanza y salía al horno en la salida de ésta. El nitrógeno entraba al horno por el tubo donde se introducía la sonda de medición espectral. Cada uno de los gases contaba con un flujómetro y se ajustaba el flujo al nivel deseado. El circuito se trazó íntegramente en tubería de acero inoxidable.

La reacción ocurre en el interior del eje del horno donde el concentrado se mezclaba con el oxígeno que sale de la lanza y reaccionaba de manera instantánea a la temperatura del horno.

Los productos provenientes de las reacciones se depositaban en un receptáculo enfriado por aire en el fondo del horno, siendo retirados al momento de terminar cada experiencia y para realizar sus respectivos análisis.

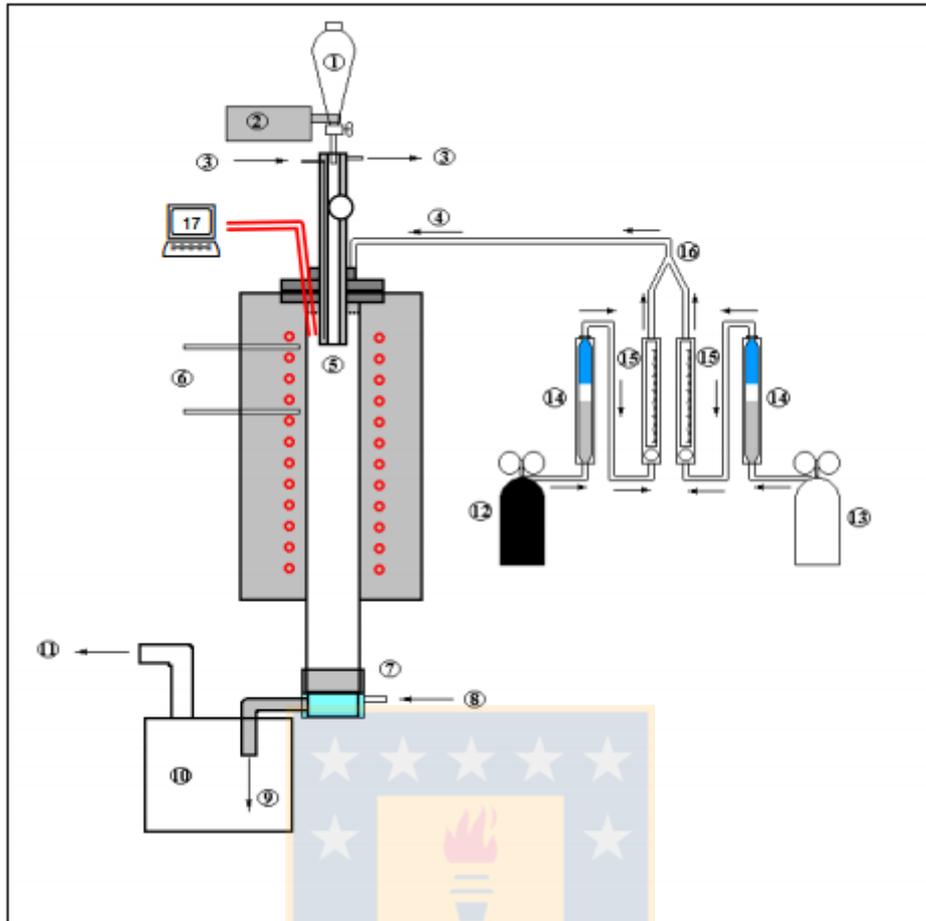


Figura 3. 1: Montaje experimental para combustión de concentrados.

1: almacenamiento de concentrado; 2: control vibratorio de alimentación; 3: sistema de refrigeración por agua de la lanza de alimentación; 4: entrada del gas al anillo de distribución; 5: lanza; 6: termocupla de control del horno; 7: sistema refrigerado (aire) para la recepción de partículas; 8: aire de refrigeración para 7; 9: salida de gas del “drop tube”; 10: sistema de separación y recuperación de polvo; 11: gas rico en SO₂ a neutralización; 12: bombona de O₂; 13: bombona de N₂; 14: disecadores; 15: flujómetros; 16: mezclador de gas; 17: sonda y captura de espectro.

III.2.2 Lanza

Para alimentar el concentrado al horno se utilizó una lanza refrigerada, la que estaba instalada en el tope del reactor. A ésta se alimentó concentrado de manera semi-continua, ya que la tasa de alimentación no podía ser controlada en forma continua debido a la estructura de la lanza. Además, en su tope, la lanza poseía dos tubos los cuales correspondían a la entrada y salida del agua de refrigeración. Adicionalmente, hay un tercer tubo en el cual entraba el oxígeno, que se mezclaba con el concentrado en la salida de la lanza. Finalmente, por el centro de la lanza estaba ubicada una sonda de fibra óptica resistente a alta temperatura, en donde se realizaron las mediciones espectrales. En el mismo tubo de la sonda estaba conectada una manguera que alimentaba el nitrógeno. Este gas se alimentó con el propósito de mantener la lanza refrigerada y además para controlar el potencial de oxígeno requerido para cada prueba en particular.



Figura 3. 2: Lanza de alimentación de concentrado.

III.2.3 Horno de fusión

En el horno de fusión se realizaron las mediciones de fusión de sulfuros de cobre y hierro. El reactor utilizado es un equipo calentado eléctricamente y que está aislado por ladrillos refractarios y lana mineral. El equipo posee una tapa circular de cemento refractario. Además, la temperatura del horno estaba controlada por una termocupla tipo K que se encuentra en su interior. En la Figura 3.3, se presenta un esquema general del montaje.

En un punto determinado dentro del horno, se introdujo un crisol con una mezcla de Cu_2S y FeS . El sistema se mantuvo inerte con nitrógeno para asegurar que el contenido sólo funda y no se oxide. El gas fue desoxidado previamente a la experiencia haciéndolo circular a través de un horno horizontal con virutas de cobre en su interior a $600\text{ }^\circ\text{C}$ para remover el oxígeno contenido en el nitrógeno industrial.

Se introdujo una sonda justo por sobre la superficie del crisol y una vez que la muestra estuvo fundida, se registraron las mediciones espectrales a distintas temperaturas.

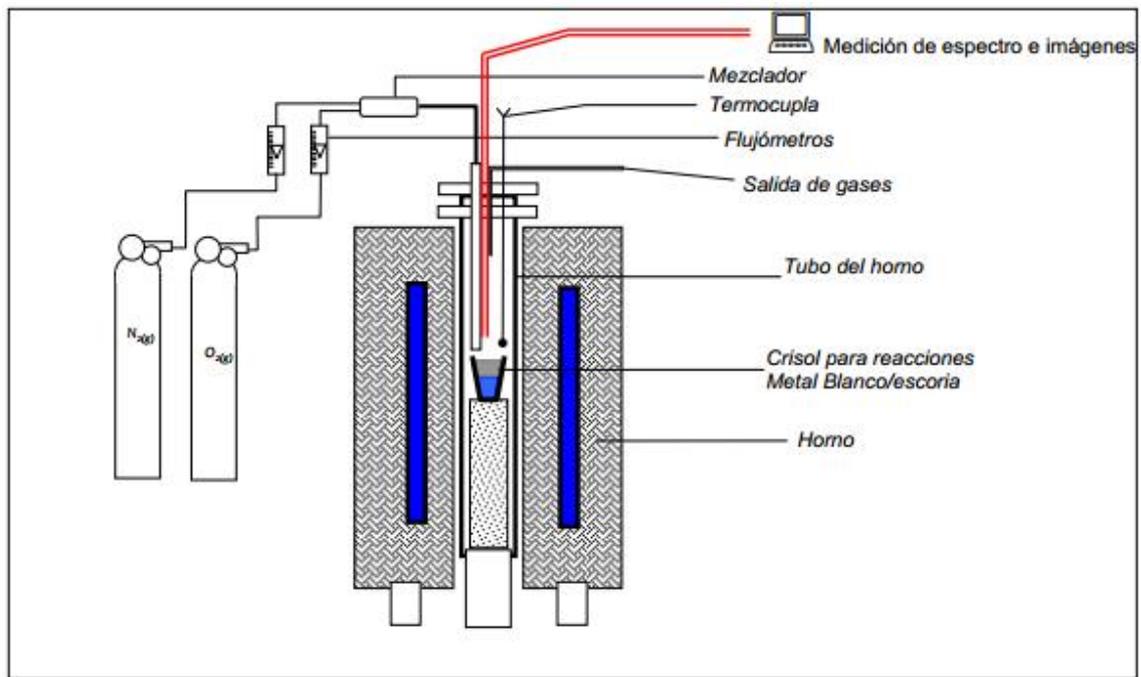


Figura 3. 3: Montaje experimental a utilizar en las pruebas de evaluación del espectro durante la conversión de matas de cobre a nivel de crisol.

III.2.4 Sonda

La sonda, que se introdujo a los hornos para las mediciones, se presenta en la Figura 3.4. Esta sonda a alta temperatura fue fabricada por AVANTES, modelo FCR-7-400BX-HTX con conexión a un gas (en este caso fue N_2 para controlar la temperatura del lente cuando se captó la combustión).



Figura 3. 4: Sonda utilizada para las mediciones espectrales.

III.2.5 Espectrofotómetro para visible

Para las mediciones espectrales en el rango visible e infrarrojo cercano se utilizó un espectrofotómetro de fibra óptica modelo Ocean Optics USB 4000 (ver Figura 3.5). Este instrumento es un detector lineal de 3648 longitudes de onda en el rango VIS-NIR 350-1000 nm.



Figura 3. 5: Espectrofotómetro Ocean Optics USB 4000 para el rango visible.

III.2.6 Espectrofotómetro para infrarrojo

Para las mediciones espectrales en el rango infrarrojo cercano se utilizó un espectrofotómetro de fibra óptica modelo Ocean Optics NIR 512 (ver Figura 3.6). Este instrumento es un detector lineal de InGaAs de 512 longitudes de onda en el rango NIR 900-1700 nm.



Figura 3. 6: Espectrofotómetro Ocean Optics NIR 512 en el rango infrarrojo cercano.

III.3 Preparación de muestras

III.3.1. Preparación de concentrados para la combustión

Para realizar las mediciones de combustión, se preparó cada concentrado de la siguiente manera:

1. El concentrado se secó por un día.
2. El concentrado fue pasado a través de un tamiz de malla #100.
3. Se dejó el concentrado remanente bajo malla #100 en el horno de secado hasta que se efectuó el experimento.

III.3.2 Preparación de mezcla de Cu_2S - FeS para la fusión

Para realizar las mediciones de fusión de mata y metal blanco, se prepararon las mezclas como sigue:

1. El Cu_2S sintetizado se secó a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por un día.
2. El Cu_2S seco se hizo pasar a través de un tamiz de malla #100.
3. Se dejó el Cu_2S remanente bajo malla #100 en el horno de secado hasta que se realizó el experimento.
4. Al momento antes de efectuar el experimento, se mezcló el Cu_2S con el FeS . Ambos se colocaban en un crisol de alúmina de 120 mL. La mezcla debía contener 100 g.
5. Se mezclaron los reactivos de acuerdo a la ley de cobre requerida para cada experimento.

Estos porcentajes se presentan en la Tabla III.4:

Tabla III. 4: Contenido de Cu, Fe y S de las mezclas Cu_2S - FeS utilizada para la fusión de matas y metal blanco. (%)

Cu (estándar)	Cu (real)	Fe	S
FeS puro	0	63.53	36.47
55	53.36	19.77	23.84
60	58.21	15.79	22.69
65	63.05	11.82	21.54
70	67.9	7.84	20.39
75	72.75	3.86	19.24
Cu_2S sintetizado	77.46	0	18.13

III.4 Metodología experimental

III.4.1 Combustión de concentrados

Para realizar la medición espectral de combustión de concentrados de cobre, primero se calentó el horno a 500 °C al mismo tiempo que la lanza inyectora era refrigerada con agua para asegurar que la combustión ocurra dentro del reactor y no dentro de la lanza.

Alcanzada la temperatura del horno, se ajustaban los sopladors de nitrógeno y oxígeno al potencial requerido para cada medición. Los porcentajes del gas oxidante fueron 30, 45, 60 y 80%. Los gases se inyectaban de manera continua durante todo el proceso de medición.

Una vez alcanzadas las condiciones de operación, se introducía la sonda de alta temperatura con nitrógeno al interior de la lanza para asegurar que la sonda no alcanzara su máxima temperatura (aproximadamente 600 °C).

Inmediatamente después de que la sonda era introducida en la lanza, las partículas de concentrado eran alimentadas al horno mediante un alimentador mecánico vibratorio.

Luego, al comenzar las reacciones de concentrado de cobre con oxígeno, se procedía a la captura de datos espectrales generados por éstas.

Los productos caen al fondo del reactor donde son recogidos en un recipiente para su posterior análisis.

Este procedimiento se repitió para cada tipo de concentrado presentado en el Capítulo III.1.

III.4.2 Fusión de mata y metal blanco

Para realizar la medición espectral de la mata y metal blanco fundidos, primero se calentó el reactor a 1210 °C. Esta temperatura fue elegida porque con ella se asegura la fusión de la mezcla de acuerdo al diagrama de fases binario Cu₂S-FeS.

Cuando el reactor alcanzaba la temperatura, se soplabo nitrógeno, previamente desoxidado, a una tasa de 9 L/min para desplazar todo el oxígeno que pudiera haber al interior del horno.

Una vez que el oxígeno era desplazado se abría la tapa del horno sin dejar de soplar nitrógeno y se introducía el crisol con 70 g de la muestra de mata o metal blanco, según

correspondía. Después de eso, se volvía a tapar el horno y se incorporaba una termocupla adosada al crisol para verificar que la temperatura era la misma que la indicada en el control del reactor.

Luego, se esperaba durante 20 min hasta que la mezcla se hubiera fundido completamente. Entonces, se procedía a quitar la cubierta del orificio dispuesto para la medición espectral de la radiación emitida por la muestra, la cual se realizaba inmediatamente. El tiempo de medición era de 20 s.

Una vez realizada la medición, se introducía rápidamente un muestreador de acero para extraer una muestra del material fundido enfriando en agua para su posterior análisis. Después de eso, la cubierta se volvía a colocar en su posición.

Finalizado este proceso, se aumentaba la temperatura del horno en 20 °C y se realizaba el mismo procedimiento mencionado anteriormente. Así se hizo sucesivamente hasta alcanzar la temperatura de 1270 °C. Es decir, el rango de temperaturas en que fueron realizadas las mediciones espectrales fue 1210, 1230, 1250 y 1270 °C.

III.5 Captura de datos

La captura de datos se implementó en la plataforma LabVIEW. A continuación se presenta una descripción general de esta plataforma.

III.5.1 LabVIEW

La plataforma LabVIEW es un sistema de programación gráfica diseñada para aplicaciones orientadas a la adquisición, análisis, control y visualización de datos.

La programación se desarrolla creando instrumentos virtuales (VIs), que simulan un instrumento real mediante un panel frontal y un diagrama de bloques. Cada bloque está creado mediante lenguajes de programación tradicionales. Sin embargo, LabVIEW proporciona todas las herramientas básicas, por lo que es posible crear nuevos instrumentos virtuales a partir de bloques y otros VIs sin necesidad de programar en otro lenguaje. Los diagramas de bloque o parte trasera de los VIs deben ser diseñados de izquierda a derecha, con herramientas que permiten volver hacia atrás como en un diagrama de control.

III.5.2 Integración espectrofotómetro y labVIEW

El software nativo del espectrofotómetro USB4000, presentado en la sección III.2.5, es SpectraSuit de Ocean Optics. Sin embargo, es posible utilizar sus funciones en LabVIEW utilizando los drivers o Virtual Instruments creados por Ocean Optics.

El correcto uso del USB4000 en LabVIEW implica 7 pasos:

1. Establecer una conexión
2. Habilitar las funciones de los radiómetros conectados
3. Establecer tiempo de integración en μs
4. Obtener vector de longitudes de onda
5. Obtener espectro medido
6. Inhabilitar las funciones de los radiómetros conectados
7. Finalizar la conexión

III.5.3 Esquema general del software diseñado

El software está diseñado para el monitoreo del proceso de fusión flash en un horno “droptube”, por lo tanto, la principal visualización es la dinámica del proceso representado por la temperatura. El proceso de monitoreo está separado en 5 grandes bloques:

1. Conexión e inicialización del espectrofotómetro: se realizando los pasos 1 a 3 de la sección III.5.2.
2. Captura de datos y procesamiento de señales: Se realizan los pasos 4 y 5 de la sección III.5.2, se calibran los espectros en línea y se elimina el ruido mediante wavelets.
3. Selección de parámetros de análisis: selección de longitud de onda y métodos de cálculo.
4. Cálculo de temperatura: utiliza los parámetros definidos en 3.
5. Desconexión del espectrofotómetro: realiza los pasos 6 y 7 de la sección III.5.2.

Como se trata de un proceso experimental, con materias primas e instrumentos de valor considerable, las pruebas fueron de corta duración, por lo que el software utilizado en esta etapa experimental de la presente Tesis se realizó mediante dos softwares por separado.

El software número 1 guarda los datos capturados del proceso en tiempo real y el software número 2 recrea el monitoreo del proceso con los respectivos análisis y tratamiento de señales en base a los datos guardados por el software número 1.

Para mayores detalles acerca de la realización y utilización de estos software así como también de las representaciones y esquemas de éstos hacer referencia a los trabajos realizados por Loeza (2014) y Villagrán (2014).

IV.1 Introducción

A continuación se presenta el trabajo experimental detallado, con los resultados y su respectivo análisis. En primer lugar, se indican los resultados de la caracterización de las materias primas para especificar las condiciones a las que éstas se alimentan al sistema. Más adelante, se entregan todos los resultados de las reacciones de combustión de los concentrados de cobre, la cantidad de cobre, hierro y azufre en la salida, así como también se presentan los valores de las temperaturas adiabáticas, porcentaje de remoción de azufre y contenido de magnetita, todo esto derivado del balance de masa aplicado al sistema de combustión de concentrados, para cada potencial de oxígeno y temperatura del horno. Además, se muestran los resultados de las mediciones espectrales y las temperaturas obtenidas por el método de pirometría de dos colores. Por último, se muestran los resultados de las mediciones de fusión de eje y metal blanco, así como los contenidos de cobre e hierro que se obtuvieron después de cada medición. Finalmente, se mostrarán los resultados de las mediciones espectrales de estas mediciones.

IV.2 Caracterización

IV.2.1 Reactivos

La Tabla III.2 presenta los promedios de los porcentajes en peso de Cu, Fe y S de los distintos concentrados de cobre utilizados en las mediciones de combustión.

Como se puede apreciar, el concentrado A es el que tiene más proporción de cobre, lo sigue el B y después el C. Análogamente, el concentrado A es el que tiene menor presencia de azufre comparado con los concentrados B y C. Esto se ve reflejado en la relación S/Cu. Después de esto, se hace necesario revisar las especies mineralógicas que están contenidas en estos concentrados, haciendo énfasis principalmente en las especies que contribuyen a las reacciones químicas que se producen en la combustión de éstos.

De la Tabla III.3 presentada en la Sección III, se puede obtener el porcentaje de cobre, hierro y azufre. La Tabla IV.1 presenta la comparación entre el análisis químico y los porcentajes obtenidos por el ajuste de las especies mineralógicas presentes en los concentrados, donde se puede apreciar que no existe mayor diferencia entre estos porcentajes.

Tabla IV. 1: Comparación del contenido de Cu, Fe y S obtenido por análisis químico y obtenido por ajuste inferido de las especies mineralógicas presentes. (% en peso)

	Concentrado A		Concentrado B		Concentrado C	
	Ajuste	Químico	Ajuste	Químico	Ajuste	Químico
Cu	32.79	31.13	29.42	28.44	24.21	21.83
Fe	29.95	28.27	29.35	27.76	33.8	31.89
S	34.77	32.18	35.93	33.98	39.51	38.09

Tabla IV. 2: Especies presentes en los concentrados que no participan en las reacciones. (% en peso)

Otros	A	B	C
Fe ₂ SiO ₄	0.056	0.042	0.048
Cu ₃ AsS ₄	0.068	2.570	0.152
MoS ₂	0.280	0.408	0.056
PbS	0.003	0.005	0.003
ZnS	0.055	0.124	0.038

En la Tabla III.3 se puede apreciar que para el concentrado A la especie mayoritaria es calcopirita con un 89.17%, haciendo casi despreciable, en cantidad, a las demás especies presentes. Sin embargo, esto es diferente para los concentrados B y C, en donde la cantidad de calcopirita disminuye a un 67.44 y 61.23%, respectivamente. Además, en estos dos últimos aumenta considerablemente la cantidad de pirita, casi un 32% para el concentrado C. Con esto, se puede observar que la variación de la razón S/Cu se debe principalmente a la variación de contenido de calcopirita y pirita con respecto a cada uno de los concentrados estudiados.

Por otro lado, se puede suponer que las demás especies no influyen significativamente en los resultados que se obtienen de los balances que se mostrarán más adelante. Primero, porque la cantidad de éstas es despreciable comparada con la cantidad de CuFeS₂ y FeS₂ en un mismo concentrado y segundo, porque al compararlas con la cantidad presente en los otros concentrados, ésta es casi la misma.

En la Tabla IV.2 se aprecian las especies que se encuentran presentes en el concentrado pero que se supone no reaccionan. Se puede ver que para el concentrado B, el contenido de enargita alcanza el 2.5%, sin embargo, no se considera en los cálculos ya que su presencia no altera significativamente los resultados (menos del 1%).

IV.2.2 Productos

En la Tabla IV.3, se presentan las 12 experiencias, donde la letra indica el tipo de concentrado y el número el porcentaje de oxígeno al que se realizó el experimento.

Tabla IV. 3: Tipo de experimento y sus condiciones de operación

Prueba	Tipo de concentrado	Potencial de O ₂ (% vol.)
A-30	A	30
A-45	A	45
A-60	A	60
A-80	A	80
B-30	B	30
B-45	B	45
B-60	B	60
B-80	B	80
C-30	C	30
C-45	C	45
C-60	C	60
C-80	C	80

Una vez realizadas las mediciones de combustión de los concentrados, los productos de combustión fueron enviados a análisis químico y análisis mineraloquímicos mediante Qemscan.

Tabla IV. 4: Composición química de los productos de la combustión de concentrados (% peso).

	Cu	Fe	S
A-30	31.37	36.51	12.92
A-45	31.54	37.08	13.05
A-60	32.67	36.28	11.01
A-80	32.81	35.43	11.33
B-30	28.09	36.01	17.05
B-45	28.88	36.98	14.12
B-60	28.22	37.94	14.38
B-80	28.3	37.36	14.33
C-30	23.44	44.06	15.85
C-45	23.23	43.96	15.69
C-60	23.44	44.23	10.51
C-80	22.65	42.59	11.13

Al comparar la Tabla III.2 con la Tabla IV.4, se puede ver que la concentración de cobre se mantiene prácticamente en el mismo valor para cada concentrado y su respectivo producto. Además, se observa que no hay una variación significativa de los productos en función del potencial de oxígeno. Es decir, para cualquier concentración de oxígeno, la concentración de cobre es aproximadamente constante.

Por un lado, de las Tablas III.2 y IV.4 se observa que las concentraciones de azufre disminuyen significativamente, esto se debe a que la mayor parte del azufre contenida en las especies presentes en los concentrados se oxida a $\text{SO}_{2(g)}$, y por lo tanto, el porcentaje de S presente en el producto debe ser menor. Por otro lado, al hacer un análisis por concentrado, se obtiene que el azufre disminuye a medida que se aumenta el potencial de oxígeno, siendo esta diferencia más notoria en el concentrado C, el que precisamente contiene más azufre con respecto al cobre presente en el concentrado. En numerosos estudios se ha determinado que la oxidación de los minerales, específicamente del azufre presente en ellos está directamente relacionado con la concentración de oxígeno en el ambiente.

Sin embargo, en la concentración de hierro se presenta un problema. Al observar las Tablas III.2 y IV.4 se encontró una contradicción. En primer lugar, a diferencia del cobre, el cual prácticamente mantenía constante su porcentaje en peso, el hierro aumenta su porcentaje y en segundo lugar, el porcentaje del hierro aumenta considerablemente la proporción que había entre él y el cobre, lo que viola la ley de conservación de la masa. Cabe destacar que estos análisis químicos se hicieron en duplicado y además en los análisis de Qemscan se entregaron resultados similares, por lo tanto, vale decir que no es un problema de medición al momento de realizar los análisis. No obstante, es necesario mencionar que la lanza, por donde cae el concentrado antes de entrar al horno, es de acero inoxidable y probablemente, ésta se oxidó por las elevadas temperaturas, aun considerando que ésta estaba refrigerada y que no debió haber superado los 600°C . Estas diferencias pueden deberse también al contenido de hierro pegado en las paredes del horno debido a mediciones anteriores. Por último, podría deberse a una posible volatilización del cobre en los polvos que se van con los gases de combustión. Esto podría ser probable ya que a 1800 K , la presión de vapor del hierro es de aproximadamente 2.35 Pa (Gaskel, 2008), casi 40 veces más baja que la presión de vapor del cobre a la misma temperatura (ver Tabla II.1), tendencia que se mantiene a temperaturas más altas. Como se puede ver más adelante, es posible que esto ocurra ya que la llama de la combustión alcanza temperaturas elevadas.

A pesar de las dificultades que puede presentar la presencia de hierro en exceso en los productos de combustión, no deberían interferir en los análisis para el propósito del estudio en cuestión, que es la caracterización espectral de combustión de concentrados de cobre. Si bien los resultados de estos análisis son necesarios para comparar, los resultados de los análisis de presencia de cobre y azufre, así como también las especies mineralógicas presentes en los productos, serán suficientes para hallar tendencias que ayuden a explicar los fenómenos fisicoquímicos y buscar relaciones para con las mediciones espectrales.

Las Tablas IV.5, IV.6 y IV.7 muestran los resultados de los análisis mineralógicos de los productos de combustión de las 12 experiencias de laboratorio.

Tabla IV. 5: Especies químicas presentes en los productos de la combustión del concentrado A, bajo distintas condiciones de operación (% en peso).

Compuesto	A-30	A-45	A-60	A-80
CuFeS ₂	23.22	28.44	8.87	4.59
Cu ₅ FeS ₄	5.85	4.30	4.30	1.25
FeS ₂	1.04	1.35	0.73	0.75
Cu ₂ S	15.59	14.70	23.28	29.49
FeS	1.86	1.91	2.31	3.16
CuS	2.50	2.67	5.21	7.11
FeO	23.23	21.90	19.72	18.53
CuFeO ₂	5.51	4.81	11.24	11.07
Fe ₂ SiO ₄	0.54	0.89	2.97	2.21

Tabla IV. 6: Especies químicas presentes en los productos de la combustión del concentrado B, bajo distintas condiciones de operación (% en peso).

Compuesto	B-30	B-45	B-60	B-80
CuFeS ₂	14.23	21.31	23.77	23.75
Cu ₅ FeS ₄	3.04	6.73	5.68	5.30
FeS ₂	6.61	2.52	3.86	4.89
Cu ₂ S	20.42	14.85	10.98	11.04
FeS	9.29	6.55	8.11	7.56
CuS	4.01	3.45	2.99	2.27
FeO	13.41	18.37	18.35	17.96
CuFeO ₂	6.93	5.37	6.54	7.57
Fe ₂ SiO ₄	0.49	0.46	0.70	1.10

Tabla IV. 7: Especies químicas presentes en los productos de la combustión del concentrado C, bajo distintas condiciones de operación (% en peso).

Compuesto	C-30	C-45	C-60	C-80
CuFeS ₂	22.79	23.79	5.17	5.00
Cu ₅ FeS ₄	2.26	1.83	5.68	0.54
FeS ₂	8.26	7.45	3.86	2.69
Cu ₂ S	13.00	12.22	10.98	19.63
FeS	9.29	9.80	8.11	8.65
CuS	1.02	1.92	2.99	4.74
FeO	22.40	22.06	18.35	20.77
CuFeO ₂	4.51	5.46	6.54	8.06
Fe ₂ SiO ₄	0.42	0.32	0.70	0.55

En las Tablas IV.5, IV.6 y IV.7 se observa que, en términos generales, el comportamiento de los concentrados en condiciones de oxidación flash, a mayores concentraciones de oxígeno en la atmósfera gaseosa se verifica una mayor disminución de especies que sufren descomposición térmica, específicamente calcopirita y pirita, además, se aprecia formación de óxidos. Se debe tener en cuenta que la bornita (Cu₅FeS₄) también sufre descomposición térmica, sin embargo, ésta

también se forma por reacción de estado sólido de acuerdo a $\text{Cu}_2\text{S} + 0.4\text{FeS} + 0.1\text{S}_{2(\text{g})} = 0.4\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ para temperaturas de partícula sobre los 900 °C, lo que será comprobado más adelante. Por esto, la cantidad de bornita presente en los productos de combustión corresponderá al balance neto entre la bornita del concentrado descompuesta y la formada de acuerdo a la reacción anterior.

Las mediciones espectrales fueron realizadas con el propósito de generar una llama de combustión de sulfuros, a la cual, mediante instrumental óptico, se le midió la temperatura de combustión. Con esto, las condiciones experimentales en cuanto a porcentaje de oxígeno no corresponden de manera precisa a aquellas encontradas en un reactor de fusión flash, sino más bien a condiciones de exceso de oxígeno. Por lo tanto, bajo estas condiciones de operación, la oxidación no está controlada por transferencia de masa de oxígeno a las partículas sino que, al menos inicialmente, preferentemente por la transferencia de calor desde el ambiente hacia las partículas.

Por lo anterior, el análisis mineraloquímico del producto de combustión muestra la presencia de partículas sobre-oxidadas no sólo de hierro, sino también de cobre. Esto se puede apreciar en las Tablas IV.5 a IV.7, donde se muestra un contenido de delafosita (CuFeO_2) de hasta cerca del 11% en algunos productos. Además, se intuye que debe haber una cantidad considerable de CuO , la cual no está informada, pero sí es verificada más adelante en los ajustes.

Si se hace un análisis de las Tablas IV.5 a IV.7 con referencia a la Tabla III.3, donde se encuentran las composiciones de los concentrados que fueron sometidos a la combustión en el reactor droptube, se aprecia de estas tablas que las cantidades de calcopirita y pirita disminuyen a medida que aumenta el potencial de oxígeno. Esto indicaría que un aumento de la presión parcial de oxígeno aumenta la fracción oxidada de azufre y por lo tanto, debería haber una mayor descomposición de las especies minerales sulfuradas. Sin embargo, la bornita, (Cu_5FeS_4), en algunos casos, aumenta su composición, por lo tanto, se estima que hay una síntesis de ésta de acuerdo a la reacción 8 mostrada en la Sección IV.3.

En los productos de combustión de los concentrados A y C, se observa que hubo más formación de Cu_2S , conforme aumentaba la proporción de oxígeno. Esta tendencia no sucede en el concentrado B. Si bien hay una composición considerable de este compuesto, ésta disminuye con el incremento del potencial de oxígeno.

Para las 12 experiencias hay una producción considerable de óxidos de cobre y de hierro, pero no se observa una relación directa con la concentración de oxígeno.

IV.3 Balance de masa

En esta sección se determina un ajuste para el balance de masa del proceso de combustión de los concentrados en estudio. En este ajuste se correlacionan los datos que se obtuvieron de los productos de combustión con el balance de masa realizado a partir de los reactivos.

IV.3.1 Reacciones químicas

Dado que no es posible a priori o de modo directo determinar el grado de transformación de cada compuesto, se planteó un esquema de reacciones de modo tal de estimar el grado de avance de cada una de ellas validándolo con la caracterización mineralógica (vía Qemscan) de los concentrados y productos de combustión incluyendo la oxidación de FeO a Fe₃O₄. Este esquema se presenta en la Tabla IV.8.

Tabla IV. 8: Reacciones de especies contenidas en los concentrados.

	Reacción
1	$\text{CuFeS}_2 = 0.5\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS} + 0.25\text{S}_{2(\text{g})}$
2	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4 = 2.5\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS} + 0.25\text{S}_{2(\text{g})}$
3	$\text{FeS}_2 = \text{FeS} + 0.5\text{S}_{2(\text{g})}$
4	$\text{CuS} + 0.5\text{O}_{2(\text{g})} = \text{CuO} + 0.5\text{S}_{2(\text{g})}$
5	$\text{FeS} + 0.5\text{O}_{2(\text{g})} = \text{FeO} + 0.5\text{S}_{2(\text{g})}$
6	$\text{Cu}_2\text{S} + 0.5\text{O}_{2(\text{g})} = \text{Cu}_2\text{O} + 0.5\text{S}_{2(\text{g})}$
7	$\text{Cu}_2\text{S} + 0.4\text{FeS} + 0.1\text{S}_{2(\text{g})} = 0.4\text{Cu}_5\text{FeS}_4$
8	$\text{Cu}_2\text{O} + 0.5\text{O}_{2(\text{g})} = 2\text{CuO}$
9	$\text{CuO} + \text{FeO} = \text{CuFeO}_2$
10	$2\text{FeO} + \text{SiO}_2 = \text{Fe}_2\text{SiO}_4$
11	$\text{S}_{2(\text{g})} + 2\text{O}_{2(\text{g})} = 2\text{SO}_{2(\text{g})}$
12	$\text{FeO} + 1/6\text{O}_2 = 1/3\text{Fe}_3\text{O}_4$

Notar que las reacciones 2 y 7 son inversas. Se consideran ambas en el modelo de reacciones, ya que si bien hay bornita en el concentrado que se descompone térmicamente bajo las condiciones experimentales, también se forma este compuesto por reacción de estado sólido entre Cu₂S y FeS en presencia de azufre gaseoso. Como el S_{2(g)} reacciona rápidamente para formar SO_{2(g)} en presencia de oxígeno, la extensión de la reacción 6 es bastante menor. La reacción 11 es completa y las reacciones 1, 3, 5 y 9 presentaron un avance significativo. De esta manera, se ajustó el grado de avance de las reacciones 1 a 12 de modo que la composición de los productos de combustión correspondiera a aquella reportada por el análisis mineralógico Qemscan.

Tabla IV. 9: Grado de avance calculado para las reacciones consideradas en la combustión del concentrado A (fracción).

Reacción	Prueba			
	A-30	A-45	A-60	A-80
1	0.77	0.72	0.92	0.96
2	0.48	0.14	0.53	0.00
3	0.92	0.77	0.88	0.86
4	0.00	0.00	0.00	0.08
5	0.93	0.93	0.99	1.00
6	0.43	0.45	0.37	0.33
7	0.21	0.16	0.11	0.00
8	1.00	1.00	1.00	1.00
9	0.19	0.18	0.37	0.40
10	0.07	0.13	0.09	0.27
11	1.00	1.00	1.00	1.00
12	0.21	0.18	0.44	0.49

Tabla IV. 10: Grado de avance calculado para las reacciones consideradas en la combustión del concentrado B (fracción).

Reacción	Prueba			
	B-30	B-45	B-60	B-80
1	0.70	0.73	0.69	0.69
2	0.00	0.27	0.46	0.57
3	0.95	0.88	0.81	0.76
4	0.69	0.58	0.63	0.72
5	0.76	0.82	0.77	0.78
6	0.03	0.26	0.40	0.41
7	0.12	0.21	0.24	0.23
8	1.00	1.00	1.00	1.00
9	0.67	0.27	0.24	0.27
10	0.07	0.10	0.07	0.14
11	1.00	1.00	1.00	1.00
12	0.39	0.25	0.12	0.09

Tabla IV. 11: Grado de avance calculado para las reacciones consideradas en la combustión del concentrado C (fracción).

Reacción	Prueba			
	C-30	C-45	C-60	C-80
1	0.69	0.67	0.93	0.93
2	0.57	0.56	0.49	0.68
3	0.78	0.80	0.90	0.93
4	1.00	0.50	0.26	0.07
5	0.79	0.78	0.85	0.86
6	0.37	0.40	0.52	0.38
7	0.08	0.07	0.26	0.00
8	1.00	1.00	1.00	1.00
9	0.21	0.28	0.20	0.34
10	0.07	0.06	0.08	0.09
11	1.00	1.00	1.00	1.00
12	0.19	0.17	0.52	0.47

Las Tablas IV.9, IV.10 y IV.11 muestran el grado de avance de las reacciones 1 a 12 para las 12 pruebas realizadas con los tres tipos de concentrado y considerando las especies portadoras de elementos metálicos.

De manera general, la secuencia de reacciones que ocurrirán considera los siguientes fenómenos:

- Calentamiento de la carga
- Descomposición térmica de calcopirita, pirita y covelita
- Oxidación instantánea en fase gas del azufre lábil según $S_{2(g)} + O_{2(g)} = SO_{2(g)}$
- Descomposición y formación de Cu_5FeS_4
- Oxidación del FeS y Cu_2S a FeO y CuO
- Formación de $CuFeO_2$, Fe_2SiO_4 y Fe_3O_4 .

El cálculo del grado de avance de las reacciones se estableció de modo que el resultado del producto de combustión cuadrara con la composición del producto obtenida mediante Qemscan. Además, se consideraron algunas restricciones como que el 100% del azufre lábil se oxida a $SO_{2(g)}$ y el 100% del Cu_2O se oxida a CuO y que la totalidad de las especies denominadas como “otros” son no reactivas.

Las Tablas IV.9 a IV.11 muestran algunas diferencias de un concentrado con respecto a otro. Si se considera el concentrado A (Tabla IV.9), se observa por ejemplo, que el avance de la descomposición de la calcopirita (reacción 1), aumenta con el incremento del potencial de oxígeno. Sin embargo, esto no siempre ocurre en las demás reacciones. Una tendencia similar

puede verse al analizar los otros concentrados. No obstante, de manera general, se puede observar que un aumento en el avance de la reacción está directamente relacionada con el aumento del potencial de oxígeno.

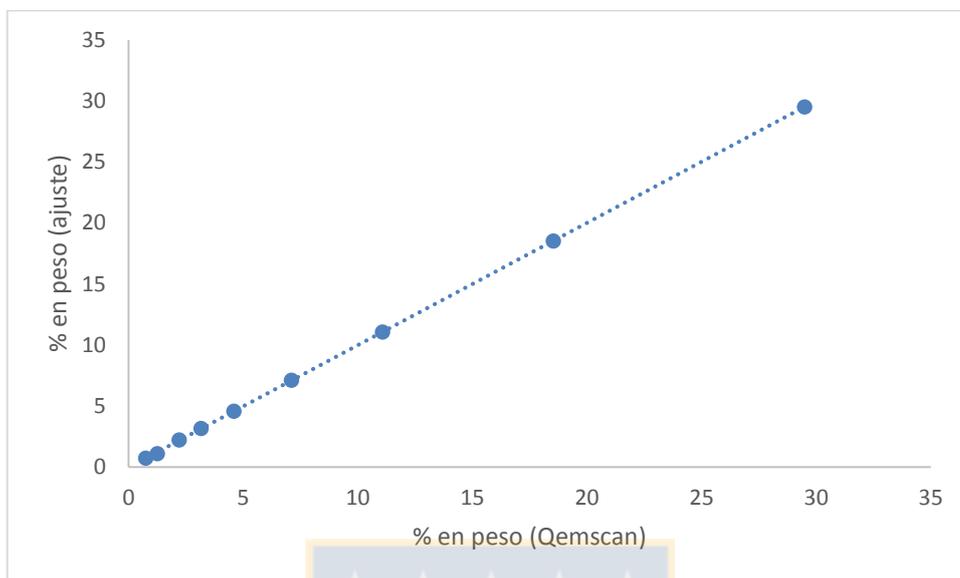


Figura 4. 1: Comparación porcentajes en peso calculados y experimentales de especies químicas que participan en la prueba A-80.

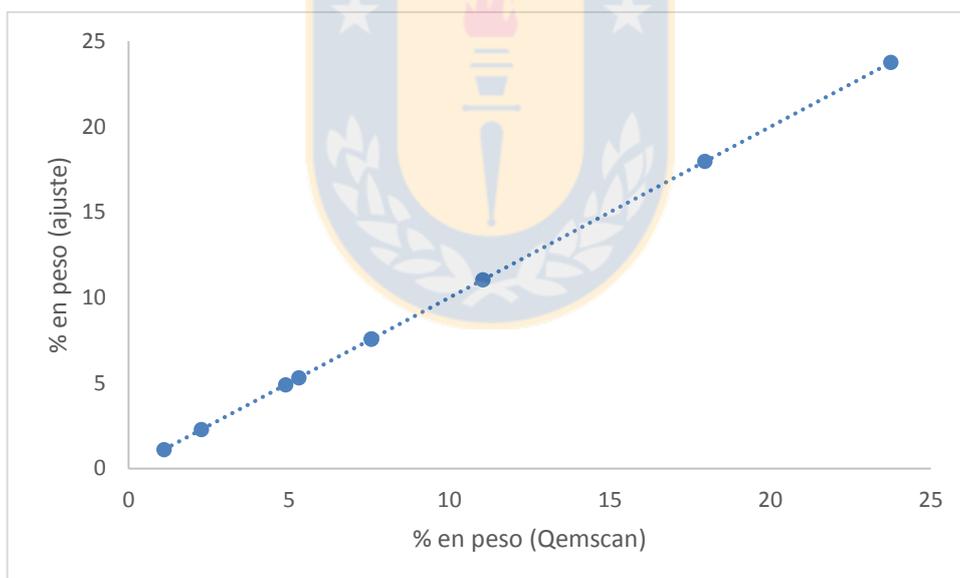


Figura 4. 2: Comparación porcentajes en peso calculados y experimentales de especies químicas que participan en la prueba B-80.

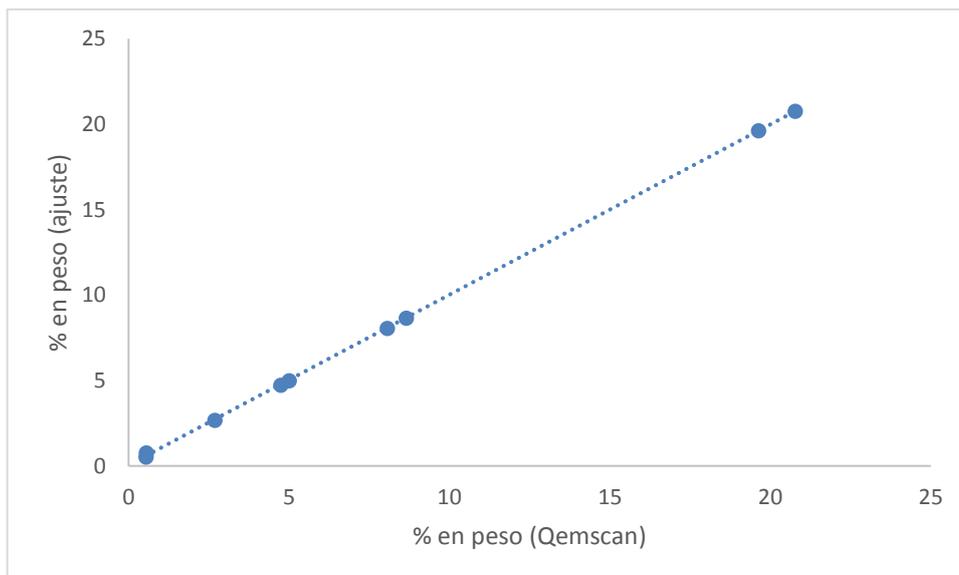


Figura 4. 3: Comparación porcentajes en peso calculados y experimentales de especies químicas que participan en la prueba C-80.

Las Figuras 4.1, 4.2 y 4.3 muestran el ajuste del balance de masa para las pruebas A-80, B-80 y C-80. Las especies y valores son referidos de las Tablas IV.5, IV.6 y IV.7. Se puede apreciar que estos valores son coincidentes, de manera que a partir de estos ajustes se calculó el avance de las reacciones presentadas anteriormente. En el Anexo IV se presentan las tablas con los valores de los ajustes comparados con los datos experimentales.

En la Tabla 12 se presentan las composiciones de Cu, Fe y S resultantes del ajuste.

Tabla IV. 12: Composición química de los productos de combustión (% en peso)

Prueba	Cu		Fe		S	
	Qemscan	Ajuste	Qemscan	Ajuste	Qemscan	Ajuste
A-30	31.37	37.67	36.51	34.42	12.92	14.44
A-45	31.54	37.25	37.08	34.03	13.05	16.17
A-60	32.67	38.54	36.28	35.21	11.01	11.01
A-80	32.81	38.84	35.43	35.48	11.33	9.03
B-30	28.09	34.07	36.01	33.99	17.05	18.50
B-45	28.88	34.13	36.98	34.05	14.12	17.09
B-60	28.22	33.83	37.94	33.75	14.38	18.00
B-80	28.30	33.79	37.36	33.71	14.33	18.00
C-30	23.44	28.80	44.06	40.21	15.85	18.83
C-45	23.23	28.72	43.96	40.09	15.69	19.44
C-60	23.44	29.81	44.23	41.62	10.51	11.49
C-80	22.65	30.04	42.59	41.94	11.13	11.68

A diferencia de lo que se presenta en los resultados de Qemscan, donde la proporción del cobre con respecto al hierro cambia considerablemente, en el ajuste aparece algo más acorde con lo que se supone debe suceder, aumentando el porcentaje de cobre y además manteniéndose aproximadamente constante la razón Cu/Fe. La diferencia que se observa en las composiciones

podría deberse principalmente a que hay una contaminación de hierro en la muestra, la cual altera los resultados de Qemscan, pero esto no parece probable. Por otro lado, podría haber volatilización de especies de cobre lo que provocaría la disminución de éste en el producto y por ende una disminución de su contenido, lo que se ve reflejado en la composición química de cobre.

En el Anexo IV se presentan tablas con los valores de las composiciones ajustadas para los productos de combustión de los concentrados empleados en este estudio.

IV.3.2 Presencia de magnetita en los productos

Para efectos de analizar la presencia de magnetita que aparece en el ajuste, se complementó con un análisis químico del contenido de ésta. Para ello se empleó una balanza magnética Satmagan que permite la lectura directa de la cantidad de magnetita en los productos, previa a su calibración. La Tabla IV.13 muestra los valores obtenidos desde el análisis por Satmagan y los valores determinados por el ajuste y en la Figura 4.4 se presenta la comparación entre éstos.

Tabla IV. 13: Comparación entre magnetita obtenida por análisis en Satmagan y magnetita obtenida por ajuste (% en peso).

Prueba	Fe ₃ O ₄ (Satmagan)	Fe ₃ O ₄ ajuste
A-30	19.46	6.80
A-45	23.17	5.18
A-60	28.05	16.34
A-80	29.8	19.20
B-30	16.33	9.13
B-45	21.76	6.54
B-60	21.27	2.67
B-80	21.26	2.02
C-30	22.37	5.50
C-45	29.15	4.85
C-60	29.47	21.29
C-80	28.85	19.46

El análisis mediante Satmagan muestra una cierta relación entre la concentración de Fe₃O₄ y la concentración de oxígeno. Es decir, a mayor potencial de oxígeno hay mayor composición de magnetita, lo cual es termodinámicamente consistente ya que un aumento de la presión parcial de oxígeno favorece la oxidación de FeO a Fe₃O₄. Por otra parte, al comparar el análisis por Satmagan con el resultado calculado por ajuste, se observa que los valores difieren considerablemente, ya que los valores del primero son mucho mayores que el segundo. Sin embargo, esto puede deberse a que la muestra ha sido contaminada con la presencia de más hierro, el que puede venir de una oxidación de la lanza de acero inoxidable debido a las altas temperaturas

de reacción y a la alta presencia de oxígeno, además de la oxidación de hierro que pueda haber en las paredes del horno y además ayudado por posibles volatilizaciones de especies de cobre.

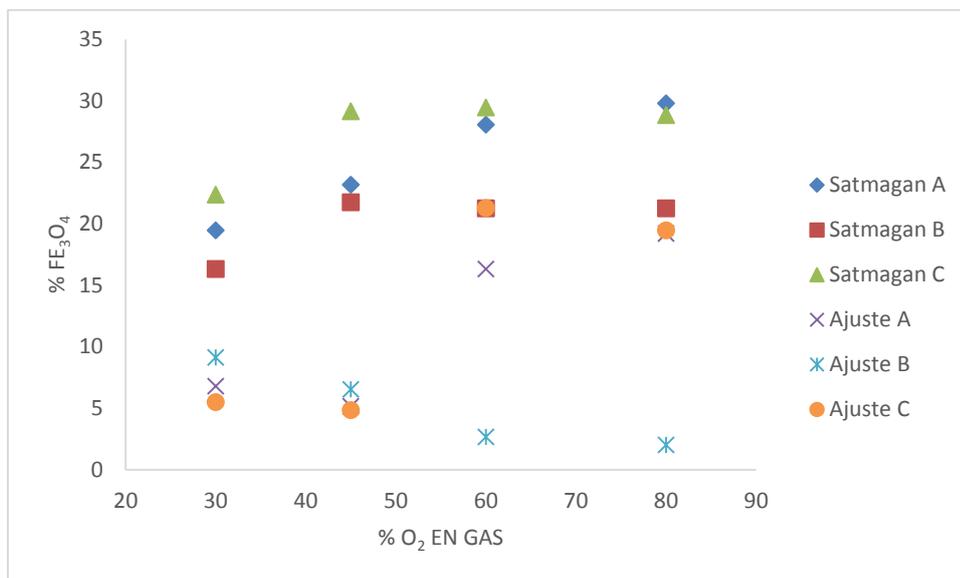


Figura 4. 4: Composición de magnetita en el análisis de Satmagan y por ajuste a distintos potenciales de oxígeno.

IV.3.3 Remoción de azufre

En la Tabla IV.14 se presenta el porcentaje de remoción de azufre, donde se observa que ésta aumenta con el incremento del potencial de oxígeno, lo cual se debe a que a mayor cantidad de oxígeno disponible, más azufre será oxidado debido a las razones argumentadas en la sección de teoría. En el concentrado A, que es el que tiene una relación más baja de S/Cu, no se observa un cambio significativo entre un potencial de oxígeno de 30% y uno de 80% con respecto a los otros concentrados. Para los concentrados B y C, los cuales tienen razones S/Cu más altas sí hay cambios significativos de hasta 14% de diferencia. Las razones de estas diferencias podrían explicarse debido a que los concentrados B y C tienen mayor proporción de pirita y como ésta tiene una temperatura de ignición más baja que la calcopirita, reacciona a menor temperatura. Además, se debe tener en cuenta que los sulfuros de hierro reaccionan a menor temperatura y más rápido que los sulfuros de cobre. Por lo tanto, considerando la remoción de azufre, se puede inferir que el concentrado C es el que tiene una mayor remoción, luego el B y finalmente el A.

Tabla IV. 14: Remoción de azufre desde los concentrados.

Prueba	remoción de azufre (%)
A-30	59.05
A-45	63.84
A-60	75.37
A-80	78.09
B-30	55.54
B-45	56.44
B-60	56.82
B-80	59.00
C-30	58.51
C-45	59.94
C-60	76.17
C-80	76.37

IV.4 Temperatura adiabática de la llama

Se calculó la temperatura adiabática de la llama producida por las reacciones de las partículas que participan en las reacciones de la combustión de concentrados de cobre en el reactor droptube. Las reacciones consideradas fueron presentadas en la Sección IV.3.

La ocurrencia de la reacción 9 de la Tabla IV.8 se puede explicar mediante dos mecanismos posibles. Primero, a que partículas mixtas (no liberadas) que contengan FeS y Cu₂S que se hayan oxidado a sus respectivos óxidos, luego reaccionen entre sí. Segundo, que la reacción ocurra después en el receptáculo que recibe los productos de combustión. Ya que no se comprobó cuál de los dos mecanismos es correcto, se considera la primera opción para obtener la temperatura adiabática.

Si bien el FeO no es estable a temperatura ambiente y probablemente el FeO reportado de los análisis sea en realidad Fe₃O₄, se consideró la reacción 6 y todas las que consideran FeO, ya que a la temperatura de la nube, es muy probable que estas reacciones ocurran.

Para obtener la temperatura adiabática se consideró que las especies ingresan a 773 K (temperatura interior del horno), disminuyeron la temperatura a 298.15 K, reaccionaron a esta temperatura y volvieron a aumentar su temperatura hasta la adiabática. Con esto, se obtienen tres calores, primero el calor sensible para disminuir la temperatura de los reactivos hasta 298.15 K, segundo el calor de reacción, que es igual a la suma de los calores de cada reacción de cada una de las reacciones presentes en la Tabla IV.8 y por último, el calor sensible para aumentar la temperatura de los productos hasta la temperatura adiabática.

En el anexo III se encuentran las Tablas de los calores sensibles, para disminuir la temperatura desde 773 hasta 298.15K de todas las especies que participan en la reacción. Las propiedades tales como entalpía de formación, calores específicos y calores de fusión, se obtuvieron del programa HSC. Con estos valores de las entalpías, la temperatura adiabática se obtiene al igualar la suma de los calores sensibles de los reactivos y calores de reacción con la suma de los calores sensibles de los productos.

Finalmente, la Tabla IV.15 muestra las temperaturas adiabáticas calculadas para cada prueba. De ésta se puede ver que los valores calculados superan los 2000 K hasta un máximo de 2717 K para la combustión del concentrado C en condiciones de exceso de oxígeno. Preliminarmente se puede decir que el concentrado C, produce una llama con mayor temperatura que los otros dos concentrados, lo que refleja una cierta relación con la remoción de azufre. Estas temperaturas se pueden comparar con las temperaturas obtenidas por el radiómetro. Cabe destacar que la temperatura adiabática calculada no es la temperatura real de la llama, ya que se deben considerar las pérdidas al ambiente, es decir, la temperatura debería ser menor que la indicada por la temperatura adiabática. Sin embargo, estimar las pérdidas tiene dificultades dado el complejo escenario en el que se encuentra. No obstante, las temperaturas obtenidas por el radiómetro suponen una mayor claridad con respecto a estos fenómenos.

Tabla IV. 15: Temperatura adiabática de la llama

Prueba	Temperatura adiabática (K)
A-30	2134
A-45	2257
A-60	2589
A-80	2658
B-30	2035
B-45	2044
B-60	2047
B-80	2121
C-30	2172
C-45	2219
C-60	2685
C-80	2717

IV.5 Medición espectral de combustión de concentrados de cobre

IV.5.1 Introducción

Como se indicó en la sección de metodología, para realizar las mediciones espectrales, se utilizó una sonda de alta temperatura la cual fue introducida por un orificio en la lanza de manera concéntrica, separada del material particulado, hasta una distancia de 2 cm de donde se inicia la zona de reacción, es decir, de la salida del concentrado desde la lanza. A la sonda se le inyectaba nitrógeno para mantenerla refrigerada y también para que el gas se mezcle con el oxígeno al salir de la lanza y fijen el potencial de oxígeno deseado (se considera mezcla instantánea de los gases).

El método óptico de medición consiste en grabar directamente el proceso de combustión de los concentrados. Las reacciones que ocurren son muy rápidas, sin embargo, los instrumentos tienen respuesta en intervalos de tiempo del orden de milisegundos. Puesto que se mide la reacción de una nube de partículas, es complejo estimar el tiempo de reacción y de avance para cada partícula, por lo que hacer una estimación de la temperatura en función del tiempo es muy difícil. Sin embargo, los instrumentos radiométricos se complementan mediante grabaciones de una cámara de video, en donde se grababa la llama y/o lluvia de chispas. A partir de estas grabaciones se eligió las que emitían más radiación y a éstas se les calculó la temperatura de la nube por el método antes descrito, considerando que esa sería la temperatura máxima por su intensidad luminosa.

IV.5.2 Espectros de emisión de la combustión de concentrados de cobre

Las Figuras 4.4, 4.5 y 4.6 presentan el espectro calibrado para las pruebas A-60, B-60 y C-60, respectivamente, mientras que en el Anexo V pueden encontrarse los espectros de las otras pruebas. Se puede observar que las tres figuras son muy parecidas entre sí. Se observa que si bien su forma es similar, sus intensidades de radiación están alejadas entre sí. En las mediciones se descartaron las longitudes de onda menores a 500 nm y mayores a 950 nm, ya que presentaban mucho ruido.

Una de las principales características de las curvas obtenidas es que todas presentan dos picos alrededor de los 790 nm, siendo éstos más intensos en la Figura 4.7 correspondiente al concentrado con más azufre lábil. Adicionalmente, se puede observar que cercano a los 590 nm, se presentan también dos picos aunque más pequeños que a 790 nm. Este fenómeno puede estar asociado a la presencia de azufre, considerando que el concentrado C es el que tiene una mayor cantidad de azufre lábil y que, precisamente la Figura 4.7 es la que tiene los picos más intensos. Esta tendencia se repite para los demás potenciales de oxígeno en estudio (ver Anexo V). No

obstante, de la espectroscopia se sabe que el átomo de sodio emite luz a 589.0 y 589.6 nm y el átomo de potasio tiene líneas de emisión a 767 y 769 nm, lo que podría indicar que los picos observados pueden deberse a la presencia de estas dos especies, pero, si bien en la ganga se reporta la existencia de pequeñas trazas de estas especies en los silicatos, no se puede explicar por qué a mayor contenido de azufre los picos son más intensos. Sin embargo, hasta el momento no se ha llegado a un consenso sobre el significado de este fenómeno y hasta ahora se sigue estudiando el motivo de éste.

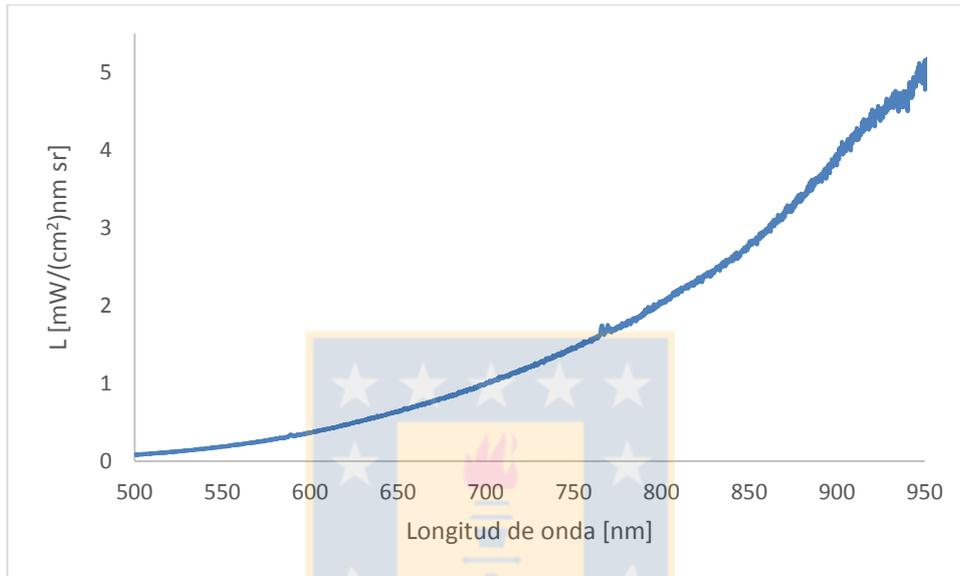


Figura 4. 5: Espectro de emisión calibrado de la medición A-60

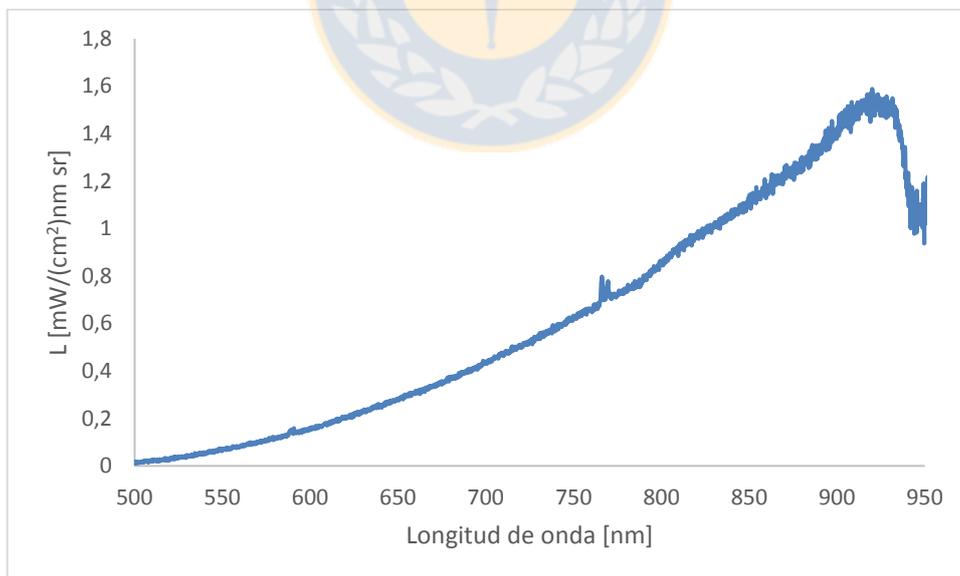


Figura 4. 6: Espectro de emisión calibrado de la medición B-60

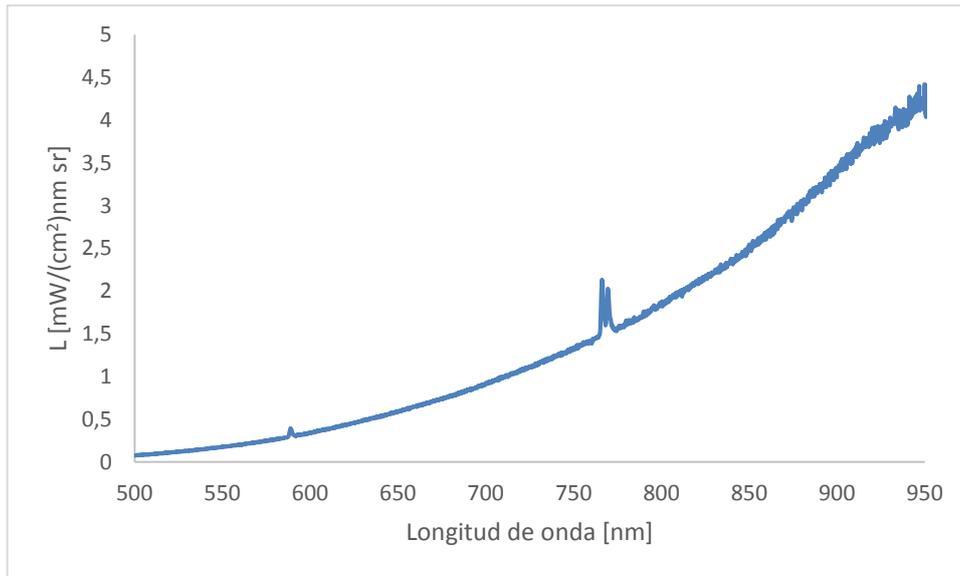


Figura 4. 7: Espectro de emisión calibrado de la medición C-60

Si se comparan los espectros de emisión de las cuatro mediciones realizadas para el concentrado C, es decir, para todos los potenciales de oxígeno en estudio, se obtiene la Figura 4.8. Allí se puede apreciar que mientras mayor sea el contenido de oxígeno en la mezcla gaseosa más arriba está la curva del espectro de emisión, además tal y como se mencionó más arriba los picos son más intensos mientras mayor presencia de oxígeno haya en la medición. Esta misma tendencia se observa en las mediciones de los demás concentrados (ver Anexo V). Sin embargo, para el caso particular del concentrado C y específicamente para los potenciales de oxígeno de 60 y 80%, se puede apreciar que la curva del espectro de emisión de la medición C-60 está por sobre la curva de la medición C-80. Esto puede explicarse ya que como el concentrado C es el que tiene mayor cantidad azufre y al mezclarse con el exceso de oxígeno que existe en C-80 produce una cantidad de humo considerable, el que podría provocar absorción de calor y por ende una disminución en la intensidad de radiación emitida.

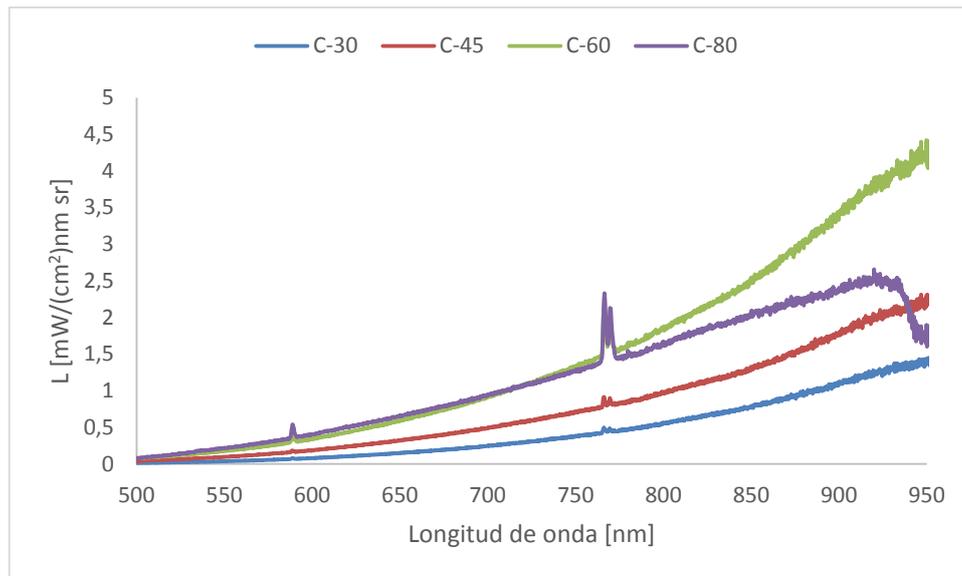


Figura 4. 8: Espectros de emisión de las mediciones de combustión del concentrado C.

IV.5.3 Temperatura por el método de dos colores

Para determinar la temperatura de la llama por el método de dos colores se utilizaron tres pares de tres longitudes de onda, éstas fueron 650, 750 y 850 nm. La elección de estas longitudes de onda fue arbitraria, pero considerando que ninguna de estas coincidiera con los picos que presentan las curvas, y que la curva en esas longitudes de onda fuera pequeña. Para calcular la temperatura final, se utilizaron tres razones para la intensidad de radiación: una para 650-750, otra para 650-850 y la última para 750-850. El valor de la temperatura de la llama fue el promedio de las tres temperaturas obtenidas por el método de dos colores.

Tabla IV. 16: Temperatura adiabática y temperatura calculada por el método de dos colores

Prueba	Temperatura adiabática (K)	Temperatura pirometría de dos colores (K)
A-30	2134	1644
A-45	2257	1672
A-60	2589	1780
A-80	2658	1843
B-30	2035	1671
B-45	2044	1750
B-60	2047	1764
B-80	2121	1922
C-30	2172	1732
C-45	2219	1858
C-60	2685	1878
C-80	2717	2095

En la Tabla IV.16 se encuentra la temperatura calculada por el método de pirometría de dos colores y la temperatura adiabática determinada a partir de los balances de masa y energía, donde se ajustó el balance de masa de acuerdo al avance de las reacciones de combustión propuestas. Se puede observar que la temperatura calculada por el método de dos colores en todos los casos es menor que la temperatura adiabática. Esto es correcto, puesto que la temperatura adiabática es la máxima temperatura a alcanzar sin considerar las pérdidas de calor. Por lo tanto, se debe ajustar la temperatura obtenida por el método de dos colores, a la que se obtenga a partir del balance de calor considerando las pérdidas, y obtener un parámetro que indique la pérdida de calor a partir de la temperatura por el método de dos colores.

La Figura 4.9, que hace referencia a la Tabla IV.16, muestra la relación de la temperatura adiabática con la temperatura de dos colores a los respectivos potenciales de oxígeno. Se puede observar que hay una relación entre ambas temperaturas ya que ambas aumentan a medida que se incrementa la composición de oxígeno de la atmósfera gaseosa. Esto se verá reflejado más adelante cuando se analice la temperatura de dos colores por separado.

Cabe destacar que el mayor valor obtenido del producto ΔT fue 1.78×10^6 nmK, valor que está por debajo del exigido por la ecuación II.43 y por lo tanto, se aplica la aproximación de Wien en este caso.

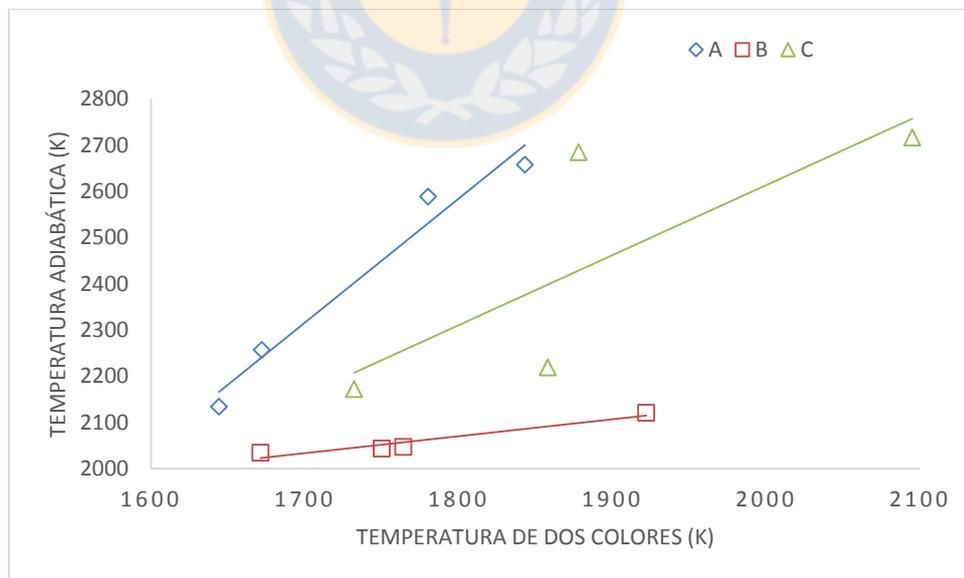


Figura 4. 9: Comparación entre la temperatura adiabática y la temperatura de pirometría de dos colores

Finalmente, a modo de comparación, se obtuvo la temperatura por los métodos de tres colores y de cuatro colores (mismas longitudes de onda que por el método de dos colores, además de 700 nm). Los resultados se presentan en la Tabla IV.17. Al comparar con la temperatura

obtenida por el método de dos colores, se observan diferencias de hasta 100 K con el método de cuatro colores y hasta 300 K con el método de tres colores. Esto era esperable ya que a medida que aumentan las razones de intensidad de radiación (y por lo tanto, el número del método), aumenta el error de cálculo. Hay que notar que las diferencias son respecto al método de pirometría de dos colores y no necesariamente con la temperatura real de la nube.

Tabla IV. 17: Comparación entre la temperatura calculada por los métodos de dos colores, tres colores y cuatro colores.

Prueba	Dos colores (K)	Tres colores (K)	Cuatro colores (K)
A-30	1644	1879	1624
A-45	1672	2382	1533
A-60	1780	2648	1678
A-80	1843	3089	1570
B-30	1671	2331	1526
B-45	1750	2125	1671
B-60	1764	2357	1831
B-80	1922	2725	1584
C-30	1732	2167	1615
C-45	1858	2758	1706
C-60	1878	2686	1688
C-80	2095	2789	1947

IV.5.4 Efecto del azufre sobre la temperatura

La figura 4.10 muestra la variación de la temperatura obtenida por el método de dos colores con la razón de S/Cu a diferentes concentraciones de oxígeno. Se observa un aumento en la temperatura a medida que se incrementa la razón de S/Cu, lo que indica que mientras más azufre haya con respecto al cobre, mayor será la temperatura de la llama. Esto puede explicarse porque los concentrados con mayor proporción de azufre tienen mayor contenido de pirita y ésta reacciona (se descompone) más rápido y tiene un mayor calor de reacción que la calcopirita, generándose entonces más calor al oxidarse el azufre a SO₂ lo que se traduce en un incremento en la temperatura (ver calores de reacción en el Anexo 3). Esto se acentúa a medida que se aumenta el contenido de oxígeno.

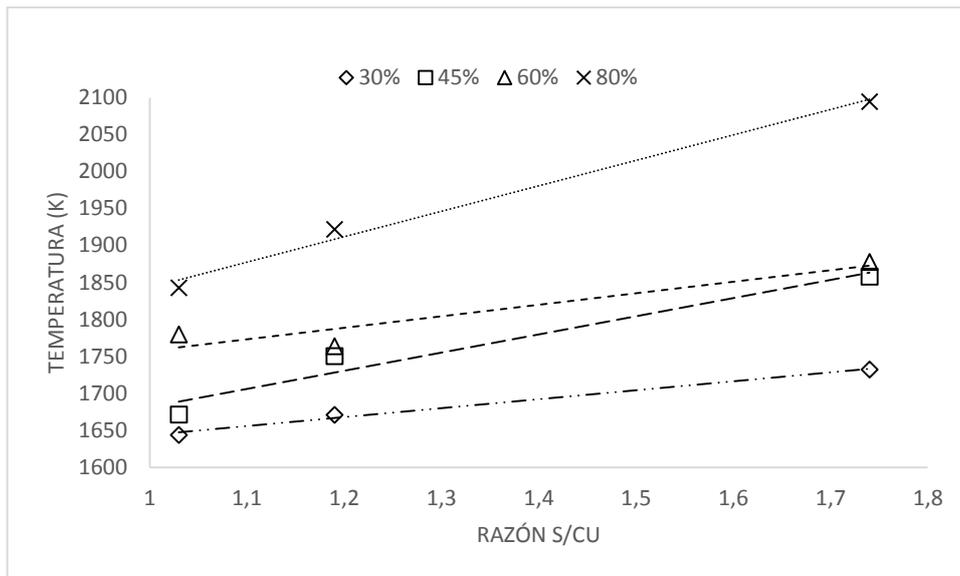


Figura 4. 10: Temperatura de colores versus la razón S/Cu a distintos porcentajes de O₂.

IV.5.5 Efecto del oxígeno sobre la temperatura

La Figura 4.11 muestra el efecto del potencial de oxígeno sobre la temperatura de la llama de cada concentrado, donde se puede observar que la temperatura aumenta a medida que aumenta el potencial de oxígeno. El aumento de la temperatura con el potencial de oxígeno se puede explicar debido a que el exceso de oxígeno acelera las reacciones de oxidación de especies sulfuradas de cobre y hierro, las cuales en general siguen reacciones de primer orden en la concentración de oxígeno. Esto es conocido a través de numerosos estudios que la temperatura de las partículas aumenta con el aumento del porcentaje de oxígeno. Por ende, la temperatura de la llama en este caso sigue estas tendencias.

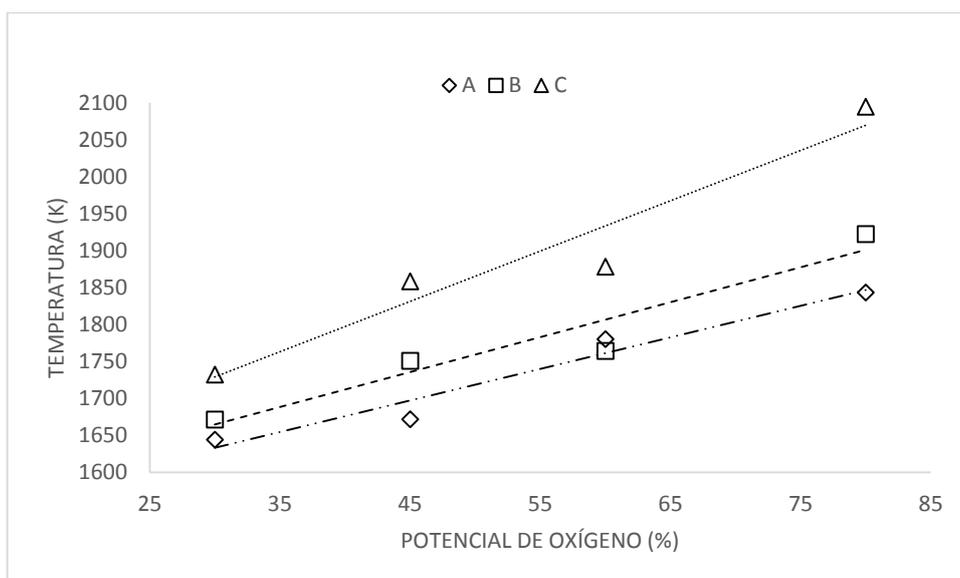


Figura 4. 11: Temperatura de dos colores versus potencial de oxígeno para los distintos concentrados.

IV.5.6. Efecto de la radiación de SO_2

En el diseño de reactores que combustionan azufre el efecto de la radiación del gas debe ser considerado. La Figura 4.9 presenta resultados hechos por Guerrieri en donde se observa la radiación de calor en función de la temperatura, del potencial de SO_2 y del espesor de la película gaseosa. La ecuación de transferencia de calor por radiación es:

$$\frac{q}{A} = \epsilon(S_g - S_s) \quad (4.1)$$

en donde q/A está en Btu por la superficie en pie^2 por hora; ϵ corresponde a la emisividad efectiva de la superficie; S_g , la radiación de dióxido de azufre, leída de la Figura 4.12 correspondiente a la temperatura del gas; S_s lo mismo, pero corresponde a la temperatura de la superficie y representa, por lo tanto, la cantidad de radiación de la superficie que es absorbida por el gas.

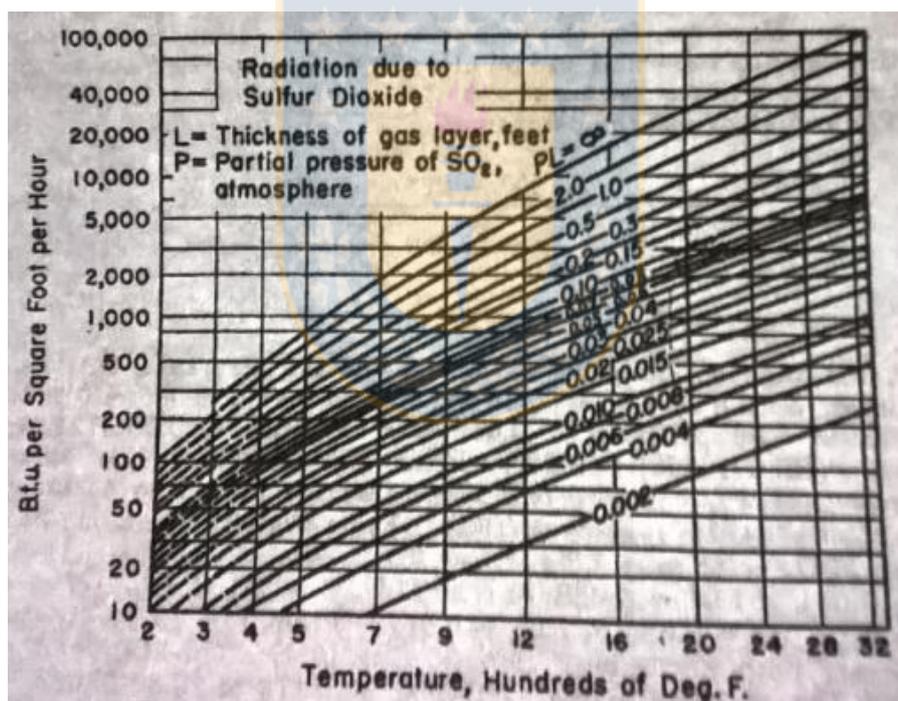


Figura 4. 12: Radiación de dióxido de azufre.

Si se considera la temperatura calculada por el método de dos colores como la temperatura de la llama, se puede obtener la pérdida de calor a partir del ajuste que permitió obtener la temperatura adiabática. Como la temperatura pirométrica es menor que la adiabática, el calor que se obtiene al hacer el balance es el calor perdido, que en este caso se supondrá que es el calor perdido por la radiación de SO_2 . La Tabla IV.18 presenta el valor del calor perdido por radiación para cada prueba y la emisividad calculada de la Ecuación 4.1. Para obtener la emisividad se consideró la temperatura pirométrica para calcula S_s ; para la temperatura del gas se consideró la

temperatura del horno, es decir, 773 K; de la Figura 4.12 se consideró el valor de PL como infinito, ya que si bien se el porcentaje de SO₂ en el gas se obtiene desde los ajustes no es posible determinar el espesor de la película de gas; y finalmente, el área considerada para la radiación fue la de un cilindro el cual simula la llama y cuyo diámetro es el mismo que el diámetro de la salida de la lanza ½ pulgada y un largo de 20 cm.

Tabla IV. 18: Pérdida de calor y emisividad por radiación de dióxido de azufre

Prueba	Pérdida de calor por radiación(J/min)	Emisividad ϵ
A-30	-9189	0.11
A-45	-12121	0.14
A-60	-14705	0.17
A-80	-17245	0.20
B-30	-2478	0.029
B-45	-5550	0.064
B-60	-7034	0.081
B-80	-7267	0.084
C-30	-5847	0.068
C-45	-9608	0.11
C-60	-11778	0,14
C-80	-17148	0.20

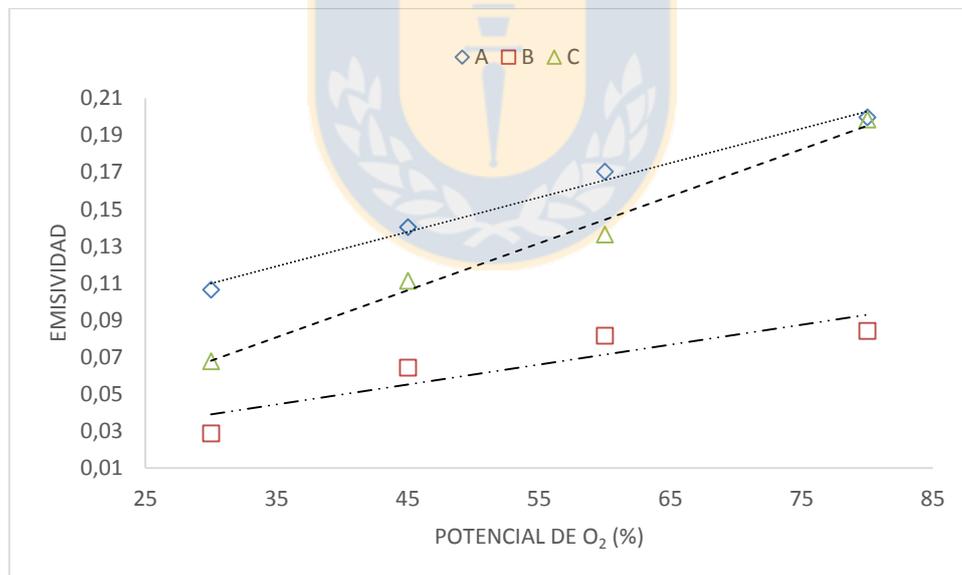


Figura 4. 13: Emisividad versus potencial de oxígeno

La Figura 4.13 muestra el efecto del potencial de oxígeno sobre la emisividad de la llama. Se observa que a medida que aumenta el potencial de oxígeno aumenta la emisividad para cada uno de los concentrados en estudio. Esto se debe a que a mayor presencia de oxígeno hay una mayor emisión de SO₂ como se vio en la Sección IV.3.3. Además, se observa que el concentrado A tiene una mayor emisividad que los demás concentrados y que el concentrado B es el que tiene

menor emisividad lo que está de acuerdo con su menor temperatura de llama. Cabe destacar que este cálculo puede ser erróneo ya que para obtener la S_s de la Figura 4.12 hay que hacer una estimación que depende de la precisión del ojo humano y esta puede fallar ya que los valores pueden diferir mucho unos de otros, sin embargo, la tendencia no debe cambiar ya que siempre se consideró que a mayor temperatura de llama debe haber un mayor valor de S_s .



IV.5 Medición espectral de eje y metal blanco

En la Sección III se presentó la metodología experimental para las mediciones radiométricas de metal blanco y eje. Se obtuvieron mediciones para composiciones de 55, 60, 65, 70 y 75% de cobre a las temperaturas de 1210, 1230, 1250 y 1270 °C.

Se calculó la temperatura de la mezcla para cada medición con la metodología de pirometría de dos colores por el mismo método que para la temperatura de la llama en la combustión de concentrados de cobre, es decir, tomando tres longitudes de onda, 650, 750 y 850 nm. Los resultados se presentan en la Tabla IV.19.

Tabla IV. 19: Temperatura pirométrica de eje y metal blanco.

Composición de cobre (%)	Temperatura horno (°C)	Temperatura de dos colores (K)
55	1210	1655
55	1230	1670
55	1250	1698
55	1270	1730
60	1210	1635
60	1230	1674
60	1250	1693
60	1270	1729
65	1210	1642
65	1230	1661
65	1250	1691
65	1270	1727
70	1210	1631
70	1230	1667
70	1250	1697
70	1270	1725
75	1210	1645
75	1230	1679
75	1250	1695
75	1270	1731

De la Tabla IV. 19 se puede observar que la temperatura de la muestra aumenta con el incremento en la temperatura del horno en aproximadamente 100 K. No se puede concluir algo a partir de las composiciones ya que la temperatura no varía de forma significativa.

En la Figura 4.14 se presenta el espectro de la medición a 1270°C y 65% de cobre. A partir de los datos de esta Figura se obtienen los valores para calcular la temperatura pirométrica a 1270°C y para una composición de 65% de cobre. En el Anexo VII se encuentran las figuras para las otras condiciones de operación.

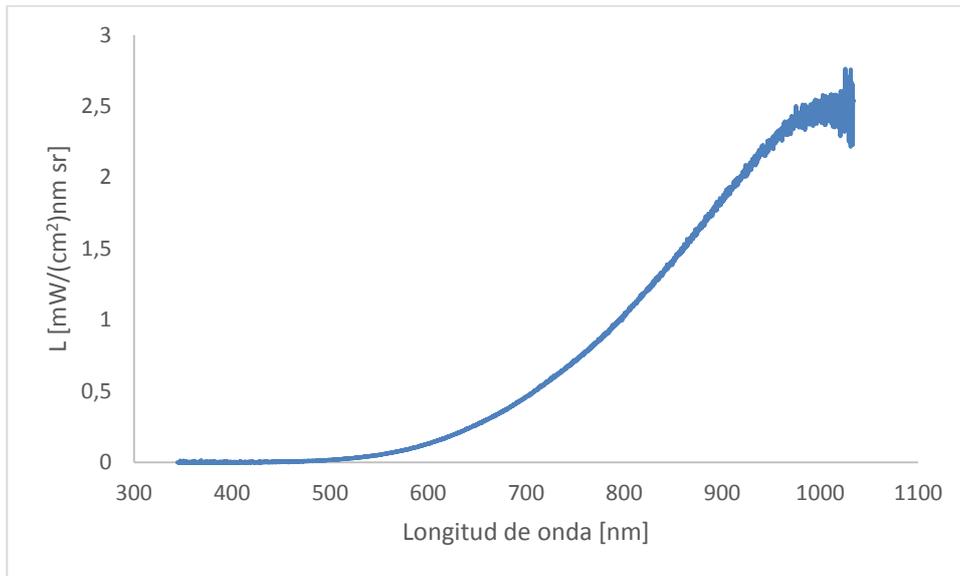
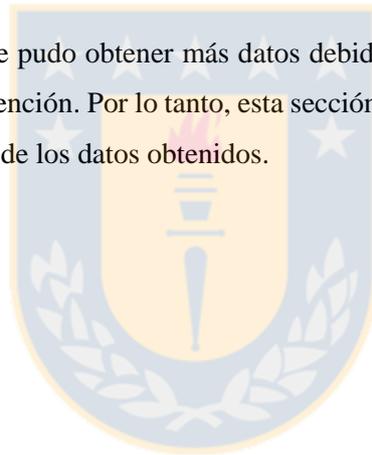


Figura 4. 14: Espectro de emisión calibrado de la fusión de mezcla de Cu₂S-FeS a 1270°C y 65% de cobre.

Lamentablemente, no se pudo obtener más datos debido a que el horno de operación se descompuso y aún está en mantención. Por lo tanto, esta sección será sólo de información y no se obtendrán conclusiones a partir de los datos obtenidos.



V.1 Conclusiones

Se realizó la combustión de tres concentrados de cobre a distintas razones S/Cu en un reactor tipo droptube. La temperatura del horno se mantuvo constante y se varió la concentración de oxígeno. Los productos de combustión fueron los típicos de acuerdo a las reacciones que ocurren en un proceso de oxidación flash, encontrándose una mayor formación de óxidos con el aumento del potencial de oxígeno.

Se realizaron mediciones espectrales en el rango visible e IR de la combustión de los concentrados de cobre. Se determinó el espectro de emisión de la combustión de los concentrados para distintos potenciales de oxígeno, encontrándose dos pick en las cercanías de 770 nm y dos pick más pequeños aproximadamente en 590 nm, los cuales pueden corresponder a la presencia de azufre en los concentrados ya que a mayor contenido de azufre mayor intensidad del pick.

Se determinó la temperatura de la llama de la combustión de concentrados de cobre por el método de pirometría de dos colores. La temperatura fue determinada para distintas concentraciones de oxígeno, encontrándose que esta era menor a la temperatura adiabática calculada de la llama. La temperatura, en general, aumenta con el incremento del contenido de oxígeno en la mezcla gaseosa y aumenta también con el aumento de azufre lábil en el concentrado.

La remoción de azufre está relacionada directamente con la concentración de oxígeno en la mezcla gaseosa: a mayor potencial de oxígeno mayor remoción de azufre. Esto estaría relacionado con las temperaturas medidas ya que la mayor parte del calor (y la radiación) proviene de la oxidación del azufre gaseoso a SO₂.

Se determinó la temperatura de la llama por los métodos de tres y cuatro colores, encontrándose considerables diferencias con respecto al método de dos colores. Por el método de tres colores, las temperaturas medidas fueron mayores incluso que la temperatura adiabática, mientras que por el método de cuatro colores, las temperaturas fueron menores a las que se obtuvieron por el método de dos colores.

Se calculó la emisividad a partir de la temperatura pirométrica y se obtuvo que ésta aumenta con la concentración de oxígeno para cada concentrado. Se cree que esto se debe a la mayor formación de SO₂ debido a la mayor presencia de oxígeno.

V.2 Recomendaciones

Para trabajos futuros se recomienda hacer un análisis enfocando principalmente en la determinación de la temperatura de la llama de la combustión y/o de la nube de partículas de concentrados de cobre. En la literatura sólo hay estudios acerca de la determinación de la temperatura de partículas individuales, por lo tanto, extender el estudio a temperatura de grupos de partículas sometidas a combustión podría acercarse más a obtener alguna correlación con la temperatura determinada por métodos ópticos.

Realizar mediciones ópticas de conversión de ejes y/o matas de cobre. Con esto se podrían encontrar relaciones directas con el proceso de combustión, ya que los productos de la combustión están relacionados con la ley del eje, y con la escoria en menor proporción.



Bibliografia

- Annamalai, K., & Ramalingam, S. (1987). Group Combustion of Char/Carbon Particles. *Combustion and Flame*, Vol 70, 307-332.
- Arise, R. (1975). *A Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in a Permeable Catalyst: Vol I The Theory of the Steady State*. Oxford: Clarendon Press.
- Asaki, Z., & Kondo, Y. (1989). Oxidation Kinetics of Iron Sulfide in the Form of Dense Plate, Pellet and Single Particles. *Journal of Thermal Analysis*, Vol 35, 171-1759.
- Asaki, Z., Matsumoto, Tanabe, T., & Kondo, Y. (1983). Oxidation of Mixed Copper Iron Sulfides. *Metallurgical Transactions B*, Vol. 14B, 109-116.
- Asaki, Z., Tosa, M., Tanabe, T., & Kondo, Y. (1984). Oxidation Kinetics of Mixed Copper Iron Sulfides at 1173 K. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, Vol. 25, 487-496.
- Asaki, Z., Ueguchi, A., Tanabe, T., & Kondo, Y. (1986). Oxidation of Cu₂S Pellet. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 361-371.
- Bejarano, P. (2007). Combustion of coal chars in oxygen-enriched atmospheres. *Combustion Science and Technology*, 1568-1587.
- Bejarano, P. (2007). Single-coal-particle combustion in O₂/N₂ and O₂/CO₂ environments. *Combustion and Flame*, 270-287.
- Bumazhnov. (1972). *Metallurgiya (Sofia)*, 32-37.
- Caffery, G. (2002). *Analysis of Transport Phenomena in a Combusting Sulfide Particle Cloud: With Implications to the Flash Smelting of High-Grade Copper Concentrates*. Newcastle: The University of British Columbia.
- Chaubal. (1989). Mathematical modeling of minor-element behavior in flash smelting of cooper concentrates and flash converting of copper mattes. *Metallurgical transactions B*, 39-51.
- Chaubal, & Sohn. (1986). *Metallurgical Transactions B*, 51-60.
- Chaubal, P. (1986). *Ph. D.* Salt Lake City: University of Utah.
- Chaubal, P., & Sohn, H. Y. (1986). Intrinsic Kinetics of the Oxidation of Chalcopyrite Particles Under Isothermal and Nonisothermal Conditions. *Metallurgical Transactions B*, 51-60.
- Cussler, E. (1984). *Diffusion, Mass Transfer in Fluid System*. New York: Cambridge University Press.
- Davenport, W. G. (1987). *Flash Smelting-Analysis, Control and Optimization*. Pergamon Press.
- Dunn, J. G. (1991). The effect of stoichiometry on the ignition behaviour of synthetic pyrrhotites. *Journal of Thermal Analysis*, 1329-1346.

- Dunn, J. G. (1992). The measurement of the ignition temperatures of commercially important sulfide minerals. *Journal of Thermal Analysis*, 487-494.
- Dunn, J. G., & Chamberlain, A. C. (1991). The effect of stoichiometry on the ignition behaviour of synthetic pyrrhotites. *Journal of Thermal Analysis*, 37, 1329-46.
- Dutrizac, J. (1976). *Can. Mineral*, 172-181.
- Essenhigh, R., Misra, M., & Shaw, D. (1989). Ignition of Coal Particles: A Review. *Combustion and Flame*, 3-30.
- Felder, R. (2004). *Elementary principles of chemical processes*. Mexico: Limusa.
- Gaskell, D. (2008). *Introduction to the Thermodynamics of Materials*. New York: Taylor and Francis.
- Gieras, M., Klemens, R., Wolanski, P., & Wojcicki, S. (1986). Experimental and Theoretical Investigation into the Ignition and Combustion Processes of Single Coal Particles Under Zero and Normal Gravity Conditions. *21st Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute*, 315-323.
- Hahn, & Sohn. (1990). Mathematical Modeling of Sulfide Flash Smelting Process: Part I. Model Development and Verification with Laboratory and Pilot Plant Measurements for Chalcopyrite Smelting. *Metallurgical Transactions B*, 945-58.
- Hahn, Y. (1990). Mathematical Modeling of Sulfide Flash Smelting Process: Part I. Model Development and Verification with Laboratory and Pilot Plant Measurements for Chalcopyrite Concentrate Smelting. *Metallurgical Transactions B*, 945-958.
- Hahn, Y. B., & Sohn, H. Y. (1990). Mathematical Modeling of Sulfide Flash Smelting Process: Part I Model Development and Verification with Laboratory and Pilot Plant Measurements for Chalcopyrite Concentrate Smelting. *Metallurgical Transactions B, Vol. 21B*, 945-958.
- Henderson, T. A. (1958). The Oxidation Kinetics of Powder Compacts of Copper Iron Sulfides. *Bull. Inst. Mining and Met. No. 619*, 437-62.
- Isakova. (1969). *Izv. Akad. Nauk. Kaz. SSR, Ser. Khim.*, 78-81.
- Jorgensen, F. R. (1978). *Proc. Australas. Inst. Min. Metall.*, 47.
- Jorgensen, F. R. (1983). *Proc. Australas. Inst. Min. Metall.*, 37-46.
- Jorgensen, F. R. (1983). Single Particle Combustion of Chalcopyrite. *Proc. Australas. Inst. Min. Metall. No. 288*, 37-46.
- Jorgensen, F. R., & Segnit, E. R. (1977). Copper Flash Smelting Simulation Experiments. *Proc. Australas. Inst. Min. Metall. No. 261*, 39-46.
- Jyrkonen, S. (1999). Oxidation of Solid Particles of Synthetic Nickel Mattes in Simulated Flash Smelting Conditions. *Acta Polytechnica Scandinavica Chemical Technology Series, No. 265*, 1-70.

- Jyrkonen, S., Jokilaakso, A., Nopanen, M., Peuraniemi, E., & Stromberg, S. (1996). Oxidation of Synthetic Nickel Matte Under Simulated Flash Smelting Conditions. *Proceedings of a Symposium held at the TMS Annual Meeting, Anaheim, TMS, Warrendale*, 53-61.
- Kim, Y. H., & Themelis, N. J. (1987). Rate Phenomena in the Oxidation of Zinc, Iron and Copper Sulfide Pellets. *Canadian Metallurgy Quarterly*, 341-349.
- Kimura, T., Ojima, Y., Mori, Y., & Ishii, Y. (1986). The Reinhardt Shumann International Symposium on Innovative Technology and Reactor Design in Extraction Metallurgy. *TMS-AIME*, 403-18.
- Krishna, C., & Berlad, A. (1980). A Model of Dust Cloud Auto-ignition. *Combustion and Flame*, 207-210.
- Lenchev. (1976). *Rudy Met. Niezlaz*, 334-37.
- Leung. (1975). *Metallurgical Transactions B*, 341-43.
- Loeza, C. (2014). *Caracterización espectral de la combustión de concentrado de cobre en un horno "Drop-Tube"*. Concepción: Universidad de Concepción.
- Margulis. (1962). *Zh. Prikl. Khim.*, 970-79.
- Maurel. (1964). *Bull. Soc. Franc. Min. Crist.*, 377-85.
- Munroe, N. (1987). *Simulation of Flash Smelting Phenomena in a Laboratory Reactor*. PhD Thesis, Columbia University.
- Munroe, N. D., Hagni, R. D., & Pignolet-Brandom, S. (1985). Reflected Light Microscope and Electron Probe Analysis of Flash Smelting Products of a Copper Sulfide Concentrate. *Process Metallurgy VI SME-AIME Annual Meeting*, 579-595.
- N. E. Tuffrey, G. R. (1995). Two-Wavelength Pyrometry Study Of the Combustion of Sulfide Minerals: Part II. Galena and Commercial Lead Concentrates. *Metallurgical Transactions B. Vol. 26B*, 943-958.
- N. E. Tuffrey, G. R. (1995). Two-Wavelength Pyrometry Study Of the Combustion of Sulfide Minerals: Part III. The Influence of Oxygen Concentration on Pyrite Combustion. *Metallurgical Transactions B. Vol. 26B*, 959-970.
- Nagamori, M., & Mackey, P. J. (1978). *Metallurgical Transactions B*, 255-65.
- Pérez-Tello, M. (2001). *Metallurgical and materials transactions B*, 847-68.
- Qingshuang, & Ningyuan, L. (1986). Oxidation Kinetics of Cuprous Sulfide in a Fluidised Bed. *Trans. Instn. Min. Metall. (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall.)*, C139-C148.
- Ramakrishna, R., & Abraham, K. P. (1971). Kinetics of Oxidation of Copper Sulfide. *Metallurgical Transactions, Vol. 2*, 2463-2470.
- Robie, R. A., & Waldbaum, D. R. (1970). *U. S. G. S. Bulletin*, 534-81.

- Ryan, W., & Annamalai, K. (1991). Group Ignition of a Cloud of Coal Particles. *Journal of Heat Transfer, Vol 113*, 677-687.
- Saito. (2007). Measurements of surface combustion rate of single coal particles in laminar flow furnace. *Combustion Science and Technology*, 109-128.
- Satterfield, C., & Sherwood, T. (1963). The Role of Diffusion in Catalysis. *Addison-Wesley Publishing Co., Reading, MA*.
- Shook. (1995). *Metallurgical and materials transactions B*, 719-30.
- Shook, A. (1992). *Flash Converting of Chalcocite Concentrate: A Study of the Flame*. PhD Thesis, The University of British Columbia.
- Shook, A., Richards, G., & Brimacombe, J. (1995). Mathematical Model of Chalcocite Particle Combustion. *Metallurgical Transactions B, Vol. 26B*, 719-729.
- Sohn, H. (1993). The ignition and combustion of chalcopirite concentrate particles under suspension-smelting conditions. *Metallurgical transactions*, 975-985.
- Sohn, H. Y., & Chaubal, P. C. (1993). The ignition and combustion of chalcopyrite concentrate particles under suspension-smelting conditions. *Metallurgical Transaction B*, 975-85.
- Sotirchos, S., & Amundson, N. (1984). Dynamic Behaviour of porous char particle burning in an Oxygen Containing Environment Part I: Constant Particle Radius. *A. I. Ch. E. Journal, Vol 30*, 537-549.
- Sotirchos, S., & Amundson, N. (1984). Dynamic Behaviour of porous char particle burning in an Oxygen Containing Environment Part II: Transient Analysis of a Shrinking Particle. *A. I. Ch. E. Journal, Vol 30*, 550-556.
- Stromberg, S., Jokilaakso, A., Jokinen, T., & Jyrkonen, S. (1997). Microscopical Study of Roasted Nickel Concentrates Produced in Simulated Flash Smelting Conditions. *Extraction and Processing Division, TMS Annual Meeting*, 271-291.
- Suominen, R., Jokilaakso, A., Taskinen, P., & Lilius, K. (1994). Morphology and Mineralogy of Copper Matte Particles Reacted in Simulated Flash Converting Conditions. *Scandinavian Journal of Metallurgy, Vol 23*, 30-36.
- Tanabe, T., Nishiura, M., & Asaki, Z. (1992). Oxidation Kinetics of Dense $Cu_5Fe_{1-x}S_{4-y}$ with wide Non Stoichiometry. *Materials Transactions, Vol. 33*, 1155-1162.
- Tsukada, H., Asaki, Z., Tanabe, T., & Kondo, Y. (1981). Oxidation of Mixed Copper Iron Sulfide. *Metallurgical Transactions B, Vol. 12B*, 603-609.
- Tuffrey, N. E., Richards, G. G., & Brimacombe, J. K. (1995). Two-Wavelength Pyrometry Study Of the Combustion of Sulfide Minerals: Part I. Apparatus and General Observations. *Metallurgical Transactions B. Vol. 26B*, 929-942.
- Villagrán, C. (2014). *Caracterización espectral de la combustión flash de partículas de concentrado de cobre*. Concepción: Universidad de Concepción.

Zhang, M. (2005). A new flame sheet model to reflect the influence of the oxidation of CO on the combustion of a carbon particle. *Combustion and Flame*, 150-158.





Composiciones químicas elementales de concentrados de cobre utilizados en la combustión.

Análisis Elemental %peso			
Muestra	Concentrado A	Concentrado B	Concentrado C
Razón S/Cu	1.03	1.24	1.74
Cu (Qemscan)	33.53	31.56	24.91
Cu (Químico 1)	30.27	27.47	20.89
Cu (Químico 2)	29.6	26.3	19.7
Fe (Qemscan)	29.95	29.26	33.68
Fe (Químico 1)	27.55	26.51	32.28
Fe (Químico 2)	27.3	27.5	29.7
S (Qemscan)	34.6	36.39	39.12
S (Químico 1)	32.25	34.86	38.74
S (Químico 2)	19.7	30.7	36.4

Tabla A.1. 2: Composiciones químicas de análisis modal de concentrados de cobre utilizados en la combustión.

Muestra	Concentrado A	Concentrado B	Concentrado C
Calcopirita	89.17	67.44	61.23
Bornita	0.89	2.13	1.24
Pirita	5.08	17.71	31.23
Sulfuros de Cu	2	7.02	3.26
Óxidos/hidróxidos-Fe	0.46	0.44	0.61
Fe-(Si) spinel	0.056	0.042	0.048
(Cu)-Fe 'Oxide' phase	0.019	0.004	0.045
Cu-oxide	0.024	0.058	0.053
Cu-As-S	0.058	2.46	0.148
Cu-S (As)	0.011	0.11	0.014
Molibdenita	0.28	0.41	0.056
Sulfuros de Pb	0.003	0.005	0.003
Sulfuros de Zn	0.055	0.12	0.038
Ganga	1.9	2.05	2.03

Tabla A.2. 1: Composiciones ajustadas para los productos de combustión del concentrado A.

Compuesto	A-30	A-45	A-60	A-80
CuFeS ₂	23.22	28.44	8.87	4.59
Cu ₅ FeS ₄	5.85	4.27	4.30	1.10
FeS ₂	1.08	1.16	0.73	0.72
CuS	2.50	2.66	5.21	7.11
FeS	1.86	1.91	2.31	3.17
Cu ₂ S	15.59	14.70	23.28	29.49
CuO	11.78	11.50	7.11	3.98
FeO	23.23	21.90	19.72	18.53
SiO ₂	2.04	1.94	2.06	1.59
CuFeO ₂	5.51	4.77	11.24	11.07
Fe ₂ SiO ₄	0.55	0.83	0.61	2.22
Fe ₃ O ₄	6.26	5.41	14.02	15.88

Tabla A.2. 2: Composiciones ajustadas para los productos de combustión del concentrado B.

Compuesto	B-30	B-45	B-60	B-80
CuFeS ₂	23.22	21.31	23.69	23.75
Cu ₅ FeS ₄	4.28	6.73	5.73	5.30
FeS ₂	1.05	2.55	3.86	4.89
CuS	1.97	3.46	2.63	2.27
FeS	9.29	6.62	8.11	7.56
Cu ₂ S	20.33	14.85	10.98	11.04
CuO	3.67	7.62	10.97	10.90
FeO	13.39	18.37	18.35	17.96
SiO ₂	2.20	2.14	2.19	2.03
CuFeO ₂	6.89	5.37	6.54	7.57
Fe ₂ SiO ₄	0.62	0.81	0.58	1.10
Fe ₃ O ₄	9.43	6.54	2.75	2.02

Tabla A.2. 3: Composiciones ajustadas para los productos de combustión del concentrado C.

Compuesto	C-30	C-45	C-60	C-80
CuFeS ₂	22.79	23.79	5.17	5.00
Cu ₅ FeS ₄	2.26	1.86	5.68	0.54
FeS ₂	8.26	7.45	3.86	2.68
CuS	1.02	1.92	2.99	4.74
FeS	9.29	9.80	8.11	8.65
Cu ₂ S	13.00	12.22	10.98	19.63
CuO	8.08	7.49	13.67	7.15
FeO	22.40	22.06	18.35	20.77
SiO ₂	2.24	2.24	2.29	2.29
CuFeO ₂	4.51	5.46	6.54	8.06
Fe ₂ SiO ₄	0.59	0.59	0.70	0.77
Fe ₃ O ₄	5.21	4.79	21.29	19.35



Anexo III Calores sensibles y calores de reacción

Tabla A.3. 1: Calores sensibles de los reactivos del concentrado A para disminuir la temperatura desde 773 hasta 298.15 K (J/min).

Reactivos	ΔH (A-30)	ΔH (A-45)	ΔH (A-60)	ΔH (A-80)
CuFeS ₂	-1828.83	-1828.83	-1828.83	-1828.83
Cu ₅ FeS ₄	-18.24	-18.24	-18.24	-18.24
FeS ₂	-101.63	-101.63	-101.63	-101.63
CuS	-37.21	-37.21	-37.21	-37.21
FeO	-11.34	-11.34	-11.34	-11.34
Cu ₂ O	-0.39	-0.39	-0.39	-0.39
SiO ₂	-64.21	-64.21	-64.21	-64.21
O ₂ (g)	-1464.45	-2196.68	-2928.91	-3905.21
N ₂ (g)	-3250.09	-2553.64	-1857.19	-928.60

Tabla A.3. 2: Calores sensibles de los reactivos del concentrado B para disminuir la temperatura desde 773 hasta 298.15 K (J/min).

Reactivos	ΔH (B-30)	ΔH (B-45)	ΔH (B-60)	ΔH (B-80)
CuFeS ₂	-1383.28	-1383.28	-1383.28	-1383.28
Cu ₅ FeS ₄	-43.53	-43.53	-43.53	-43.53
FeS ₂	-354.20	-354.20	-354.20	-354.20
CuS	-130.62	-130.62	-130.62	-130.62
FeO	-11.02	-11.02	-11.02	-11.02
Cu ₂ O	-0.96	-0.96	-0.96	-0.96
SiO ₂	-68.62	-68.62	-68.62	-68.62
O ₂ (g)	-1464.45	-2196.68	-2928.91	-3905.21
N ₂ (g)	-3250.09	-2553.64	-1857.19	-928.60

Tabla A.3. 3: Calores sensibles de los reactivos del concentrado C para disminuir la temperatura desde 773 hasta 298.15 K (J/min).

Reactivos	ΔH (C-30)	ΔH (C-45)	ΔH (C-60)	ΔH (C-80)
CuFeS ₂	-1256.50	-1256.50	-1256.50	-1256.50
Cu ₅ FeS ₄	-25.35	-25.35	-25.35	-25.35
FeS ₂	-624.69	-624.69	-624.69	-624.69
CuS	-60.76	-60.76	-60.76	-60.76
FeO	-15.29	-15.29	-15.29	-15.29
Cu ₂ O	-0.87	-0.87	-0.87	-0.87
SiO ₂	-67.98	-67.98	-67.98	-67.98
O ₂ (g)	-1464.45	-2196.68	-2928.91	-3905.21
N ₂ (g)	-3250.09	-2553.64	-1857.19	-928.60

Tabla A.3. 4: Calores de reacción de las reacciones presentes en la combustión del concentrado A.

Reacción	ΔH_R (A-30)	ΔH_R (A-45)	ΔH_R (A-60)	ΔH_R (A-80)
1	2016.50	1876.80	2386.93	2494.72
2	7.02	6.25	7.26	0.00
3	323.84	318.00	348.66	349.30
4	-167.70	-265.82	-228.22	-164.47
5	-118.26	-186.04	-103.24	-14.71
6	-2716.54	-2542.22	-3215.57	-3338.72
7	-106.04	-74.86	-92.31	-92.84
8	-72.89	-51.11	-51.01	-0.72
9	-559.45	-395.42	-487.20	-490.00
10	-199.88	-174.46	-400.54	-393.01
11	-4.32	-6.52	-4.67	-17.03
12	-17201.31	-16172.59	-19390.88	-19499.08
13	-518.25	-451.33	-1139.84	-1286.55

Tabla A.3. 5: Calores de reacción de las reacciones presentes en la combustión del concentrado B.

Reacción	ΔH_R (B-30)	ΔH_R (B-45)	ΔH_R (B-60)	ΔH_R (B-80)
1	1387.97	1436.26	1371.41	1368.61
2	0.00	9.14	15.46	18.81
3	1315.24	1214.41	1123.81	1053.13
4	-62.53	-0.03	-115.26	-105.37
5	-184.03	-105.00	-207.41	-208.30
6	-2158.19	-2301.58	-2050.69	-2036.29
7	-3.91	-65.68	-68.54	-73.33
8	-24.42	-66.54	-59.99	-57.70
9	-24.58	-349.52	-364.58	-389.73
10	-246.94	-192.25	-236.10	-273.93
11	-4.78	-6.24	-4.53	-8.59
12	-16153.13	-16714.78	-16095.03	-15966.21
13	-771.06	-534.44	-226.56	-166.59

Tabla A.3. 6: Calores de reacción de las reacciones presentes en la combustión del concentrado C.

Reacción	ΔH_R (C-30)	ΔH_R (C-45)	ΔH_R (C-60)	ΔH_R (C-80)
1	1230.71	1205.79	1669.95	1674.69
2	10.60	10.81	9.50	12.59
3	1900.16	1953.32	2199.75	2275.57
4	-94.32	-98.71	-151.45	-151.26
5	-131.63	-115.22	-132.79	-96.32
6	-2418.99	-2396.10	-3287.23	-3377.82
7	-53.46	-58.78	-113.09	-71.35
8	-21.02	-15.91	-62.25	0.00
9	-284.87	-312.86	-598.51	-378.96
10	-157.99	-191.37	-220.77	-270.59
11	-4.48	-4.44	-5.08	-5.54
12	-18326.01	-18225.84	-23795.11	-23506.10
13	-416.51	-382.73	-1639.91	-1481.86

Tabla A.3. 7: Calores sensibles de los productos de combustión del concentrado A para aumentar la temperatura desde 298.15 K hasta la temperatura adiabática (J/min)

Productos	ΔH (A-30)	ΔH (A-45)	ΔH (A-60)	ΔH (A-80)
CuFeS ₂	1967.06	2298.28	828.82	428.26
Cu ₅ FeS ₄	410.28	284.59	337.00	85.82
FeS ₂	72.96	74.49	54.44	53.84
CuS	173.44	174.95	405.24	552.33
FeS	136.48	134.42	184.37	252.41
Cu ₂ S	852.14	772.34	1383.16	1748.90
CuO	850.44	789.88	569.36	318.40
FeO	1961.05	1762.22	1838.93	1725.24
SiO ₂	233.16	209.98	263.55	203.32
CuFeO ₂	399.84	329.26	903.46	888.37
Fe ₂ SiO ₄	51.29	73.12	62.68	229.13
Fe ₃ O ₄	559.67	462.76	1371.26	1550.78
O ₂	1749.92	4533.86	7676.91	11893.81
N ₂	12404.78	9229.85	7941.32	3978.79
SO ₂	4271.17	3801.50	5398.06	5439.37

Tabla A.3. 8: Calores sensibles de los productos de combustión del concentrado B para aumentar la temperatura desde 298.15 K hasta la temperatura adiabática (J/min)

Productos	ΔH (B-30)	ΔH (B-45)	ΔH (B-60)	ΔH (B-80)
CuFeS ₂	1771.92	1670.21	1801.24	1794.59
Cu ₅ FeS ₄	268.58	434.39	357.86	328.98
FeS ₂	64.06	159.07	233.92	294.48
CuS	122.04	220.09	162.20	138.75
FeS	621.13	453.01	541.55	502.14
Cu ₂ S	1013.95	757.67	546.55	546.73
CuO	237.68	507.14	707.07	697.59
FeO	1017.19	1433.36	1388.49	1350.18
SiO ₂	223.83	224.94	221.89	204.37
CuFeO ₂	448.73	359.30	423.91	487.57
Fe ₂ SiO ₄	51.64	69.24	48.35	90.88
Fe ₃ O ₄	764.46	543.22	222.26	162.17
O ₂	2026.85	4548.34	7021.39	10341.29
N ₂	11340.44	9145.86	6408.77	3178.69
SO ₂	3664.64	3892.96	3610.91	3553.09

Tabla A.3. 9: Calores sensibles de los productos de combustión del concentrado C para aumentar la temperatura desde 298.15 K hasta la temperatura adiabática (J/min)

Productos	ΔH (C-30)	ΔH (C-45)	ΔH (C-60)	ΔH (C-80)
CuFeS ₂	1820.16	1880.70	513.72	481.88
Cu ₅ FeS ₄	149.16	121.10	480.95	43.91
FeS ₂	525.06	468.86	306.02	206.13
CuS	66.62	123.58	252.21	385.97
FeS	644.58	673.98	679.72	704.93
Cu ₂ S	672.09	626.21	684.64	1190.19
CuO	549.24	503.55	1170.55	592.80
FeO	1782.17	1737.01	1821.91	1999.43
SiO ₂	240.59	237.86	316.12	305.19
CuFeO ₂	308.20	369.20	561.09	670.47
Fe ₂ SiO ₄	51.89	50.92	77.21	82.01
Fe ₃ O ₄	439.80	400.16	2199.16	1941.62
O ₂	1725.25	4446.19	7563.46	12148.80
N ₂	12115.37	9421.03	8904.35	4344.55
SO ₂	4443.61	4373.45	7433.42	7164.31

Anexo IV *Comparación entre composiciones de especies de los productos de combustión entregadas por análisis Qemscan y su respectivo ajuste*

Tabla A.4. 1: Ajuste de composiciones en peso de las especies sintetizadas en la combustión del concentrado A.

Compuesto	A-30		A-45	
	Qemscan	Ajuste	Qemscan	Ajuste
CuFeS2	23.22	23.22	28.44	28.44
Cu5FeS4	5.85	5.85	4.30	4.30
FeS2	1.04	0.47	1.35	1.35
Cu2S	15.59	15.59	14.70	14.70
FeS	1.86	1.85	1.91	1.90
CuS	2.50	2.30	2.67	2.27
FeO	23.23	23.23	21.90	21.90
CuFeO2	5.51	5.51	4.81	4.81
Fe2SiO4	0.54	0.53	0.89	0.94

Tabla A.4. 2: Ajuste de composiciones en peso de las especies sintetizadas en la combustión del concentrado A.

Compuesto	A-60		A-80	
	Qemscan	Ajuste	Qemscan	Ajuste
CuFeS2	8.87	8.87	4.59	4.69
Cu5FeS4	4.30	4.30	1.25	1.11
FeS2	0.73	0.73	0.75	0.82
Cu2S	23.28	23.28	29.49	29.49
FeS	2.31	0.00	3.16	0.00
CuS	5.21	2.35	7.11	29.49
FeO	19.72	19.72	18.53	18.53
CuFeO2	11.24	11.24	11.07	11.07
Fe2SiO4	2.97	0.73	2.21	2.12

Tabla A.4. 3: Ajuste de composiciones en peso de las especies sintetizadas en la combustión del concentrado B.

Compuesto	B-30		B-45	
	Qemscan	Ajuste	Qemscan	Ajuste
CuFeS2	23.22	23.22	21.31	21.31
Cu5FeS4	5.85	5.85	6.73	6.73
FeS2	1.04	1.02	2.52	2.55
Cu2S	20.42	20.42	14.85	14.85
FeS	9.29	9.29	6.55	6.62
CuS	2.50	2.51	3.45	3.45
FeO	13.41	13.41	18.37	18.37
CuFeO2	6.93	6.92	5.37	5.37
Fe2SiO4	0.54	0.56	0.46	0.81

Tabla A.4. 4: Ajuste de composiciones en peso de las especies sintetizadas en la combustión del concentrado B.

Compuesto	B-60		B-80	
	Qemscan	Ajuste	Qemscan	Ajuste
CuFeS2	23.77	23.76	23.75	23.75
Cu5FeS4	5.68	5.68	5.30	5.30
FeS2	3.86	3.87	4.89	4.89
Cu2S	10.98	10.98	11.04	2.27
FeS	8.11	8.11	7.56	7.56
CuS	2.99	2.99	2.27	11.04
FeO	18.35	18.35	17.96	17.96
CuFeO2	6.54	6.54	7.57	7.57
Fe2SiO4	0.70	0.59	1.10	1.10

Tabla A.4. 5: Ajuste de composiciones en peso de las especies sintetizadas en la combustión del concentrado C.

Compuesto	C-30		C-45	
	Qemscan	Ajuste	Qemscan	Ajuste
CuFeS2	22.79	22.79	23.79	23.79
Cu5FeS4	2.26	2.11	1.83	1.83
FeS2	8.26	8.08	7.45	7.45
Cu2S	13.00	13.01	12.22	12.22
FeS	9.29	9.30	9.80	9.80
CuS	1.02	0.00	1.92	1.92
FeO	22.40	22.40	22.06	22.06
CuFeO2	4.51	4.50	5.46	5.46
Fe2SiO4	0.42	0.58	0.32	0.50

Tabla A.4. 6: Ajuste de composiciones en peso de las especies sintetizadas en la combustión del concentrado C.

Compuesto	C-60		C-80	
	Qemscan	Ajuste	Qemscan	Ajuste
CuFeS2	5.17	5.17	5.00	5.00
Cu5FeS4	5.68	5.68	0.54	0.50
FeS2	3.86	3.86	2.69	2.69
Cu2S	10.98	10.98	19.63	19.63
FeS	8.11	8.11	8.65	8.65
CuS	2.99	2.99	4.74	3.77
FeO	18.35	18.35	20.77	20.77
CuFeO2	6.54	6.54	8.06	8.05
Fe2SiO4	0.70	0.70	0.55	0.77

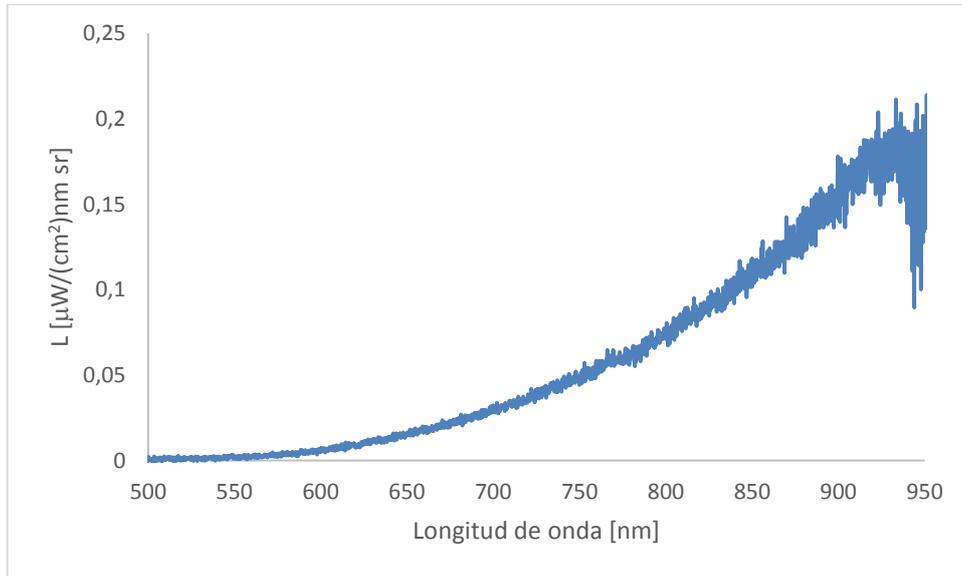


Figura A.5. 1: Espectro de emisión calibrado de la medición A-30

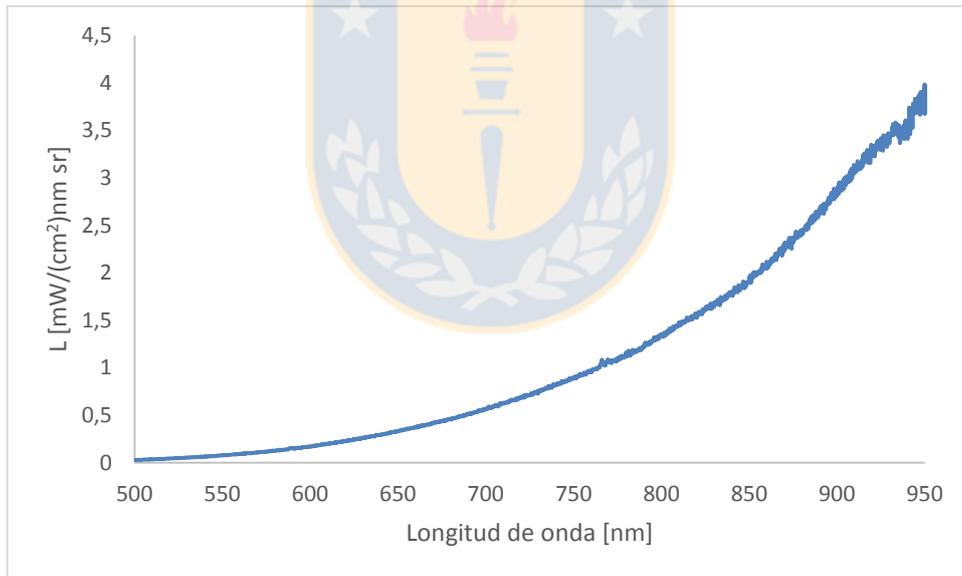


Figura A.5. 2: Espectro de emisión calibrado de la medición A-45

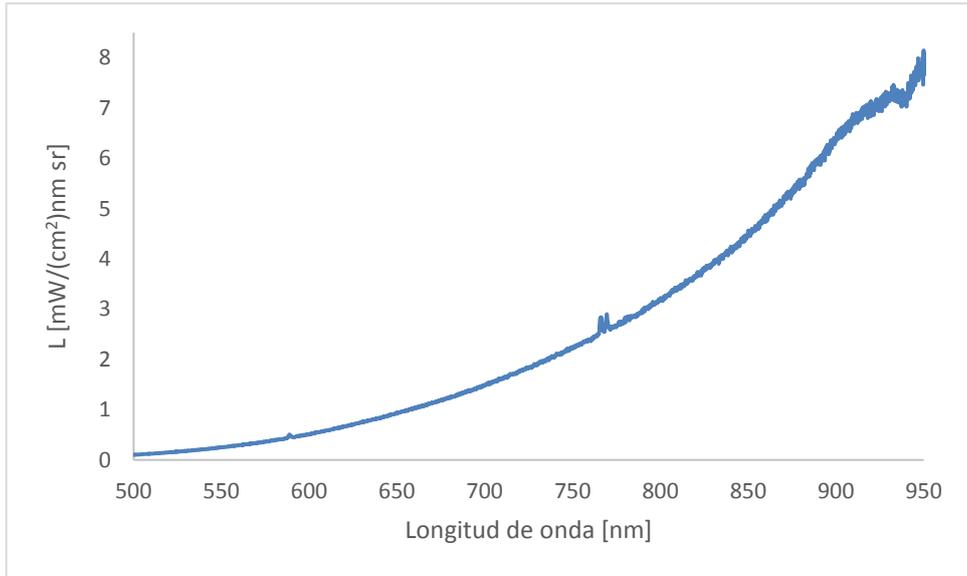


Figura A.5. 3: Espectro de emisión calibrado de la medición A-80

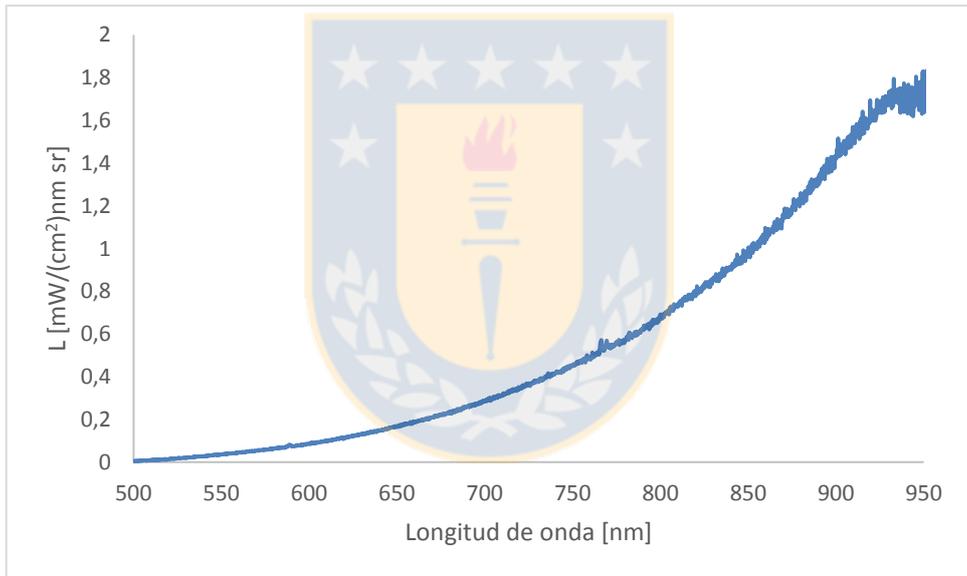


Figura A.5. 4: Espectro de emisión calibrado de la medición B-30

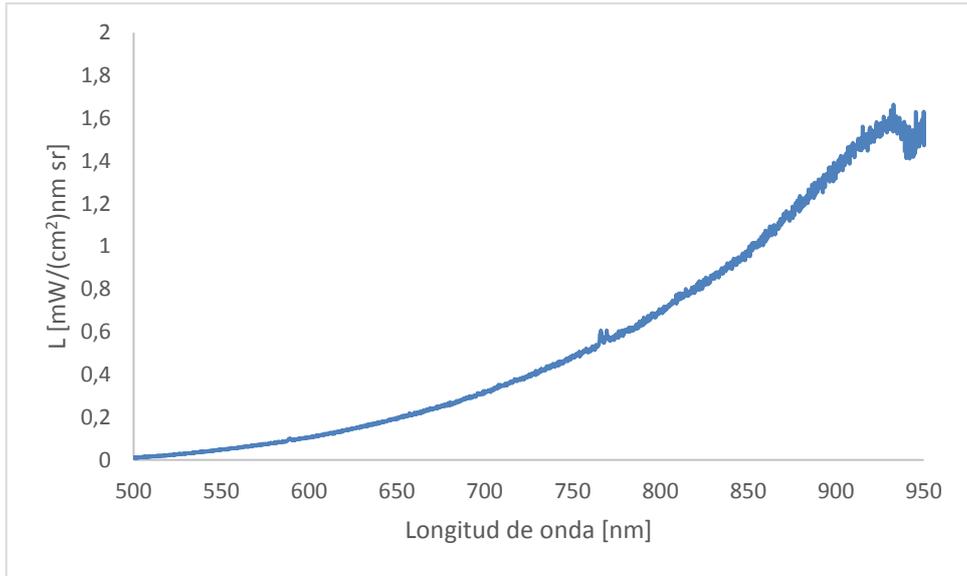


Figura A.5. 5: Espectro de emisión calibrado de la medición B-45

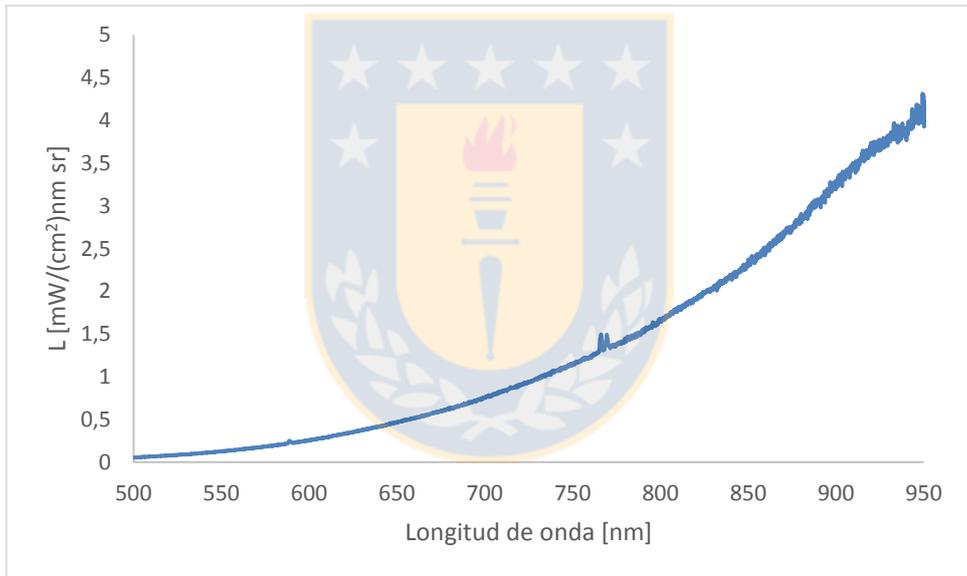


Figura A.5. 6: Espectro de emisión calibrado de la medición B-80

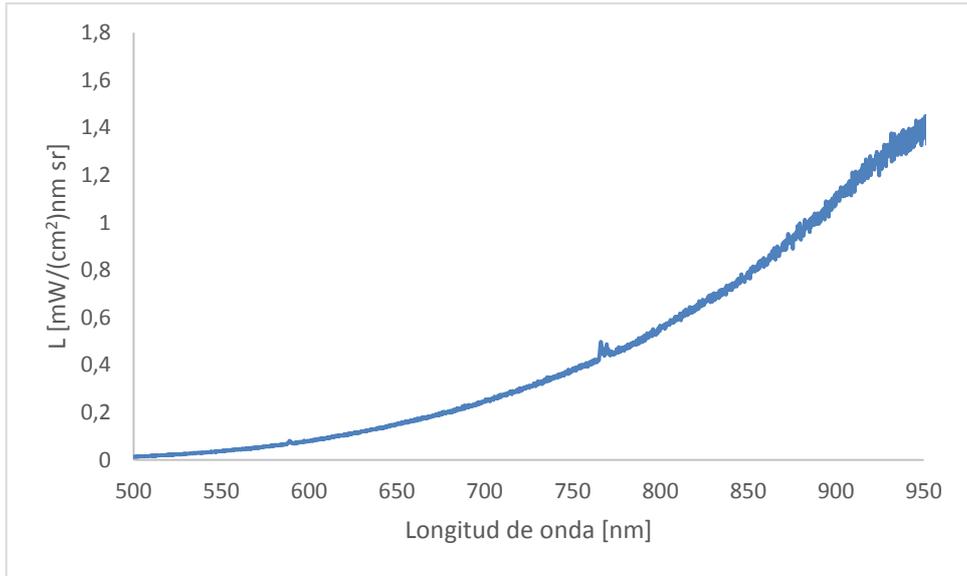


Figura A.5. 7: Espectro de emisión calibrado de la medición C-30

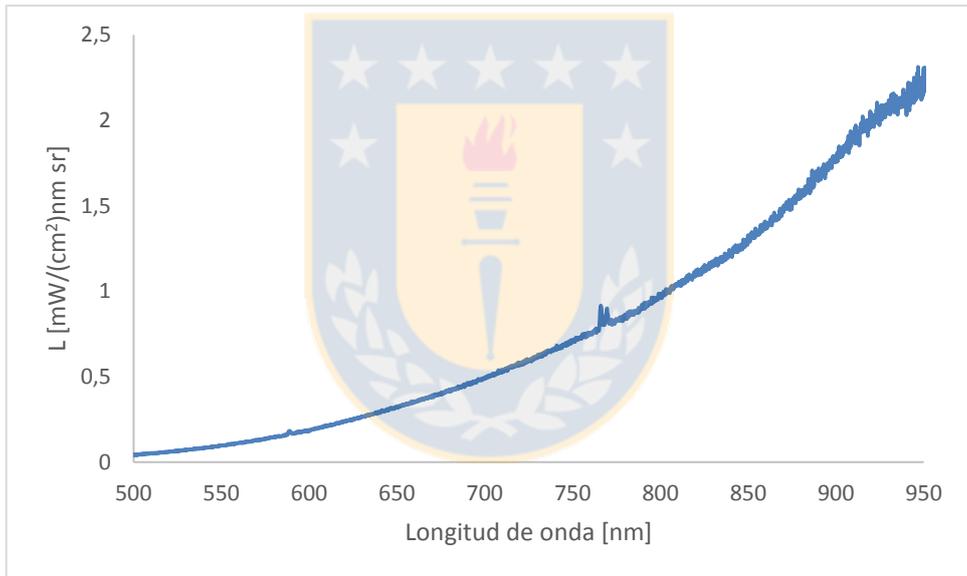


Figura A.5. 8: Espectro de emisión calibrado de la medición C-45

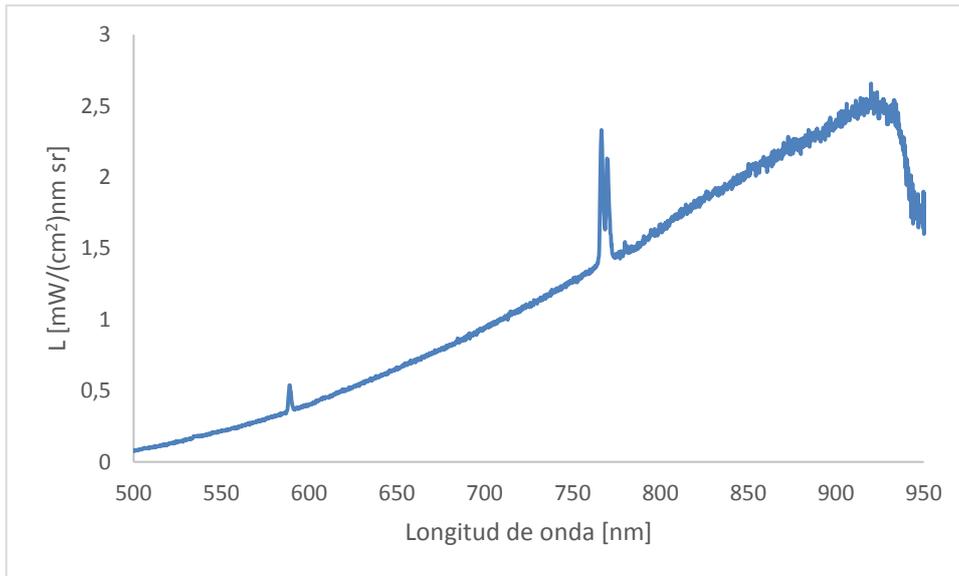


Figura A.5. 9: Espectro de emisión calibrado de la medición C-80

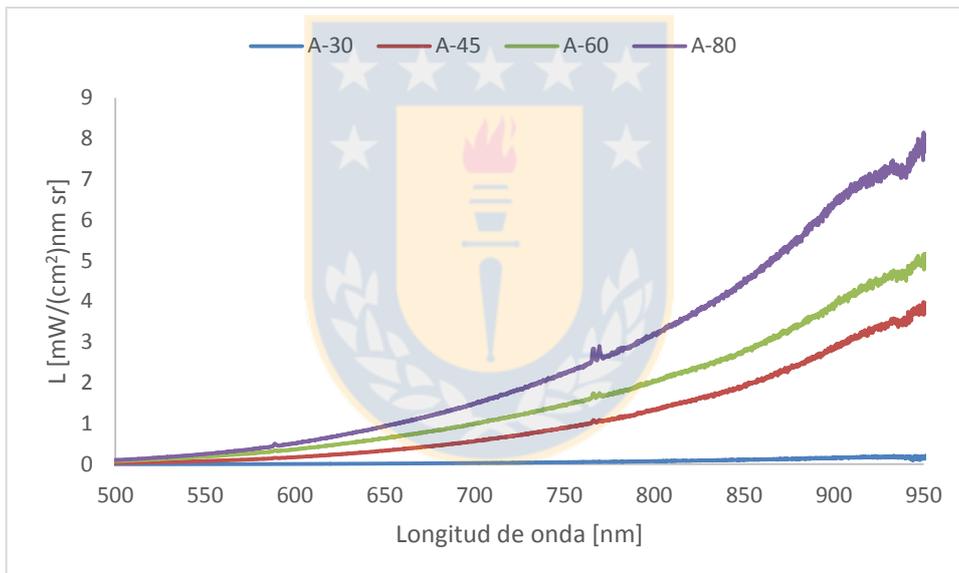


Figura A.5. 10: Espectros de emisión de las mediciones del concentrado A.

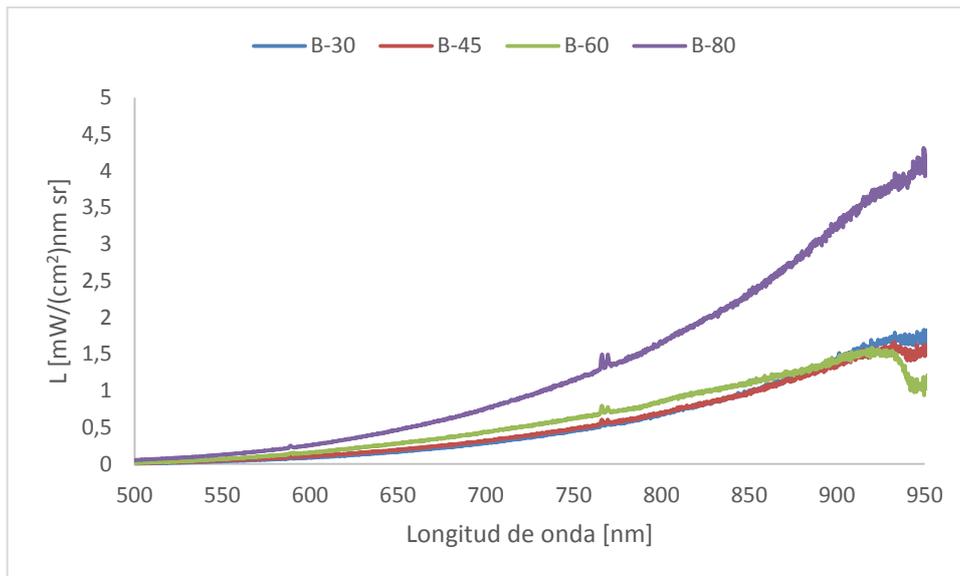


Figura A.5. 11: Espectros de emisión de las mediciones del concentrado B.



Anexo VI Porcentaje de fases del grupo ganga

Tabla A.6. 1: Porcentaje de mineral

ID Muestra		C. A	C. B	C. C
Silicatos				
Quartz	SiO ₂	0.647	0.39	0.433
Chlorite	(Mg,Fe ²⁺ ,Fe ³⁺ ,Mn,Al) ₁₂ [(Si,Al) ₈ O ₂₀](OH) ₁₆	0.054	0.063	0.033
Plagioclase Feldspar	(Ca,Na)(Si,Al) ₄ O ₈	0	0.001	0
Albite	NaAlSi ₃ O ₈	0.05	0.067	0.043
Alkali Feldspar	(K,Na)(Si,Al) ₄ O ₈	0.142	0.146	0.148
Muscovite	KAl ₂ (Si ₃ AlO ₁₀)(OH,F) ₂	0	0.002	0.001
Biotite/Phlogopite	K(Mg,Fe ⁺⁺) ₃ [AlSi ₃ O ₁₀ (OH,F) ₂	0.224	0.179	0.205
K.Al-silicate	KAl ₂ (Si ₃ AlO ₁₀)(OH,F) ₂	0.026	0.028	0.035
Grossular	Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	0.002	0.001	0.001
Andradite	Ca ₃ Fe ³⁺ ₂ (SiO ₄) ₃	0	0	0
Almandine	(Fe ²⁺ ,Al ₂ (SiO ₄) ₃)	0.006	0.006	0.003
Orthopyroxene	(Mg,Fe ²⁺) ₂ Si ₂ O ₆	0.012	0.009	0.004
Amphibole	(Na,K) ₀₋₁ Ca ₂ (Mg,Fe ²⁺ ,Fe ³⁺ ,Al) ₅ Si _{6-7.5} Al _{2-0.5} O ₂₂ (OH) ₂	0.031	0.034	0.031
Epidote	Ca ₂ (Fe ³⁺ ,Al) ₃ (SiO ₄) ₃ (OH)	0.042	0.018	0.017
Sphene	CaTi(SiO ₄)(O,OH,F)	0.027	0.025	0.023
'Kaolinite' (clay)	Al ₄ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₈	0.002	0.002	0.006
Alsilicate		0.049	0.041	0.035
Carbonatos				
Calcite	CaCO ₃	0.004	0.001	0.027
Fosfatos				
Apatite	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH,F,Cl)	0.039	0.0115	0.002
Óxidos				
Rutile/Anatase	TiO ₂ /FeTiO ₃	0.072	0.156	0.421
Sulfatos				
Alunite	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	0.039	0.064	0.11
Hydronium-Jarosite	KFe ³⁺ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	0.026	0.034	0.023
Others		0.405	0.667	0.435
Total		1.9	2.05	2.03

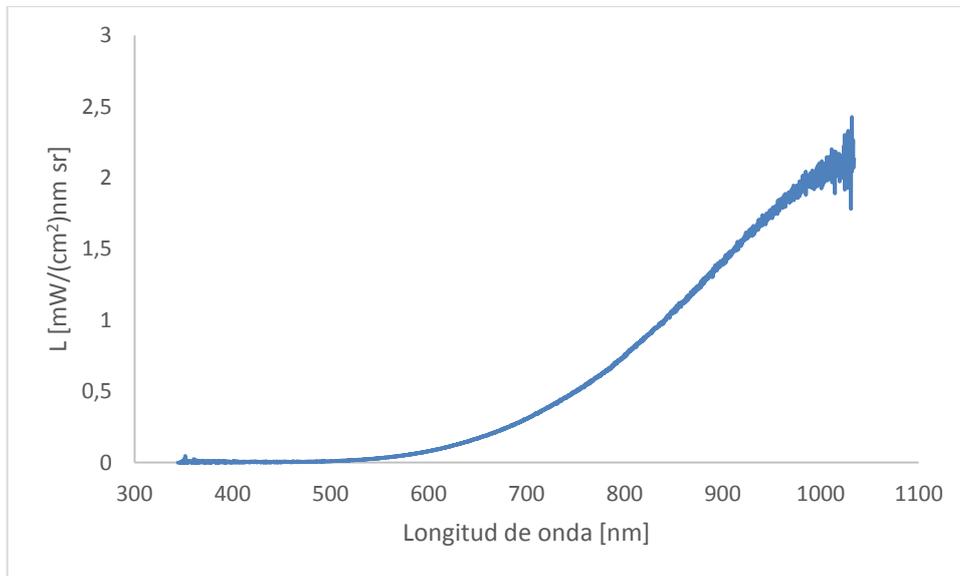


Figura A. 7. 1: Espectro de emisión calibrado de la fusión de mezcla de Cu₂S-FeS a 1210°C y 55% de cobre.

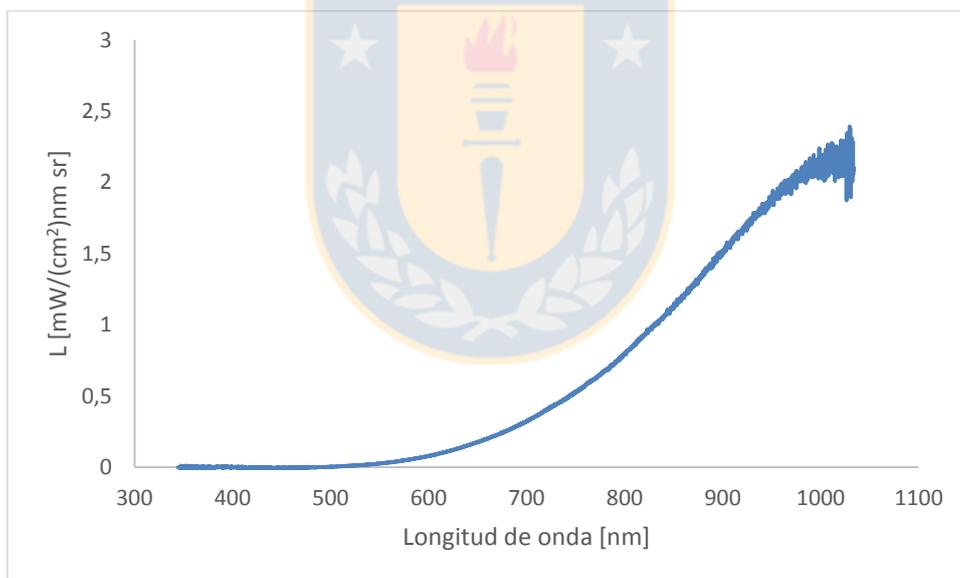


Figura A. 7. 2: Espectro de emisión calibrado de la fusión de mezcla de Cu₂S-FeS a 1210°C y 60% de cobre.

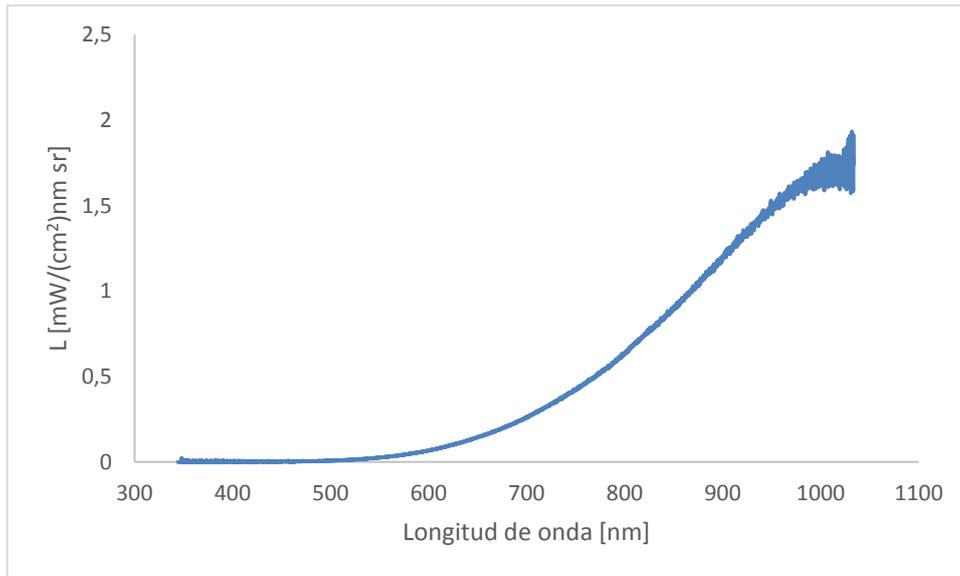


Figura A. 7. 3: Espectro de emisión calibrado de la fusión de mezcla de $\text{Cu}_2\text{S-FeS}$ a 1210°C y 65% de cobre.

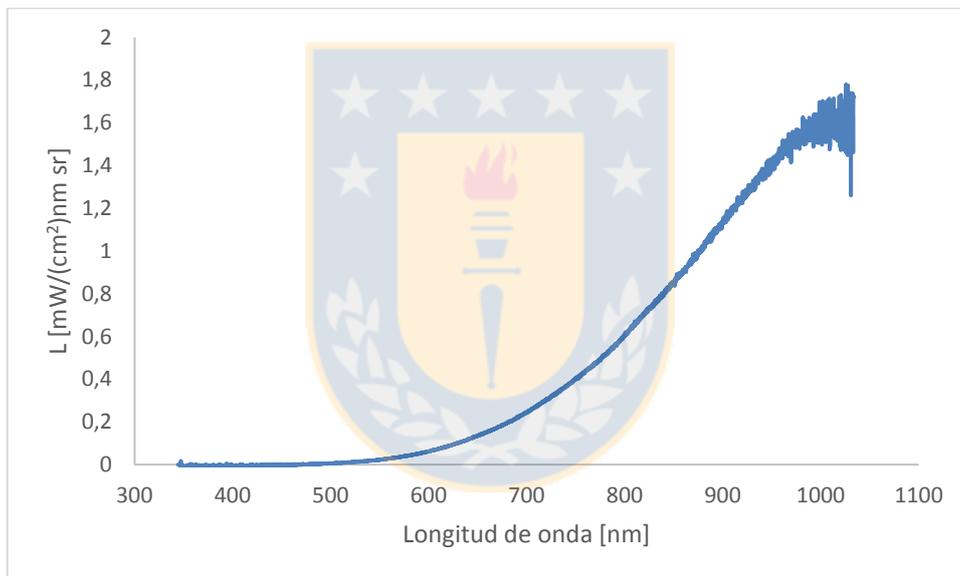


Figura A. 7. 4: Espectro de emisión calibrado de la fusión de mezcla de $\text{Cu}_2\text{S-FeS}$ a 1210°C y 70% de cobre.

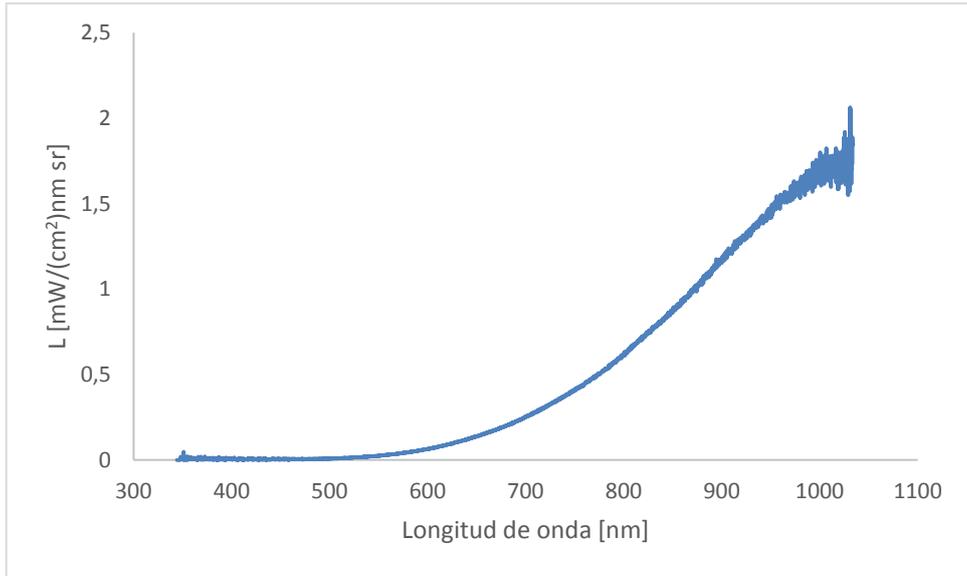


Figura A. 7. 5: Espectro de emisión calibrado de la fusión de mezcla de Cu₂S-FeS a 1210°C y 75% de cobre.

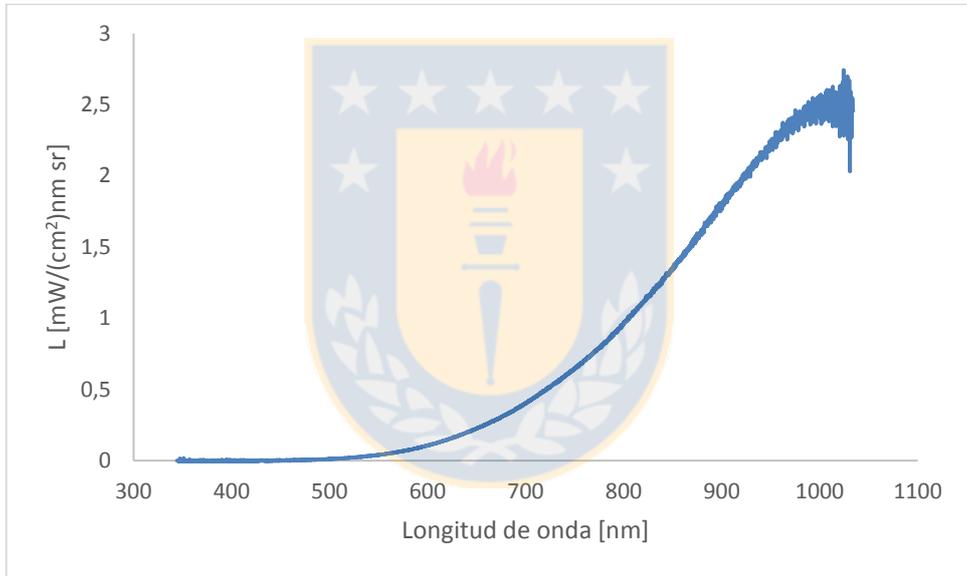


Figura A. 7. 6: Espectro de emisión calibrado de la fusión de mezcla de Cu₂S-FeS a 1230°C y 60% de cobre.

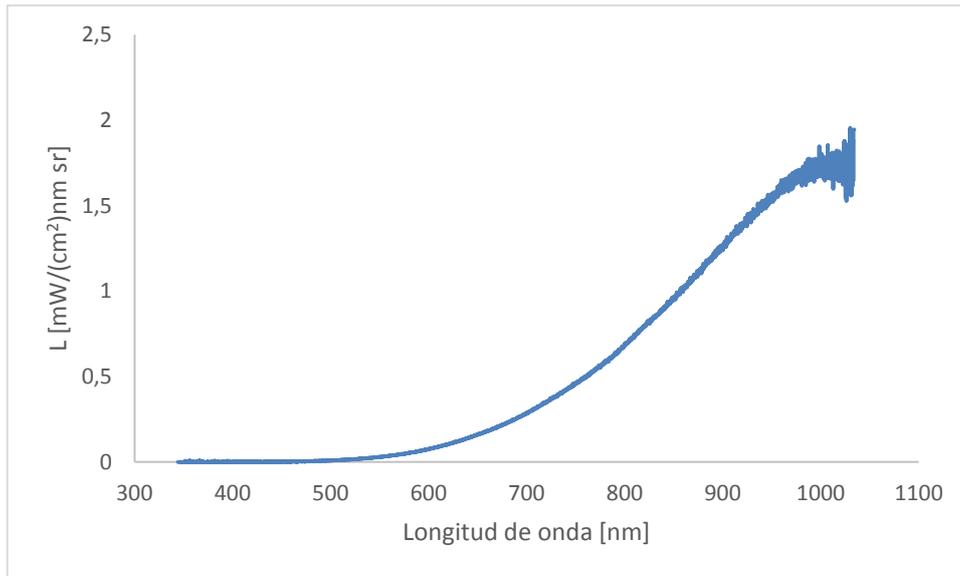


Figura A. 7. 7: Espectro de emisión calibrado de la fusión de mezcla de Cu₂S-FeS a 1230°C y 65% de cobre.

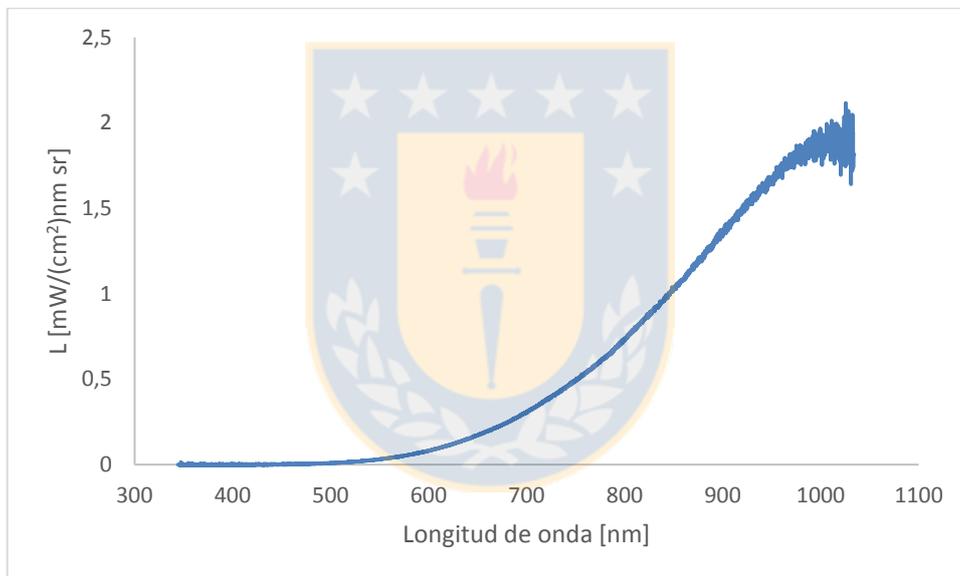


Figura A. 7. 8: Espectro de emisión calibrado de la fusión de mezcla de Cu₂S-FeS a 1230°C y 70% de cobre.

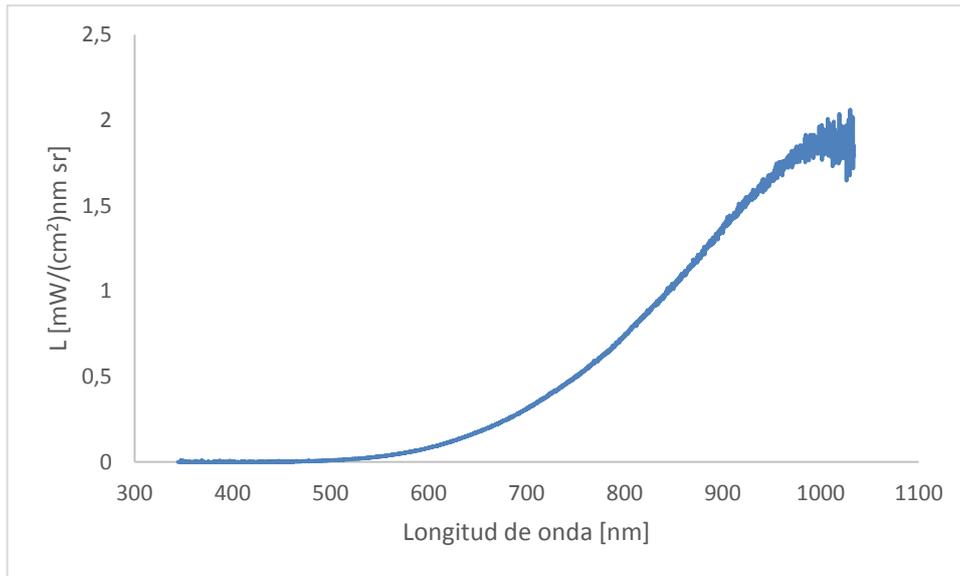


Figura A. 7. 9: Espectro de emisión calibrado de la fusión de mezcla de Cu₂S-FeS a 1230°C y 75% de cobre.

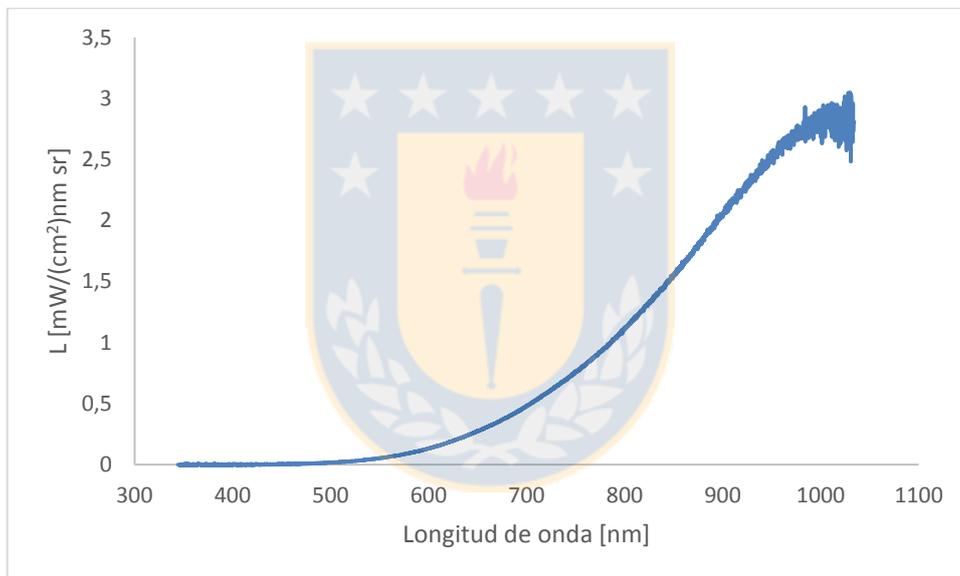


Figura A. 7. 10: Espectro de emisión calibrado de la fusión de mezcla de Cu₂S-FeS a 1250°C y 55% de cobre.

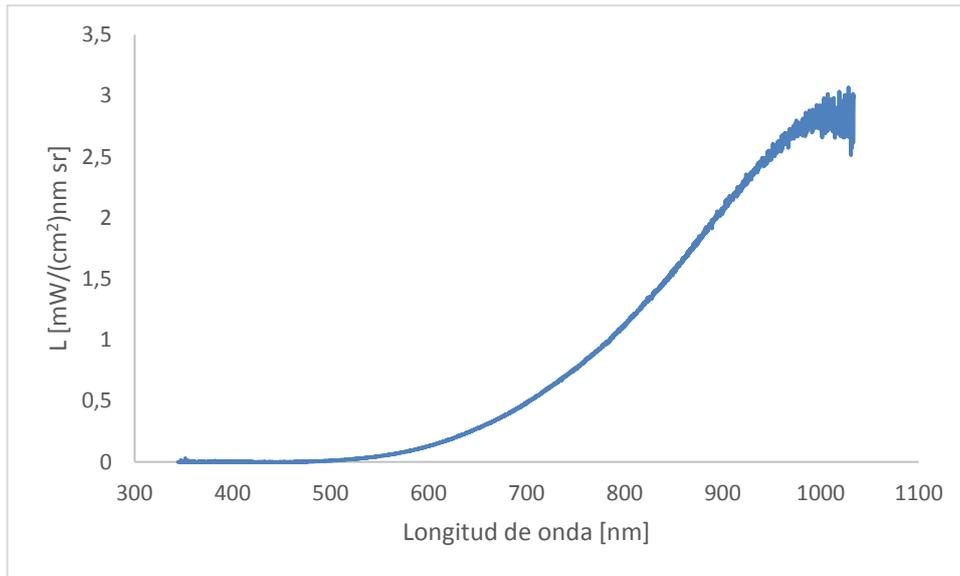


Figura A. 7. 11: Espectro de emisión calibrado de la fusión de mezcla de Cu₂S-FeS a 1250°C y 60% de cobre.

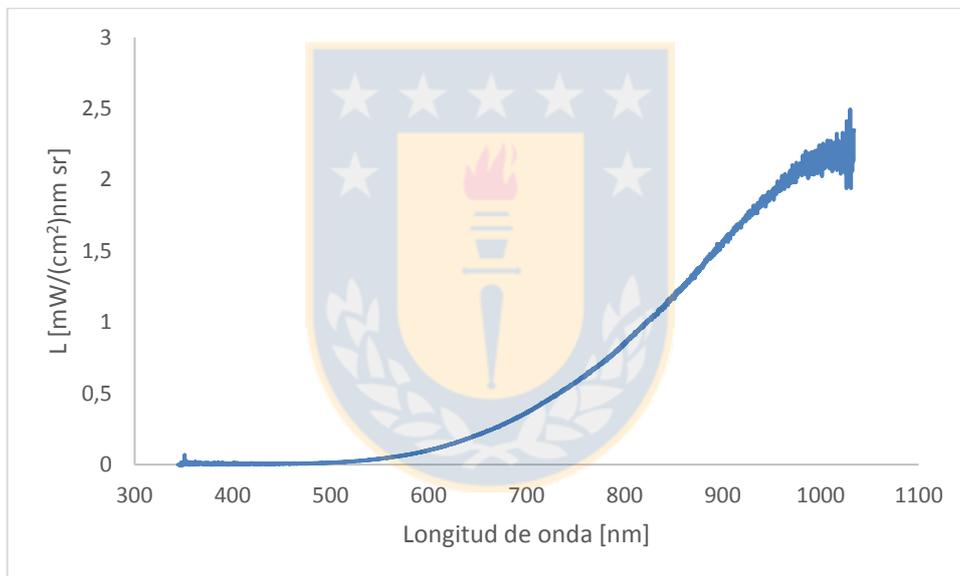


Figura A. 7. 12: Espectro de emisión calibrado de la fusión de mezcla de Cu₂S-FeS a 1250°C y 65% de cobre.

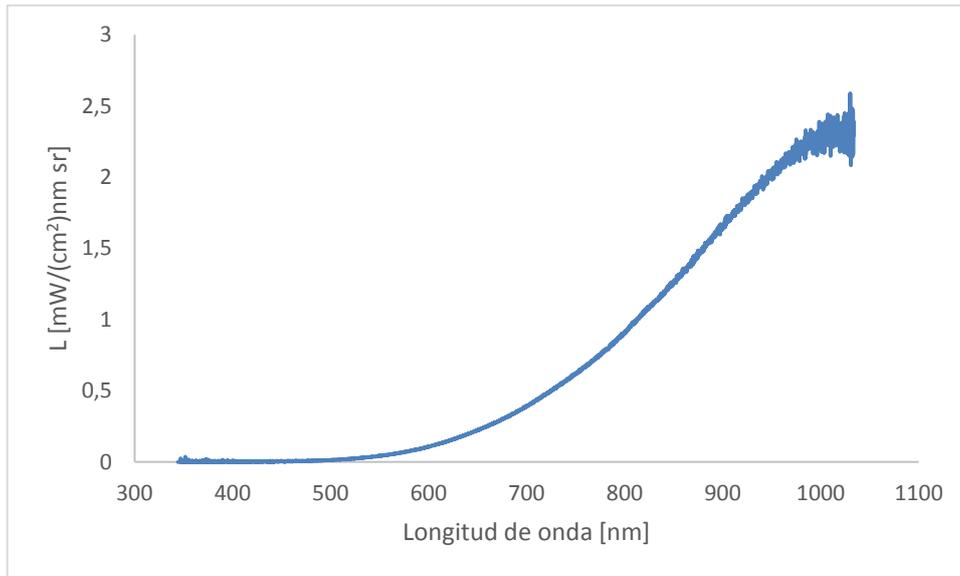


Figura A. 7. 13: Espectro de emisión calibrado de la fusión de mezcla de Cu₂S-FeS a 1250°C y 70% de cobre.

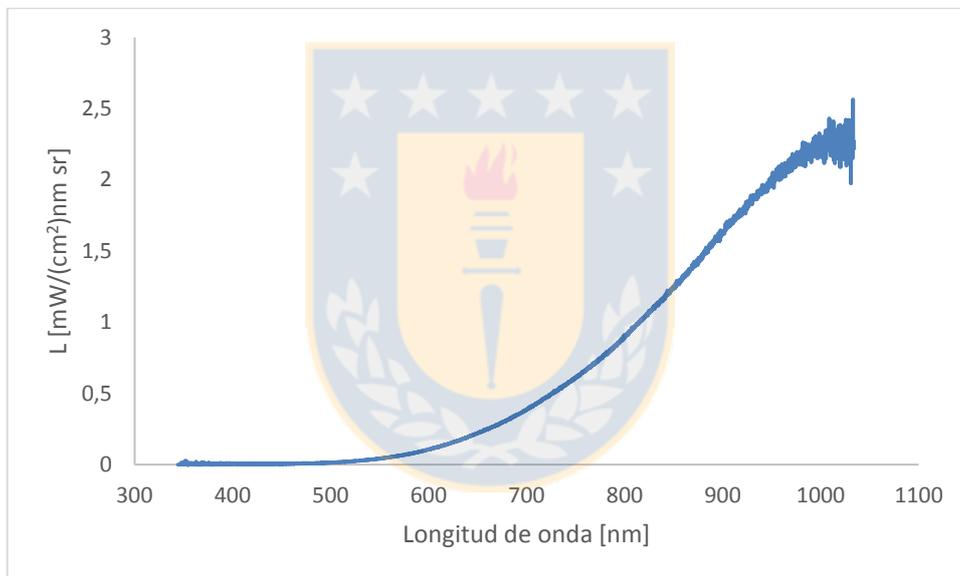


Figura A. 7. 14: Espectro de emisión calibrado de la fusión de mezcla de Cu₂S-FeS a 1250°C y 75% de cobre.

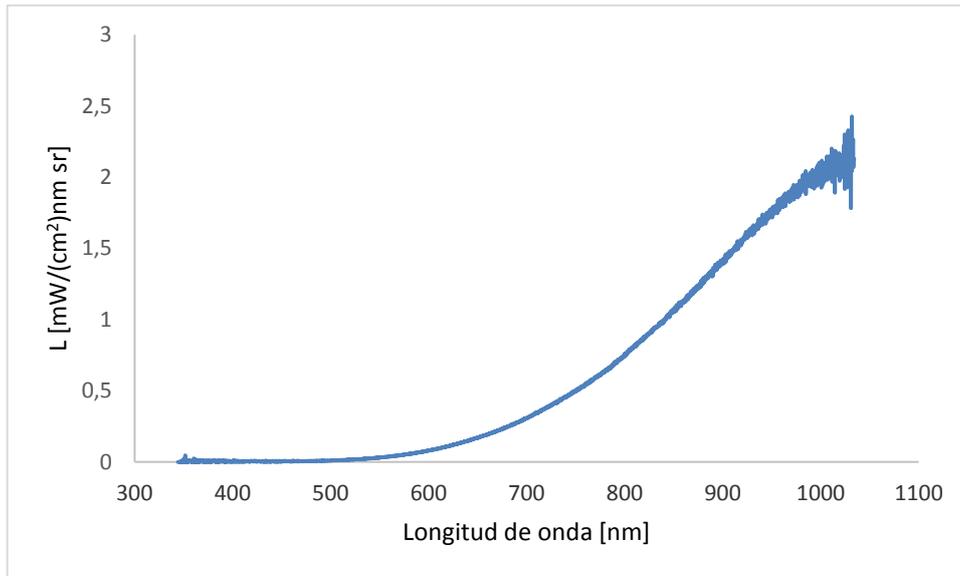


Figura A. 7. 15: Espectro de emisión calibrado de la fusión de mezcla de Cu₂S-FeS a 1270°C y 55% de cobre.

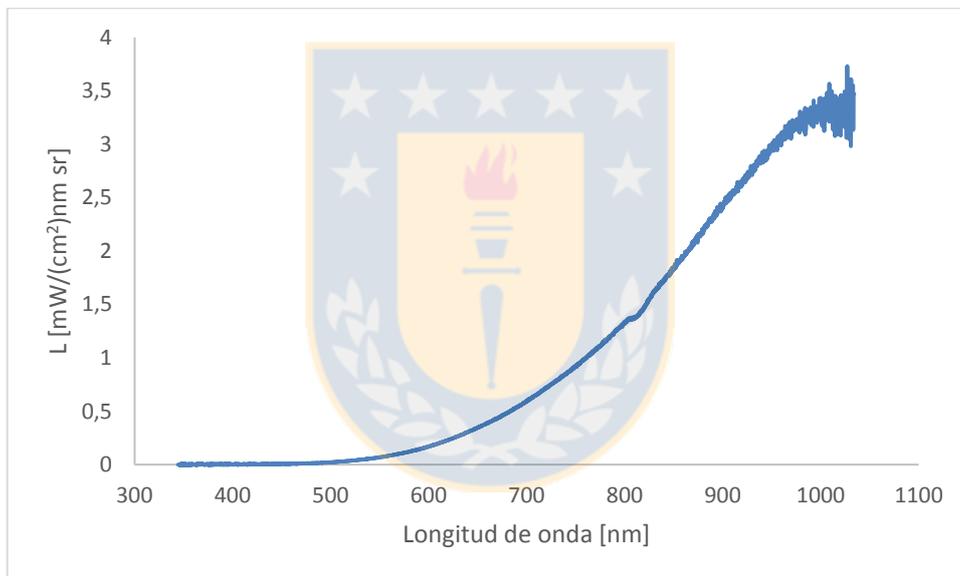


Figura A. 7. 16: Espectro de emisión calibrado de la fusión de mezcla de Cu₂S-FeS a 1270°C y 60% de cobre.

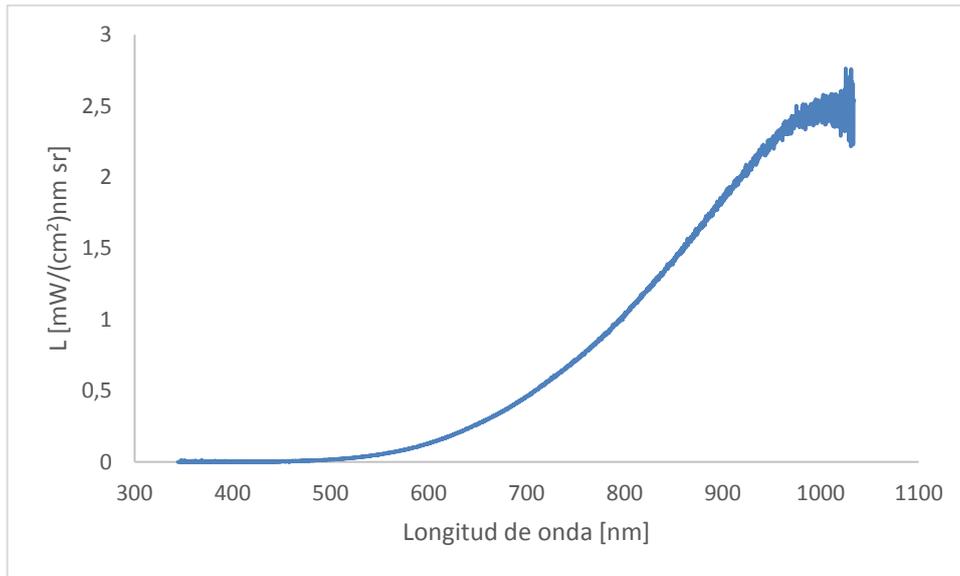


Figura A. 7. 17: Espectro de emisión calibrado de la fusión de mezcla de Cu₂S-FeS a 1270°C y 65% de cobre.

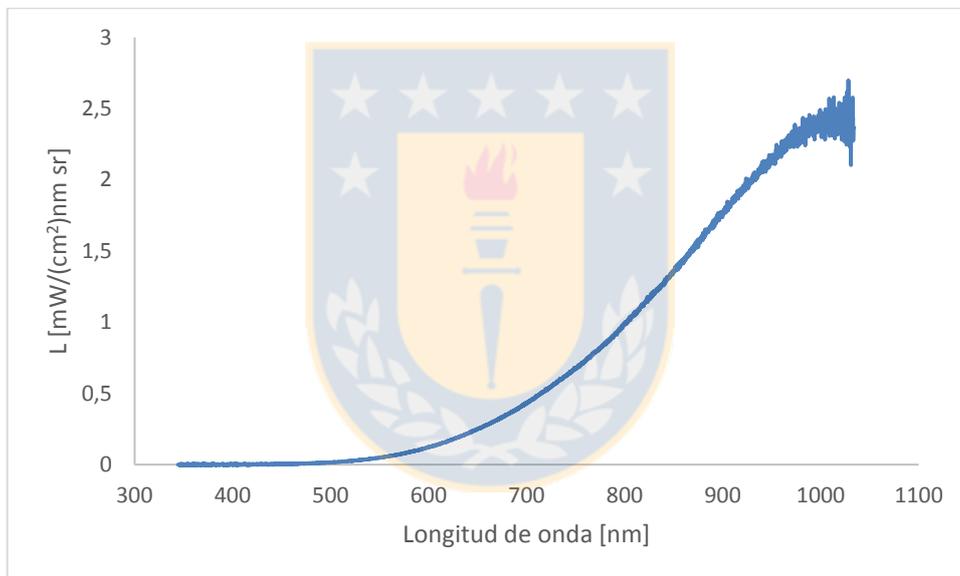


Figura A. 7. 18: Espectro de emisión calibrado de la fusión de mezcla de Cu₂S-FeS a 1270°C y 70% de cobre.

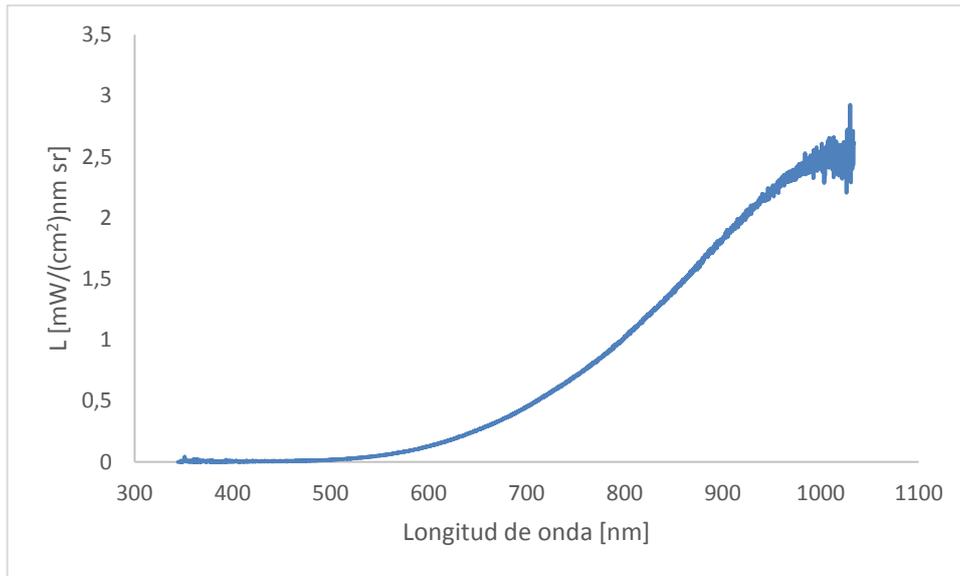


Figura A. 7. 19: Espectro de emisión calibrado de la fusión de mezcla de Cu₂S-FeS a 1270°C y 75% de cobre.



Anexo VIII *Análisis modal por fracción de tamaño*

Tabla A.8. 1: Concentrado A

Tamaño promedio(μm)	152.0	128.0	107.6	90.6	76.2	64.3	54.3	45.8	38.3	32.4	27.4
Chalcopyrite	0.000	0.000	0.000	0.000	2.093	2.171	2.473	3.715	6.930	6.403	8.185
Bornite	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.005	0.020	0.004	0.048	0.119	0.117
Pyrite	0.000	0.000	0.000	0.000	0.008	0.001	0.000	0.329	0.203	0.347	0.151
Cu-sulphides	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.050	0.037	0.068	0.061	0.179
Fe-oxide/hydroxide	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.003	0.015	0.025
Fe-(Si) spinel	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.002
(Cu)-Fe 'Oxide' phase	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.004	0.005	0.001	0.003	0.000	0.001
Cu-oxide	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001
Cu-As-S	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.003
Cu-S(As)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001
Molybdenite	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.041	0.000	0.000	0.000	0.058	0.001
Pb-sulphides	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn-sulphides	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.029	0.000	0.000
Gangue	0.000	0.000	0.000	0.000	0.019	0.006	0.020	0.023	0.071	0.068	0.095
Total	0.000	0.000	0.000	0.000	2.128	2.228	2.571	4.110	7.360	7.075	8.762

Tamaño promedio(μm)	22.9	19.4	16.4	13.4	11.0	8.9	7.5	6.5	5.5	4.5	3.5	2.4
Chalcopyrite	7.202	6.580	7.857	8.730	6.274	6.099	4.831	1.987	2.231	0.909	4.497	0.000
Bornite	0.039	0.057	0.096	0.117	0.063	0.051	0.044	0.024	0.031	0.010	0.040	0.000
Pyrite	0.496	0.467	0.424	0.557	0.373	0.459	0.423	0.169	0.195	0.064	0.415	0.000
Cu-sulphides	0.181	0.138	0.252	0.248	0.185	0.150	0.156	0.058	0.055	0.027	0.153	0.000
Fe-oxide/hydroxide	0.005	0.040	0.026	0.032	0.048	0.067	0.061	0.025	0.029	0.013	0.064	0.000
Fe-(Si) spinel	0.000	0.005	0.002	0.006	0.005	0.003	0.012	0.002	0.006	0.000	0.010	0.000
(Cu)-Fe 'Oxide' phase	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000
Cu-oxide	0.001	0.001	0.004	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.001	0.000	0.002	0.000
Cu-As-S	0.000	0.001	0.008	0.001	0.004	0.012	0.008	0.010	0.001	0.001	0.006	0.000
Cu-S(As)	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.003	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000
Molybdenite	0.013	0.010	0.000	0.001	0.050	0.028	0.023	0.015	0.012	0.003	0.024	0.000
Pb-sulphides	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
Zn-sulphides	0.007	0.000	0.001	0.009	0.001	0.002	0.001	0.000	0.002	0.001	0.002	0.000
Gangue	0.103	0.120	0.164	0.163	0.217	0.193	0.201	0.076	0.091	0.040	0.230	0.000
Total	8.046	7.420	8.836	9.867	7.225	7.070	5.763	2.371	2.654	1.068	5.445	0.000

Tabla A.8. 2: Concentrado B

Tamaño promedio(μm)	152.0	128.0	107.6	90.6	76.2	64.3	54.3	45.8	38.3	32.4	27.4
Chalcopyrite	0.000	0.000	0.000	0.183	1.298	1.712	1.543	3.975	3.909	4.224	6.226
Bornite	0.000	0.000	0.000	0.039	0.004	0.019	0.052	0.130	0.227	0.126	0.200
Pyrite	0.000	0.000	0.000	0.000	0.311	1.575	1.221	1.297	1.974	1.090	1.778
Cu-sulphides	0.000	0.000	0.000	0.152	0.183	0.117	0.158	0.425	0.267	0.347	0.581
Fe-oxide/hydroxide	0.000	0.000	0.000	0.007	0.001	0.008	0.000	0.001	0.002	0.042	0.011
Fe-(Si) spinel	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
(Cu)-Fe 'Oxide' phase	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cu-oxide	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.002	0.003	0.001	0.004	0.004
Cu-As-S	0.000	0.000	0.000	0.000	0.288	0.137	0.063	0.054	0.037	0.047	0.221
Cu-S(As)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.001	0.002	0.002	0.004	0.001	0.011
Molybdenite	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.028	0.058
Pb-sulphides	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001
Zn-sulphides	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.078	0.000	0.000
Gangue	0.000	0.000	0.000	0.016	0.035	0.071	0.033	0.121	0.064	0.071	0.188
Total	0.000	0.000	0.000	0.398	2.123	3.641	3.075	6.008	6.565	5.982	9.279

Tamaño promedio(μm)	22.9	19.4	16.4	13.4	11.0	8.9	7.5	6.5	5.5	4.5	3.5	2.4
Chalcopyrite	5.829	4.844	5.730	6.718	4.946	4.639	3.751	1.587	1.903	0.666	3.759	0.000
Bornite	0.121	0.139	0.241	0.198	0.153	0.156	0.104	0.044	0.063	0.023	0.088	0.000
Pyrite	1.425	0.917	1.134	1.029	0.889	0.870	0.722	0.294	0.337	0.128	0.722	0.000
Cu-sulphides	0.443	0.378	0.567	0.603	0.597	0.512	0.553	0.227	0.272	0.091	0.542	0.000
Fe-oxide/hydroxide	0.007	0.019	0.026	0.062	0.028	0.036	0.051	0.015	0.027	0.009	0.091	0.000
Fe-(Si) spinel	0.000	0.001	0.000	0.006	0.004	0.007	0.011	0.003	0.002	0.002	0.005	0.000
(Cu)-Fe 'Oxide' phase	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cu-oxide	0.005	0.003	0.006	0.008	0.004	0.005	0.004	0.002	0.002	0.001	0.002	0.000
Cu-As-S	0.159	0.135	0.172	0.179	0.191	0.204	0.186	0.071	0.092	0.041	0.188	0.000
Cu-S(As)	0.006	0.007	0.009	0.008	0.012	0.011	0.009	0.002	0.004	0.004	0.010	0.000
Molybdenite	0.058	0.008	0.015	0.065	0.036	0.022	0.048	0.012	0.007	0.008	0.038	0.000
Pb-sulphides	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
Zn-sulphides	0.000	0.005	0.000	0.008	0.014	0.006	0.005	0.000	0.004	0.000	0.003	0.000
Gangue	0.143	0.120	0.118	0.151	0.175	0.192	0.165	0.061	0.082	0.037	0.205	0.000
Total	8.196	6.576	8.019	9.036	7.052	6.659	5.612	2.320	2.795	1.009	5.654	0.000

Tabla A.8. 3: Concentrado C

Tamaño promedio (µm)	165.0	152.0	128.0	107.6	90.6	76.2	64.3	54.3	45.8	38.3	32.4	27.4
Chalcopyrite	0.000	0.000	0.000	0.000	0.015	0.655	0.896	1.492	3.120	3.588	3.481	4.711
Bornite	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.014	0.000	0.039	0.025	0.124	0.053	0.087
Pyrite	0.000	0.000	0.000	0.000	0.493	0.186	0.000	2.032	1.525	2.077	2.170	1.980
Cu-sulphides	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.079	0.000	0.159	0.073	0.154	0.035	0.276
Fe-oxide/hydroxide	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.008	0.030	0.029	0.009
Fe-(Si) spinel	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
(Cu)-Fe 'Oxide' phase	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
Cu-oxide	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002	0.000	0.001	0.000	0.002
Cu-As-S	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.010	0.016	0.000
Cu-S(As)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000
Molybdenite	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Pb-sulphides	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn-sulphides	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Gangue	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.003	0.002	0.335	0.059	0.053	0.106	0.062
Total	0.000	0.000	0.000	0.000	0.508	0.938	0.898	4.061	4.811	6.037	5.895	7.129

Tamaño promedio (µm)	22.9	19.4	16.4	13.4	11.0	8.9	7.5	6.5	5.5	4.5	3.5	2.4
Chalcopyrite	4.853	4.007	5.090	6.352	5.420	5.300	3.944	1.792	2.050	0.637	3.829	0.000
Bornite	0.076	0.087	0.095	0.152	0.108	0.105	0.092	0.039	0.044	0.017	0.080	0.000
Pyrite	2.202	1.703	2.205	2.800	2.306	2.600	2.275	0.879	1.021	0.411	2.360	0.000
Cu-sulphides	0.283	0.167	0.238	0.337	0.340	0.344	0.240	0.094	0.129	0.053	0.260	0.000
Fe-oxide/hydroxide	0.006	0.031	0.047	0.040	0.036	0.083	0.076	0.032	0.049	0.023	0.115	0.000
Fe-(Si) spinel	0.000	0.013	0.003	0.001	0.004	0.004	0.005	0.004	0.003	0.003	0.006	0.000
(Cu)-Fe 'Oxide' phase	0.001	0.001	0.003	0.014	0.006	0.005	0.004	0.003	0.003	0.000	0.005	0.000
Cu-oxide	0.004	0.000	0.004	0.004	0.020	0.005	0.002	0.000	0.003	0.001	0.005	0.000
Cu-As-S	0.001	0.020	0.006	0.014	0.027	0.015	0.007	0.002	0.005	0.001	0.013	0.000
Cu-S(As)	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.002	0.003	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
Molybdenite	0.000	0.000	0.000	0.025	0.006	0.000	0.010	0.003	0.003	0.002	0.007	0.000
Pb-sulphides	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn-sulphides	0.001	0.001	0.003	0.007	0.010	0.003	0.002	0.000	0.003	0.001	0.006	0.000
Gangue	0.086	0.053	0.100	0.185	0.151	0.181	0.197	0.063	0.108	0.039	0.251	0.000
Total	7.514	6.084	7.793	9.933	8.437	8.646	6.859	2.910	3.420	1.188	6.938	0.000