



Universidad de Concepción  
Dirección de Postgrado  
Facultad de Ingeniería -Programa de Magíster en Ingeniería Metalúrgica



**Aplicación de las mediciones espectrales al  
monitoreo de variables críticas en la pirometalurgia  
del Cu**

Tesis para optar al grado de Magíster en Ingeniería Metalúrgica

CAMILO MIGUEL VILLAGRÁN FLORES  
CONCEPCIÓN-CHILE  
2017

Profesor Guía: Roberto Parra Figueroa  
Dpto. de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería  
Universidad de Concepción

**Autor:**

---

Camilo Villagrán F.,

**Profesor Guía:**

---

Dr Roberto Parra F.,

**Director Programa:**

---

Dr. Eduardo Balladares V.,

**Esta tesis ha sido revisada por los señores:**

---

**Dr. Roberto Parra F., Profesor Guía**  
Departamento Ingeniería Metalúrgica  
Facultad de Ingeniería  
Universidad de Concepción



---

Dr. Eduardo Balladares V.,  
Departamento Ingeniería Metalúrgica  
Facultad de Ingeniería  
Universidad de Concepción

---

Dr. Sergio Torres I.,  
Departamento Ingeniería Eléctrica  
Facultad de Ingeniería  
Universidad de Concepción

y ha sido

---

## Resumen

En el presente trabajo se realizaron mediciones espectrales de los fenómenos fisicoquímicos de las etapas de fusión de concentrados y conversión de matas de cobre a nivel de laboratorio. Se realizaron pruebas sobre sistemas reactivos y no reactivos que simulan el proceso de soplado a cobre, lo que constituye de forma práctica un monitoreo en tiempo real de la radiación espectral emitida desde el fundido, el cual alcanza temperaturas sobre 1350°C.

Se contribuyó de esta manera a la generación de conocimiento específico sobre la emisividad de los concentrados durante el proceso de oxidación, además se caracterizó espectralmente por primera vez, al menos respecto de la bibliografía disponible, los procesos metalúrgicos de conversión para obtención de cobre metálico a partir de metal blanco.

Este estudio consideró el diseño, construcción y puesta en funcionamiento de dos montajes experimentales, para simular el proceso de fusión instantánea o flash mediante un horno Drop-Tube y la fusión/conversión usando un horno de Crisol. Las variables estudiadas fueron las que a continuación se detallan,

- Montaje experimental para fusión flash: concentración de  $O_2$  en la atmosfera del Drop-Tube, razón S/Cu de los concentrados.
- Montaje experimental para fusión en baño y conversión: %<sub>p/p</sub> Cu en la mezcla  $Cu_2S-FeS$ , Temperatura del horno Crisol, tasa de soplado de  $O_2$ .

Para la realización de esta tesis ha sido necesario el uso del software de adquisición de datos SpectraSuite de Ocean Optics, mientras que el análisis y la adquisición en tiempo real es obtenido mediante programación gráfica en la plataforma LabVIEW de National Instrument. Las mediciones espectrales fueron obtenidas utilizando el espectrofotómetro USB4000 mediante una fibra óptica VIS-NIR. La temperatura obtenida en bases a las mediciones espectrales fueron calculadas utilizando el método de doble longitud de onda para minimizar efectos de emisividad desconocida durante la combustión de concentrados.



A todos quienes quiero...

## Agradecimientos

A mis padres: Bernardino y María, muchas gracias por todo lo que me han entregado. A mi hermano Nicolás y a toda mi familia quienes me han apoyado siempre.

A mí querida Claudia por su incondicional amor y apoyo.

A todos quienes me han ayudado en el desarrollo de esta tesis: profesores, compañeros y amigos...

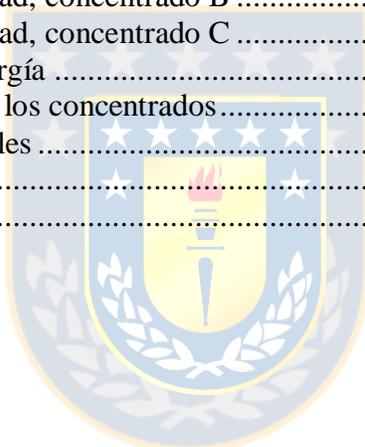


# Tabla de Contenidos

<b>RESUMEN</b> .....	<b>III</b>
<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	<b>VII</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>VIII</b>
<b>GLOSARIO DE TÉRMINOS Y ABREVIACIONES</b> .....	<b>X</b>
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
INTRODUCCIÓN GENERAL .....	1
<b>CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>4</b>
<b>CAPÍTULO 3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b> .....	<b>7</b>
RADIACIÓN TÉRMICA .....	11
CÁLCULO DE TEMPERATURA .....	15
<b>CAPÍTULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>18</b>
<b>CAPÍTULO 5. RESULTADOS</b> .....	<b>27</b>
FUSIÓN/CONVERSIÓN EN HORNO CRISOL .....	27
RESULTADOS PRUEBA 1 SISTEMA NO REACTIVO .....	27
RESULTADOS PRUEBA 2 SISTEMA REACTIVO .....	33
<b>CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO</b> .....	<b>55</b>
CONCLUSIONES .....	55
TRABAJO FUTURO .....	57
<b>CAPÍTULO 7. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>58</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>58</b>
<b>ANEXO A. HORNO DROP-TUBE</b> .....	<b>61</b>
<b>ANEXO B. HORNO DE CRISOL</b> .....	<b>62</b>
<b>ANEXO C. CALIBRACIÓN ESPECTROFOTÓMETROS</b> .....	<b>63</b>
<b>ANEXO D. DETALLES TÉCNICOS USB4000</b> .....	<b>65</b>
<b>ANEXO E. FIBRA ÓPTICA</b> .....	<b>68</b>
<b>ANEXO F. MEDICIÓN DE DIMENSIONES DE NUBE DE COMBUSTIÓN</b> .....	<b>69</b>
<b>ANEXO G. MEDICIONES ESPECTRALES</b> .....	<b>72</b>

## Lista de Tablas

Tabla 1 Resumen de parámetros experimentales .....	21
Tabla 2 Resumen de parámetros experimentales .....	22
Tabla 3 Variables de proceso .....	23
Tabla 4 Parámetros Combustión en horno Drop-Tube.....	25
Tabla 5 Descripción mineralógica.....	26
Tabla 6 Temperaturas concentrados A,B y C .....	41
Tabla 7 Resumen QEMSCAN calcinas de concentrado A.....	42
Tabla 8 Resumen QEMSCAN calcinas de concentrado B .....	42
Tabla 9 Resumen QEMSCAN calcinas de concentrado C .....	43
Tabla 10 Esquema de reacciones .....	46
Tabla 11 Grado de avance $\xi_i$ , concentrado A.....	47
Tabla 12 Grado de avance, concentrado B .....	47
Tabla 13 Grado de avance, concentrado C .....	47
Tabla 14 Temperaturas y emisividad, concentrado A.....	49
Tabla 15 Temperaturas y emisividad, concentrado B .....	49
Tabla 16 Temperaturas y emisividad, concentrado C .....	49
Tabla 17 Resumen balance de energía .....	50
Tabla 18 Emisividad promedio de los concentrados.....	51
Tabla 19 Especificaciones Generales .....	65
Tabla 20 Componentes USB4000 .....	66
Tabla 21 Parámetros de nube .....	71



# Lista de Figuras

Figura 1 Convertidor Teniente, fusión en baño [24] .....	8
Figura 2 Diagrama de fases Cu-S [2] .....	10
Figura 3 Espectro electromagnético [26].....	12
Figura 4 Poder emisivo espectral de un cuerpo negro (Ley de Planck) .....	13
Figura 5 Aproximación de Wien del Poder emisivo espectral de un cuerpo negro .....	14
Figura 6 Distintas características emisivas de los cuerpos reales .....	15
Figura 7 Horno tipo crisol [1] .....	18
Figura 8 Espectrofotómetro USB4000 [30].....	19
Figura 9 Lente colimador y fibra óptica [30].....	19
Figura 10 Crisol de protección.....	20
Figura 11 Montaje experimental sistema no reactivo [1].....	21
Figura 12 Montaje experimental sistema reactivo [1].....	22
Figura 13 Montaje experimental horno Drop-Tube[1].....	24
Figura 14 Fibra óptica de alta temperatura [33].....	25
Figura 15 Espectros de emisión de los ejes fundidos a distinta temperatura y composición del baño .....	28
Figura 16 Relación entre la intensidad de emisión del baño fundido y el contenido de Cu (815.05 nm).....	28
Figura 17 Relación entre la intensidad de emisión del baño fundido y el contenido de Cu (653.12 nm).....	29
Figura 18 Relación entre la intensidad de emisión del baño fundido y el contenido de Cu (750.06 nm).....	30
Figura 19 Relación entre la intensidad de emisión del baño fundido y el contenido de S .....	30
Figura 20 Relación entre la intensidad de emisión del baño fundido y el contenido de Fe .....	31
Figura 21 Espectros de emisión calibrados, de los ejes fundidos a distinta temperatura y composición del baño .....	32
Figura 22 Emisividad espectral del fundido. (a) 1210°C, (b) 1230°C, (c) 1250°C y (d) 1270°C .....	33
Figura 23 Temperatura durante el soplado a 1.5 litros/min .....	34
Figura 24 Temperatura durante el soplado a 2.5 litros/min .....	35
Figura 25 Temperatura durante el soplado a 3.5 litros/min .....	36
Figura 26 Intensidad espectral durante el soplado a 1.5 litros/min .....	37
Figura 27 Intensidad espectral durante el soplado a 2.5 litros/min .....	37
Figura 28 Intensidad espectral durante el soplado a 3.5 litros/min .....	38
Figura 29 Diagrama de fases Cu-S acoplado a intensidad espectral.....	39
Figura 30 Estimación de emisividad [32] .....	40
Figura 31 Influencia del oxígeno en la temperatura de la reacción .....	41
Figura 32 Diagrama de predominancia Cu-O-S.....	44
Figura 33 Diagrama de predominancia Fe-O-S .....	45
Figura 34 Fusión flash en tubo de cuarzo .....	49
Figura 35 Relación de temperaturas medida y adiabática .....	50
Figura 36 Emisividad de los concentrados en función de la concentración de oxígeno en el reactor .....	52
Figura 37 Emisividad promedio en función de la pirita .....	52
Figura 38 Emisividad promedio en función de la calcopirita .....	53
Figura 39 Emisividad promedio en función de la razón S/Cu .....	54

Figura 40 Horno Drop-Tube.....	61
Figura 41 Horno de crisol.....	62
Figura 42 Lámpara HL-2000-CAL.....	64
Figura 43 Distribución de energía HL-2000.....	64
Figura 44 Estructra interna USB4000.....	66
Figura 45 Transmisión típica.....	68
Figura 46 Montaje de tubo de cuarzo.....	69
Figura 47 Fotografía de la reacción. (a) Imagen original, (b) discriminación de zonas de la nube.....	70
Figura 48 Forma de la nube de reacción. (a) original, (b) aproximación.....	70
Figura 49 Vista inferior de la nube de reacción .....	71
Figura 50 Emisión espectral de concentrado A bajo distintas condiciones de combustión.....	72
Figura 51 Emisión espectral de concentrado B bajo distintas condiciones de combustión.....	73
Figura 52 Emisión espectral de concentrado C bajo distintas condiciones de combustión.....	73



## Glosario de términos y abreviaciones

$A$	: Área de colección.	( $m^2$ )
$A_s$	: Área superficial	( $m^2$ )
BME	:Balance de masa y energía	(-)
$c_0$	: Velocidad de la luz	( $m \text{ seg}^{-1}$ )
$c_1$	: Primera constante ley de Planck.	( $1.498 \cdot 10^{-15} \text{ W m}^{-2}$ )
$c_2$	: Segunda constante ley de Planck.	( $1.4385 \cdot 10^{-2} \text{ m K}$ )
$C_p$	:Capacidad calorífica unidades	( $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
$C_{cal}$	: Vector de calibración USB4000	( $\text{W m}^{-2} \text{ cuentas}^{-1}$ )
$dL_\lambda$	: Ancho de banda del detector	(m)
$E_{lamp}$	: Energía de HL-2000-CAL	(J)
$h$	: Constante de Planck	( $6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J seg}$ )
$I$	: Irradianza unidades	( $\text{W m}^{-2}$ )
$k$	: Constante de Boltzmann.	( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ )
$L$	: Radianza espectral unidades	( $\text{W m}^{-2} \text{ sr}^{-1}$ )
NIR	: Infrarrojo cercano	(-)
$S_{lamp}$	: Espectro de HL-2000-CAL	(cuentas)
$S_\lambda$	: Espectro medido	( $\text{W m}^{-2}$ )
$T$	:Temperatura de reacción	(K)
$T_a$	:Temperatura aparente	(K)
$T_{ad}$	:Temperatura adiabática	(K)
$T_g$	:Temperatura de gas	(K)
$T_i$	:Tiempo de integración	(seg)
$T_w$	:Temperatura de la pared unidades	(K)
VIS	:Visible	(-)

## Alfabeto Griego

$\alpha$	: Absortividad.	(-)
$\Delta H$	: Variación de Entalpía	(J mol <sup>-1</sup> )
$\Delta H_{rxn,i}$	: Variación de Entalpía de reacción	(J mol <sup>-1</sup> )
$\varepsilon$	: Emisividad	(-)
$\rho$	: Reflectividad	(-)
$\lambda$	: Longitud de onda	(m)
$\tau$	: Transmisividad	(-)
$\xi$	: coeficiente de avance de reacción	(-)
$\sigma$	: Constante de Stefan-Boltzmann	(5.67 10 <sup>-8</sup> W m <sup>-2</sup> K <sup>4</sup> )
$\Omega$	: Ángulo sólido.	(sr)





# Capítulo 1. Introducción

---

## Introducción general

En los procesos pirometalúrgicos no ferrosos, como en el caso del Cu, el grado de utilización de instrumentación para el monitoreo y control de procesos es prácticamente inexistente, lo que se traduce en una escasa disponibilidad de herramientas para el apoyo a la toma de decisiones a partir de información de procesos, especialmente en línea y/o en tiempo real en los diferentes reactores del proceso productivo. De este modo, el control operacional se basa en balances macroscópicos de masa y energía, y la dinámica propia del proceso depende en gran medida de la experiencia de los operadores [1]. En este contexto es necesario buscar aplicar tecnologías que permitan realizar mediciones de interés para monitorear e idealmente controlar los procesos.

De forma general los procesos de producción primaria de Cu a partir de concentrados sulfurados se puede representar como una sucesión de etapas en las cuales se realiza la oxidación selectiva del S y Fe para separar estos elementos desde el concentrado de Cu para llegar a Cu metálico, que es el producto final del proceso. El concentrado se puede representar como una mezcla de Cu, Fe y S y una serie de óxidos presentes en la ganga que prácticamente no reaccionan en el proceso químico. En este contexto nos situaremos en la pirometalurgia como rama de la metalurgia extractiva, centrándonos en dos etapas: Fusión y Conversión.

En la etapa de **fusión** el concentrado debe alcanzar temperaturas por sobre la temperatura de fusión de la mezcla  $\text{Cu}_2\text{S}$ -FeS para pasar del estado sólido al líquido, lo que se logra mediante la oxidación de Fe y S, permitiendo al mismo tiempo recolectar los óxidos de la ganga en la escoria, y que tiene como sustento químico el Fe oxidado a FeO y los demás óxidos presentes, tanto en el concentrado, como en el fundente que se agrega [2].

Actualmente las tecnologías utilizadas para estos procesos consideran la fusión en baño y la fusión instantánea o Flash.

Luego de la fusión es necesario un proceso de **conversión**, en la que se tratan los productos obtenidos en la fusión para obtener cobre metálico. Esto se realiza oxidando el  $\text{Cu}_2\text{S}$ -FeS.

Actualmente la tecnología más utilizada es la conversión en hornos Peirce-Smith, tecnología desarrollada a finales del siglo XIX, es donde se obtiene finalmente Cu metálico (cobre blister<sup>1</sup>).

A los procesos de fusión y conversión descritos no ha sido posible aplicar instrumentación que permita controlar el proceso, hasta ahora solo es posible monitorear con limitaciones el proceso de conversión utilizando los principios de emisión y absorción de la luz. En tanto el procesos de fusión, específicamente del tipo flash, no ha sido aplicado ningún método de forma exitosa, solo son comparables estudios para la estimación de temperatura de partículas individuales de calcopirita, galena y carbón en condiciones flash a escala laboratorio, en los cuales se redunda en la utilización y/o construcción de pirómetros de dos colores o tres colores [1].

Considerando que la aplicación de técnicas de espectrometría no interfiere con los fenómenos al interior de los hornos, como pudiese ser la llama producida en la fusión flash, ni directamente con las fases fundidas solo requiere tener acceso visual al proceso exotérmico de tal forma de poder usar este sistema de medición espectral a distancia que en forma no invasiva (es decir que no hay intervención sobre el proceso) y a distancia captura la información necesaria. Una extensión natural del uso de pirómetros y /o técnicas de emisión absorción en longitudes de onda puntuales es la utilización de espectrofotómetros donde las medidas obtenidas son recepcionadas en un rango amplio de longitudes de onda, lo que permite establecer un comportamiento y utilizar características de la medición que solo es posible teniendo a disposición múltiples longitudes de onda. Esto ya ha sido utilizado en investigaciones sobre emisión espectral de combustibles fósiles, donde un rango de longitudes de onda amplio permite el reconocimiento de radicales libre como C\* y CH\* [3].

La combinación de estos antecedentes nos permite dar un paso y utilizar dispositivos de amplio rango de longitudes de onda, como los espectrofotómetros, y realizar mediciones en sistemas de fusión donde es posible, mediante procesamiento matemático de los datos, obtener una mejor estimación de temperatura, esta vez no solo de partirlas individuales sino de una nube de combustión y a su vez realizar un análisis de las características espectrales como se aplica en otros procesos como los análogos de combustión de fósiles. Esto nos lleva a las siguientes hipótesis:

"La emisión de energía en forma lumínica desde fases fundidas de sistemas Cu-Fe-S está relacionada con la composición del fundido"

---

<sup>1</sup>Blister es el nombre por el cual se conoce el cobre con 99.5% de pureza obtenido en proceso de conversión.

"La emisión de energía en forma lumínica desde la llama de combustión del proceso flash está relacionada con la composición del concentrado y las condiciones de fusión"

- Objetivo general

Correlacionar las mediciones espectrales con la composición y temperatura de fases fundidas reactivas y no reactivas de interés en los procesos de fusión y conversión en la pirometalurgia del cobre.

- Objetivos específicos

- Caracterizar espectralmente el sistema  $\text{Cu}_2\text{S-FeS}$  en condiciones no reactivas a diferentes temperaturas y composición del baño.

- Caracterizar espectralmente el sistema  $\text{Cu}_2\text{S-FeS}$  en condiciones reactivas que simulan la etapa de conversión.

- Determinar la temperatura de una nube de partículas de concentrado de Cu en condiciones de fusión flash a nivel de laboratorio.

- Establecer una descripción macroscópica de la fusión flash a nivel de laboratorio para desarrollar un balance de masa y calor incorporando la información espectral.



## Capítulo 2. Revisión bibliográfica

---

La oxidación de minerales a alta temperatura es un proceso complejo que involucra productos gaseosos y de especies intermedias dando lugar a emisión y absorción de espectros que contienen información importante sobre el proceso reactivo.

El estudio directo de la información espectral producido por las reacciones de combustión puede aportar a una comprensión más profunda del proceso por la determinación no invasiva de temperaturas de reacción. Este concepto ha sido aplicado con éxito a la combustión de líquidos o gases [4], mezclas pirotécnicas [5] y combustión de combustibles fósiles [3]. En estas aplicaciones la información proporcionada por los espectros en una velocidad de barrido de varios cientos de espectros por segundo ha sido suficiente para investigar: la estructura de la llama, los procesos de reacción en la mayor parte de mezclas pirotécnicas, el movimiento y quema de partículas individuales, los procesos de encendido de pólvoras, propagación de las explosiones de gas y de las observaciones *in situ* de las reacciones en las cámaras de combustión cerrada mediante fibra óptica [6].

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. Jorgensen y Zuiderwyk 1985 [7], propusieron un pirómetro de dos colores para medir la temperatura de una única partícula en movimiento en el rango de 1473 - 2773 K, las longitudes de onda seleccionadas fueron de 545 y 581 nm. Tuffrey [8]. presentaron un pirómetro de longitud de onda doble para medir la temperatura de combustión de las partículas basado en la radiación emitida en 710nm y 810nm. Más recientemente, Laurila et al. 2005 [9] presentaron un pirómetro de dos longitudes de onda basado en 997.5nm y 1608 nm para medir la temperatura de las partículas de combustión. Este sistema también puede medir el tamaño de las partículas. Las diferencias en el uso de diferentes bandas espectrales se debe 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 externas (ej. luces) y la absorción de banda espectral, debido a las especies gaseosas presentes el campo visual del pirómetro.

Todos estos estudios se han llevado a cabo a nivel de laboratorio utilizando diferentes reactores verticales, principalmente reactores de flujo laminar (drop-tube), los que permiten operar con una

atmósfera controlada y en condiciones de ausencia de control difusional. Reactores similares y equipos de medición se han utilizado en el estudio de combustión de partículas carbón [10] y [11]. Los primeros trabajos que han analizado los fenómenos físicoquímicos básicos de las diferentes partículas de sulfuro [12-18] permitieron la caracterización del fenómeno de la combustión flash para partículas individuales, determinando las temperaturas de ignición e identificando los mecanismos involucrados en las reacciones heterogéneas entre las partículas minerales, el gas y las fases fundidas producidas durante la combustión. Estos estudios se han extendido, en la misma perspectiva, para la comprensión básica de la conversión flash [19,20]. Hoy en día todo el trabajo en este campo permite una adecuada comprensión de las transformaciones físicoquímicas 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. En el caso de la fundición flash, las transformaciones son determinadas por las reacciones en la llama, cuyo estudio desde la perspectiva de los fenómenos de combustión sólo ha sido abordado recientemente por Caffery [21]. Podemos concluir que, aunque existe una precisa descripción físicoquímica de la combustión de las partículas de sulfuro, todavía no se ha resuelto la descripción del fenómeno completo en la llama, como sí es posible hacerlo en la combustión del carbón. También se ha demostrado que antes de las transformaciones iniciales que ocurren en algunas centésimas de segundo, los fenómenos de fusión y colisión de las partículas oxidadas con las partículas no reaccionadas son relevantes para una posible reversión en el equilibrio local, alcanzando el nivel del potencial homogéneo definido por el equilibrio termodinámico macroscópico [1]. Fuera de la nube de gas y partículas que se forman por la combustión, la posibilidad de recuperar el equilibrio mediante transferencia entre la fase metálica y la escoria está limitada por la existencia y extensión del área de la interfaz entre ambas fases. Las transformaciones están casi exclusivamente controladas por las condiciones de combustión. Al mismo tiempo, la influencia de las características mineralógicas y distribución de partículas del concentrado es clara pero se necesita mayores estudios para introducir estas variables en un análisis profundo teniendo en cuenta la modelación matemática de todos los fenómenos. Debido a la extremadamente alta velocidad de las reacciones, la medición propuesta en este proyecto usando el análisis espectral de radiación es una forma relativamente simple de obtener información en línea para la validación de los modelos matemáticos existentes y por desarrollar.

En cuanto a la oxidación de sulfuros fundidos, a la fecha los estudios ampliamente desarrollados han

tenido un enfoque principalmente termodinámico en el cual se ha tratado de establecer herramientas predictivas de las características composicionales de las fases fundidas a partir de una evaluación del equilibrio multicomponente entre la fase metálica y escoria[1]. Desde una perspectiva operacional los estudios de la fluidodinámica también han tenido un desarrollo, principalmente con el advenimiento de las herramientas CFD. Es comprensible que dado que estas condiciones operacionales son las de mayor relevancia, comparativamente los estudios enfocados a la dinámica y mecanismos químicos de la oxidación del Fe y S desde un baño son aparentemente poco relevantes. Como se precisó, la opción de utilizar la caracterización espectral de la luz emitida por esta operación ha dado pie sin embargo a la comercialización del OPC[22,23], equipo que permite el monitoreo de esta operación (en el cual se realizan mediciones espectrales para determinar compuestos oxidados en los gases). Es esta una importante prueba que *a priori* valida la hipótesis de correlacionar las mediciones optoelectrónicas multivariantes, espacio tiempo espectro con el proceso químico puede dar información de uso para el monitoreo y eventualmente el control operacional.

En resumen, queda claro que las tecnologías existente no permiten satisfacer las necesidades de la industria pirometalúrgica de producción primaria de cobre en lo que se refiere al monitoreo de las operaciones unitarias ni mucho menos un control eficaz de éstos y los recursos involucrados. Es pertinente y necesario realizar esfuerzos para aplicar las nuevas tecnologías y conocimientos, especialmente tecnologías no invasivas y de logística sencilla, como los son las técnicas de medición espectral.

## Capítulo 3. Fundamentos teóricos

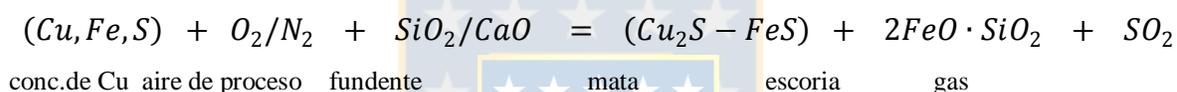
---

### Fusión de concentrados de cobre

El principal objetivo de la fusión de concentrados es generar una fase de sulfuros líquidos (mata), donde el contenido de Cu está definido por la tecnología de fusión utilizada en el proceso y varía entre 62% y 75%. Además, se genera una fase líquida con alto contenido en Fe, Si y otros elementos llamada escoria.

La mata pasará a un proceso posterior que es la conversión y la escoria puede ser desechada o sometida a una etapa adicional para recuperar el cobre contenido u otros metales de valor.

Los concentrados de cobre generalmente son ricos en calcopirita y pirita, por lo que la fusión se lleva a cabo según el siguiente esquema reaccional:



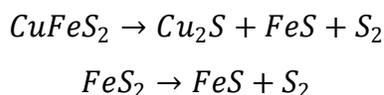
### Fusión flash

La fusión flash o instantánea es utilizada para fundir concentrados secos y finos (<100 μm). Se utiliza un reactor vertical a alta temperatura (>1200°C) en una atmósfera con enriquecimiento de oxígeno. El concentrado es alimentado a través de un quemador con adición de fundente (sílice) la cual facilita la formación de escoria, capturando las impurezas.

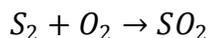
El concepto básico de la fusión flash es aprovechar el calor generado por las reacciones exotérmicas producto de oxidación de los sulfuros de cobre y hierro en la atmósfera enriquecida con oxígeno.

Las matas producidas mediante fusión flash contienen generalmente entre 60 y 65% de cobre.

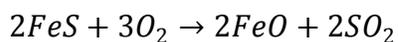
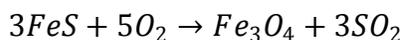
Las reacciones involucradas en el proceso, parten con la descomposición térmica de la calcopirita y pirita según:



el azufre pirítico es totalmente oxidado a SO<sub>2</sub> gracias a la atmósfera rica en oxígeno de acuerdo a:



El FeS es oxidado a FeO o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> según sea la disponibilidad y distribución de O<sub>2</sub> en el reactor:



## Fusión en baño

La fusión en baño utiliza reactores de gran tamaño de geometría cilíndrica horizontal a alta temperatura, en el que el oxígeno es suministrado soplando a través de toberas sumergidas en la mata.

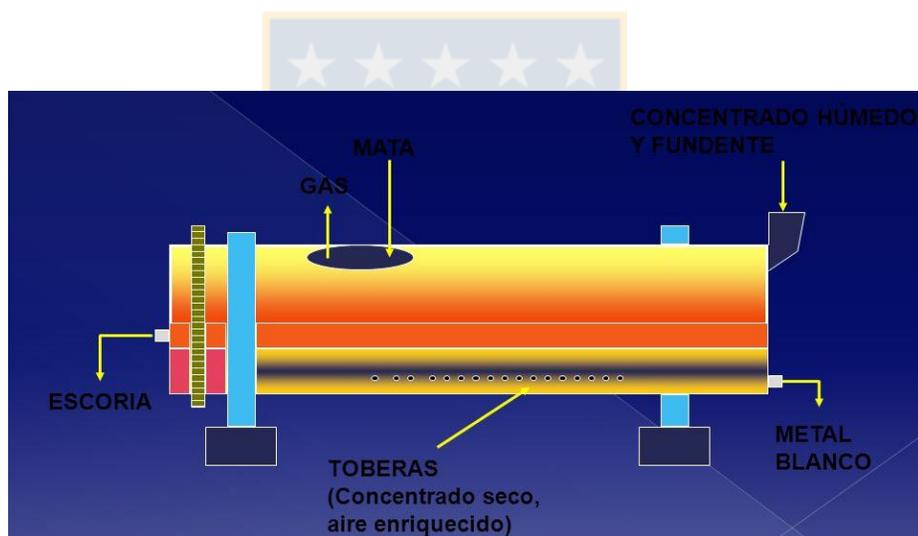


Figura 1 Convertidor Teniente, fusión en baño [24]

## Conversión de Cobre

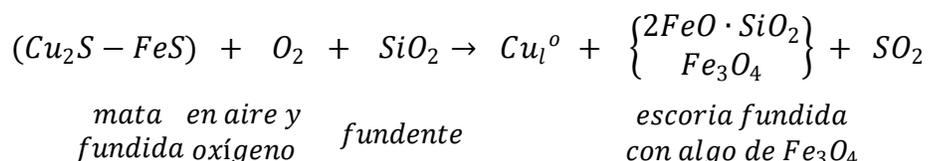
La conversión es la oxidación de la mata (Cu<sub>2</sub>S-FeS) fundida para producir cobre blíster. Esto implica oxidar Fe y S desde la mata con aire enriquecido en oxígeno. Esto es principalmente realizado en convertidores Peirce-Smith, en el cual se sopla el aire en la mata a través de toberas de inyección sumergidas.

La materia prima para la conversión es la mata Cu<sub>2</sub>S-FeS fundida producida en la etapa previa de fusión.

Los productos de la conversión son: cobre blíster fundido, escoria (fayalita) y SO<sub>2</sub> gaseoso a alta temperatura.

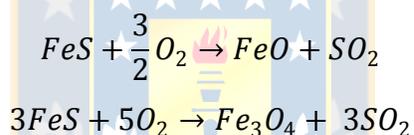
### Descripción química del proceso

El proceso de conversión sigue el siguiente esquema:



La conversión toma lugar en dos etapas, dependiendo de la composición de la mata.

(a) etapa de formación de escoria (alto contenido de Fe), donde Fe y S son oxidados a FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y SO<sub>2</sub>:



La escoria producida (FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y SiO<sub>2</sub>) es retirada del proceso dejando solamente un remanente de S y el Cu como Cu<sub>2</sub>S.

(b) etapa de conversión a cobre, donde el S del Cu<sub>2</sub>S se oxida a SO<sub>2</sub>. El cobre no se oxida hasta que casi no contenga azufre, esto significa que el cobre blíster producto de la conversión es bajo en S y O (dependiendo de la referencia utilizada para medirlo).

Industrialmente, la mata es cargada al convertidor en etapas, en cada una se oxida el FeS de la carga. La escoria es retirada desde el convertidor después de cada oxidación y nueva mata puede ser adicionada. Por esta secuencia, la cantidad de cobre en el convertidor gradualmente aumenta hasta que sea suficiente (100-250 toneladas de Cu como Cu<sub>2</sub>S fundido, dependiendo del tamaño del equipo) para el final del "soplado". En este punto, el Fe en la mata es oxidado cerca de 1%, la escoria final es removida, y el resultante metal blanco (virtualmente 100% Cu<sub>2</sub>S) es oxidado a cobre

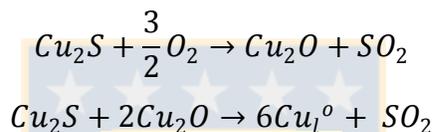
blíster. El proceso de conversión es terminado en el instante que el óxido de cobre comienza a aparecer en muestras de cobre fundido.

El cobre es sangrado desde el convertidor en ollas y llevada a hornos de refinación a fuego para la eliminación del S y O remanentes y producir Cu anódico (sobre 98.5% Cu [25]).

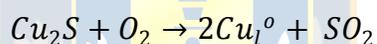
### Reacciones de conversión a cobre

Soplar aire y oxígeno dentro del fundido metal blanco ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) crea una mezcla turbulenta de  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Cu}$ . Los productos de la oxidación en esta mezcla son  $\text{SO}_2$ , cobre fundido y óxido de cobre. El cobre fundido es denso y fluido, el cual decantará rápidamente al fondo del reactor.

Las reacciones que explican el proceso de conversión son



También puede ser de forma directa (reacción global)



En principio estos tres pasos secuenciales en conversión a cobre son indicados en diagrama de fase Cu-S:

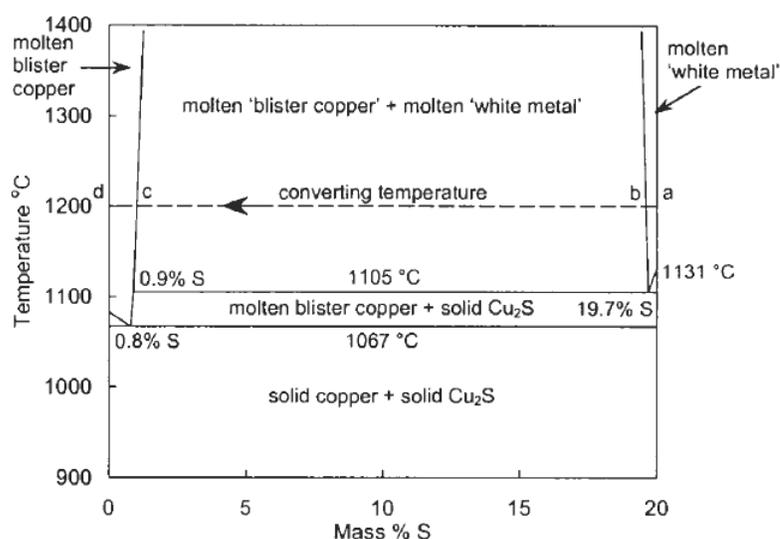
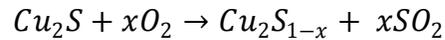


Figura 2 Diagrama de fases Cu-S [2]

(a) El primer soplado de aire y oxígeno dentro de  $\text{Cu}_2\text{S}$  remueve el S dejando el baño en la forma de  $\text{SO}_2$  a una forma de metal blanco deficitario en azufre,



esto tiene lugar hasta que el S sea más bajo a 19.6% (punto b 1200°C).

(b) Subsecuentemente el soplado de aire y oxígeno hace aparecer una segunda fase líquida, cobre metálico (1% S, punto c). Esto aparece porque la composición promedio de los líquidos está ahora en la región de inmiscibilidad líquido-líquido.

La fase de cobre fundido es densa y decanta al fondo del convertidor. Además, el soplado oxida el S del  $\text{Cu}_2\text{S}$  y el contenido del cobre fundido se incrementa a expensas del metal blanco de acuerdo a la reacción global. Mientras la composición media combinada del sistema se encuentra en el rango de inmiscibilidad, el convertidor contiene tanto metal blanco (19,6% S) como el cobre fundido (1% S). Sólo las proporciones cambian.

(c) Eventualmente, el metal blanco se vuelve deficitario en azufre hasta que la fase de sulfuro desaparece y sólo queda cobre fundido (1% S). Se tiene mucho cuidado durante este período para asegurar que el cobre no se oxide a  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Este cuidado es necesario porque no hay  $\text{Cu}_2\text{S}$  disponible para reducir a  $\text{Cu}_2\text{O}$  y recuperarlo como Cu.

El paso (a) es muy breve y , se requiere una pequeña oxidación del S. De igual forma el paso (c) también es breve. Esto lo empieza a marcar el cambio de color en la llama del convertidor de amarillo a verde cuando el cobre metálico comienza a ser oxidado en frente de las toberas. Esto indica al operador del convertidor que el soplado a cobre está cerca de terminar.

## Radiación Térmica

La radiación térmica se define como la parte del espectro electromagnético que se extiende desde los 0.1 a 100 $\mu\text{m}$ , que además incluye toda la radiación visible (VIS) e infrarroja (IR), así como una pequeña parte de la radiación ultravioleta (UV).

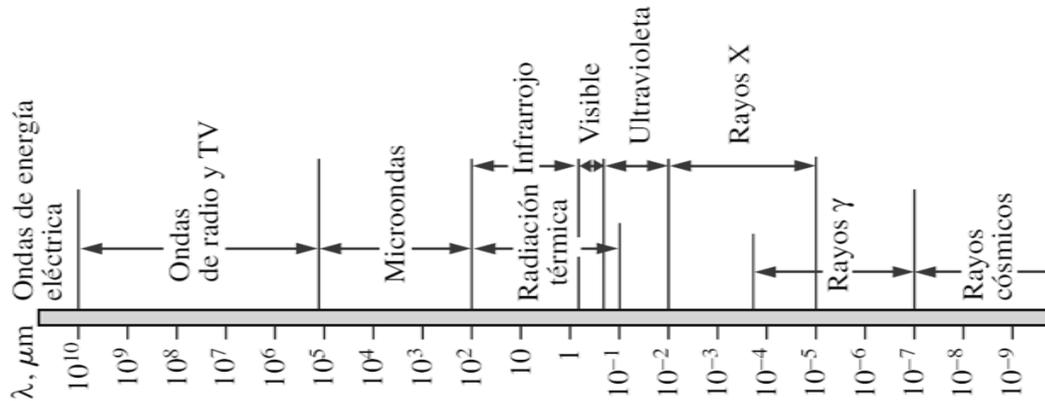


Figura 3 Espectro electromagnético [26]

La parte visible del espectro electromagnético, denominada luz, se encuentra entre 0.4 y 0.76  $\mu\text{m}$ . Las regiones infrarroja y ultravioleta son más extensas cubriendo desde los 0.76 a 100  $\mu\text{m}$  y 0.01 a 0.4  $\mu\text{m}$ .

La radiación está siendo absorbida o transmitida en toda la extensión del volumen de la materia, por lo que la radiación es un fenómeno volumétrico, sin embargo en sólidos no transparentes como metales y rocas se considera que la radiación es un fenómeno superficial.

### Radiación de un Cuerpo Negro

Se define un cuerpo negro como un emisor absorbedor perfecto de la radiación. A una determinada temperatura  $T$  y una longitud de onda específica  $\lambda_i$ , ninguna superficie puede emitir más energía que un cuerpo negro. Un cuerpo negro absorbe toda la radiación incidente, en todas las longitudes de onda.

El poder emisivo o la energía de radiación emitida por un cuerpo negro por unidad de tiempo y por unidad de área superficial está dada por la **ley de Stefan-Boltzmann**

$$E(T) = \sigma T^4$$

donde  $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$  es la constante de Stefan-Boltzmann

El poder emisivo espectral de un cuerpo negro, es la cantidad de energía de radiación emitida por un cuerpo a una determinada temperatura, por unidad de tiempo, por unidad de área superficial y por unidad de longitud de onda, más conocida como la **ley de Planck** (ver Figura 3).

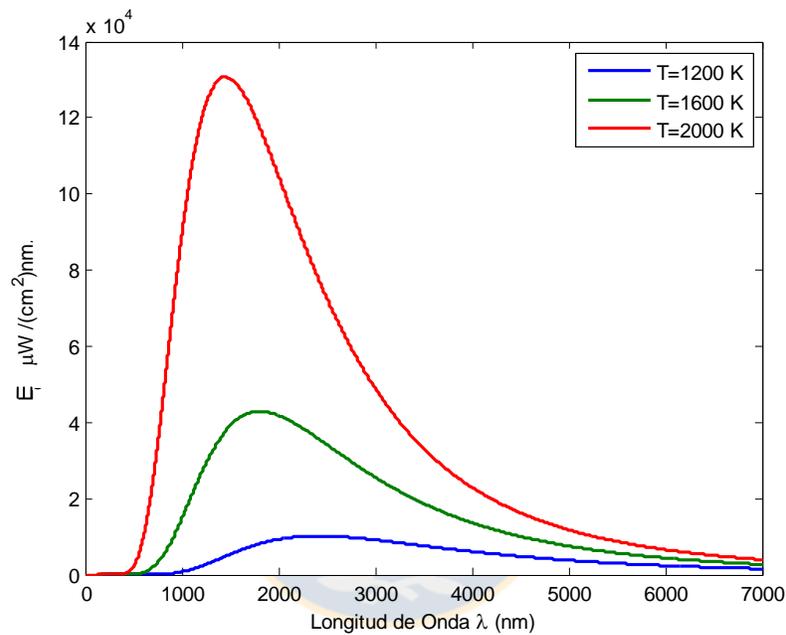
$$E_{\lambda}(\lambda, T) = \frac{C_1}{\lambda^5 \left[ \exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1 \right]}$$

donde

$$C_1 = 2\pi h c_0^2 = 3.74177 \cdot 10^8 \text{ W}\mu\text{m}^4/\text{m}^2$$

$$C_2 = h c_0/k = 1.43878 \cdot 10^4 \mu\text{mK}$$

y  $k = 1.38065 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ , es la constante de Boltzmann.



**Figura 4 Poder emisor espectral de un cuerpo negro (Ley de Planck)**  
(Elaboración propia)

En aplicaciones de cálculo de temperatura en base a mediciones de radiación suele utilizarse aproximaciones a la ley de Planck. Para un cierto rango de longitudes de onda en conjunto con una temperatura  $T$ , es posible aproximar la ley de Planck a través de la ley de Wien. Si se cumple que:

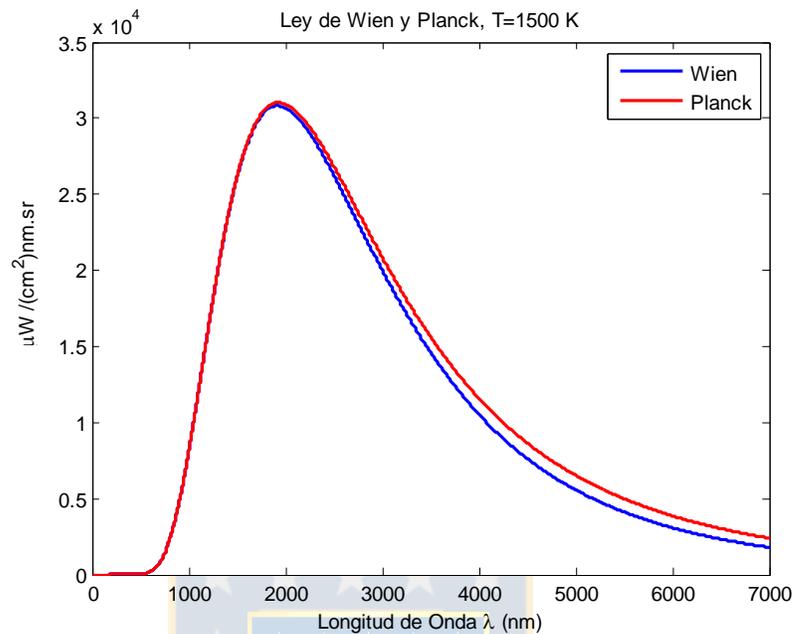
$$\frac{hc_0}{k} \gg \lambda T$$

Entonces el poder emisor espectral está dado por

$$E_{\lambda}(\lambda, T) = \frac{C_1}{\lambda^5 \exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right)}$$

Esta aproximación posee un error respecto a la ley de Planck menor al 1%, si se cumple que

$$\lambda T < 3.125 \cdot 10^6 \text{ nmK}$$

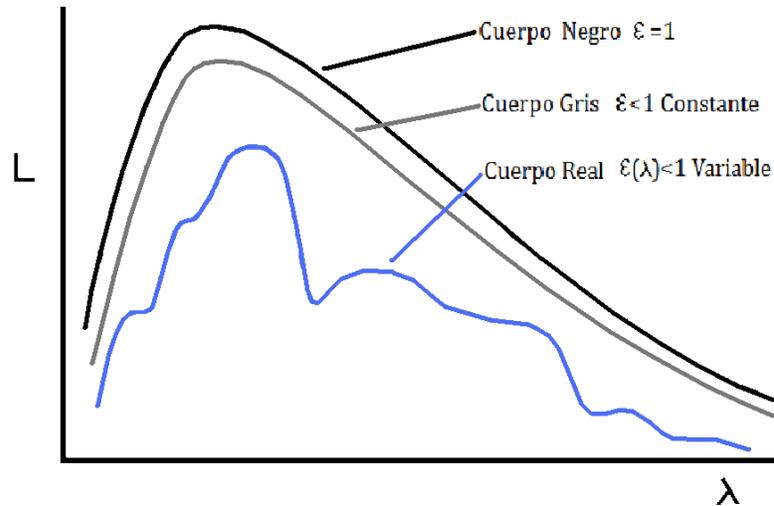


**Figura 5 Aproximación de Wien del Poder emisor espectral de un cuerpo negro**  
(Elaboración propia)

## Emisividad

La emisividad de una superficie representa la razón entre la radiación emitida por la superficie a una temperatura dada y la radiación emitida por un cuerpo negro a la misma temperatura. La emisividad es una propiedad superficial de los cuerpos que indica que tanto se parece a un cuerpo negro en términos radiativos. Esta propiedad no es constante para superficies reales sino que varía con la temperatura, longitud de onda y dirección de la radiación. Sin embargo, es conveniente definir la emisividad en función de las cantidades que podemos medir en el laboratorio. La emisividad hemisférica espectral o normal espectral hace uso la radiación emitida sobre un hemisferio o normal a la superficie.

$$\varepsilon(\lambda, T) = \frac{E_{\lambda}(\lambda, T)}{E_{\lambda \text{ cuerpo negro}}(\lambda, T)}$$



**Figura 6 Distintas características emisivas de los cuerpos reales**  
(Elaboración propia)

En el caso de radiación con emisividad constante en algún rango de longitud de onda, se le denomina cuerpo gris. Muchos cuerpos negros comerciales poseen radiación de cuerpo gris en ciertos intervalos de longitudes de onda, siendo sus emisividades mayores a 0.9.

## Cálculo de temperatura

La teoría se basa en generar razones entre intensidades de radiación de una misma medición, considerando longitudes de onda específicas. Con esta información se obtendrá una temperatura aparente, que será válida con una certeza  $\delta T$  respecto a la temperatura real  $T$ , si la radiación presenta características de cuerpo gris o similar, en las longitudes de onda utilizadas.

### Método de 2 colores

El Método de 2 colores [27] o 2 longitudes de onda utiliza una razón simple de dos intensidades de radiación.

$$R_{12} = \frac{L_1}{L_2} = \frac{\varepsilon_1 \lambda_2^5 \exp(c_2/\lambda_2 T)}{\varepsilon_2 \lambda_1^5 \exp(c_2/\lambda_1 T)}$$

De lo anterior la temperatura es calculada como:

$$T = \frac{c_2 \left[ \frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right]}{\ln \left[ \frac{\varepsilon_2 L_1}{\varepsilon_1 L_2} \left( \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)^5 \right]}$$

Utilizando la suposición de cuerpo gris  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ , se obtiene la temperatura aparente  $T_a$ , esta temperatura aparente desprecia el aporte de la emisividad en el cálculo, lo cual induce errores respecto a la temperatura real  $T$ :

$$T_a = \frac{c_2 \left[ \frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right]}{\ln \left[ \frac{L_1}{L_2} \left( \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)^5 \right]}$$

En [28] Reynolds define el error como:

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_a} = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{c_2 (\lambda_2 - \lambda_1)} \ln \left( \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \right)$$

$$T_\varepsilon = \frac{c_2 (\lambda_2 - \lambda_1)}{\lambda_1 \lambda_2 \ln(\varepsilon_2 / \varepsilon_1)}$$

Donde  $T_\varepsilon$  representa la diferencia de temperatura entregado por los cálculos respecto a la temperatura real. Nótese que esta  $T_\varepsilon$  puede ser negativa, dependerá de si la variación de la emisividad  $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \lambda}$  es positiva o negativa

### Efecto del ruido en el cálculo de temperatura

El efecto del ruido en las mediciones para el cálculo de temperatura ha sido estudiado por Coates en [29], y muestra que la incerteza provocada por el error en la emisividad (producto del ruido) está dado por:

$$\frac{\Delta T_i}{T^2} = \frac{c_2 \left( \prod_{j=1}^n \lambda_j \right) (\Delta \varepsilon_i / \varepsilon_i)}{\prod_{j=1, j \neq i}^n (\lambda_j - \lambda_i)}$$

Donde  $n$  es el número de longitudes de onda utilizadas.

La ecuación muestra que los efectos del ruido crecen junto con el número de longitudes de onda utilizadas, por lo que sugiere que el método más práctico es el de dos colores.

Para minimizar el ruido producto del funcionamiento natural del espectrofotómetro se utiliza la técnica de suavizado mediante el filtro de media móvil, el cual promedia los valores alrededor de un punto específico. Dada la forma suave de las curvas de radiación espectral de este tipo de procesos, el suavizado mediante filtro de media móvil entrega buenos resultados.



## Capítulo 4. Desarrollo experimental

---

En este capítulo se detallará el montaje, plan experimental y materiales utilizados en cada uno de los dos experimentos que se han realizado en el desarrollo de esta tesis: **Fusión en horno drop-tube** y **Fusión/Conversión en horno Crisol**, lo que permitió simular los fenómenos fisicoquímicos que ocurren en los procesos industriales, los cuales fueron caracterizados utilizando técnicas de espectroscopia, permitiendo así identificar concretamente las posibilidades de monitoreo y control de procesos.

### Fusión/Conversión en horno Crisol

El montaje experimental está compuesto por un horno de calentamiento eléctrico tipo crisol cilíndrico de 0.85 m alto, 0.5 m radio externo y el interior del horno cilíndrico también de radio 0.2 m, el cual puede ser calentado hasta los 1300°C. Las paredes son de material refractario de alta densidad y están aislados del exterior mediante una capa de aislante térmico de fibra Kaowool y láminas de acero.

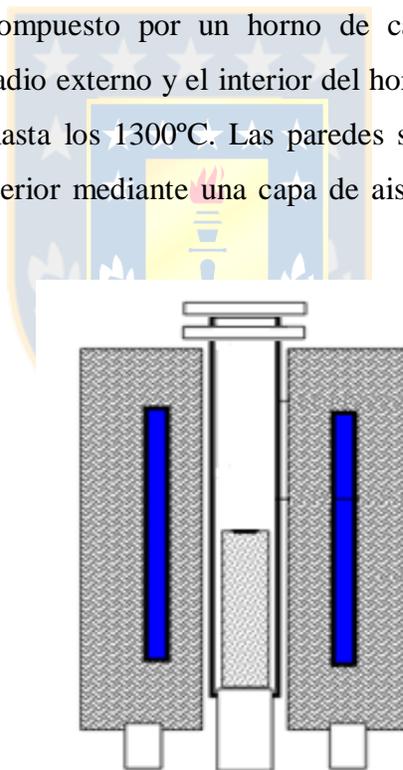


Figura 7 Horno tipo crisol [1]

La temperatura del horno es medida por una termocupla tipo K que se encuentra dentro del reactor, la cual permite el control térmico del horno.

La atmósfera del horno es controlada introduciendo nitrógeno para evitar la oxidación del metal blanco/eje durante el proceso. El nitrógeno se desoxidó previamente haciéndolo circular a través de un horno con viruta de cobre a 873 K para remover las 6 a 8 ppm de oxígeno contenido en el nitrógeno de alta pureza.

### Equipamiento Optoelectrónico

Se utilizó los espectrofotómetros Ocean Optics USB4000®, detector lineal de silicio de 3648 longitudes de onda en el rango VIS-NIR 350-1000nm (visible e infrarrojo cercano).



Figura 8 Espectrofotómetro USB4000 [30]

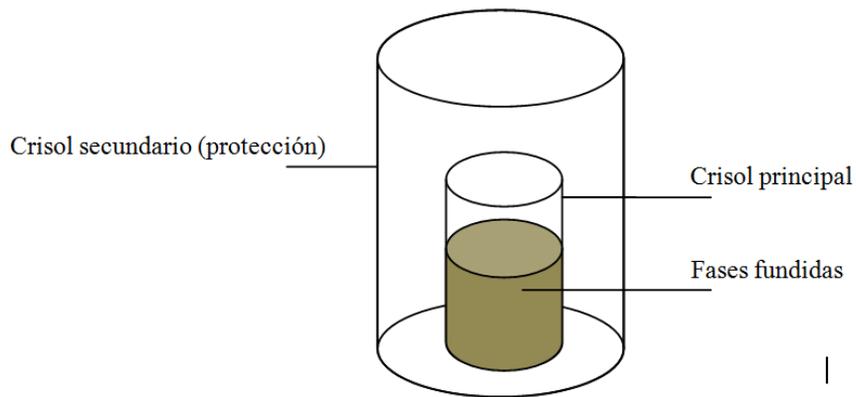
En el caso de fases fundidas, el haz de luz emitido por el metal blanco a alta temperatura es conducido a través de una fibra óptica VIS-NIR. (Figura 9) acoplado a un lente colimador. La energía radiante capturada el espectrofotómetro es visualizada y almacenada en un computador mediante el software SpectraSuite® y LabVIEW.



Figura 9 Lente colimador y fibra óptica [30]

En este montaje se consideró la utilización de pinzas mecánicas con la finalidad de fijar la fibra óptica sobre el horno y mantener la distancia necesaria para la protección de los sistemas ópticos debido a que la temperatura en la boca del horno es aproximadamente de 873 K, la cual es muy elevada para el correcto funcionamiento de los equipos optoelectrónicos.

Como contenedor de fundidos se utilizaron dos crisoles de alúmina, un crisol principal de 2.5 pulgadas de diámetro y un crisol secundario se seguridad ante derrames y salpicaduras al calefactor eléctrico del horno.



**Figura 10 Crisol de protección**  
(Elaboración propia)

## Metodología experimental

### Prueba 1: Sistema no reactivo

La relación básica a buscar es la variación de la intensidad de la luz emitida por el fundido al variar la composición.

### Procedimiento

En el horno de calentamiento eléctrico, una muestra de 140 gramos de eje con contenido de 55% de Cu se fundió a 1210°C, en una atmósfera controlada neutra con adición de N<sub>2</sub>. La temperatura del fundido fue aumentada a 1230, 1250 y 1270°C. Se registró la emisión espectral mediante un espectrofotómetro por cada una de las temperaturas mencionadas.

El procedimiento es repetido variando la composición del eje/metal blanco, considerando 60, 65, 70 y 75% de Cu.

El montaje experimental utilizado se detalla en la figura 11.

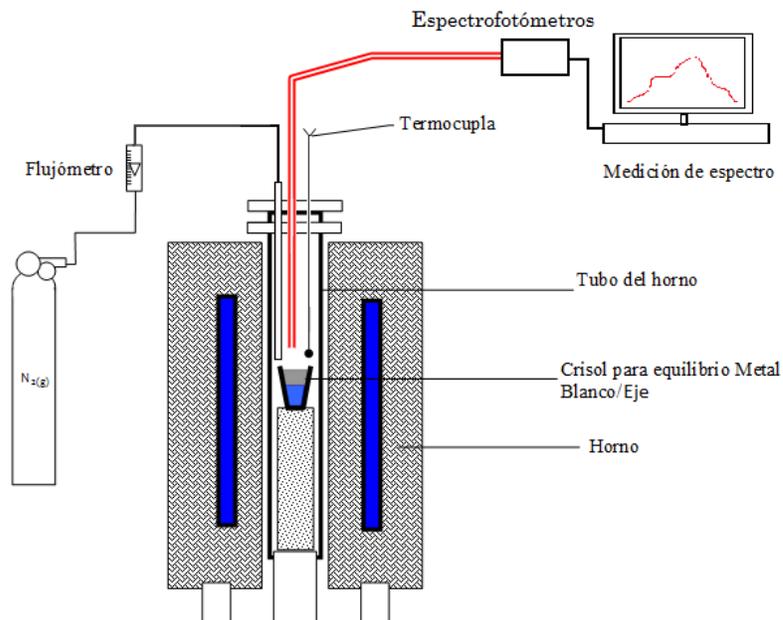


Figura 11 Montaje experimental sistema no reactivo [1]  
(Elaboración propia)

Tabla 1 Resumen de parámetros experimentales (Elaboración propia)

Parámetro/variable	Valor
Temperatura de fundido	1210, 1230, 1250 y 1270 ( $^{\circ}C$ )
Masa del eje/mata	140 (g)
Contenido de Cu (como $Cu_2S$ )	55, 60, 65, 70 y 75%

## Prueba 2: Sistema reactivo

Existiendo una caracterización de un sistema no reactivo, es necesario realizar pruebas en un sistema reactivo donde existen fenómenos asociados al proceso de conversión tales como la generación de  $SO_{2(g)}$  y formación de escoria.

## Procedimiento

En un horno de calentamiento eléctrico, una muestra de 140 gramos de metal blanco con contenido de 97.07% de  $\text{Cu}_2\text{S}$  y 2.93% de  $\text{FeS}$  se fundió a  $1250^\circ\text{C}$ , en una atmósfera controlada neutra con adición de  $\text{N}_2$ . La temperatura del sistema entregada por el horno se mantuvo constante durante el proceso. Se registró la emisión espectral mediante un espectrofotómetro durante todo el proceso.

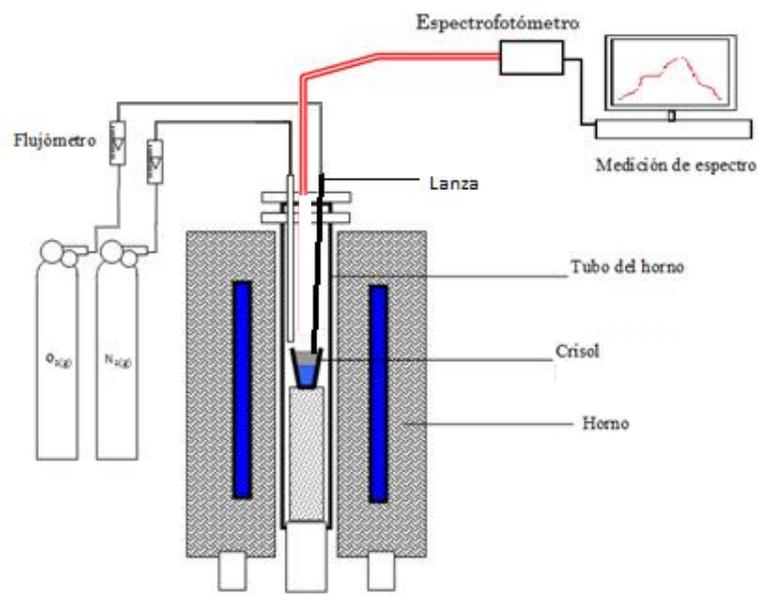


Figura 12 Montaje experimental sistema reactivo [1]

El soplado se realizó con oxígeno puro, considerando los caudales 1.5, 2.5 y 3.5 litros de oxígeno por minuto.

Tabla 2 Resumen de parámetros experimentales (Elaboración propia)

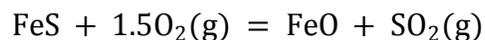
Parametro	Valor
Temperatura inicial de fundido	1250 (K)
Masa de la mata	140 (g)
Contenido de $\text{Cu}_2\text{S}$	97.03 %
Contenido de $\text{FeS}$	2.97 %

Durante el experimento, el metal blanco fue muestreado para realizar análisis químico, esto antes de fundir, fundido sin soplar, fin de soplado y muestra intermedia. Los tiempos de soplado fueron calculados según los caudales anteriores considerando que:

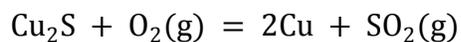
\* El sistema está idealizado, de forma que no exista una sobre oxidación de los componentes del fundido.

\* El Fe en FeS tiene mayor afinidad por el oxígeno que el Cu en Cu<sub>2</sub>S, por lo que el FeS es oxidará antes que el Cu<sub>2</sub>S.

\* La oxidación del FeS se rige por:



\* La oxidación del Cu<sub>2</sub>S se rige por:



\* Todo el oxígeno es utilizado, mientras exista azufre disponible para reaccionar.

**Tabla 3 Variables de proceso** (Elaboración propia)

<b>Prueba de conversión</b>	<b>Caudal (Litros/min)</b>	<b>Tiempo teórico de conversión (min)</b>
1	1.5	15
2	2.5	9
3	3.5	6.5

## Fusión en horno Drop-Tube

El montaje experimental está compuesto por un reactor vertical cilíndrico de dimensiones 1.2 m de alto, 0.25 m radio externo y 0.08m de radio interior, el cual es calentado mediante resistencias eléctricas que elevan la temperatura hasta 500°C. La zona superior del reactor está adaptada para acoplar una lanza inyectora de concentrado y gases, la cual está refrigerada con agua para evitar que el concentrado reaccione antes de entrar a la zona de reacción. Además, permite la incorporación de una fibra óptica para registrar la emisión espectral emitida por las reacciones en el interior del reactor [31, 32].

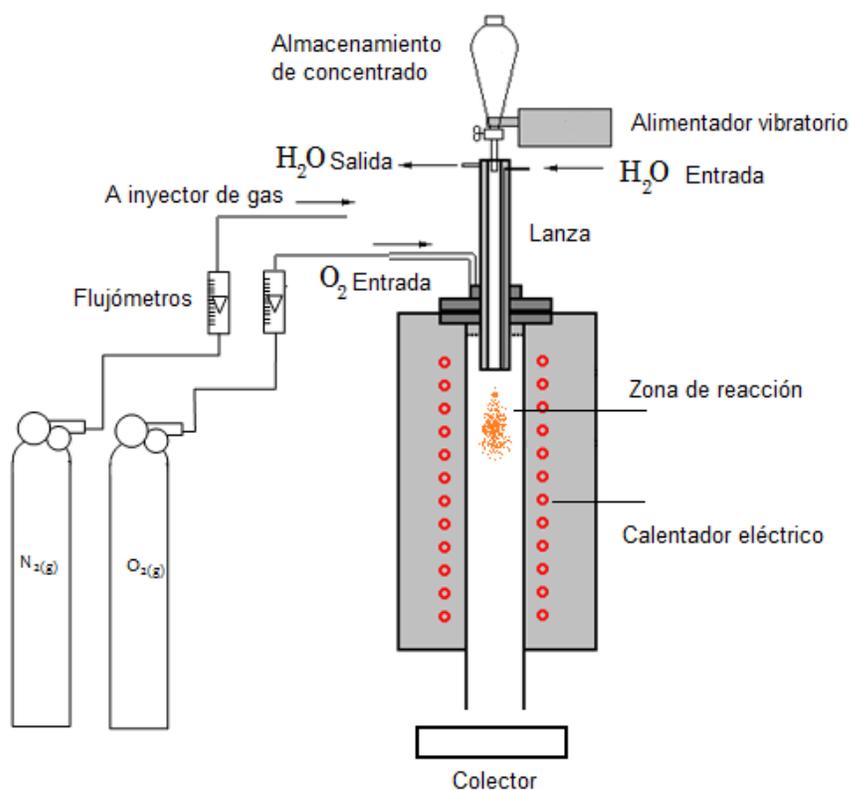


Figura 13 Montaje experimental horno Drop-Tube[1]

A diferencia del experimento de Fusión/Conversión en horno Crisol, el haz de luz emitido por la reacción es conducido a través de una fibra óptica VIS-NIR refrigerada que permite soportar altas

temperaturas. La energía radiante capturada el espectrofotómetro USB4000 es visualizada y almacenada en un computador mediante el software SpectraSuite® y LabVIEW.



**Figura 14 Fibra óptica de alta temperatura [33]**

La fibra óptica de alta temperatura cuenta con un sistema de refrigeración gaseosa ( $N_2$ ), lo cual además de limitar la temperatura de operación de la fibra, permite mantener la zona de colección de la fibra libre de polvos sulfurados.

## Metodología experimental

### Procedimiento

Se realiza la combustión de tres distintos concentrado bajo distintas concentraciones de oxígeno en nitrógeno bajo un flujo total de 8 litros por minutos en condiciones estándar, en un reactor vertical a 500°C. El concentrado es ingresado a una tasa de 10 gramos por minuto a través de la lanza refrigerada impulsado por un alimentador vibratorio. En total se realizaron 12 pruebas de combustión, las cuales son resumidas en la tabla 4.

**Tabla 4 Parámetros Combustión en horno Drop-Tube** (Elaboración propia)

<b>Parámetro/Variable</b>	<b>Valor</b>
S/Cu	1.07, 1.27, 1.85
Temperatura de reactor	500 °C
Concentración de $O_2$	30, 45, 60, 80 %

Los tres concentrados de cobre utilizados para combustión instantánea fueron caracterizados mediante análisis QEMSCAN, obteniendo un análisis cuantitativo de la mineralogía presente en las muestras.

**Tabla 5 Descripción mineralógica** (Elaboración propia)

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
Cu	33.53	31.56	24.91
Fe	29.95	29.26	33.68
S	34.6	36.39	39.12
CuFeS <sub>2</sub>	89.17	67.44	61.26
Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>	0.89	2.13	1.24
FeS <sub>2</sub>	5.08	17.71	31.24
CuS	2.00	7.02	3.26
FeO	0.46	0.44	0.61
Cu <sub>2</sub> O	0.02	0.06	0.05
MoS <sub>2</sub>	0.28	0.41	0.06
SiO <sub>2</sub>	1.90	2.05	2.03

Como se aprecia en la tabla 5, Los concentrados están compuestos principalmente de calcopirita y pirita (>90%), en baja concentración encontramos bornita, covelita y óxidos de hierro (<10%). Como impurezas consideraremos la sílice (~2%) y óxidos de cobre y sulfuros de molibdeno, todos los cuales no alcanzan el 0.5%.

## Capítulo 5. Resultados

---

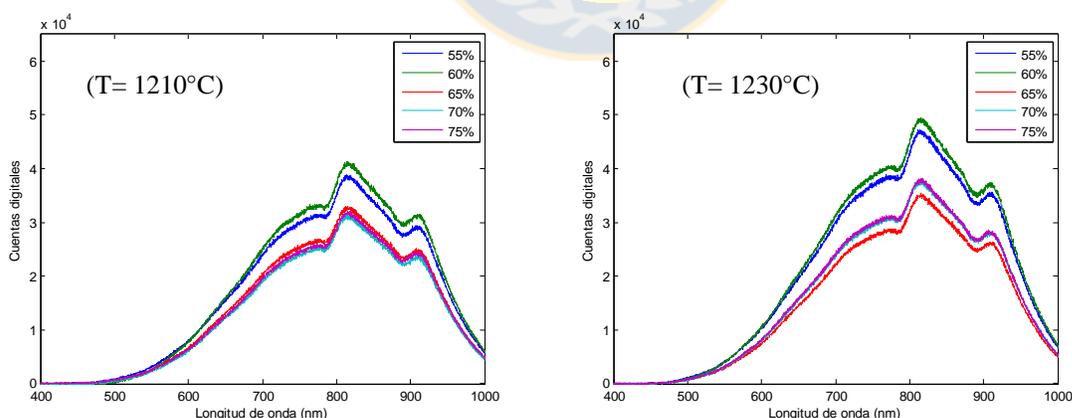
A continuación se detallan los resultados obtenidos en las dos experiencias Fusión/Conversión en horno Crisol y Fusión en horno Drop-Tube. El primer experimento se analizó desde una perspectiva orientada a la identificación de características macroscópicas del proceso utilizando técnicas de espectrometría, que den pie a realizar monitoreo y de forma futura al control del proceso. El análisis del segundo experimento estuvo centrado en encontrar valores característicos del proceso que permitan cuantificar los fenómenos químicos que ocurren mediante el enlace entre un esquema de reacciones y las mediciones espectrales.

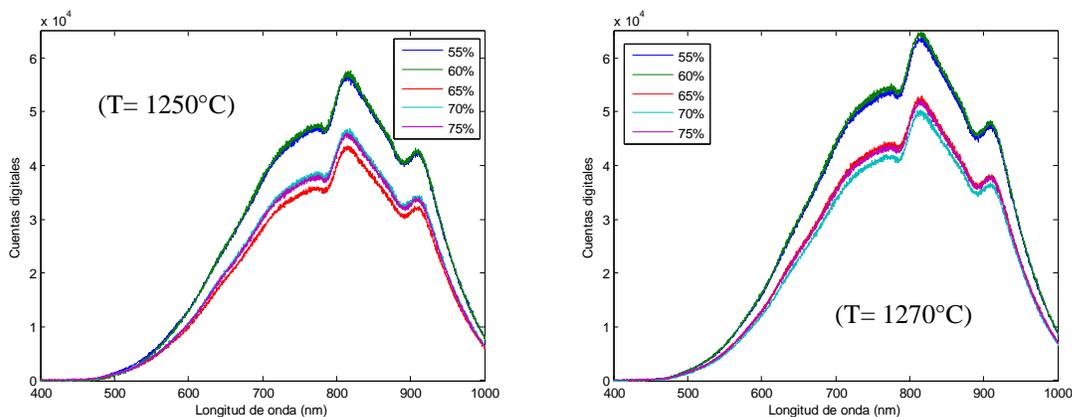
### Fusión/Conversión en horno Crisol

Los espectros capturados son de muy alta intensidad, por lo que fueron capturados con un tiempo de integración bajo, 12 milisegundos. De esta forma es posible ubicar la fibra óptica lo más cercana posible al fundido sin sufrir el deterioro propio de la alta temperatura.

### Resultados prueba 1 Sistema no reactivo

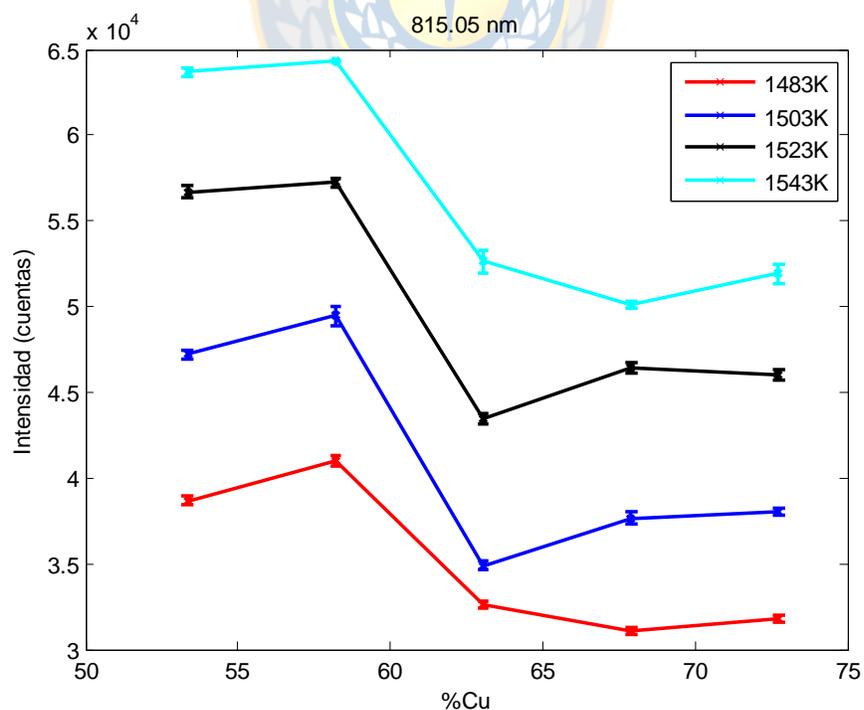
El resultado de la medición son 20 espectros característicos, uno por cada temperatura de fundido y composición.





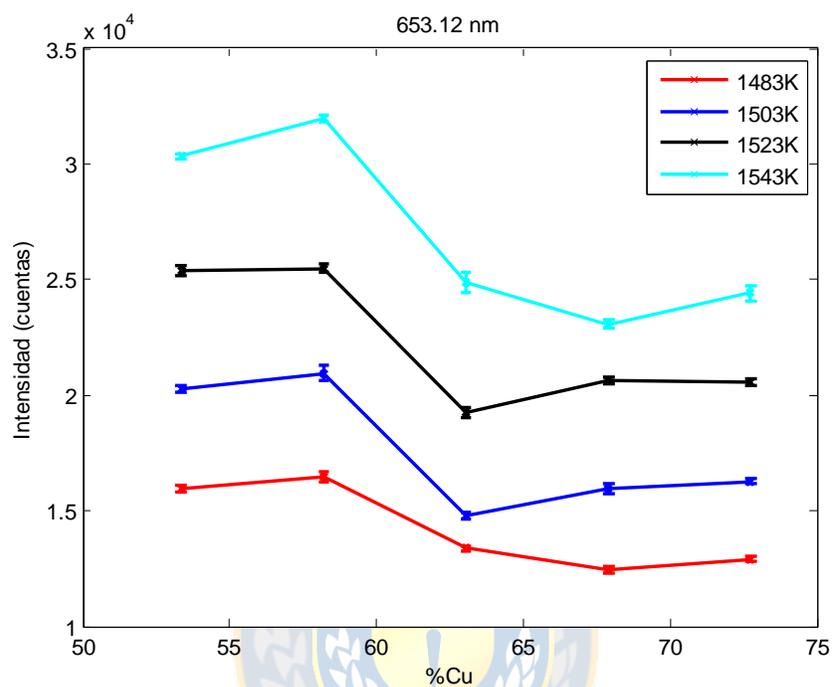
**Figura 15 Espectros de emisión de los ejes fundidos a distinta temperatura y composición del baño**  
(Elaboración propia)

Podemos observar que los espectros presentan formas semejantes, sin embargo existe diferencia entre ellos de varios miles de cuentas digitales (Unidad de medición primaria del espectrofotómetro, ver anexo C). Seleccionado una longitud de onda específica, en este caso 815.05 nm, que corresponde a la longitud de onda donde hay mayor diferencia de magnitud entre los espectros, podemos agrupar los resultados en la figura 16, donde se observa la relación entre la intensidad de radiación del fundido respecto al contenido de cobre, por cada temperatura de trabajo.



**Figura 16 Relación entre la intensidad de emisión del baño fundido y el contenido de Cu (815.05 nm)**  
(Elaboración propia)

Claramente se observa que la intensidad de radiación es una función no constante del contenido de Cu, si bien las curvas no son lineales, pudiendo tener en la misma intensidad dos valores de contenido de Cu, los procesos pirometalúrgicos evolucionan hacia una mayor composición de Cu. Al seleccionar otras longitudes de onda de cada espectro se obtiene curvas similares.



**Figura 17** Relación entre la intensidad de emisión del baño fundido y el contenido de Cu (653.12 nm)  
(Elaboración propia)

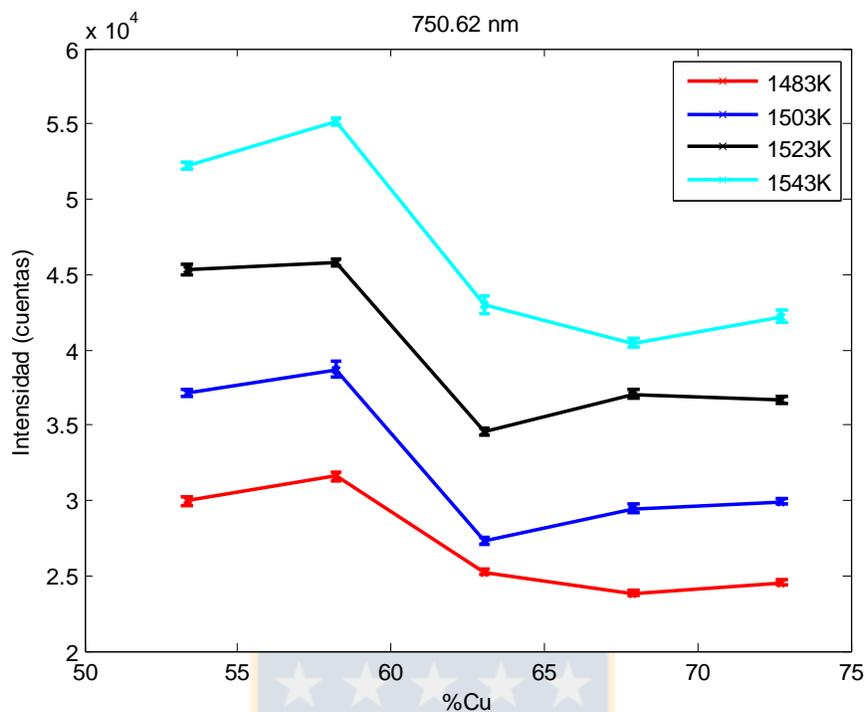


Figura 18 Relación entre la intensidad de emisión del baño fundido y el contenido de Cu (750.06 nm)  
(Elaboración propia)

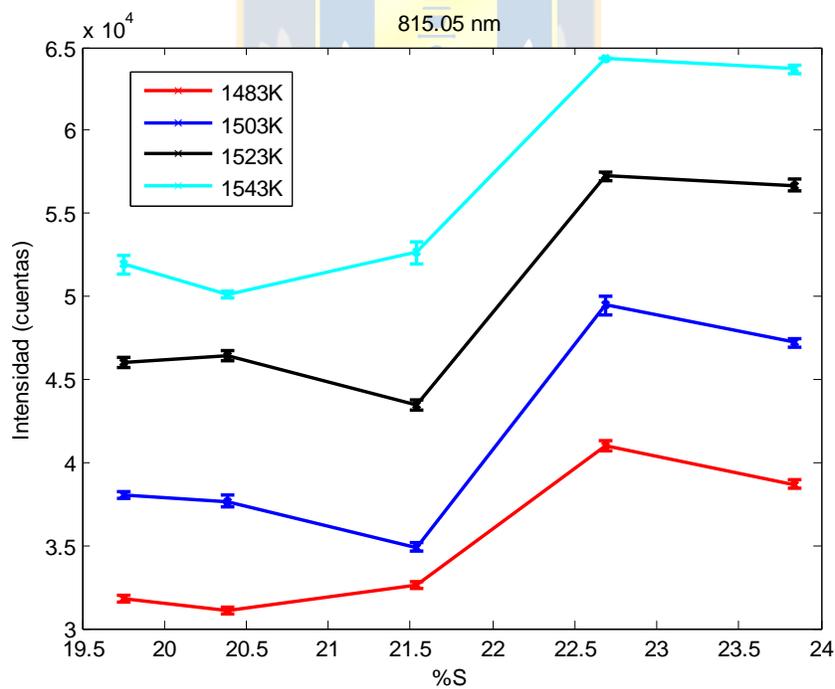
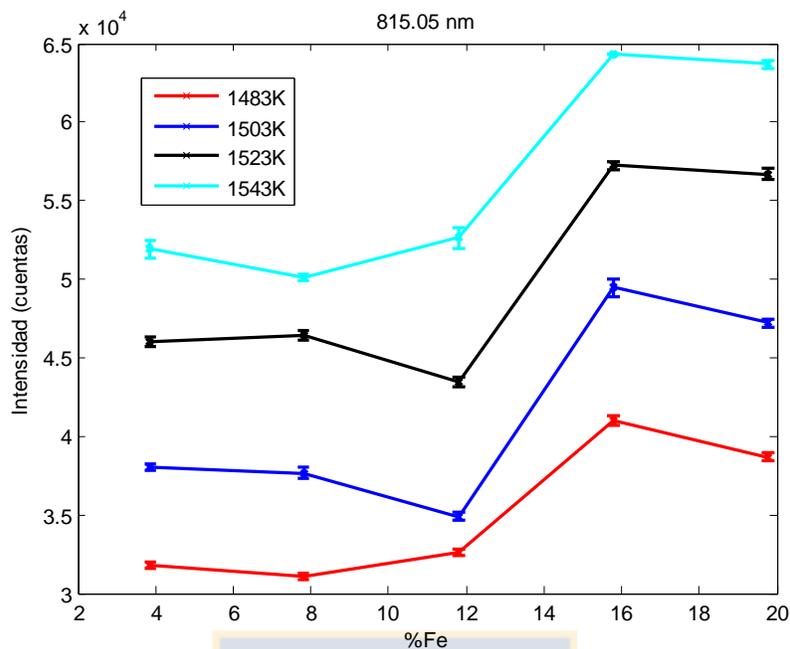
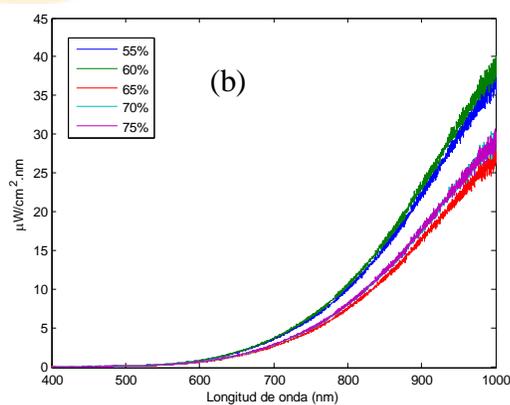
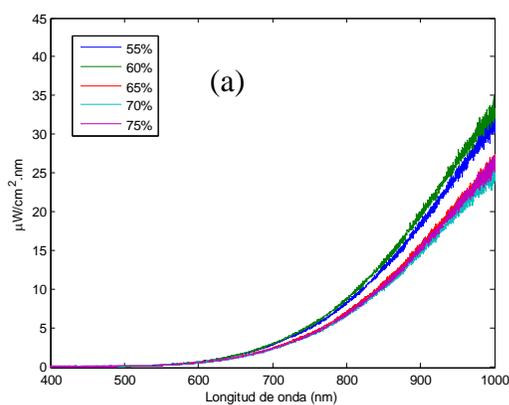


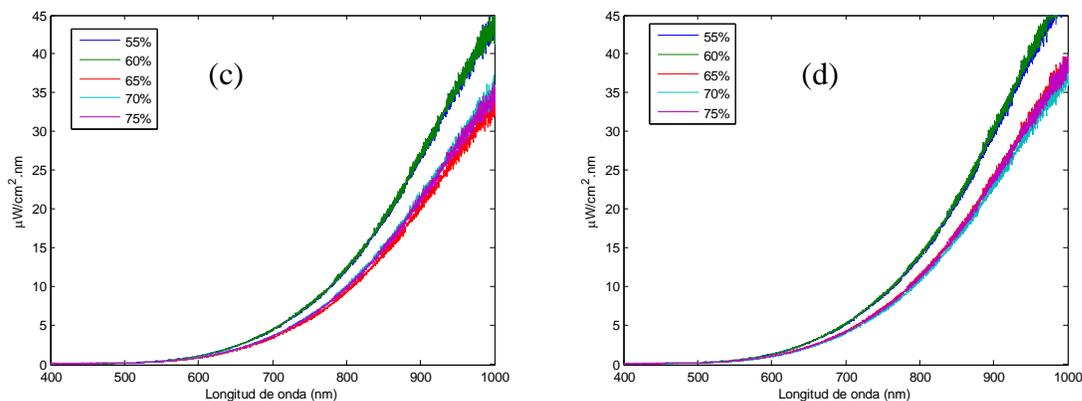
Figura 19 Relación entre la intensidad de emisión del baño fundido y el contenido de S  
(Elaboración propia)



**Figura 20** Relación entre la intensidad de emisión del baño fundido y el contenido de Fe  
(Elaboración propia)

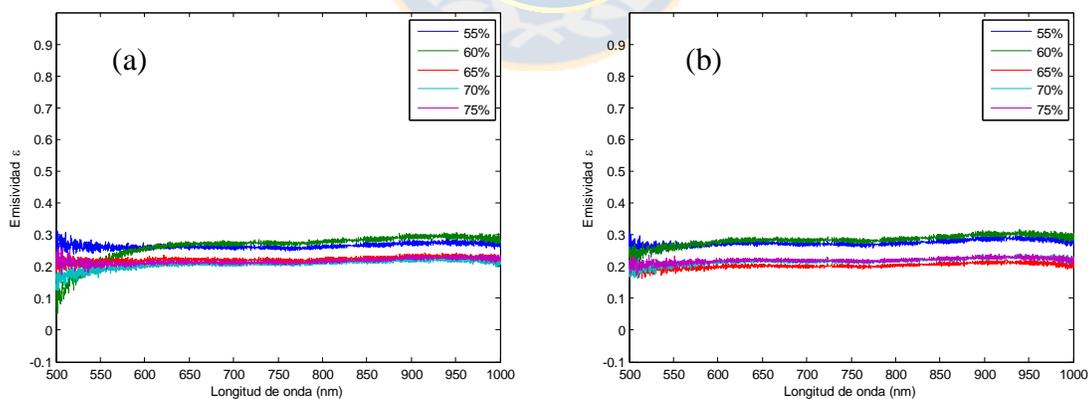
El espectro calibrado mediante lámpara de calibración (ver anexo C) tiene un comportamiento que sigue la ley de Planck en el rango de 400 a 1000nm. El espectro corresponde solo a radiación continua, es decir está compuesto en su totalidad por la radiación térmica afectada por la emisividad de los fundidos.

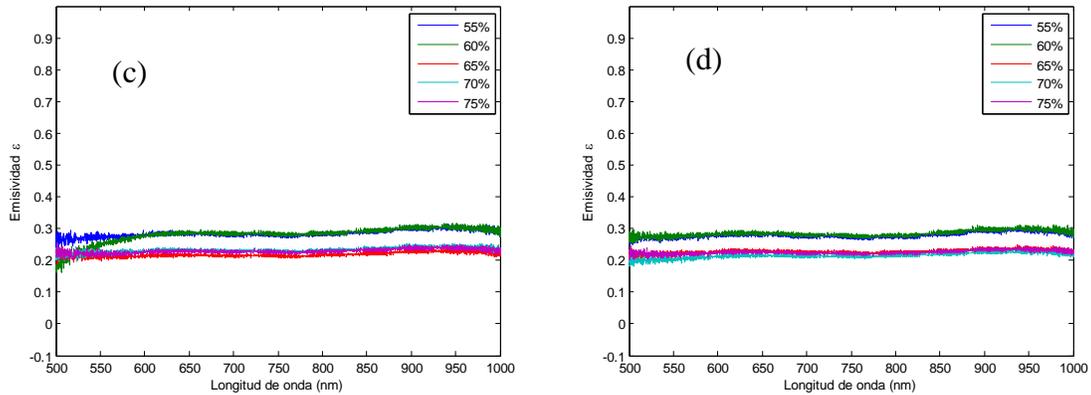




**Figura 21 Espectros de emisión calibrados, de los ejes fundidos a distinta temperatura y composición del baño . (a) 1210°C, (b) 1230°C, (c) 1250°C, (d) 1270°C**  
(Elaboración propia)

La emisividad fue calculada en base a las mediciones experimentales comparadas con un cuerpo negro teórico considerando el área de la superficial del fundido y la distancia en que las muestras fundidas fueron medidas mediante el espectrofotómetro, así mitigamos en parte las restricciones propias de las mediciones experimentales en las cuales se desconoce el ángulo sólido real del emisor, por lo que es aproximado utilizando el área de emisión y la distancia hasta la fibra del espectrofotómetro . Así la emisividad tiene un comportamiento casi constante en longitud de onda entre los 600nm y 1000nm, en magnitud estas varían entre 0.2 y 0.3 dependiendo de la composición.





**Figura 22 Emisividad espectral del fundido. (a) 1210°C, (b) 1230°C, (c) 1250°C y (d) 1270°C**  
(Elaboración propia)

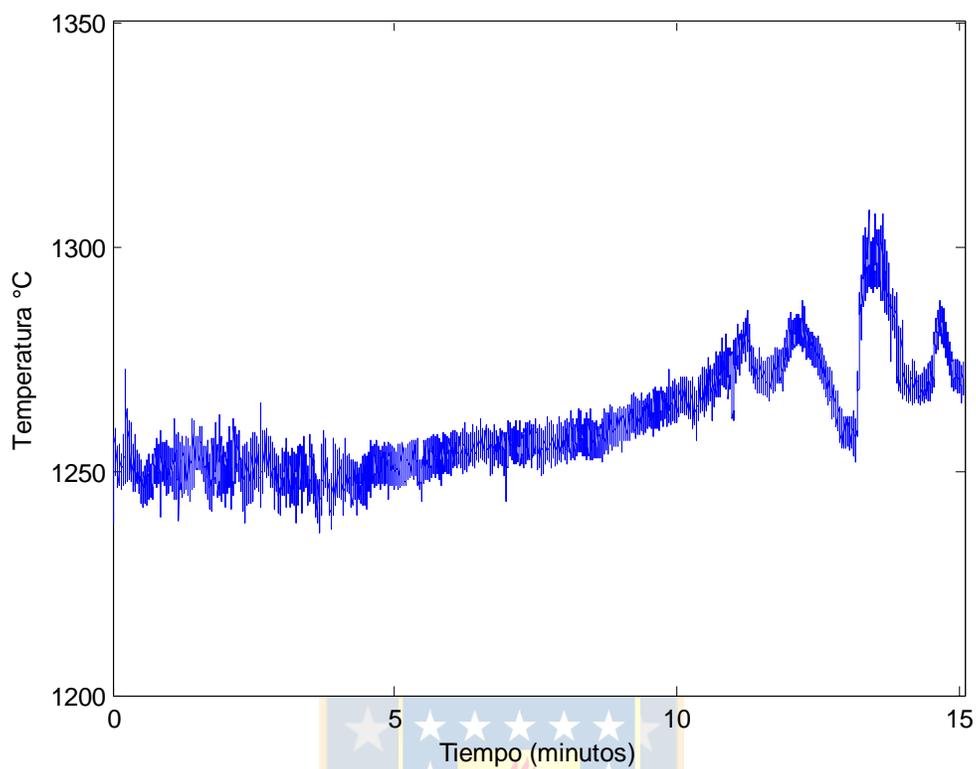
La variación entre los valores de emisividad tiene el mismo comportamiento que los gráficos Intensidad-Composición, por lo que no existe una relación lineal entre ellos. La temperatura no es un factor que afecte la emisividad en este caso, por lo que la emisividad puede representarse como:

$$\varepsilon(\lambda, T) = \varepsilon(\lambda, \text{Cu, Fe, S}) = f(\text{Cu, Fe, S}) \sum_{i=0}^n a_i \lambda^i$$

si se considera la aproximación por una recta, esta resulta cercana a ser constante ya que  $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \lambda}$  tiene valores en magnitud de  $10^{-4}$  unidades.

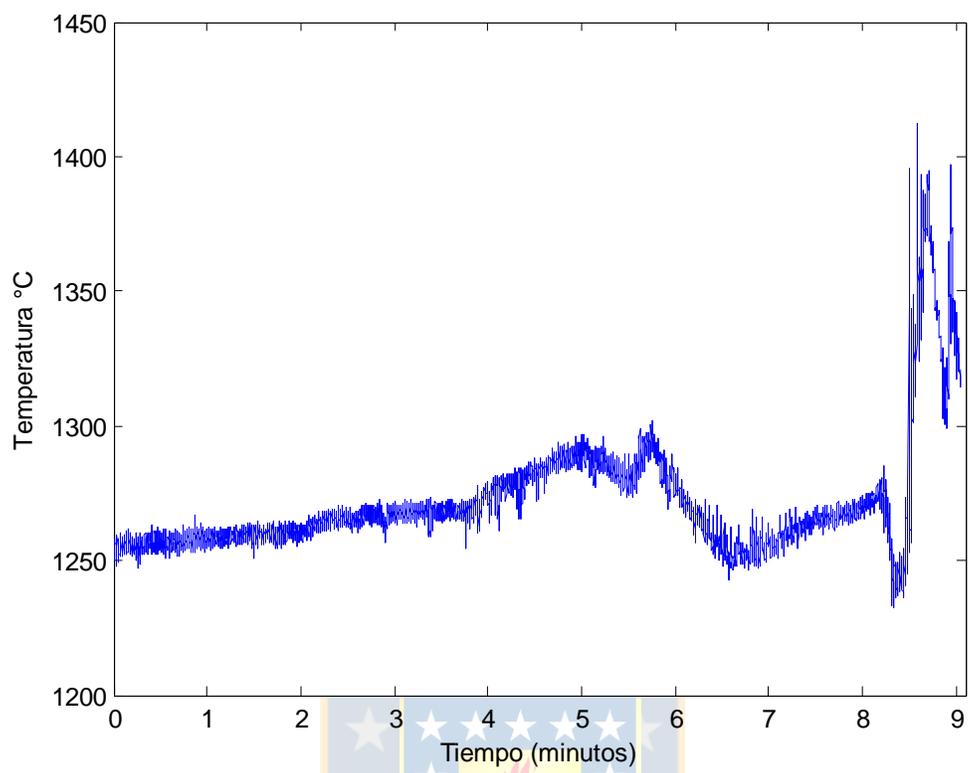
## Resultados prueba 2 Sistema reactivo

En el proceso de soplado a 1.5 litros por minuto se puede apreciar (Figura 23) la inestabilidad en la temperatura dado por el comienzo del proceso, además de una baja en la temperatura entre los 0 y 4.5 minutos,

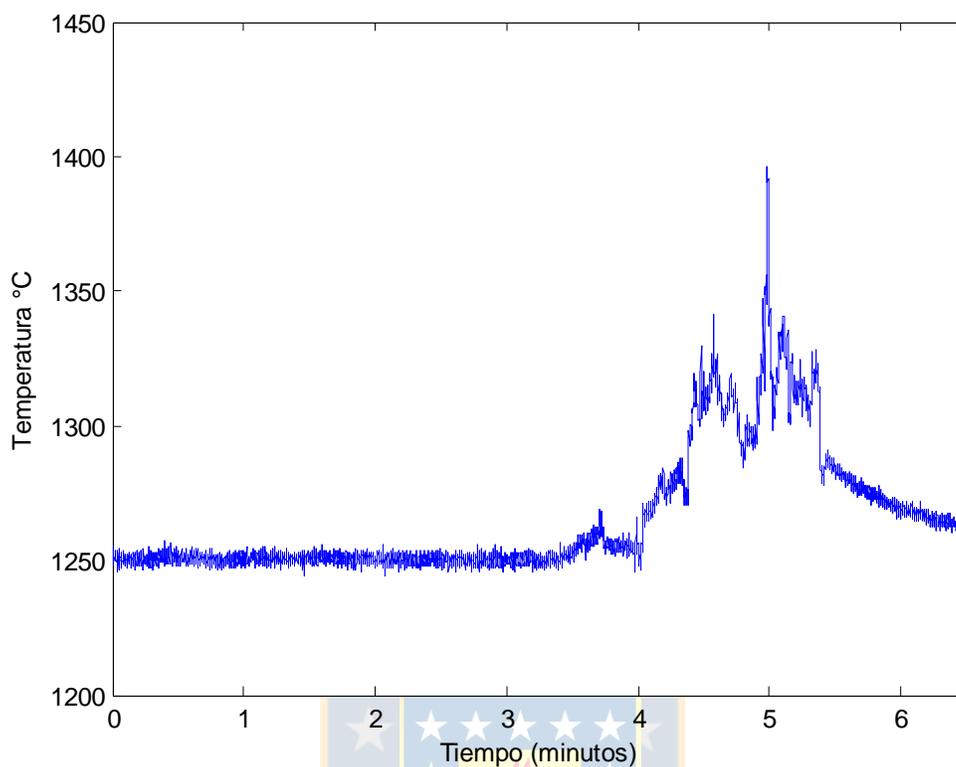


**Figura 23 Temperatura durante el soplado a 1.5 litros/min**  
(Elaboración propia)

Luego de esto, la temperatura sube de forma estable hasta los 10 minutos donde alcanza los 1283 °C en los últimos minutos la temperatura oscila alcanzando un máximo de 1310°C.



**Figura 24** Temperatura durante el soplado a 2.5 litros/min  
(Elaboración propia)



**Figura 25 Temperatura durante el soplado a 3.5 litros/min**  
(Elaboración propia)

Cuando se aumenta el caudal de soplado, tanto a 2.5 litros(Figura 24) y 3.5 litros (Figura 25) por minuto se obtiene un comportamiento que poseen ciertas similitudes que podría caracterizar el proceso. Así, todos los soplados presentan una etapa estable, tanto en temperatura como intensidad, y al superar la mitad del tiempo de soplado la medición de intensidad se torna inestable. Esta etapa es donde se alcanzan las mayores temperaturas.

De forma estadística podemos comparar la evolución del proceso de conversión con el historial de intensidad obtenido en el proceso.

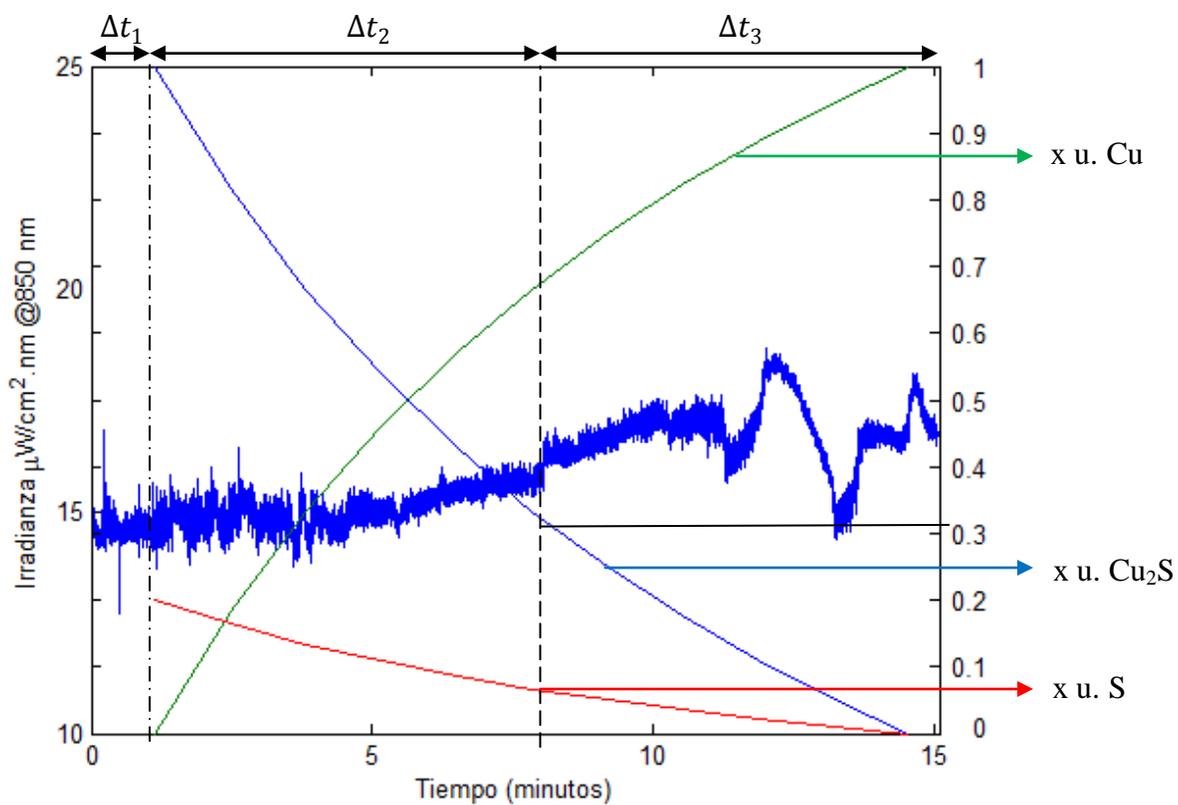


Figura26 Intensidad espectral durante el soplado a 1.5 litros/min  
(Elaboración propia)

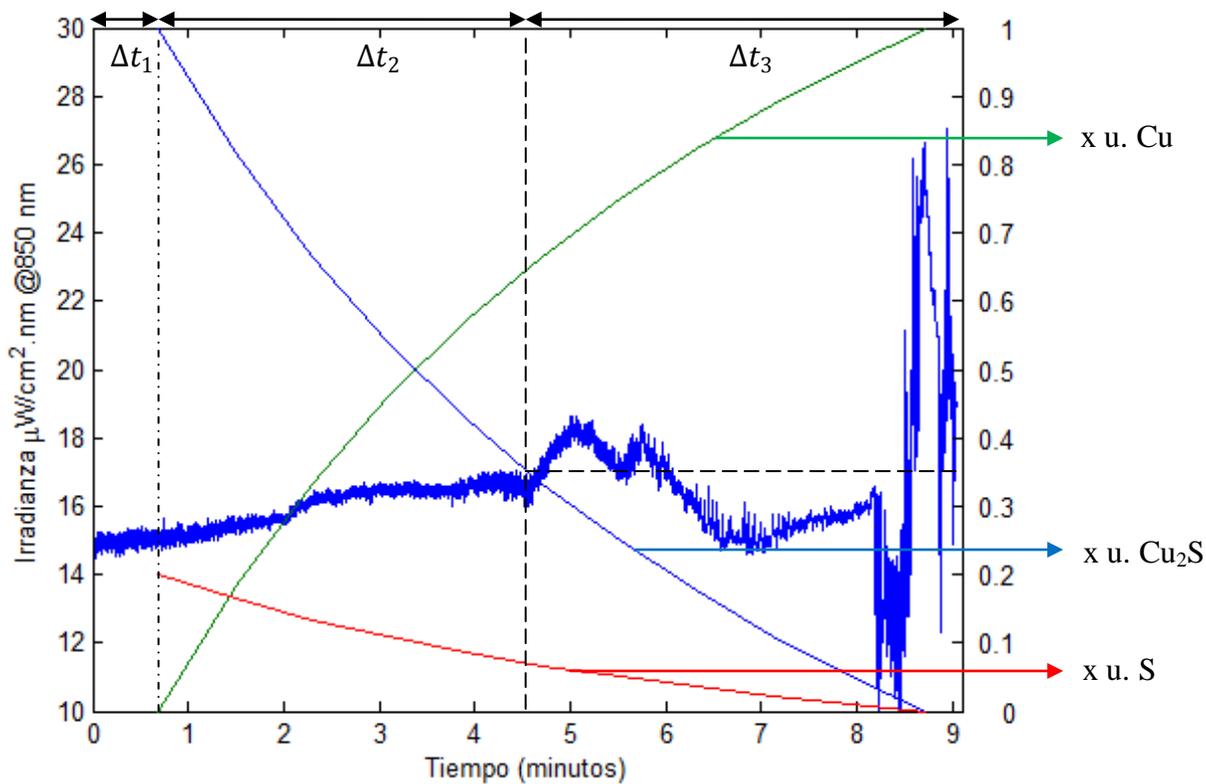
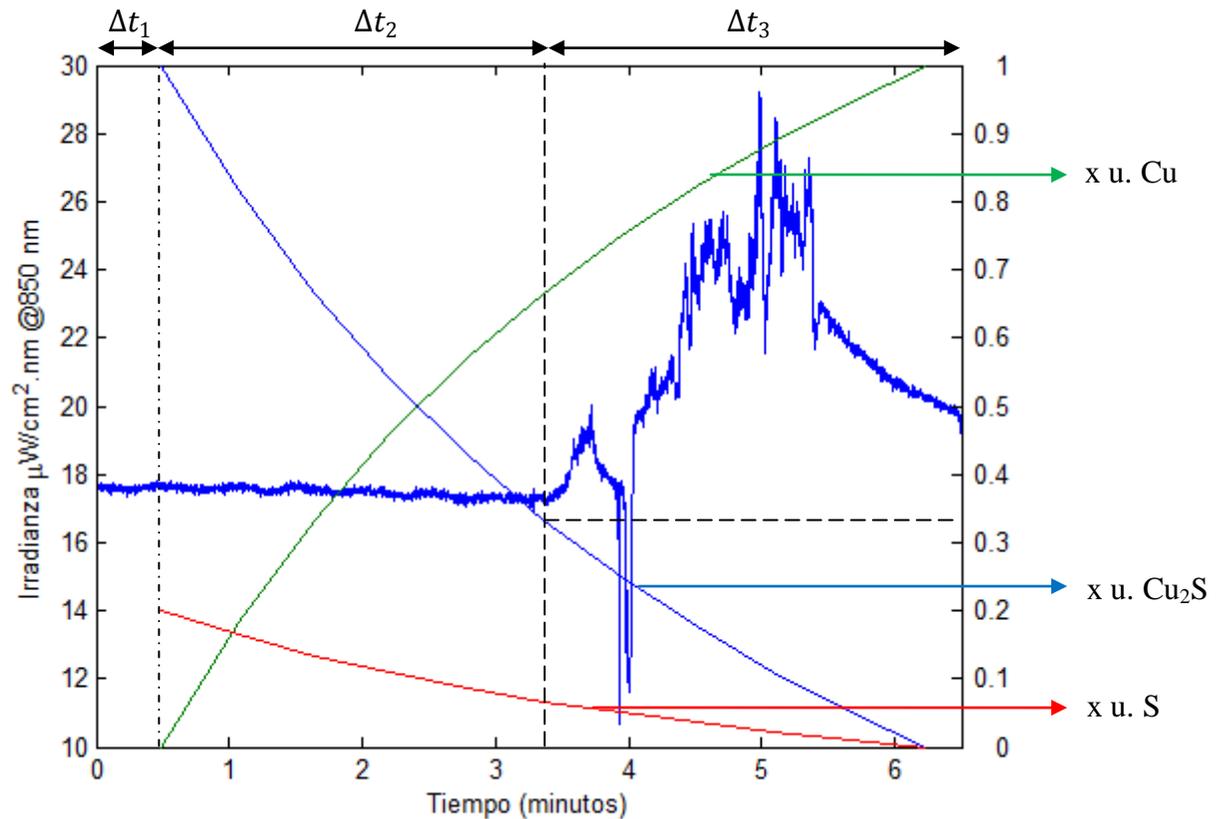


Figura 27 Intensidad espectral durante el soplado a 2.5 litros/min  
(Elaboración propia)



**Figura 28 Intensidad espectral durante el soplado a 3.5 litros/min**  
(Elaboración propia)

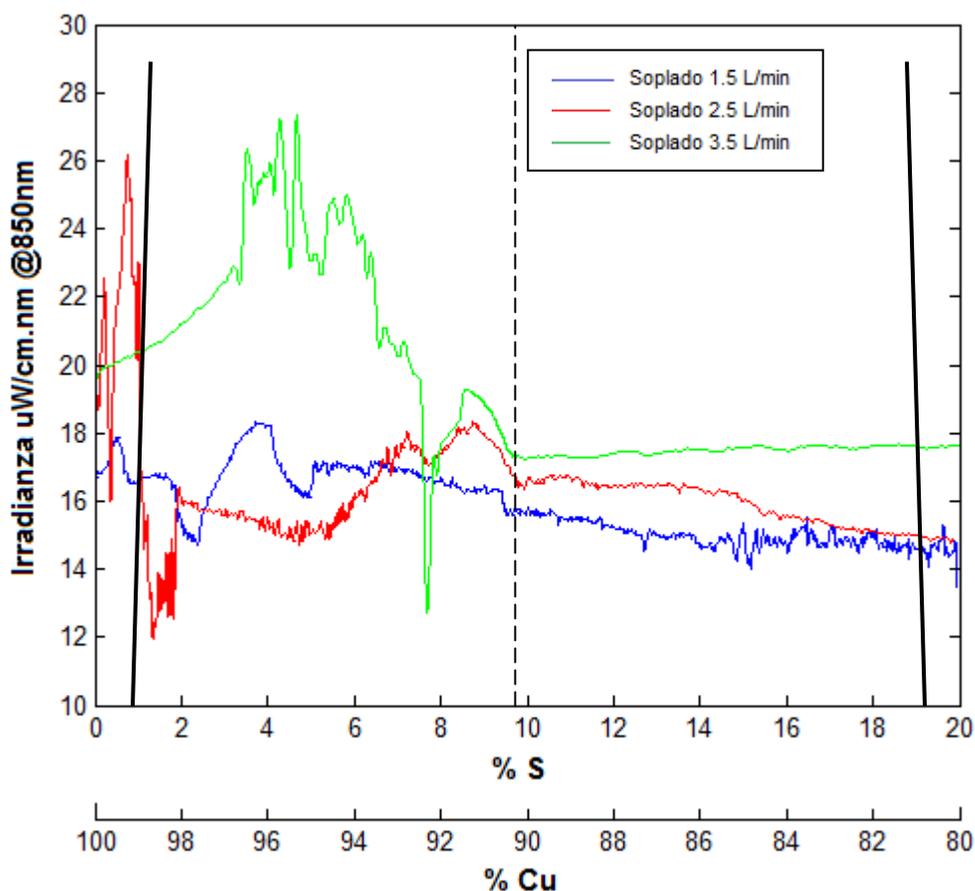
En el proceso se distinguen tres intervalos de tiempo  $\Delta t_1$  asociado a la conversión de  $FeS$ ,  $\Delta t_2$  y  $\Delta t_3$  asociados a la conversión de  $Cu_2$

En el intervalo  $\Delta t_1$  ocurre la oxidación teórica de  $FeS$  a  $FeO$ , se ha considerado que la oxidación es completa y no se ha oxidado a magnetita. Si bien el  $FeO$  generado sigue en contacto con  $O_2$  pudiendo formar  $Fe_3O_4$ , basado en que la cantidad de  $FeS$ , no se consideran efectos sobre la conversión del  $Cu_2S$ .

En el intervalo  $\Delta t_2$  ocurre la liberación de azufre en la calcocita como  $SO_2$  y la generación de cobre metálico, al finalizar este intervalo el contenido de  $Cu_2S$  en el baño ronda entre un 32 a 35%. Lo que es denotado por el cambio abrupto de la intensidad de radiación aumentando su magnitud.

En el intervalo  $\Delta t_3$  continua la generación de cobre metálico. En cuanto a la intensidad de radiación, esta presenta oscilaciones, conservando en general la tendencia a aumentar su magnitud. En esta etapa se alcanzan los registros de temperatura más altos.

Si cruzamos esta información espectral con el diagrama de fases del proceso obtenemos el siguiente diagrama, en el que se ha condensado la intensidad espectral vs composición instantánea teórica. En esta interpretación se ratifica que existe un cambio en la forma de emisión espectral cuando el contenido espectral decrece bajo el 10% de S, lo que es equivalente a mantener el equilibrio 35% Cu<sub>2</sub>S-65% Cu metálico.



**Figura 29 Diagrama de fases Cu-S acoplado a intensidad espectral**  
(Elaboración propia)

## Fusión en horno Drop-Tube

Las mediciones espectrales fueron realizadas en las 12 experiencias descritas en el procedimiento experimental, independientemente de la composición mineralógica del concentrado y de las condiciones de combustión. En este análisis las mediciones espectrales se consideran solo para estimar la temperatura global de la combustión. La temperatura fue obtenida a través del método de doble longitud de onda descrito en el capítulo 3. Si bien la emisividad efectiva durante la combustión de sulfuros de cobre y en general de sulfuros metálicos no es conocida, se utilizaron los resultados de estudios anteriores descritos en [31,32], donde la emisividad de la reacción de concentrados de cobre en un Drop-Tube resulta ser bien aproximada por un valor constante en el rango de 630 a 920nm. Si bien ese valor constante no es conocido con la precisión necesaria, es suficiente para establecer que una aproximación de cuerpo gris está bien empleada y por lo tanto la temperatura real es igual a la temperatura aparente descritas en el capítulo 3.

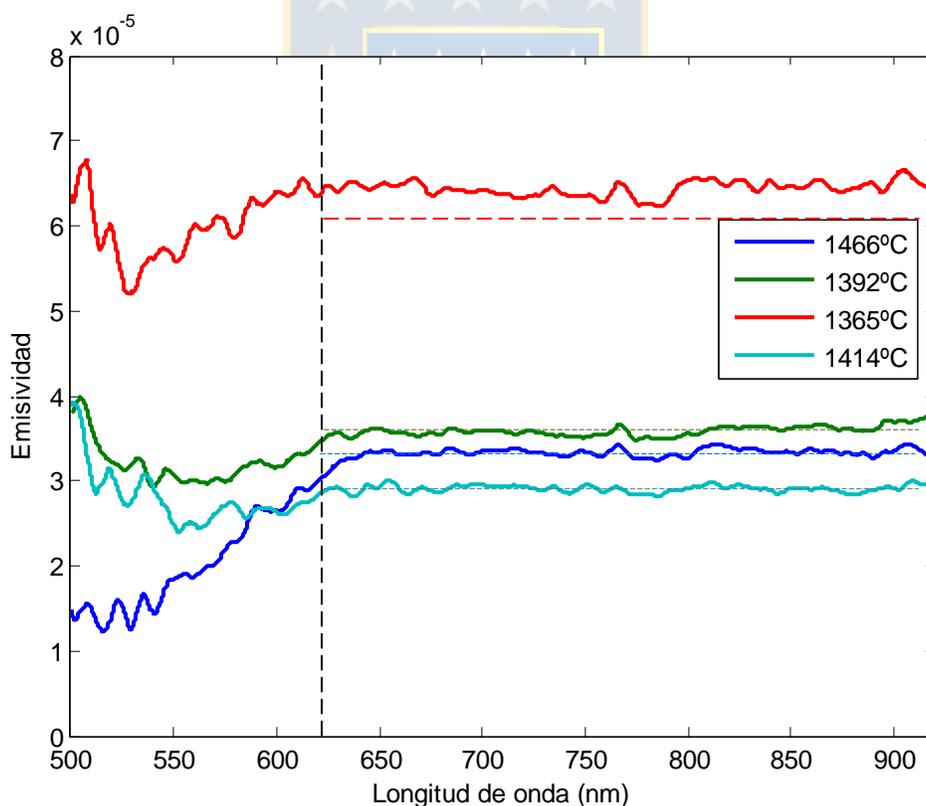
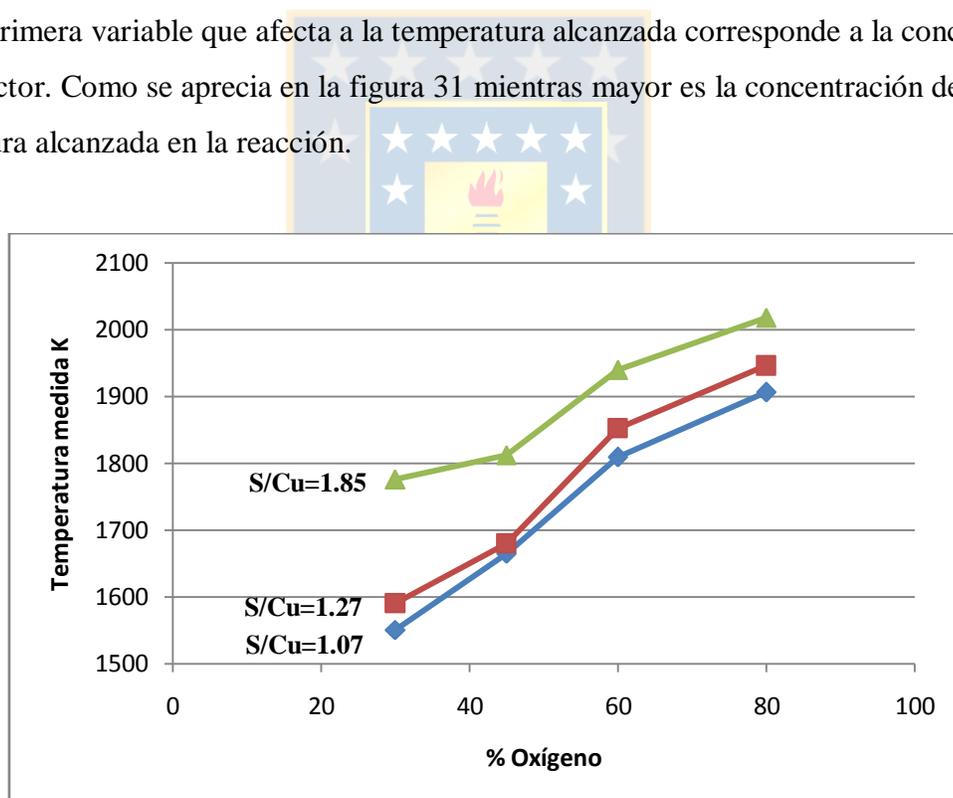


Figura 30 Estimación de emisividad [32]

**Tabla 6 Temperaturas concentrados A,B y C** (Elaboración propia)

Experiencia	T (K)	S/Cu	%O <sub>2</sub>
A-30	1550	1.07	30
A-45	1665	1.07	45
A-60	1809	1.07	60
A-80	1906	1.07	80
B-30	1590	1.27	30
B-45	1680	1.27	45
B-60	1852	1.27	60
B-80	1946	1.27	80
C-30	1776	1.85	30
C-45	1812	1.85	45
C-60	1940	1.85	60
C-80	2018	1.85	80

A priori la primera variable que afecta a la temperatura alcanzada corresponde a la concentración de O<sub>2</sub> en el reactor. Como se aprecia en la figura 31 mientras mayor es la concentración de O<sub>2</sub> mayor es la temperatura alcanzada en la reacción.



**Figura 31 Influencia del oxígeno en la temperatura de la reacción**  
(Elaboración propia)

Las longitudes de onda utilizadas en el cálculo son 650y 850nm, las cuales se encuentran dentro del rango en es que los espectros emitidos por la reacción se comportan como un cuerpo gris. Los espectros pueden ser revisados en el anexo G.

En las tablas 7, 8 y 9 se muestra los resultados de los análisis QEMSCAN® realizados a las calcinas, las cuales corresponden a las cenizas producto de la combustión flash obtenidas en cada una de las 12 experiencias. La nomenclatura utilizada indica la letra correspondiente de cada concentrado y el número el porcentaje de oxígeno en el reactor.

**Tabla 7 Resumen QEMSCAN calcinas de concentrado A** (Elaboración propia)

<b>Elemento</b>	<b>A-30</b>	<b>A-45</b>	<b>A-60</b>	<b>A-80</b>
Cu	35.78	29.56	31.57	29.22
Fe	26.35	34.67	35.14	36.75
S	15.70	17.76	14.77	15.15
Especie				
CuFeS <sub>2</sub>	13.41	27.05	16.45	20.77
Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>	5.77	5.47	9.02	5.90
Cu <sub>2</sub> S	24.82	10.58	13.76	11.01
CuS	0.11	0.16	0.06	0.05
CuO	1.71	0.88	0.96	0.98
FeS <sub>2</sub>	0.78	1.04	0.40	0.44
FeS	6.53	8.10	6.82	7.43
FeO	3.63	4.40	7.21	5.27
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	9.30	12.47	10.15	12.05

**Tabla 8 Resumen QEMSCAN calcinas de concentrado B** (Elaboración propia)

<b>Elemento</b>	<b>B-30</b>	<b>B-45</b>	<b>B-60</b>	<b>B-80</b>
Cu	30.22	30.96	32.56	34.16
Fe	33.01	32.81	31.12	31.23
S	21.22	19.36	18.89	19.45
Especie				
CuFeS <sub>2</sub>	25.31	22.17	19.22	19.00
Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>	6.73	8.30	7.74	8.15
Cu <sub>2</sub> S	13.51	13.68	17.22	19.11
CuS	0.25	0.23	0.18	0.24
CuO	1.97	1.57	2.36	1.48
FeS <sub>2</sub>	5.77	2.56	2.78	3.59
FeS	9.38	10.19	9.99	9.44
FeO	4.65	5.49	5.26	4.60
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5.61	7.94	6.35	6.43

**Tabla 9 Resumen QEMSCAN calcinas de concentrado C** (Elaboración propia)

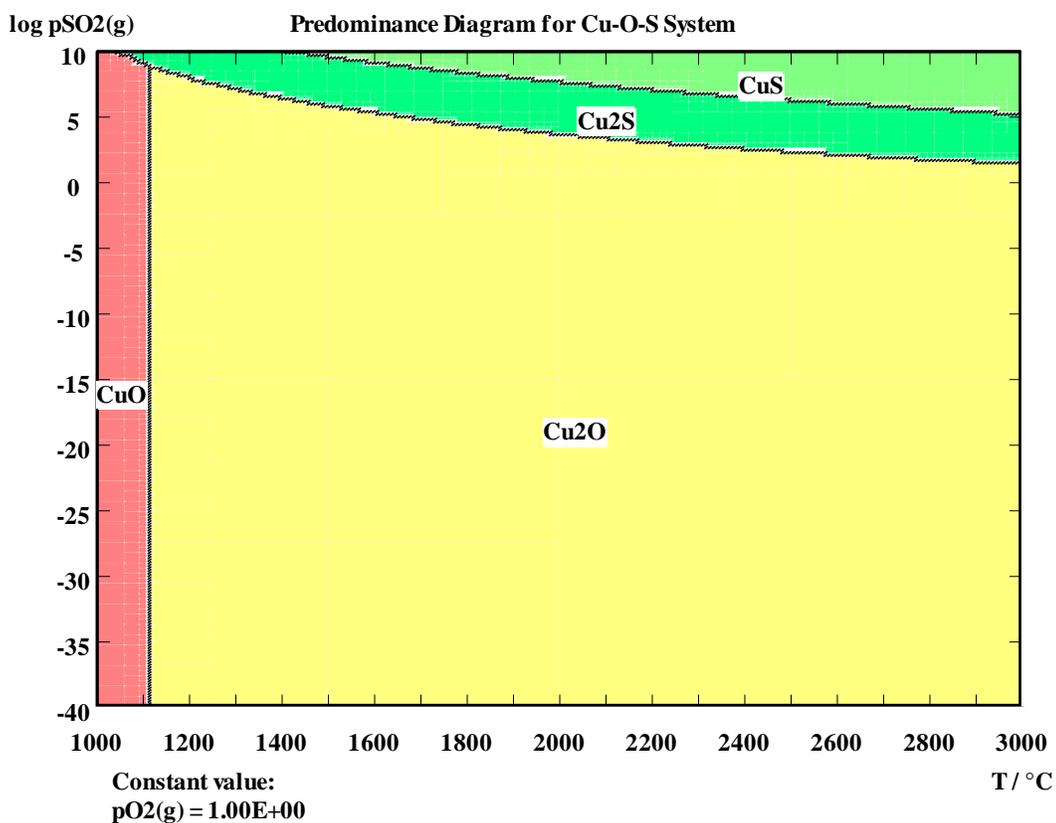
Elemento	C-30	C-45	C-60	C-80
Cu	21.21	21.81	21.63	25.31
Fe	41.51	40.12	41.44	38.76
S	20.97	20.99	15.21	16.08
Especie				
CuFeS <sub>2</sub>	26.13	26.09	18.62	18.73
Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>	2.69	2.87	3.02	2.59
Cu <sub>2</sub> S	4.47	5.07	5.28	9.55
CuS	0.06	0.10	0.06	0.07
CuO	0.19	0.28	0.29	0.86
FeS <sub>2</sub>	7.26	7.52	2.48	1.97
FeS	14.75	13.79	11.94	11.88
FeO	8.42	8.05	10.75	7.73
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	10.00	8.41	9.46	8.83

Se observa en los análisis QEMSCAN® realizados a las calcinas una disminución de azufre, el cual eliminado como SO<sub>2</sub> producto de la combustión de los sulfuros. Los compuestos mayoritarios como calcopirita y pirita no han sido convertidos completamente, las fracciones no convertidas pueden no ser las especies mineralógicas en cuestión, sino compuestos deficientes en azufre como se describe en [34]. Sin embargo, este análisis no se considera ya los resultados fueron explícitos de QEMSCAN® y no una interpretación del autor.

Entre los compuestos formados en la experimentación se encuentran bornita, calcocita, tenorita, pirrotita, wustita, magnetita y delafosita. Pero no todos ellos pueden ser asociados a la combustión flash, existen algunos modelos que intentan explicar la secuencia de las reacciones químicas involucradas en el proceso. Si el proceso parte desde calcopirita, bornita y pirita, se sabe con certeza que: al menos una fracción de (I) calcopirita se descompone en Cu<sub>2</sub>S, FeS y S gaseoso, (II) la bornita también se descompone en Cu<sub>2</sub>S, FeS y S gaseoso, y (III) la pirita se descompone en FeS y S gaseoso, quedando de estas descomposiciones, S disponible para su oxidación total a SO<sub>2</sub> o SO<sub>3</sub> según la temperatura.

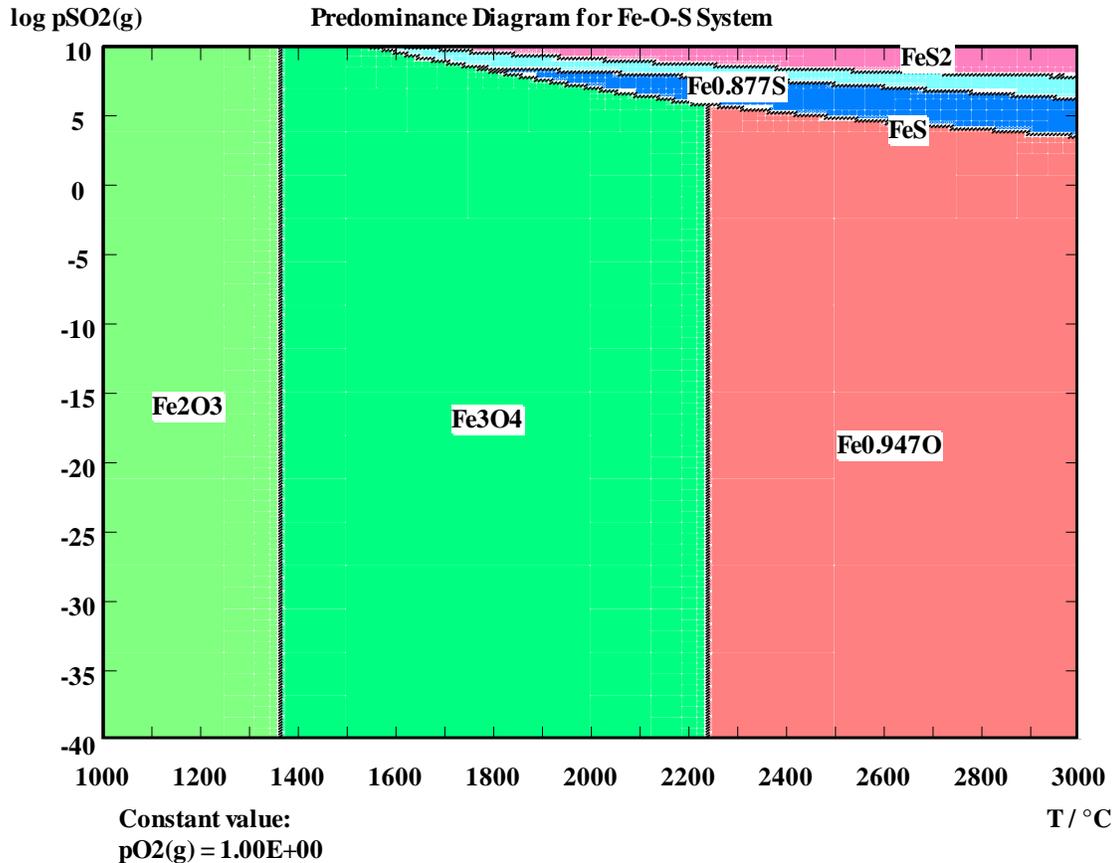
Del Cu<sub>2</sub>S (IV) solo una fracción pequeña es oxidada a Cu<sub>2</sub>O, especie que es termodinámicamente estable a las temperaturas que alcanza la nube de combustión, entre 1277 y 1745°C, en el diagrama de predominancia, figura 32, se observa que solo podemos tener CuO a temperaturas bajo los 1100°C, por lo tanto la tenorita que presenta el QESMCAN® no es directamente un resultado de la combustión, sino una reacción post-combustión. Parte del CuO también puede haber sido formado

desde la oxidación directa de Cu, es decir parte del  $\text{Cu}_2\text{S}$  puede haber sido convertido a  $\text{SO}_2$  y Cu metálico, y luego este baja temperatura ser oxidado a  $\text{CuO}$ .



**Figura 32 Diagrama de predominancia Cu-O-S**  
(Elaboración propia)

Para el caso del FeS, este es oxidado a dos formas, FeO y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Revisando el diagrama de predominancia del sistema Fe-O-S (Figura 33) se observa que es posible tener magnetita a partir de la reacción, sin embargo para la obtención de pirrotina es necesario superar los 2200°C. Estas temperaturas están fuera del rango medido, pero puede atribuirse a que localmente se haya generado la temperatura necesaria para oxidar el FeS a pirrotita.



**Figura 33 Diagrama de predominancia Fe-O-S**  
(Elaboración propia)

Se observa en los análisis QEMSCAN® que existe una formación de bornita en el proceso, lo cual no tiene posibilidad de ocurrir. La bornita como se describe en (II) sufre una descomposición térmica en Cu<sub>2</sub>S, FeS y S<sub>2</sub> gaseoso, pero este S es oxidado de forma completa a SO<sub>2</sub>, entonces la formación de bornita no puede ser llevada a cabo en bases a la reacción inversa a la descomposición, por lo tanto la bornita no es generada en la reacción de fusión flash. Una explicación para este fenómeno es que en el recipiente receptor de calcina algo de FeS u otro sulfuro siguiera en descomposición lo que podría generar una alta presión parcial local de S<sub>2</sub> lo que favoreciera la formación de bornita en base a la reacción inversa a la de su descomposición de acuerdo a la reacción:



En base a estos antecedentes se plantea un esquema de reacciones, las que en conjunto con un balance de masa permitirá aproximar un grado de avance de éstas. Siendo el grado de avance  $\xi_i$  la razón entre la cantidad de reactivo reaccionado sobre reactivo total. El grado de avance de la reacción toma valores entre 0 y 1, sin reacción en 0 y reacción completa en 1. Matemáticamente el problema está representado por un sistema de ecuaciones [35] de la forma  $A \cdot \xi = b$ , el cual puede ser resuelto invirtiendo el sistema en caso de ser lineal, de lo contrario es necesario el uso de métodos numéricos.

**Tabla 10 Esquema de reacciones** (Elaboración propia)

	<b>Reacción</b>	<b><math>\Delta H</math> kcal/mol</b>	<b>T° C</b>
		[36]	
1	$\text{CuFeS}_2 = 0.5\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS} + 0.25\text{S}_2(\text{g})$	21.5	25
2	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4 = 2.5\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS} + 0.25\text{S}_2(\text{g})$	29.0	25
3	$\text{FeS}_2 = \text{FeS} + 0.5\text{S}_2(\text{g})$	33.4	25
4	$\text{FeS} + 1.5\text{O}_2(\text{g}) = \text{FeO} + \text{SO}_2(\text{g})$	-112.2	25
5	$\text{CuS} + 1.25\text{O}_2(\text{g}) = 0.5\text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2(\text{g})$	-78.6	25
6	$\text{Cu}_2\text{S} + 1.5\text{O}_2(\text{g}) = \text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2(\text{g})$	-95.6	25
7	$\text{FeS} + 5/3\text{O}_2(\text{g}) = 1/3\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SO}_2(\text{g})$	-137.2	25
8	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{Cu} + \text{SO}_2(\text{g})$	-54.6	25
9	$\text{S}_2(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{SO}_2(\text{g})$	-173.0	25

Las reacciones 1, 2 y 3 corresponden a descomposiciones térmicas de los compuestos sulfurados principales. Las reacciones 4 y 7 representan la oxidación de la pirrotita obtenida en las reacciones 1, 2 y 3. Las reacciones 5 y 6 corresponden a la oxidación de sulfuros de cobre, principalmente  $\text{Cu}_2\text{S}$  ya que el  $\text{CuS}$  en el concentrado es muy poco. La reacción 8 representa la conversión directa de  $\text{Cu}_2\text{S}$  a cobre metálico.

Se establece que la reacción 9 es completa, siempre bajo la premisa que se está en una atmosfera lo suficientemente oxidante para que el reactivo limitante en este caso sea siempre el  $\text{S}_2$ .

Luego de realizar un balance de masa basado en los análisis QEMSCAN® y las condiciones experimentales detalladas en el capítulo anterior, se obtiene los siguientes grados de avance  $\xi$  de cada reacción.

**Tabla 11 Grado de avance  $\xi_i$ , concentrado A** (Elaboración propia)

Reacción\ %O <sub>2</sub>	30	45	60	80
1	0.82	0.69	0.8	0.74
2	0.1	0.1	0.1	0.1
3	0.8	0.8	0.9	0.9
4	0.22	0.22	0.4	0.34
5	0.93	0.89	0.89	0.97
6	0.08	0.42	0.39	0.42
7	0.45	0.6	0.6	0.65
8	0.14	0.3	0.23	0.32
9	1	1	1	1

**Tabla 12 Grado de avance, concentrado B** (Elaboración propia)

Reacción\ %O <sub>2</sub>	30	45	60	80
1	0.62	0.68	0.72	0.72
2	0.1	0.1	0.1	0.1
3	0.65	0.85	0.84	0.8
4	0.31	0.28	0.29	0.3
5	0.96	0.97	0.97	0.97
6	0.08	0.14	0.06	0.02
7	0.35	0.4	0.305	0.32
8	0.14	0.18	0.12	0.12
9	1	1	1	1

**Tabla 13 Grado de avance, concentrado C** (Elaboración propia)

Reacción\ %O <sub>2</sub>	30	45	60	80
1	0.57	0.58	0.69	0.67
2	0.1	0.1	0.1	0.1
3	0.8	0.76	0.91	0.94
4	0.36	0.42	0.5	0.44
5	0.99	0.97	0.98	0.98
6	0.5	0.5	0.55	0.25
7	0.42	0.4	0.45	0.45
8	0.4	0.31	0.35	0.25
9	1	1	1	1

Se debe notar que en cálculo del grado de avance de las reacciones involucradas en el proceso no se considera el aporte de la bornita, de manera que su grado de avance es arbitrario, dado su bajo contenido en los concentrados, por lo tanto su repercusión en el balance de masa es despreciable.

No se considera en el balance la formación de bornita, ya que se considera que esta no fue formada durante la combustión.

El CuO reportado en los análisis QEMSCAN®, es formado por la oxidación del Cu<sub>2</sub>O una vez que la nube de combustión está saliendo del reactor y disminuyendo su temperatura.

Con los resultados de avance de las reacciones propuestas en base a los análisis QEMSCAN® se realizó un balance de energía global en el cual se considera que está compuesto básicamente por el calor de reacción generado en el proceso, el calor sensible y las pérdidas dadas por la radiación desde la nube de reacción.

$$\sum_{i=1}^n \xi_i \Delta H_{\text{rxn},i}^{\circ} + \sum_{i=1}^m n_{i,\text{out}} \int_{298}^T C_{p,i} dT + \sigma \epsilon A (T_w^4 - T^4) = 0$$

Las variaciones de entalpía de las reacciones y los calores específicos de los compuestos fueron calculados empleando el Add In disponibles en el software HSC5®.

La temperatura alcanzada se considera que es la misma que ha sido determinada mediante el método de 2 longitudes de onda en base a las mediciones espectrales. El área superficial de la nube de reacción ha sido aproximada a 0.0019 m<sup>2</sup> la cual ha sido obtenida realizando un experimento de combustión de concentrados en un tubo de cuarzo (detalle ver anexo F). En estas condiciones es posible determinar dos variables de análisis, la emisividad de la reacción, considerada como una emisividad total y una temperatura adiabática de la llama producto de las reacciones de combustión.



**Figura 34 Fusión flash en tubo de cuarzo**  
(Elaboración propia)

Los resultados del balance de energía se muestran en las siguientes tablas. De estas se observa que la temperatura adiabática es muy superior a la temperatura medida, por lo menos una diferencia de 685 K, lo que indica a priori que para todo análisis estas pérdidas por radiación deben ser consideradas.

**Tabla 14 Temperaturas y emisividad, concentrado A** (Elaboración propia)

<b>Experiencia</b>	<b>T medida</b>	<b>T adiabática</b>	<b>Emisividad <math>\epsilon</math></b>
A-30	1550	2235	0.197
A-45	1665	2580	0.199
A-60	1809	2931	0.202
A-80	1906	3050	0.192

**Tabla 15 Temperaturas y emisividad, concentrado B** (Elaboración propia)

<b>Experiencia</b>	<b>T medida</b>	<b>T adiabática</b>	<b>Emisividad <math>\epsilon</math></b>
B-30	1590	2446	0.217
B-45	1680	2798	0.216
B-60	1852	3262	0.218
B-80	1946	3338	0.208

**Tabla 16 Temperaturas y emisividad, concentrado C** (Elaboración propia)

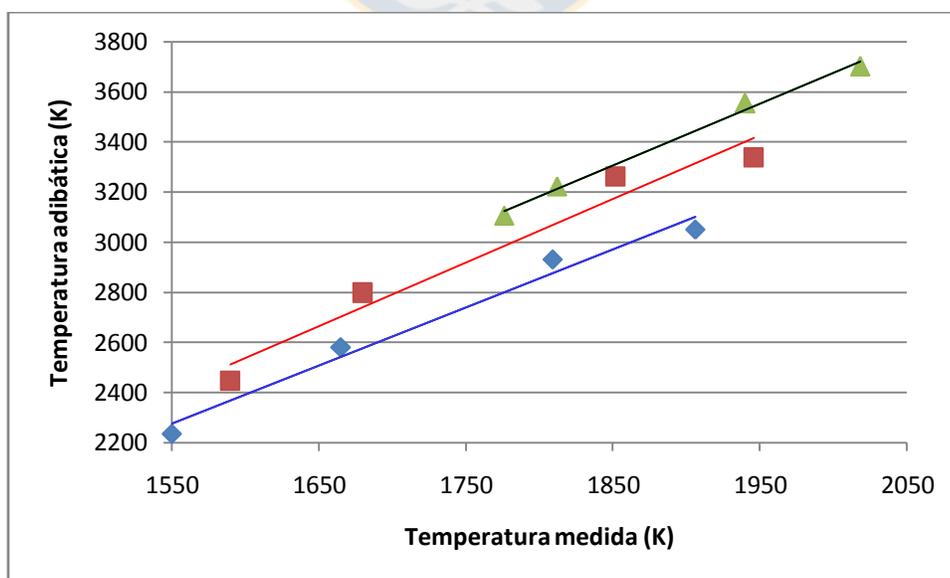
<b>Experiencia</b>	<b>T medida</b>	<b>T adiabática</b>	<b>Emisividad <math>\epsilon</math></b>
C-30	1776	3107	0.251
C-45	1812	3224	0.251
C-60	1940	3555	0.242
C-80	2018	3702	0.253

**Tabla 17 Resumen balance de energía** (Elaboración propia)

Experiencia	Perdidas de calor por radiación (%)
A-30	21.23
A-45	23.55
A-60	28.96
A-80	29.82
B-30	21.40
B-45	24.87
B-60	24.85
B-80	25.98
C-30	28.91
C-45	29.33
C-60	34.34
C-80	35.69

Las pérdidas de calor por radiación no son despreciables alcanzando hasta un 36% del calor generado por la reacción. No se aprecia una relación directa entre las variables del proceso y las pérdidas.

Como muestra la figura 35 puede relacionarse la temperatura adiabática con la temperatura medida de forma lineal, dependiendo el concentrado utilizado.



**Figura 35 Relación de temperaturas medida y adiabática**  
(Elaboración propia)

Las ecuaciones que relacionan las temperaturas son:

$$\text{concentrado 1 } T_{ad} = 2.320T_m - 1321$$

$$\text{concentrado 2 } T_{ad} = 2.539T_m - 1525$$

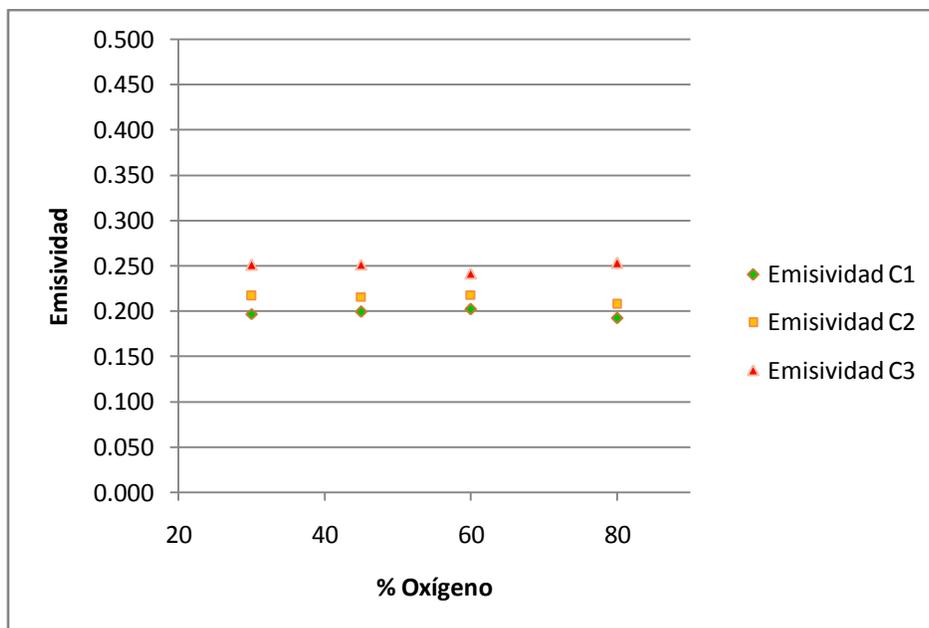
$$\text{concentrado 3 } T_{ad} = 2.465T_m - 1253$$

Fue posible estimar la emisividad en base al balance de energía, obteniendo primeramente valores entre 0 y 1, esto verifica que los valores pueden ser considerado "reales", vemos además que para cada experiencia con un mismo tipo de concentrado la emisividad es semejante, con una desviación estándar baja, lo que implica que la emisividad no depende ni de la concentración de oxígeno ni de las temperaturas alcanzadas durante la reacción, es decir solo depende de la composición del concentrado.

**Tabla 18 Emisividad promedio de los concentrados** (Elaboración propia)

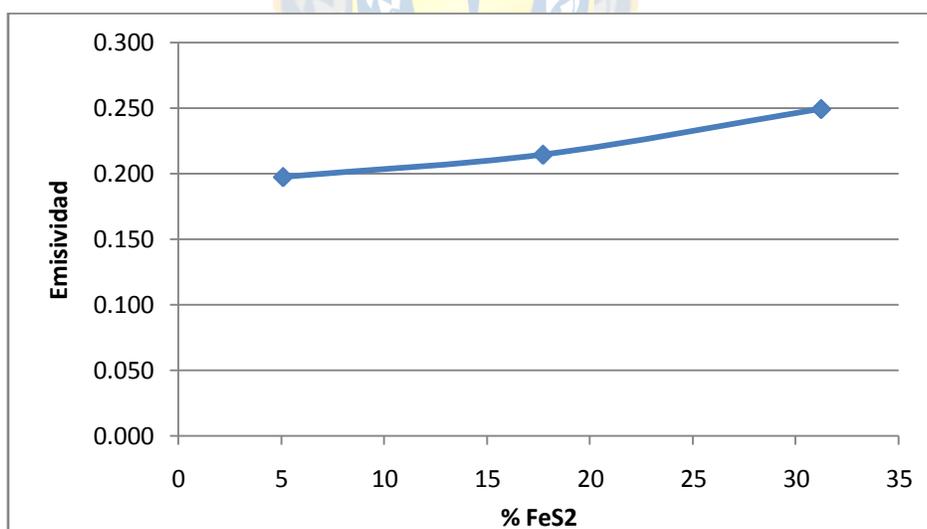
<b>Concentrado</b>	<b>Emisividad <math>\epsilon</math></b>	<b>Desviación estándar <math>\sigma</math></b>
A	0.197	0.004
B	0.214	0.005
C	0.249	0.005

Los valores de emisividad se encuentran entre 0.197 y 0.253, que son valores bajos de emisividad pero se encuentran además entre los valores para metales puros a temperaturas sobre 1000°C [37], típicamente entre 0.1 y 0.5.



**Figura 36 Emissividad de los concentrados en función de la concentración de oxígeno en el reactor**  
(Elaboración propia)

Analizando la composición se puede deducir que existe una fuerte dependencia de los compuestos mayoritarios, calcopirita y pirita.

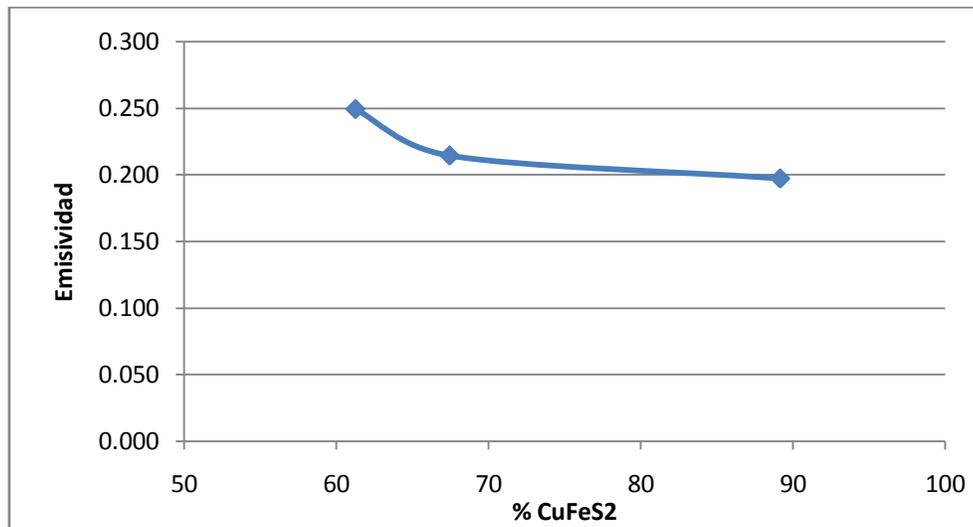


**Figura 37 Emissividad promedio en función de la pirita**  
(Elaboración propia)

Como se observa en la figura 37 la dependencia de la emisividad respecto a la concentración de la pirita en el concentrado es cuadrática

$$\varepsilon = 5 \cdot 10^{-5} [\text{FeS}_2]^2 + 0.194$$

de esta forma a medida que aumenta el contenido de pirita en el concentrado mayor es su emisividad. De forma inversa, la emisividad decrece a medida que aumenta el contenido de calcopirita. Estos resultados no son previsible ya que la pirita resulta ser mucho más reactiva que la calcopirita.

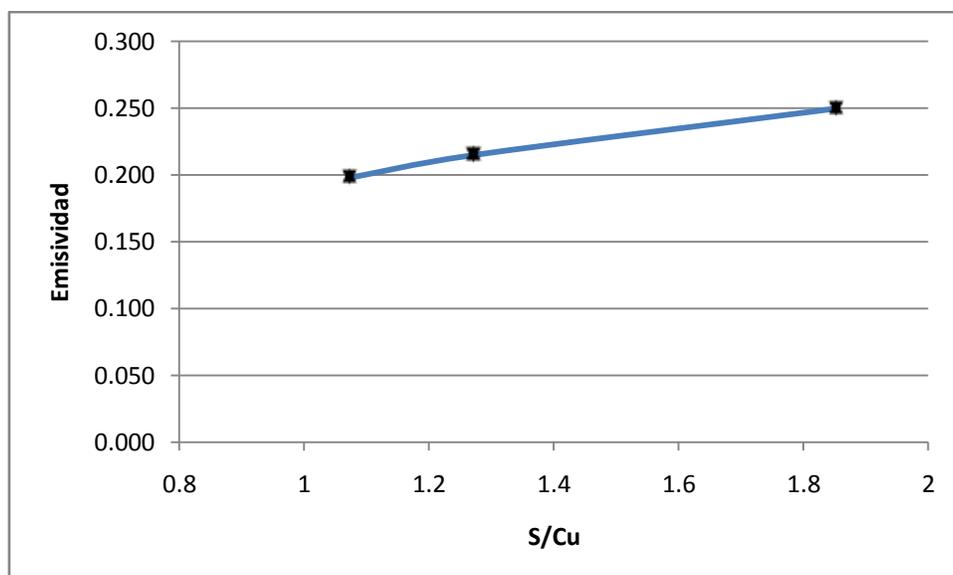


**Figura 38 Emisividad promedio en función de la calcopirita**  
(Elaboración propia)

$$\varepsilon = 3.33 \cdot 10^6 \exp(-0.3[\text{CuFeS}_2]) + 0.197$$

Entonces la calcopirita tiene influencia exponencial en la emisividad. De forma más general puede relacionarse la emisividad con la razón S/Cu, la cual afecta de forma logarítmica:

$$\varepsilon = 0.094 \ln \left( \frac{[\text{S}]}{[\text{Cu}]} \right) + 0.191$$



**Figura 39 Emisividad promedio en función de la razón S/Cu**

(Elaboración propia)



## Capítulo 6. Conclusiones y trabajo futuro

---

En el presente trabajo se realizaron mediciones espectrales a nivel de laboratorio que representan los fenómenos fisicoquímicos de las etapas de fusión de concentrados y conversión de matas de cobre. Se contribuyó a la generación de conocimiento específico sobre la emisividad de la llama de combustión de los concentrados. Se realizaron pruebas sobre sistemas reactivos y no reactivos que simulan el proceso de conversión de matas de cobre, lo que constituye de forma práctica un monitoreo en tiempo real de la radiación espectral emitida desde el fundido, el cual alcanza temperaturas sobre 1350°C.

### Conclusiones

Se estableció un modelo fisicoquímico de reacciones que representan el fenómeno de combustión a nivel de laboratorio, en base a los análisis QEMSCAN® de los concentrados y de las calcinas obtenidas en cada experimento de fusión. En base a este modelo se realizó un balance de masa para establecer el grado de avance de las reacciones involucradas en el proceso.

Las mediciones espectrales realizadas en los experimentos de fusión en un horno Drop-Tube permite determinar la temperatura global de las reacciones las cuales alcanzaron valores entre 1550 y 2018 K, siendo estas temperaturas dependientes de mineralogía del concentrado y la concentración de oxígeno, a mayor razón S/Cu la reacción alcanza una mayor temperatura. Utilizando el grado de avance de las reacciones obtenido del balance de masa, se realizó un balance de energía, que permitió determinar la temperatura adiabática, y utilizando información espectral y mediciones adicionales de tamaño de nube de combustión se calculó la emisividad de la llama de combustión de los concentrados, la cual no depende de la reacción sino de la composición del concentrado, teniendo una fuerte dependencia al contenido de pirita y calcopirita, la emisividad de la llama de combustión de los concentrado varía entre 0.197 y 0.254.

En cuanto a las mediciones espectrales en fases fundidas se concluye que existe una relación entre la intensidad de radiación recibida por el espectrofotómetro desde el fundido  $Cu_2S - FeS$ , estableciéndose ésta para distintas temperaturas y distinta composición de la mezcla.

En base a la temperatura de control (termocupla) se obtuvo la emisividad espectral en unidades arbitrarias para cada muestra, resultando ser la forma de la curva de emisividad la misma en cada mezcla, pero distinta en magnitud.

Las mediciones espectrales en el proceso de conversión muestran dos etapas en el avance del proceso: la oxidación del  $FeS$  (<3%), seguida por la oxidación del  $Cu_2S$ , marcado por el primer cambio considerable de intensidad que representa el tiempo donde el contenido de  $Cu_2S$  ronda entre 32 y 35%. El mismo punto marca un aumento y oscilación de la temperatura, en esta etapa se alcanzan las mayores temperaturas, las cuales bajan a medida que se acerca el término de la conversión.

Finalmente, los resultados experimentales corroboran de forma concreta la hipótesis planteada: "La emisión de energía en forma lumínica desde fases fundidas de sistemas Cu-Fe-S está relacionada con la composición del fundido".



## Trabajo Futuro

Como trabajo futuro se considera extender las mediciones y análisis con énfasis en la caracterización de la fusión y conversión con adición de sílice para la formación de escorias, y así completar la documentación espectral del proceso.

Realizar mediciones en planta y ajustar la relación Intensidad-Distancia con el porcentaje de cobre en el sangrado, paso necesario para acercarse a control de procesos.

Resulta promisorio extender el presente estudio a otros procesos pirometalúrgicos como el procesamiento pirometalúrgico de concentrados níquel en hornos de fusión flash Inco.



## Capítulo 7. Bibliografía

---

- [1] R. Parra, E. Balladares, Caracterización espectral de fases fundidas y reacciones a alta temperatura de interés en control y diagnóstico de la pirometalurgia del cobre. Proyecto FONDEF, 2014.
- [2] W. Davenport, M. King, Extractive Metallurgy of Copper, 4ta edición, Ed. Pergamon
- [3] L. Arias, On the spectral bands measurements for combustion monitoring. Combustion and Flame 158 (2011) 423–433
- [4] C. Romero, X. Li, S. Keyvan, R. Rossow, Spectrometer-based combustion monitoring for flame stoichiometry and temperature control, Applied Thermal Engineering 25 (2005) 659–676.
- [5] P. Gillard, M. Roux, Study of the Radiation Emitted During the Combustion of Pyrotechnic Charges. Part I: Non Stationary Measurement of the Temperature by Means of a Two Color Pyrometer, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 27, 72–79 (2002a).
- [6] P. Gillard, M. Roux, Study of the Radiation Emitted During the Combustion of Pyrotechnic Charges. Part I: Non Stationary Measurement of the Temperature by Means of a Two Color Pyrometer, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 27, 72–79 (2002a).
- [7] F. R. A. Jorgensen and M. Zuiderwyk “Two-Colour Pyrometer Measurement of the Temperature of Individual Combusting particles” Journal of Physics E: Scientific Instrument, Volume 18, number 6, 1985
- [8] N. Tuffrey, G Richards, J. Brimacombe “Two-Wavelength Pyrometry Study of the Combustion of Sulfide Minerals: Part II. Galena and Commercial Lead Concentrates” Metallurgical and Materials Transactions B, Volume 26B, October 1995
- [9] T. Laurila, R. Oikari, T. Joutsenoja, P. Mikkola, T. Ranki-Kilpinen, P. Taskinen, and R. Hernberg. “Pyrometric Temperature and Size Measurements of Chalcopyrite Particles during Flash Oxidation in a Laminar Flow Reactor”. Metallurgical and materials Transactions B, Abril 2005, Volume 36, Issue 2, pp 201-208.
- [10] P. Bejarano, Y. Levendis “Combustion of Coal Chars in Oxygen-Enriched Atmospheres” Combust. Sci and Tech., 179: 1569-1587, 2007

- [11] Y. Levendis, K. Estradas. "Development of multicolor pyrometers to monitor the transient response of burning carbonaceous particles" Review of Scientific Instrument 63, American Institute of Physics 1992.
- [12] P. C. Chaubal and H. Y. Sohn, "Intrinsic Kinetics of the Oxidation of Chalcopyrite Particles Under Isothermal and Nonisothermal Conditions." Metallurgical Transactions B, 17B (1986), 51 - 60.
- [13] H. Y. Sohn and P. C. Chaubal, "The Ignition and Combustion of Chalcopyrite Concentrate Particles under Suspension-Smelting Conditions." Metallurgical Transactions B, 24B (1993), 975 - 978.
- [14] Y. B. Hahn and H. Y. Sohn, "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, 21B (1990), 945 - 958
- [15] Y. B. Hahn and H. Y. Sohn, "Mathematical Modeling of a Sulfide Flash Smelting Process: II. Quantitative Analysis of Radiative Heat Transfer," Metallurgical Transactions. B, 21B (1990), 959 - 966.
- [16] Frank R.A. Jorgensen & E. Ralph Segnit, "Copper Flash Smelting Simulation Experiments". Proc. Australas. Inst. Min. Metall. N°261, March 1977, pp 39 - 46.
- [17] Frank R.A. Jorgensen, "Single Particle Combustion of Chalcopyrite." Proc. Australas. Inst. Min. Metall. N°288, December 1983, pp 37 - 46.
- [18] Otero, J.K. Brimacombe, and G.G. Richards, "Kinetics of the flash reaction of copper concentrates" (Paper presented at the Copper 91 - cobre 91 - Vol. IV: Pyrometallurgy of Copper, C. Diaz, C. Landolt, A. Luraschi, and C Newman, Eds., CIM Metallurgical Society, Montreal, Canada, 1991, 459-473).
- [19] J. Sjöblom, H. Yliheljo and A. Jokilaakso "Studies on the reactivity of copper and nickel mattes under suspension smelting conditions" (Paper presented at the Copper 99 - Cobre 99, TMS & CIM Metallurgical Society, Phoenix, Arizona, USA, 1999, 449-462).
- [20] E.J. Peuranienmi, J. Järvi and A. Jokilaakso, "Behaviour of Copper matte particles in suspension oxidation"(Paper presented at the Copper 99 - Cobre 99, TMS & CIM Metallurgical Society, Phoenix, Arizona, USA, 1999, 463-476).
- [21] Caffery, G., Ph.D. Thesis, Analysis of transport phenomena in a combusting sulfide

- particle cloud: With implications to the Flash Smelting of High-Grade copper concentrates, The University of British Columbia, 2002
- [22] [www.semtech.com](http://www.semtech.com)
- [23] Wilhelm Wendt, Marcus Aldén, and Willy Persson, Application of Emission and Absorption Spectroscopy for Characterization of a Copper Converting.
- [24] <http://slideplayer.es/slide/3513690/>
- [25] [https://www.codelcoeduca.cl/glosario/glosario\\_c.asp#cobreblister](https://www.codelcoeduca.cl/glosario/glosario_c.asp#cobreblister)
- [26] F. Inkropera, Transferencia de Calor 4ta edición. Ed Prentice Hall
- [27] M. Khan, C. Allemand. "Non-Contact Temperature Measurement I. Interpolation Based Techniques" American Institute of Physics, Rev. Sci. Instrum. 62, 1991.
- [28] P.M. Reynolds "A Review of Multicolor Pyrometry for Temperatures Below 1500°C" Brit. J. Appl. Phys. 15, 1964.
- [29] P.B. Coates "Multiwavelength pyrometry" Metrologia 17, 1981.
- [30] [www.oceanoptics.com](http://www.oceanoptics.com)
- [31] C. Loeza Tesis de pregrado " Caracterización espectral de la combustión de concentrado de cobre en un horno "Drop-Tube", Universidad de Concepción, Abril 2014
- [32] C. Villagrán Tesis de pregrado " Caracterización espectral de la combustión flash de partículas de concentrado de cobre" Universidad de Concepción, Abril 2014
- [33] [www.avantes.com](http://www.avantes.com)
- [34] Stefanova V. G. K., Stefanov B. "Mechanism of oxidation of pyrite, chalcopyrite and bornite during flash smelting", Canadian Metallurgical Quarterly 43, 2004.
- [35] V. Gonzáles "Mediciones multi-espectrales aplicadas a la caracterización de la combustión flash de concentrados de cobre a nivel de laboratorio" Universidad de Concepción, 2016
- [36] Base de datos HSC Chemistry
- [37] M. Susa, R. Endo. "Emissivities of High Temperature Metallic Melts" High-Temperature Measurements of Materials. Advances in Materials Researches 11. Springer 2009.

## Anexo A. Horno Drop-Tube

---



**Figura 40 Horno Drop-Tube**  
(Elaboración propia)

## Anexo B. Horno de Crisol

---



**Figura 41 Horno de crisol**  
(Elaboración propia)

## Anexo C. Calibración espectrofotómetros

---

La calibración de espectrofotómetros se logra mediante la utilización de una lámpara con distribución de energía conocida, en el rango de operación del equipo, en este caso la lámpara HL-2000-CAL.

Los valores de energía  $E_{lamp}$  en  $\mu\text{Joules}$  por cada longitud de onda es parte de la documentación de cada lámpara de calibración.

### ***Procedimiento-1 Vector de Calibración***

Establecer tiempo de integración  $T_i$  adecuado, debe medirse el espectro de la lámpara  $S_{lamp}$  en cuentas a través de la fibra óptica que se utilizara durante los experimentos. La calibración no es universal respecto a la fibra, por lo que varía según la fibra óptica utilizada.

De esta forma se obtiene el vector de calibración  $C_\lambda$

$$C_\lambda = \frac{E_{lamp} [\mu\text{Joules}]}{S_{lamp} [\text{count}]}$$

### ***Procedimiento-2 Calibración de Irradianza***

Utilizar diámetro  $d$  de la fibra utilizada para calcular el área de colección, si  $d$  esta en  $\mu\text{m}$  (unidad estándar) se debe utilizar la siguiente fórmula para obtener el área de colección en  $\text{cm}^2$

$$A = \pi \frac{d^2}{4 \cdot 10^8} [\text{cm}^2]$$

(se usa área en  $\text{cm}^2$  ya que por lo general las superficies de medición y colección son pequeñas).

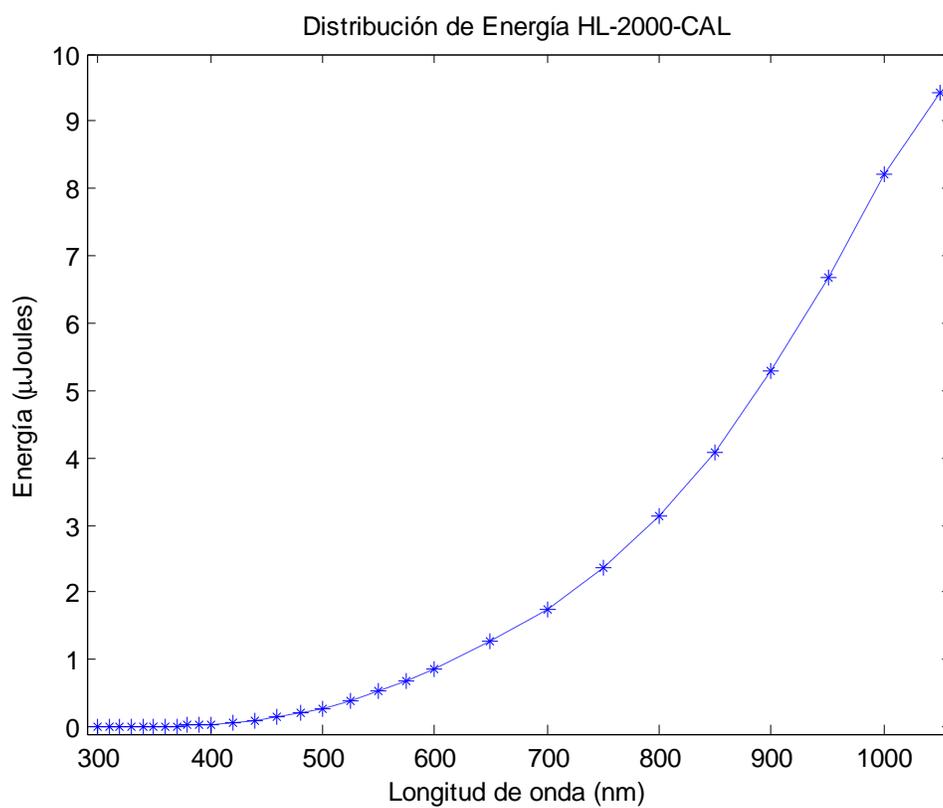
Se calcula entonces la Calibración de Irradianza como

$$H_\lambda = \frac{C_\lambda}{T_i A dL_\lambda} \left[ \frac{\mu\text{W}}{\text{cm}^2 \text{nm. count}} \right]$$

Donde  $dL_\lambda$  en nanómetros es la extensión de cada longitud de onda central  $\lambda$  respecto a cada pixel (sensores del espectrofotómetro)



**Figura 42 Lámpara HL-2000-CAL [30]**



**Figura 43 Distribución de energía HL-2000**  
(Elaboración propia)

## Anexo D. Detalles técnicos USB4000

Tabla 19 Especificaciones Generales [30]

Specifications	Criteria
Absolute Maximum Ratings: V <sub>CC</sub> Voltage on any pin	+ 5.5 VDC V <sub>CC</sub>
Physical Specifications: Physical Dimensions Weight	89.1 mm x 63.3 mm x 34.4 mm 190 g
Power: Power requirement (master) Supply voltage Power-up time	230 mA at +5 VDC 4.5 – 5.5 V ~5s depending on code size
Spectrometer: Design Focal length (input) Focal length (output) Input Fiber Connector Gratings Entrance Slit  Detector Filters	Asymmetric crossed Czerny-Turner 42mm 68mm (75, 83, and 90mm focal lengths are also available) SMA 905 14 different gratings 5, 10, 25, 50, 100, or 200 μm slits. (Slits are optional. In the absence of a slit, the fiber acts as the entrance slit.)  Toshiba TCD1304AP linear CCD array 2 <sup>nd</sup> and 3 <sup>rd</sup> order rejection, long pass (optional)
Spectroscopic: Integration Time Dynamic Range Signal-to-Noise Dark Noise Resolution (FWHM) Stray Light Spectrometer Channels	10μs – 10 seconds 3.4 x 10 <sup>6</sup> (system); 1300:1 for a single acquisition 300:1 (at full signal) 50 counts RMS ~1.5 nm <0.05% at 600 nm; <0.10% at 435 nm One
Environmental Conditions: Temperature Humidity	-30° to +70° C Storage & -10° to +50° C Operation 0% - 90% noncondensing
Interfaces: USB RS-232	USB 2.0, 480 Mbps 2-wire RS-232

## Componentes optoelectrónicos y funcionamiento

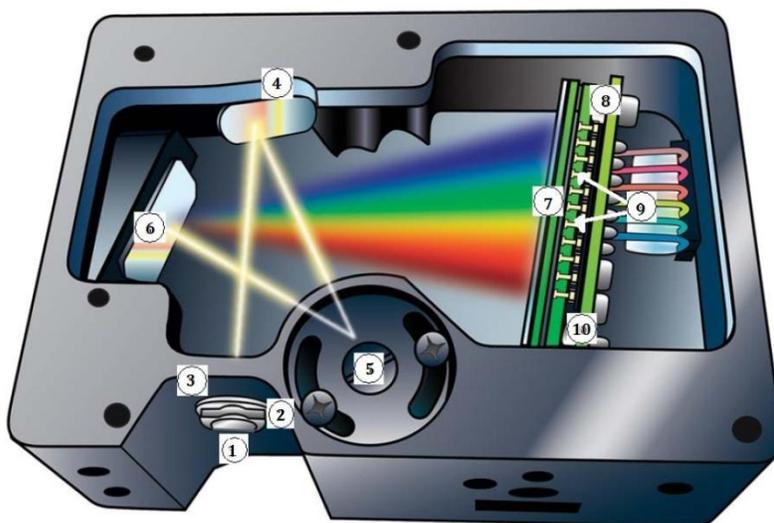


Figura 44 Estructura interna USB4000 [30]

Tabla 20 Componentes USB4000 [30]

Item	Name	Description
1	SMA 905 Connector	Secures the input fiber to the spectrometer. Light from the input fiber enters the optical bench through this connector.
2	Slit	A dark piece of material containing a rectangular aperture, which is mounted directly behind the SMA Connector. The size of the aperture (from 5 $\mu\text{m}$ to 200 $\mu\text{m}$ ) regulates the amount of light that enters the optical bench and controls spectral resolution.  You can also use the USB4000 without a Slit. In this configuration, the diameter of the fiber connected to the USB4000 determines the size of the entrance aperture.  Only Ocean Optics technicians can change the Slit.
3	Filter	Restricts optical radiation to pre-determined wavelength regions. Light passes through the Filter before entering the optical bench. Both bandpass and longpass filters are available to restrict radiation to certain wavelength regions.  Only Ocean Optics technicians can change the Filter.
4	Collimating Mirror	Focuses light entering the optical bench towards the Grating of the spectrometer. Specify standard or SAG+.  Light enters the spectrometer, passes through the SMA Connector, Slit, and Filter, and then reflects off the Collimating Mirror onto the Grating.
5	Grating	Diffracts light from the Collimating Mirror and directs the diffracted light onto the Focusing Mirror. Gratings are available in different groove densities, allowing you to specify wavelength coverage and resolution in the spectrometer.  Only Ocean Optics technicians can change the Grating.

6	Focusing Mirror	Receives light reflected from the Grating and focuses first-order spectra onto the detector plane.
7	L4 Detector Collection Lens	<p>An optional component that attaches to the Detector to increase light-collection efficiency. It focuses light from a tall slit onto the shorter Detector elements.</p> <p>The L4 Detector Collection Lens should be used with large diameter slits or in applications with low light levels. It also improves efficiency by reducing the effects of stray light.</p> <p>Only Ocean Optics technicians can add or remove the L4 Detection Collection Lens.</p>
8	Detector (UV or VIS)	Collects the light received from the Focusing Mirror or L4 Detector Collection Lens and converts the optical signal to a digital signal. Each pixel on the Detector responds to the wavelength of light that strikes it, creating a digital response. The spectrometer then transmits the digital signal to the SpectraSuite application.
9	OFLV Filters	OFLV Variable Longpass Order-sorting Filters block second- and third-order light. These filters are optional.
10	UV4 Detector Upgrade	The detector's standard window is replaced with a quartz window to enhance spectrometer performance (<340 nm). This upgrade is optional.



## Anexo E. Fibra óptica

---

Fibras ópticas de silicio P400-2-VIS/NIR, de diámetro  $400\mu m$ , apertura numérica 0.22, con una longitud de dos metros. Capaz de soportar temperaturas hasta 200 grados Celsius.

El ángulo sólido calculado experimentalmente es 0.0398 (con lente colimador) estereorradianes. Por lo que el ángulo de visión es  $25.68^\circ$ .

Los fabricantes (Ocean Optics) entrega el grafico general de transmisión para el rango UV/VIS/NIR, 200 a 1000 nm,

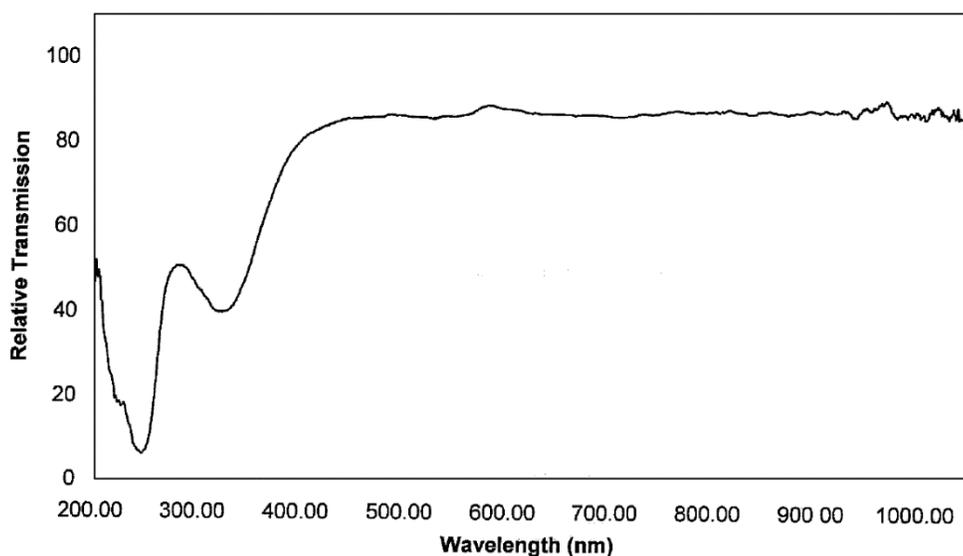


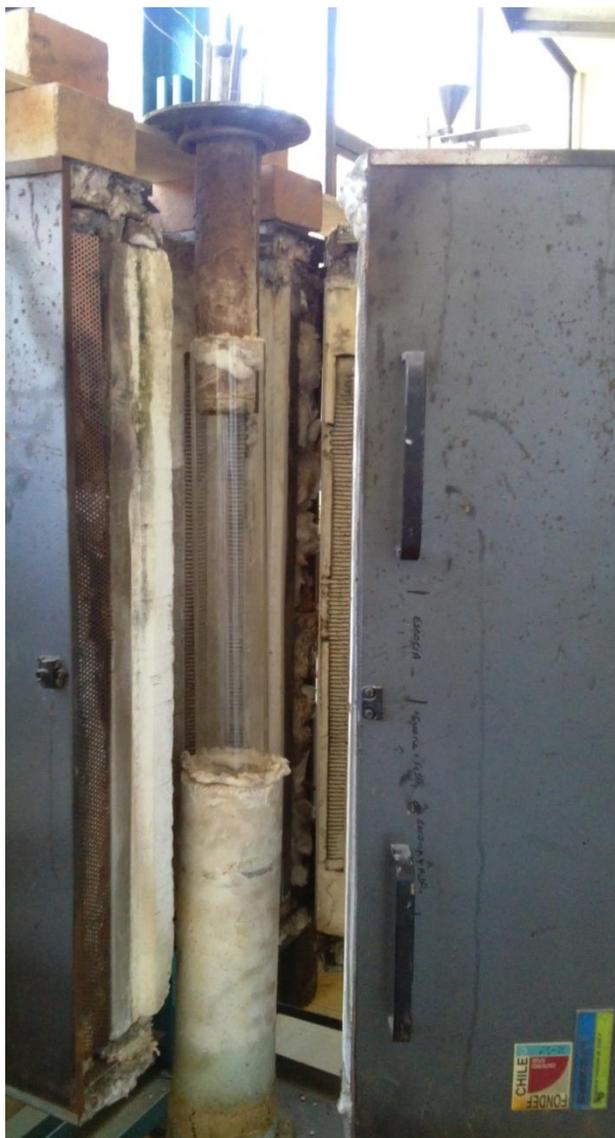
Figura 45 Transmisión típica [30]

Este tipo de fibra presenta un alto nivel de transmisión óptica y relativamente constante en el rango 450-950nm, lo que permite alta fiabilidad en las mediciones, con la seguridad que no habrá pérdida de información.

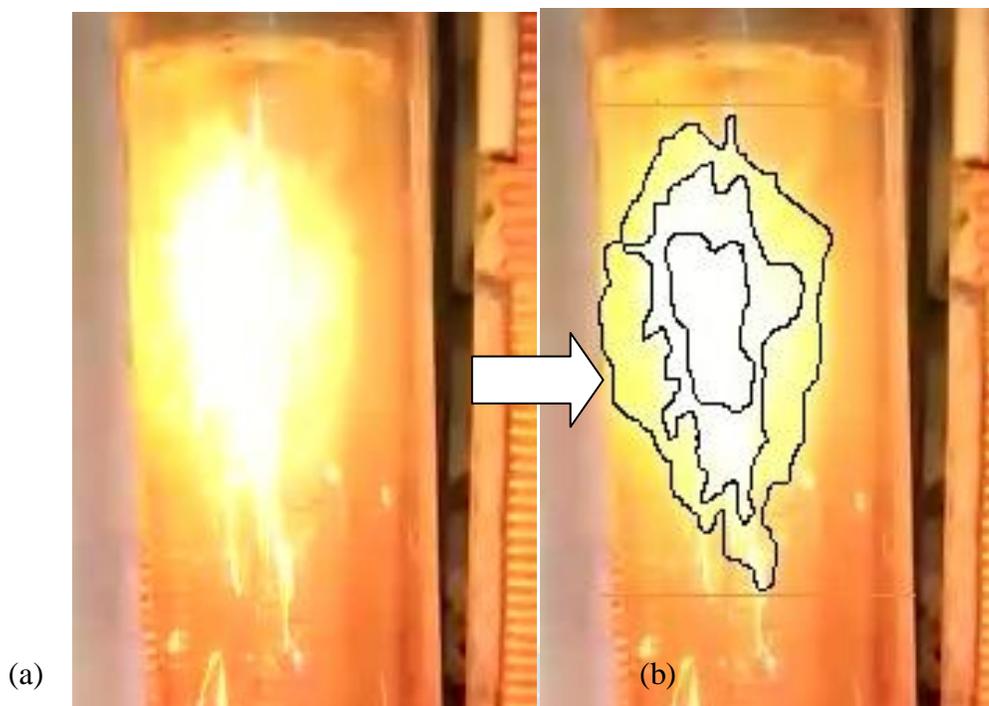
## Anexo F. Medición de dimensiones de nube de combustión

---

Para determinar las dimensiones de la nube de combustión se realizó el montaje de la lanza inyectora acoplada a un tubo de cuarzo dentro de un reactor vertical con puerta, Lindberg Blue.

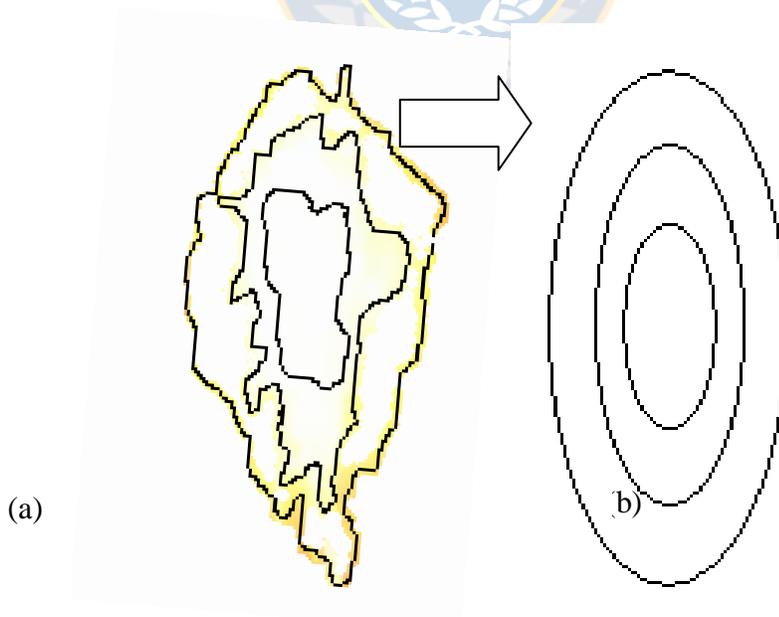


**Figura 46 Montaje de tubo de cuarzo**  
(Elaboración propia)



**Figura 47** Fotografía de la reacción. (a) Imagen original, (b) discriminación de zonas de la nube  
(Elaboración propia)

Desde la imagen original es posible discriminar tres zonas en la nube de reacción, la zona central (I) y dos zonas exteriores (II) y (III), las cuales en este caso serán aproximadas por zonas elípticas.



**Figura 48** Forma de la nube de reacción. (a) original, (b) aproximación  
(Elaboración propia)

Imágenes tomadas bajo el Drop-Tube muestran un comportamiento circunferencial en un plano transversal al horno, lo cual permite realizar una aproximación en 3 dimensiones como un elipsoide de parámetros  $a=b,c$ , o a través de un esferoide prolato.

$$\frac{x^2 + y^2}{a^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1$$

El área superficial puede calcularse como

$$A_s = 2\pi a \left[ a + \frac{c}{\sqrt{1 - \frac{c^2}{a^2}}} \arcsen \left( \sqrt{1 - \frac{c^2}{a^2}} \right) \right]$$

Y su volumen

$$V = \frac{4}{3} \pi a^2 c$$

Tabla 21 Parámetros de nube (Elaboración propia)

Zona	a	B	C	As (m <sup>2</sup> )	V (m <sup>3</sup> )total	V (m <sup>3</sup> )parcial
<b>I</b>	1.08	1.08	2.425	0.0019	1.18e-5	1.18e-5
<b>II</b>	1.98	1.98	3.925	0.0062	6.45e-5	5.27e-5
<b>III</b>	3.4	3.4	5.865	0.0174	2.84e-4	2.19e-4

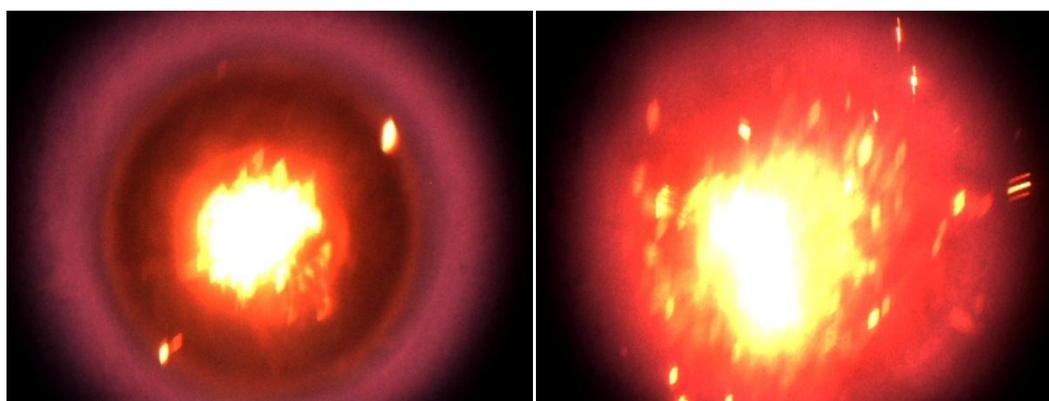


Figura 49 Vista inferior de la nube de reacción  
(Elaboración propia)

## Anexo G. Mediciones espectrales

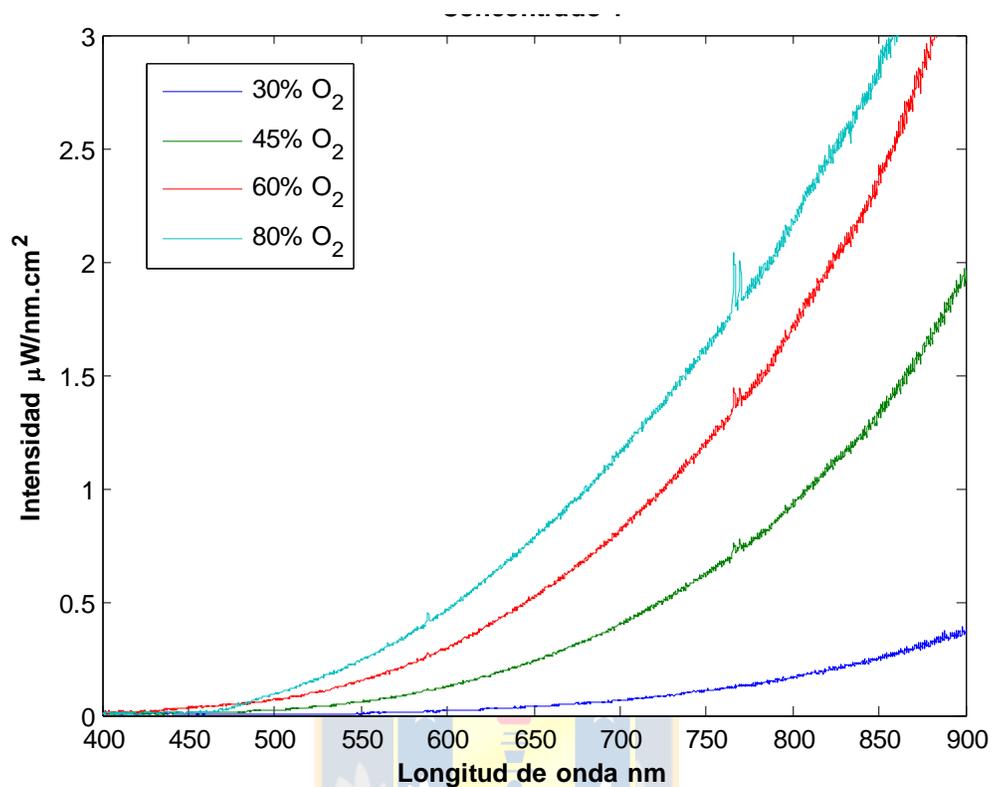


Figura 50 Emisión espectral de concentrado A bajo distintas condiciones de combustión  
(Elaboración propia)

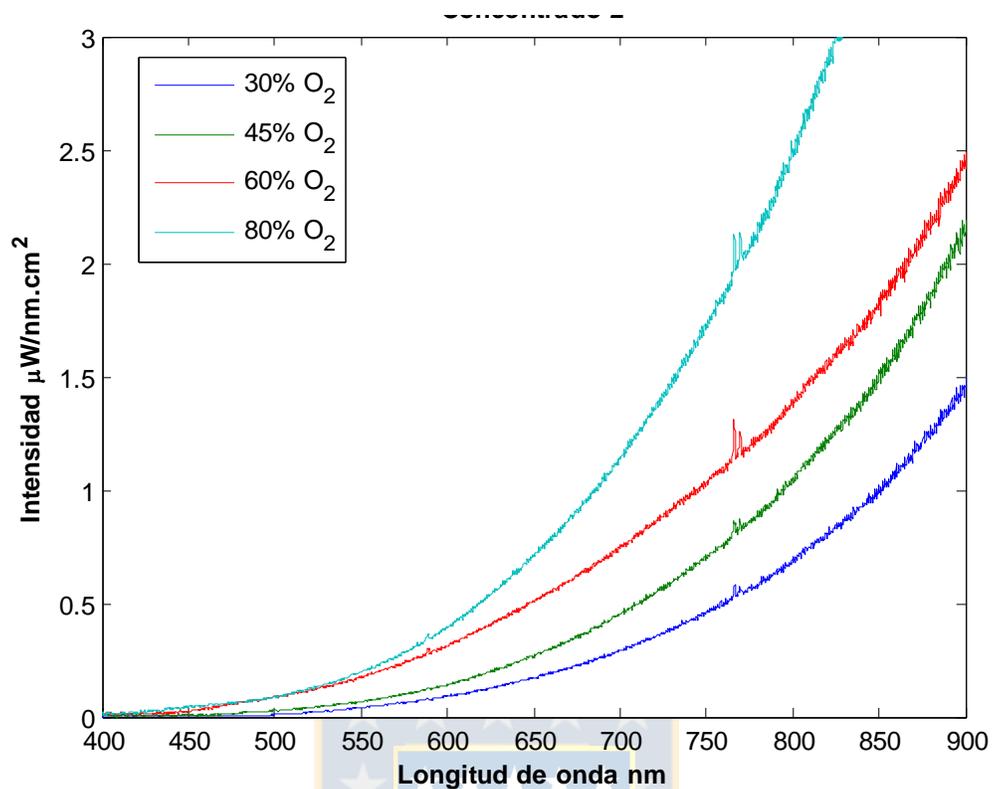


Figura 51 Emisión espectral de concentrado B bajo distintas condiciones de combustión  
(Elaboración propia)

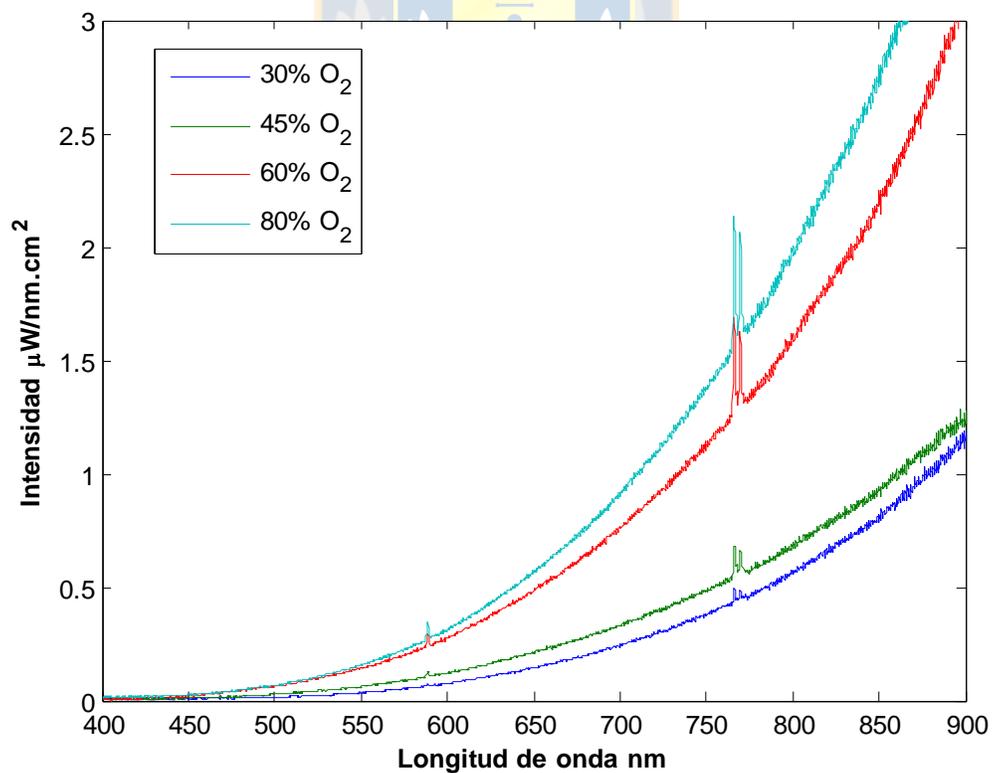


Figura 52 Emisión espectral de concentrado C bajo distintas condiciones de combustión  
(Elaboración propia)