

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Metalúrgica

Profesores Patrocinantes
Igor Wilkomirsky Fuica
Fernando Parada Luna

CINÉTICA Y MECANISMOS DE FORMACIÓN DE BORNITA MEDIANTE REACCIÓN DE ESTADO SÓLIDO EN PRESENCIA DE AZUFRE GASEOSO

EDUARDO ANDRÉS SEGUEL AVENDAÑO

Informe de Memoria de Título

Para optar al Título de

Ingeniero Civil Metalúrgico

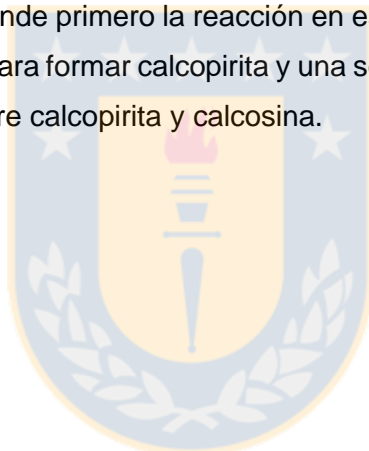
Abril 2018

Resumen

En esta Memoria de Título se estudió la reacción de formación de bornita por reacción de estado sólido a partir de calcosina (Cu_2S) y pirrotita (FeS) en presencia de azufre gaseoso. Para esto se realizaron pruebas a diferentes tiempos de reacción de 2 a 60 minutos y temperaturas entre 500 y 750°C.

Las calcinas obtenidas se analizaron primero mediante difracción de rayos x (DRX), para identificar las fases formadas y luego por microscopia de luz reflejada aplicando análisis de imágenes a partículas representativas para cuantificar las fases presentes.

De los resultados obtenidos se concluye que la formación de bornita por reacción de estado sólido tiene una cinética rápida debido a que después de los 5 minutos de reacción, la transformación es prácticamente completa. Se propone un mecanismo de reacción de dos etapas para explicar la formación de bornita, que comprende primero la reacción en estado sólido entre calcosina y pirrotita en presencia de azufre gaseoso para formar calcopirita y una segunda etapa de formación de bornita por reacción en estado sólido entre calcopirita y calcosina.



Abstract

In this work, the reaction of bornite formation was studied by reaction of solid state from chalcocite (Cu_2S) and pyrrhotite (FeS) in the presence of gaseous sulfur. For this, tests were carried out at different reaction times of 2 to 60 minutes and temperatures between 500 and 750°C.

The obtained calcines were first analyzed by X-ray diffraction (XRD), to identify the phases formed and then by reflected light microscopy, applying image analysis to representative particles to quantify the present phases.

From the results obtained it is concluded that the formation of bornite by reaction of solid state has a fast kinetic because after the 5 minutes of reaction, the transformation is practically complete. A two-stage reaction mechanism is proposed to explain the formation of bornite, which first comprises the reaction in the solid state between chalcocite and pyrrhotite in the presence of gaseous sulfur to form chalcopyrite and a second stage of bornite formation by reaction in the solid state between chalcopyrite and chalcocite.



Contenido

1. Introducción.....	1
1.1. Introducción.....	1
1.2. Objetivo.....	2
2. Antecedentes.....	3
2.1. Tostación de concentrados de cobre	3
2.1.1. Reacciones de descomposición térmica.....	4
2.1.2. Reacciones sólido-gas-sólido y gas-sólido	5
2.1.3. Reacciones gaseosas homogéneas.....	5
2.2. Planta de tostación de DMH	7
2.3. Técnicas de análisis de muestras solidas.....	9
2.3.1. Difracción de rayos X	9
2.3.2. Qemscan.....	10
2.3.3. Microscopia de luz reflejada.....	12
2.3.4. Análisis de Imágenes	13
3. Desarrollo experimental	15
3.1. Equipo utilizado	15
3.2. Caracterización de los materiales.....	16
3.3. Condiciones experimentales.....	16
3.4. Procedimiento experimental	17
3.4.1. Procedimiento de las pruebas en horno horizontal eléctrico:.....	17
3.4.2. Procedimiento técnicas de microscopia y análisis de imágenes:.....	18
4. Resultados y discusiones.....	22
4.1. Identificación de los productos por DRX.....	22
4.1.1. Efecto del tiempo de reacción.	23
4.1.2. Efecto de la temperatura.	25
4.2. Caracterización mineralógica de una muestra.....	26
4.3. Análisis de la proporción bornita/calcopirita en las muestras.	29
4.3.1. Efecto del tiempo de reacción	33
4.3.2. Efecto de la temperatura de trabajo	35
5. Conclusiones.....	40
6. Bibliografía	41
7. Anexos	43

Índice de tablas

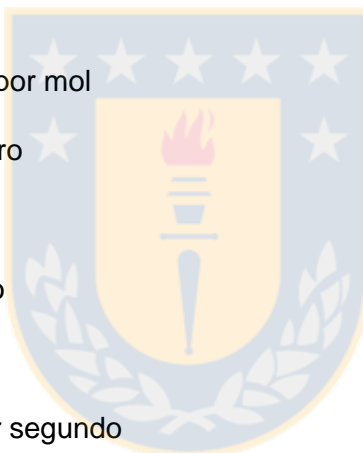
Tabla 1. Detalle de los reactivos.	16
Tabla 2. Condiciones de operación.	16
Tabla 3. Resultados cualitativos DRX.	22
Tabla 4. Resultados cualitativos de las muestras obtenidas a 750°C, a 15, 30 y 60 min.	23
Tabla 5. Resultados cualitativos de las muestras obtenidas a 700°C, de 3 a 60 min.	23
Tabla 6. Resultados cualitativos de las muestras obtenidas a 650°C, a 15, 30 y 60 min.	23
Tabla 7. Resultados cualitativos de las muestras obtenidas a 600°C, de 2 a 60 min.	24
Tabla 8. Resultados cualitativos de las muestras obtenidas a 500°C, a 15 y 30 min.	24
Tabla 9. Resultados cualitativos de las muestras obtenidas a 60 min. de 600 a 750°C.	25
Tabla 10. Resultados cualitativos de las muestras obtenidas a 30 min. de 500 a 750°C.	25
Tabla 11. Resultados cualitativos de las muestras obtenidas a 15 min. de 500 a 750°C.	25
Tabla 12. Resultados cualitativos de las muestras obtenidas a 10 min. de 600 y 700°C.	26
Tabla 13. Resultados cualitativos de las muestras obtenidas a 5 min. de 600 y 700°C.	26
Tabla 14. Resultados cualitativos de las muestras obtenidas a 3 min. de 600 y 700°C.	26
Tabla 15. Cuantificación de fases muestra 750°C - 60 min. sistema QEMSCAN®.	27
Tabla 16. Resultados del análisis para bornita. Muestras a 600°C. de 2 a 60 min.	33
Tabla 17. Resultados del análisis para calcopirita. Muestras a 600°C. de 2 a 60 min.	33
Tabla 18. Resultados del análisis para bornita. Muestras a 30 min. de 500 a 750°C.	35
Tabla 19. Resultados del análisis para calcopirita. Muestras a 30 min. de 500 a 750°C.	35
Tabla 20. Resultados cualitativos de la reacción de formación de calcopirita.	38
Tabla 21. Resultado cualitativo de la reacción de formación de bornita a partir de Cu ₂ S y CuFeS ₂	39
Tabla 22. Datos para construir perfil térmico.	43

Índice de figuras

Figura 1. Esquema de la planta de tostación de DMH.	8
Figura 2. Ejemplo de difractograma.	9
Figura 3. Procedimiento del análisis en sistema Qemscan.	11
Figura 4. Esquema del montaje experimental utilizado.	15
Figura 5. Perfil térmico horno horizontal.	17
Figura 6. Partícula de bornita y calcopirita. Muestra 650°C – 30 min.	19
Figura 7. Contorno de una partícula de bornita y calcopirita. Muestra 650°C – 30 min.	20
Figura 8. Área de la fase bornita. Muestra 650°C – 30 min.	20
Figura 9. Área de la fase calcopirita. Muestra 650°C – 30 min.	21
Figura 10. Lista de colores para la caracterización mineralógica.	27
Figura 11. Identificación en falso color de un grupo de partículas de la muestra 3 a 750°C - 60 min.	28
Figura 12. Partícula de bornita y calcopirita. Muestra 5 a 650°C – 30 min.	29
Figura 13. Partícula de bornita y calcopirita. Muestra 4 a 600°C – 60 min.	30
Figura 14. Partícula de bornita y calcopirita. Muestra 8 a 700°C – 30 min.	30
Figura 15. Partículas de bornita y calcosina. Muestra 12 a 750°C – 60 min.	31
Figura 16. Partículas de bornita, calcosina y calcopirita. Muestra 1 a 600°C – 15 min.	31
Figura 17. Partículas de bornita y calcosina. Muestra 21 a 700°C – 3 min.	32
Figura 18. Variación de la conversión a bornita en función del tiempo a 600°C.	34
Figura 19. Variación de la conversión de calcopirita en función del tiempo a 600°C.	34
Figura 20. Variación de la conversión a bornita en función de la temperatura a 30 min de reacción.	36
Figura 21. Variación de la conversión de calcopirita en función de la temperatura a 30 min de reacción.	36
Figura 22. Partículas de calcopirita. Muestra 700°C – 5 min.	38
Figura 23. Partícula de bornita y calcopirita. Muestra 700°C – 15 min.	38
Figura 24. Partículas de bornita. Muestra 700°C – 5 min.	39
Figura 25. Difractograma. Muestra 750°C – 60 min.	44
Figura 26. Difractograma. Muestra 750°C – 30 min.	45
Figura 27. Difractograma. Muestra 750°C – 15 min.	45
Figura 28. Difractograma. Muestra 700°C – 60 min.	46
Figura 29. Difractograma. Muestra 700°C – 30 min.	46
Figura 30. Difractograma. Muestra 700°C – 15 min.	47
Figura 31. Difractograma. Muestra 650°C – 60 min.	47
Figura 32. Difractograma. Muestra 650°C – 30 min.	48
Figura 33. Difractograma. Muestra 650°C – 15 min.	48
Figura 34. Primer análisis de imagen. Muestra 750°C – 30 min.	49
Figura 35. Segundo análisis de imagen. Muestra 750°C – 30 min.	49
Figura 36. Tercer análisis de imagen. Muestra 750°C – 30 min.	49
Figura 37. Primer análisis de imagen. Muestra 700°C – 30 min.	50
Figura 38. Segundo análisis de imagen. Muestra 700°C – 30 min.	50
Figura 39. Tercer análisis de imagen. Muestra 700°C – 30 min.	50
Figura 40. Primer análisis de imagen. Muestra 650°C – 30 min.	51
Figura 41. Segundo análisis de imagen. Muestra 650°C – 30 min.	51
Figura 42. Tercer análisis de imagen. Muestra 650°C – 30 min.	51

Nomenclatura

- [] : Referencia
- °C : Grados Celsius
- # Tyler : Abertura de tamiz escala Tyler
- ppm : Parte por millón
- g : Gramos
- ΔG°_{973K} : Variación de la energía libre estándar de Gibbs a 700°C
- ΔH°_{973K} : Variación de la entalpía estándar a 700°C
- DRX : Difracción de rayos X
- kJ : Kilojoules
- kJ/mol : Kilojoules por mol
- mol/L : Mol por Litro
- mm : Milímetro
- cm : Centímetro
- min : Minuto
- ml/seg : Mililitro por segundo
- Codelco : Corporación Nacional del Cobre, Chile
- g/mol : Gramo por mol
- g/mL : Gramo por mililitro
- μm^2 : Micrómetro cuadrado
- μm^3 : Micrómetro cubico
- Vol : Volumen
- Bn : Bornita
- Cpy : Calcopirita
- Cc : Calcosina



1. Introducción

1.1. Introducción

El cobre se encuentra aproximadamente en una concentración de 60 ppm en la corteza terrestre, donde cerca de un 70% de su producción mundial se obtiene desde minerales sulfurados de cobre mediante la vía pirometalúrgica [15].

Los minerales sulfurados al ser procesados pasan primero por una etapa de reducción de tamaño en la que se busca liberar las especies minerales de cobre que estén presentes, posteriormente son concentradas mediante flotación y consecutivamente secados. El concentrado seco se recibe en la fundición, donde se recupera el cobre, eliminando el azufre como SO_2 gaseoso y el hierro con los silicatos mediante oxidación en estado fundido. El resultado es un producto que se denomina mata o eje, que tiene un contenido de cobre del 73%. La mata de cobre pasa a un proceso de conversión para obtener un producto intermedio denominado cobre blister con un contenido de 99% de cobre, luego pasa al horno de afinado donde incrementa su contenido en cobre hasta el 99,6% y posteriormente a la rueda de moldeo de ánodos. Los ánodos son convertidos en cátodos con un contenido del 99,99% de cobre.

En los últimos años, los depósitos de sulfuros de cobre se han vuelto progresivamente más complejos, esto involucra la aparición de menas con contenidos altos de impurezas principalmente arsénico. Este es un elemento altamente contaminante y tóxico que se encuentra generalmente presente en los minerales sulfurados de cobre en la especie mineralógica enargita. En la metalurgia del cobre, el límite permisible no debe superar el 0,5 % en los concentrados ya que contenidos mayores durante el proceso de fusión de concentrados pueden generar emisiones que provocarían serios problemas ambientales e incluso ocasionar degradación de los refractarios de los hornos. Esto implica pérdidas cuantiosas puesto que los concentrados que poseen elevados porcentajes de esta impureza no pueden comercializarse fácilmente y además se cobran penalizaciones que actualmente son del orden de 2.5-3 USD/kg de arsénico para concentrados sobre 0.2% de arsénico [1].

Con miras a resolver este problema, surgen diferentes propuestas de procesos. Algunos de estos métodos sugieren la separación de cuerpos arsenicales de los minerales por medio de flotación selectiva y utilizando vías electroquímicas [5-6]. Otro enfoque consiste en la vía hidrometalúrgica como es la lixiviación ácida de minerales que contienen arsénico, estas alternativas han sido desarrolladas en los últimos años pero aún no se han implementado a nivel industrial [2].

Una tercera opción de proceso que ha sido estudiado en profundidad es la tostación bajo condiciones controladas en un reactor de lecho fluidizado, que permite la eliminación del arsénico mediante la volatilización [7]. Los elementos eliminados en el gas pueden ser colectados por condensación en la forma de sulfuros o de óxidos. Tiene la ventaja de ser un proceso intensivo, con reactores de volúmenes pequeños y versatilidad en la operación. Este proceso remueve el arsénico como As_2S_3 gaseoso permaneciendo el cobre en la calcina como Cu_2S .

Aun cuando los concentrados de cobre como los de la División Ministro Hales tienen solo 5–8% de bornita. Las calcinas obtenidas al tostar estos concentrados se encontró que contienen siempre sobre 50% de bornita, lo cual implica que deben ocurrir reacciones de estado sólido en presencia de azufre gaseoso que formarían bornita según la siguiente reacción propuesta por Wilkomirsky et al. [8]:



La extensión de las reacciones sólido - sólido globales para la formación de bornita es incierta. Esta reacción incide en el consumo de algunas moléculas de azufre para formar bornita y así se produce una desviación de la distribución teórica del oxígeno ya que el cálculo teórico para determinar la necesidad de oxígeno para el funcionamiento del reactor considera que la oxidación del azufre procede de la descomposición térmica de la pirita, covelina y enargita. La incertidumbre sobre la cuantificación de las reacciones que tienen lugar en el lecho afecta al balance energético según los procesos exotérmicos relacionados con la oxidación homogénea del azufre con el oxígeno del aire. Una estrategia de control basada en mediciones de temperatura podría ser sólo parcialmente efectiva. De hecho, si no existe la posibilidad de establecer una relación explícita entre algunas condiciones operativas o la característica mineralógica de los concentrados con la producción de bornita, cualquier cálculo térmico no tendrá la base para estimar las temperaturas en el lecho.

El mecanismo propuesto para explicar el aumento de la bornita debe ser analizado de forma más extensa. Sin este conocimiento, el balance de oxígeno del proceso no puede predecirse, y no será posible tener un modelo preciso para el control de la temperatura en el lecho.

1.2. Objetivo

En esta Memoria de Título, se estudió la reacción (1) con el objetivo de demostrar y cuantificar el o los mecanismos mediante los cuales se forma bornita a alta temperatura. Para ello, se realizaron pruebas experimentales a diferentes tiempos, entre los 2 y 60 minutos y temperatura entre 500 y 750°C.

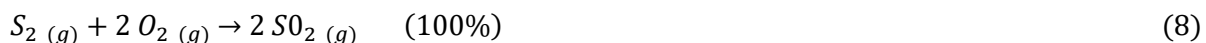
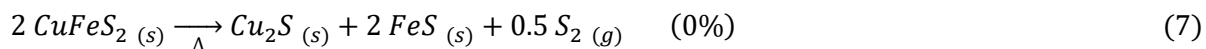
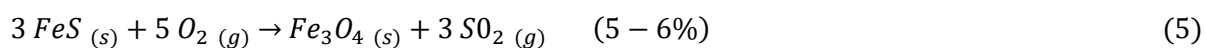
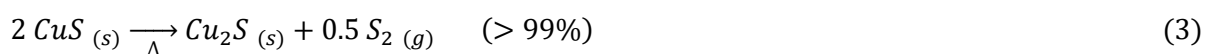
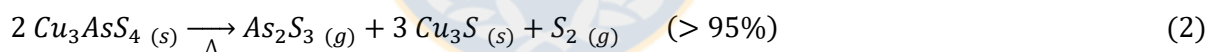
2. Antecedentes

2.1. Tostación de concentrados de cobre

Los concentrados de cobre con alto contenido de arsénico (más del 0,3% en peso de arsénico) como los de la división Ministro Hales (DMH) de Codelco, que contienen entre 3 a 4% de arsénico como enargita, no pueden procesarse mediante conversión convencional de fundición y, por lo tanto, requieren una etapa adicional de eliminación de arsénico para reducir su contenido a niveles manejables. La tostación parcial o "neutra" a 680 - 720°C que se desarrolló para tratar los concentrados de cobre de esta división, puede eliminar hasta el 95% del arsénico como As_2S_3 o As_4S_6 , que tienen una alta presión de vapor en estas condiciones, dejando una calcina con poco arsénico residual.

Las principales especies mineralógicas presentes en los concentrados de DMH son enargita (Cu_3AsS_4), calcosina (Cu_2S) y pirita (FeS_2) con más del 75% en peso, pero además se encuentra calcopirita, bornita y covelina aunque en menor proporción, aproximadamente un 2-3% en peso cada una. A más de 600°C y en condiciones neutras o ligeramente oxidantes, la descomposición térmica de enargita, covelina y pirita forman calcosina y pirrotita como subproductos sólidos, así como azufre gaseoso y As_2S_3 gaseoso, que pasa a los gases.

Las principales reacciones que tienen lugar durante el tostado parcial propuestas por Couwe et al. [9] son las siguientes:



Con un control riguroso del oxígeno (como en el tostador de DMH) solo ocurren las reacciones endotérmicas (2), (3) y (4) y la exotérmica (8). También ocurre algo o muy poco la reacción (5).

La bornita, que normalmente está presente con menos del 3% en estos concentrados, es el principal constituyente de las calcinas (bornita + bornita no estequiométrica) con un contenido superior al 40% en peso, mientras que la enargita, la pirita y la covelina que tienen un 75% en peso aproximado del concentrado, se descomponen completamente en calcosina y pirrotita. La calcosina, que debería haberse esperado que fuera el principal componente de la calcina, está presente en aproximadamente sólo el 5%.

El mecanismo propuesto por Wilkomirsky et al. [3] considera tres tipos de reacciones que podrían tener lugar durante el tostado parcial de concentrados de cobre de alto contenido en arsénico:

- Descomposición térmica de enargita, pirita y covelina.
- Reacciones sólido-gas-sólido y gas-sólido.
- Reacción gaseosa homogénea entre azufre y oxígeno para formar SO_2 y oxidación parcial de trisulfuro de arsénico a trióxido.

Las reacciones a) son todas endotérmicas, mientras que las reacciones b) y c) son exotérmicas y proporcionan el calor requerido para mantener el proceso a la temperatura deseada. Las reacciones y su calor estándar y energía de reacción libre a $700^\circ C$ son las siguientes:

2.1.1. Reacciones de descomposición térmica

- Descomposición de enargita:



$$\Delta H_{973K}^\circ = +64.85 [kJ] \quad \Delta G_{973K}^\circ = -48.53 [kJ]$$

- Descomposición de covelina:



$$\Delta H_{973K}^\circ = +99.08 [kJ] \quad \Delta G_{973K}^\circ = -9.00 [kJ]$$

- Descomposición de pirita:



$$\Delta H_{973K}^\circ = +141.80 [kJ] \quad \Delta G_{973K}^\circ = -6.40 [kJ]$$

2.1.2. Reacciones sólido-gas-sólido y gas-sólido

- Formación de bornita:

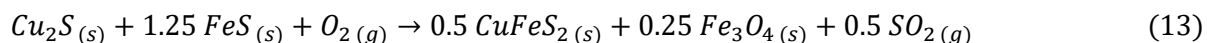
El mecanismo propuesto por Wilkomirsky et al. [3] implica una reacción en estado sólido entre la calcosina y la pirrotita en presencia de azufre gaseoso, según:



$$\Delta H_{973K}^\circ = -437.81 \text{ [kJ]} \quad \Delta G_{973K}^\circ = -157.53 \text{ [kJ]}$$

- Formación de calcopirita y magnetita:

La reacción en estado sólido entre la calcita y la pirrotita por mol de oxígeno (fase gaseosa competitiva) podría explicar la formación de ambos componentes, siguiendo la reacción:



$$\Delta H_{973K}^\circ = -369.82 \text{ [kJ]} \quad \Delta G_{973K}^\circ = -280.20 \text{ [kJ]}$$

- Oxidación de pirrotita:

La formación de magnetita por oxidación de pirrotina también podría tener lugar, aunque de forma limitada debido a su energía libre ligeramente más baja que la reacción (15), y debería proceder de acuerdo con:



$$\Delta H_{973K}^\circ = -340.66 \text{ [kJ]} \quad \Delta G_{973K}^\circ = -274.47 \text{ [kJ]}$$

2.1.3. Reacciones gaseosas homogéneas

- Oxidación del azufre gaseoso:



$$\Delta H_{973K}^\circ = -276.58 \text{ [kJ]} \quad \Delta G_{973K}^\circ = -248.34 \text{ [kJ]}$$

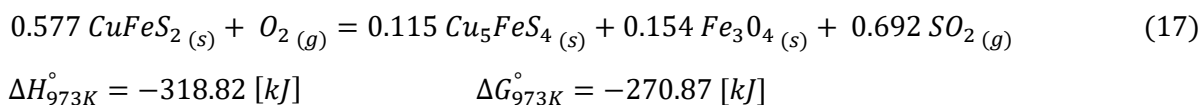
- Oxidación del trisulfuro de arsénico gaseoso:



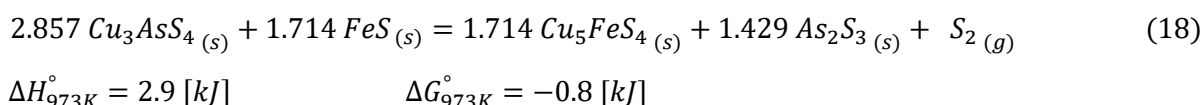
$$\Delta H_{973K}^\circ = -361.51 \text{ [kJ]} \quad \Delta G_{973K}^\circ = -290.83 \text{ [kJ]}$$

Otras reacciones también pueden tener lugar para formar bornita, aunque bajo condiciones competitivas por mol de azufre gaseoso o mol de oxígeno gaseoso consumido o generado, sus energía libre de reacción y constante de equilibrio son menos negativas y menores, respectivamente, que la reacción anterior. Estas reacciones son las siguientes:

- Formación de bornita y magnetita por oxidación de calcopirita:



- Formación de bornita desde enargita y pirrotita:



Aunque la termodinámica dicta la jerarquía de las reacciones químicas que pueden tener lugar, el sólido complejo y el patrón de gas dentro de los lechos fluidizados pueden conducir a condiciones transitorias de no equilibrio local, donde algunas de estas reacciones podrían ocurrir, aunque a escala limitada.

A 700°C, la descomposición térmica de covelina, piritita y particularmente enargita se produce rápidamente, generando partículas más pequeñas debido a la decrepitación de las partículas de alimentación por la alta presión de vapor del azufre gaseoso y trisulfuro de arsénico generado en la capa exterior de las partículas una vez que entran en el lecho fluidizado y se exponen a la intensa radiación más convección en la fase de emulsión gas - sólido del lecho fluidizado. Este fenómeno impide la reacción directa de la enargita con la pirrotita y el azufre gaseoso para formar bornita de acuerdo con la reacción (18), pero las partículas estables de Cu_2S y FeS formadas pueden reaccionar entre ellas debido a las múltiples colisiones dentro de la emulsión del lecho fluidizado, formando nuevas y mayores partículas de bornita.

La confirmación indirecta de este mecanismo de colisiones que forma partículas nuevas y mayores es el gran aumento de bornita, y en menor medida el aumento de calcopirita en las calcinas, así como un aumento de cerca de 10% del tamaño de las calcinas respecto del concentrado inicial [3].

Aumentar la temperatura de tueste, debe resultar en una formación más rápida de bornita. De hecho, por encima de aproximadamente 750°C, existe sinterización incipiente del lecho, dificultando la fluidización. Esto es causado por una amplia y generalizada reacciones de partículas múltiples entre Cu_2S y FeS , formando aglomerados más grandes que se fluidizan mal y se establecen en el distribuidor de gas.

2.2. Planta de tostación de DMH

La División Ministro Hales (DMH) debido al alto contenido de arsénico en los concentrados de la mina consideró la incorporación de una Planta de Tostación, la que tiene por finalidad la disminución del contenido de As del mineral del yacimiento MH. Esta planta está compuesta por un domo semiesférico para almacenamiento y mezcla de concentrado, un Tostador de lecho fluidizado, una Planta de Ácido dedicada y una Planta de tratamiento de Efluentes Arsenicales.

En esta Planta, el concentrado de DMH es parcialmente tostado en el horno de lecho fluidizado, el que usa aire como agente fluidizador y oxidante. En este proceso, parte del azufre contenido en el concentrado es oxidado a SO_2 , mientras que una fracción del azufre restante combinado con compuestos arsenicales es volatilizada principalmente como As_2S_3 . El material tostado, que se denomina calcina es enfriada en un enfriador indirecto con agua a una temperatura menor a 100°C .

Las principales reacciones toman lugar en la cama fluidizada. Las reacciones de oxidación exotérmicas, que consisten principalmente en azufre convertido a SO_2 , tienen que entregar suficiente energía para calentar los productos a la temperatura de reacción y para cubrir las pérdidas de calor y la energía consumida por las reacciones endotérmicas. Ejemplo de tales reacciones son la vaporización del azufre, sulfuros de arsénico y agua.

La tostación consta de los siguientes pasos:

- El concentrado es alimentado al tostador mediante tornillos dosificadores cerrados. Simultáneamente se adiciona sílice para la estabilidad del lecho. El tostador en su parte inferior posee una placa distribuidora por la cual se alimenta el aire de fluidización que posibilita la suspensión de las partículas de concentrado y su tostación parcial.
- Las partículas más gruesas son descargadas por rebalse a un tornillo refrigerado, mediante un ducto ubicado a un nivel superior del área de fluidización, mientras que las partículas más finas son arrastradas por el gas de proceso que sale por la parte superior del tostador. En la descarga superior las partículas finas son separadas mediante dos ciclones primarios ubicados a ambos lados del tostador (en 180°), los que están conectados a dos ciclones secundarios. Las corrientes de partículas finas (ciclones primarios y secundarios) se colectan por medio de un sistema de alimentadores de tornillo (cerrados refrigerados) juntándose con la calcina obtenida por rebalse. A la salida de los ciclones secundarios el trisulfuro de arsénico (As_2S_3) es convertido a trióxido (As_2O_3) por medio de adición de aire (reactor de

post - combustión), facilitando con esto su posterior confinamiento en la forma de efluente líquido y evitando su combustión al interior del precipitador electrostático.

- Los gases del proceso de tostación se enfrían en un tren de gases, donde se recupera polvo de calcina arrastrado y polvo con alto contenido de As y Sb.
- El gas se procesa en una planta de ácido sulfúrico y el trióxido de arsénico se recupera en una solución líquida para su posterior tratamiento y confinamiento. La Planta de Ácido asociada a la Planta de Tostación está conformada por una sección de limpieza y una de doble contacto. El propósito de la planta de limpieza es enfriar y limpiar el gas generado en el tostador, el efluente de esta planta es ácido débil que es neutralizado y tratada en la Planta de Tratamiento de Efluentes (ATP) para producir un producto ambientalmente estable.

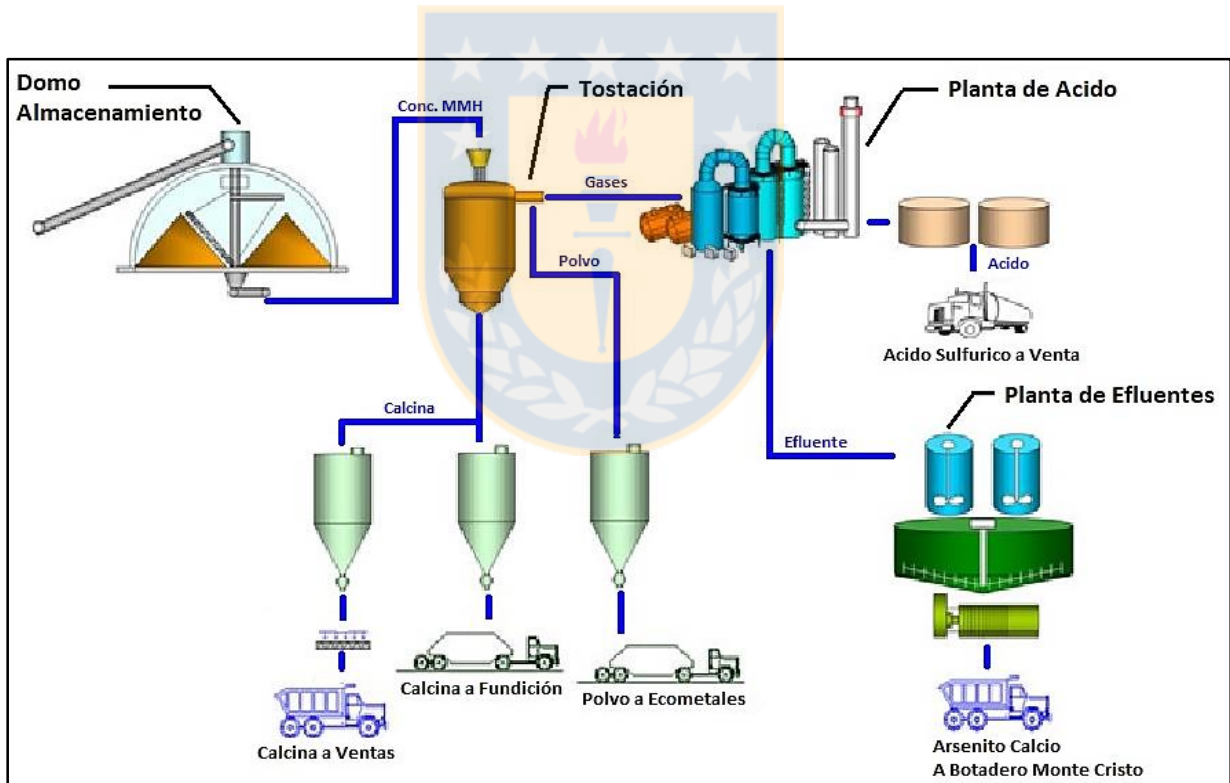


Figura 1. Esquema de la planta de tostación de DMH.

2.3. Técnicas de análisis de muestras solidas

Para conocer las características mineralógicas se pueden emplear diversas técnicas para complementar y validar los resultados obtenidos. Los métodos utilizados fueron difracción de rayos X (DRX), Qemscan, microscopia de luz reflejada y análisis de imagen.

2.3.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica de análisis cualitativo, consiste en el bombardeo de rayos X a una muestra, cuya preparación involucra la conminución de la misma para que los granos queden orientados en distintas direcciones. Los rayos X se difractan según la ley de Bragg y se registran los peaks de difracción. Cada fase cristalina tiene un espectro de difracción característico, por lo que quedan caracterizadas siempre y cuando no se produzcan problemas como la sobreposición de peaks o el efecto matriz, donde una fase altamente cristalina oscurece a una pobremente cristalina [12]. El resultado es un diagrama de difracción o diagrama de polvo como el que observamos en la siguiente figura.

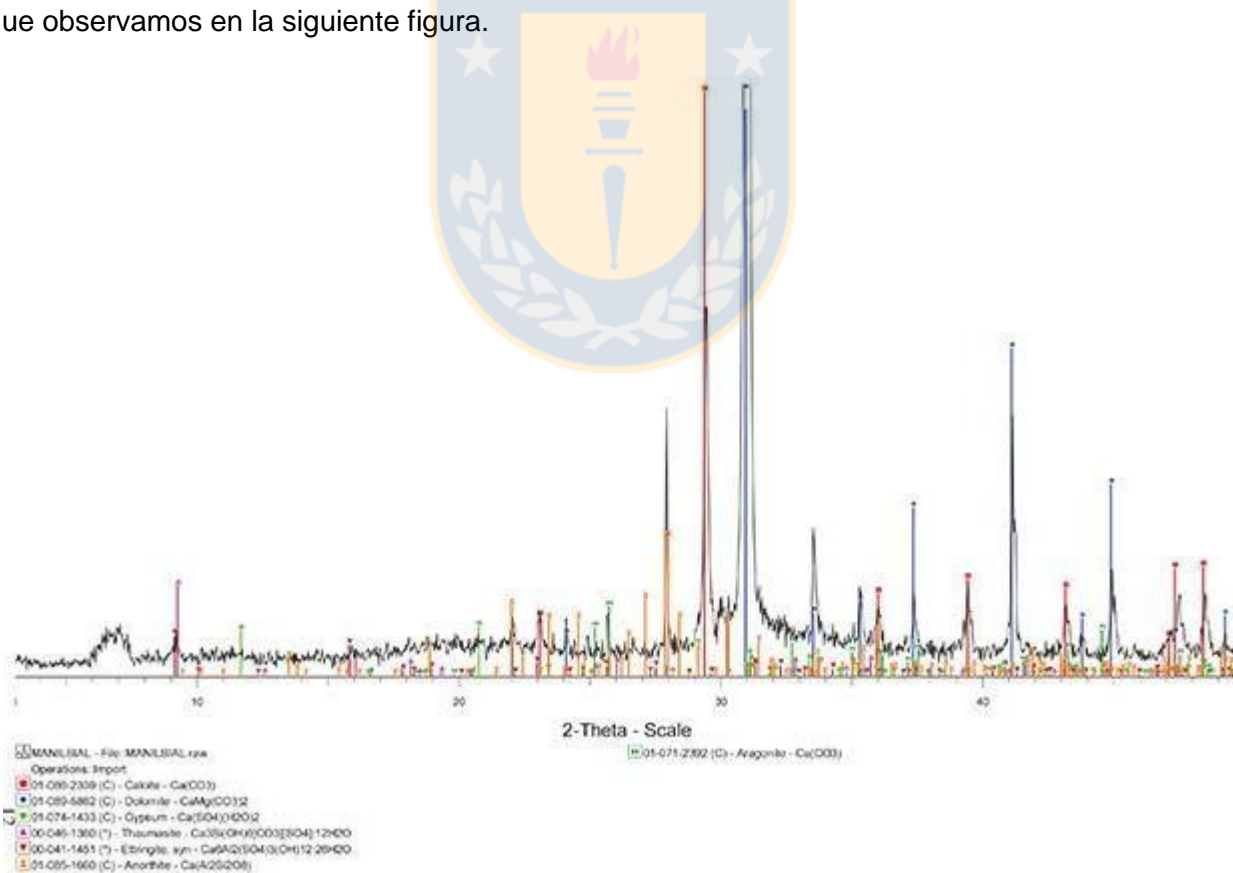


Figura 2. Ejemplo de difractograma.

Una vez obtenido el diagrama, mediante un programa informático, se compara el resultado con los recogidos en distintas bases de datos. La ASTM (Asociación Americana para el Ensayo de Materiales) cuenta con el PDF (Podwer Data File o Archivo de Datos de Polvo) probablemente el más extendido, pero existen otras bases, alguna de ellas colaborativa y gratuita.

No es difícil determinar una sustancia, pero en casi todos los casos se tiene un material heterogéneo (piedra, mortero, hormigón, ladrillo, etc.) y se obtiene la suma de varios diagramas de polvo, de la que con alta probabilidad encontraremos su referencia en las bases de datos, o en su defecto, algo similar.

Si bien este método no puede considerarse cuantitativo, es posible obtener una proporción de los materiales con un margen de error cercano al $\pm 5\%$; suficiente en la mayoría de los casos.

2.3.2. Qemscan

El Qemscan (Quantitative Evaluation of Minerals by Scanning Electron Microscopy) es un sistema automatizado que permite realizar análisis químicos y mapas minerales de alta resolución. Funciona gracias a un SEM (Scanning Electron Microscope) y cuatro espectrómetros de rayos X (EDS: energy-dispersive X-ray spectrometers). Al incidir el haz de electrones del SEM sobre la muestra se generan electrones retrodispersados (BSE) que son medidos para localizar las partículas individuales dentro de la muestra. Posterior a esto, se realiza un barrido sobre la superficie en una grilla de espaciamiento definida por el usuario, con una resolución comúnmente entre $0.2 \mu\text{m}$ y $25 \mu\text{m}$. El haz de electrones genera la emisión de rayos X producto de la liberación de energía, emitida, por los electrones de alta energía dentro del elemento, que ocupan los espacios dejados por electrones de niveles energéticos más bajos, que son sacados fuera de su posición. Los espectros de rayos X obtenidos son comparados con una base de datos y de esta forma se identifican todas las fases minerales presentes en la muestra en cada espacio de la grilla [10]. La Figura 5 muestra un diagrama esquemático del funcionamiento del Qemscan.

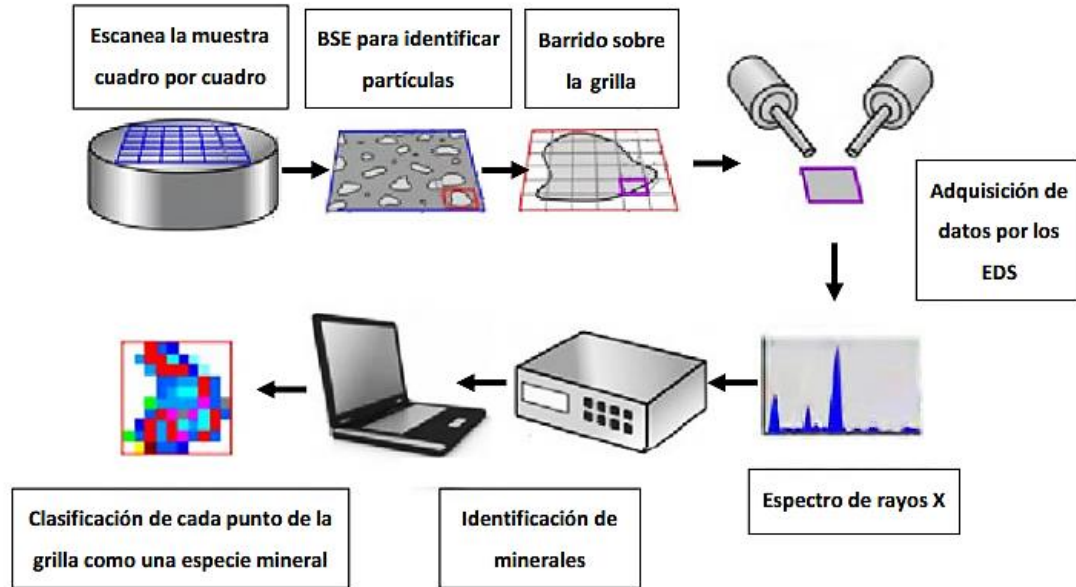


Figura 3. Procedimiento del análisis en sistema Qemscan.

El Qemscan tiene distintos modos de análisis, los que se detallan a continuación [11]:

- **Análisis Mineralógico de Partículas (Particle Mineral Analysis, PMA):** Es un análisis de mapeo bi dimensional donde se mide el área de cada partícula, se realiza mediante un espaciado predefinido. Permite determinar imágenes de las partículas, mineralogía modal cuantitativa, estimación del tamaño de grano e información de asociación mineral.
- **Análisis Mineralógico en Masa (Bulk Mineral Analysis, BMA):** El haz de electrones recorre la muestra mediante líneas paralelas equiespaciadas. Se utiliza para obtener una gran cantidad de datos ya que es más rápido que otros modos, sin embargo, no es posible contar con la imagen de la muestra, entrega la información de la mineralogía y las proporciones entre éstas.
- **Búsqueda de Mineral Específico (Specific Mineral Search, SMS):** Este método sólo analiza una sub población de las partículas presentes. Basado en la premisa que la fase buscada emite más BSE que el resto de las fases. Esto permite que sólo se estimen puntos de la grilla que contengan la fase deseada. Este método se utiliza principalmente en menas con sulfuros de baja ley.
- **Búsqueda de Mineral Traza (Trace Mineral Search, TMS):** Se identifica una fase mediante la acotación de la intensidad del BSE, analizando solo los puntos de la grilla que lo cumplan, maximizando la eficiencia del análisis y así poder detectar

2.3.3. Microscopia de luz reflejada.

El microscopio de luz reflejada es una de las técnicas más utilizadas en los trabajos geológicos metalúrgicos. Se utiliza para examinar los minerales opacos y sirve para la determinación de las propiedades ópticas, identificación de los minerales, estudio de texturas y relaciones entre los minerales y clasificación de rocas.

Su funcionamiento consiste en que la luz de una fuente luminosa, enviada al infinito, es colectada por dos lentillas, que la introducen en el tubo del microscopio, en donde es desviada 90° por un dispositivo reflector. Esta luz es polarizada rectilíneamente cuando entra al microscopio, por medio de un polarizador colocado entre las dos lentillas colectoras. En el caso de la luz polarizada vertical, esta atraviesa el objetivo, que desempeña así el papel de un condensador. Esto es muy importante, y conviene no perder de vista esta particularidad, especialmente cuando se utilizan objetivos de gran aumento. Posteriormente la luz alcanza al objeto. El cual, desde el punto de vista óptico, puede ser considerado como un espejo que modifica por reflexión la calidad de la luz que recibe, para después enviar los rayos luminosos hacia el ocular a través del objetivo. Entre el objetivo y el ocular se encuentra otro polarizador (analizador) montado de tal manera que pueda entrar o salir, a voluntad, del eje del microscopio.

En un microscopio se dispone de dos polarizadores (o nícoles), colocados de forma que los planos de vibración de la luz que pueden atravesarlos son perpendiculares entre sí. El primero, o polarizador, está colocado por debajo de la muestra en el sistema de iluminación y el segundo, o analizador, entre la muestra y los oculares. Cuando se utiliza únicamente el polarizador se dice que se trabaja con luz plana (o con nícoles paralelos), ya que la luz que llega a la muestra vibra en un solo plano, mientras que si se hace con polarizador más analizador se dice que el objeto se ve entre polarizadores cruzados (con nícoles cruzados).

Las propiedades que se miden son tanto a nícoles paralelos como cruzados se listan a continuación [13].

- **Nícoles Paralelos:**

- Color: El color del mineral depende de que longitudes de onda refleja y absorbe.
- Reflectividad: Es la relación entre la intensidad de la luz reflejada por la superficie pulida del mineral y la intensidad de la luz incidente.
- Pleocroísmo: Propiedad de algunos minerales no cúbicos de cambiar de color al girar la platina a nícoles paralelos.
- Birreflectancia: Es la variación de la reflectividad de un mineral según su orientación.

- **Nícoles Cruzados:**

- Anisotropía: La anisotropía óptica en reflexión se produce por la diferencia de reflectividades en las dos direcciones de vibración de la luz en un cristal. Esto se observará al girar la platina y observando cómo se extingue y como la iluminación aumenta a un máximo en distintas posiciones.
- Reflejos Internos: Aparecen exclusivamente en los minerales de reflectividad muy baja (transparente y semiopacos). Parte de la luz penetra a través del mineral reflejándose en cualquier discontinuidad interna tales como planos de macla, exfoliaciones y fracturas.

2.3.4. Análisis de Imágenes

Es una técnica utilizada para identificar, cuantificar y caracterizar elementos dentro de imágenes digitales como por ejemplo: El número de objetos, el área de los objetos, el perímetro, el diámetro de Feret y ángulos entre otros.

El Análisis de Imágenes comprende tres niveles de manipulación de la información que posee una imagen digital: captación, análisis y procesamiento

En la captación se utiliza una serie de soportes tales como cámaras fotográficas o de video, que actualmente permiten la obtención de imágenes digitales de alta resolución. En el segundo nivel, que es el de análisis, éste se refiere a un proceso mediante el cual puede extraerse información cuantitativa de una imagen digital. Mediante software especializado se detectan y cuantifican diversos parámetros medibles, como por ejemplo intensidad de la luz reflejada, área, perímetro, diámetro etc. Para ello se utilizan algoritmos matemáticos y estadísticos aplicados en los objetos de interés contenidos en la imagen.

El tercer nivel es el del procesamiento. Se trata ahora de manipulación matemática de los valores medidos en la imagen, generalmente para producir otra imagen y tablas de datos con los resultados de la cuantificación de los parámetros [14].

2.3.4.1. Información contenida en las imágenes

La información que se percibe en una imagen es de dos tipos: Espacial, tal como la forma, el tamaño o la distribución de los objetos y espectral, relacionada con la intensidad con la que se reciben los tres colores básicos - rojo, verde y azul.

La información, se vincula a cada punto de un sistema cartesiano de cinco coordenadas (dos espaciales, correspondientes a la proyección plana de los objetos, y tres cromáticas), que son las siguientes:

- Coordenadas espaciales X e Y
- Coordenadas espectrales rojo, verde y azul

En ocasiones, debido a las herramientas usadas para la obtención de imágenes o para poder trabajar mejor con las mismas, se realiza una conversión de imágenes cromáticas (color) en monocromáticas (escala de grises) o en binarias (sólo dos colores).

Esta conversión reduce el número de coordenadas a tres, las coordenadas espaciales x e y , además de la coordenada de intensidad de luz monocromática o binaria.

En el caso de las coordenadas espaciales, cada punto de la imagen es proyectado sobre una estructura de diminutos puntos (píxeles) o elementos sensibles a la luz, ordenados cartesianamente (píxel, es la abreviatura de picture element).

En el caso de las coordenadas espectrales se habla de intensidades de luz. Cada elemento sensible de la cámara o video captador está compuesto por una fotocelda que producen una intensidad de corriente eléctrica proporcional a la intensidad de luz roja, verde y azul que recibe.

Estos valores son llevados a una matriz de números que constituyen el resultado de la digitalización. Cada píxel, ocupa una coordenada espacial dentro de la matriz XY , y presenta tres valores de intensidad de luz cromática, o bien un valor de intensidad de luz monocromática.

3. Desarrollo experimental

3.1. Equipo utilizado

Para el desarrollo del estudio experimental, se utilizó como equipo principal un horno horizontal eléctrico, con una temperatura máxima de operación de 1300°C. Al interior del horno se dispuso un tubo de acero inoxidable con un diámetro de 6.5 cm y largo de 90 cm. En un extremo del tubo se incorporó un sistema que permite inyectar gas nitrógeno, además de un sistema manual que permitió insertar y retirar la navecilla con la muestra sólida de la zona de operación del horno.

En el otro extremo del tubo, se dispuso un sistema que permite evacuar los gases generados durante los experimentos, conectado a un matraz que contiene una solución de 1 mol/L de NaOH para neutralizar y limpiar los gases antes de ser liberarlos a la atmosfera.

Los equipos auxiliares conectados al horno fueron un controlador de temperaturas y un lector de temperatura.

A continuación un diagrama esquemático del montaje utilizado en el estudio es presentado en la Figura 1.

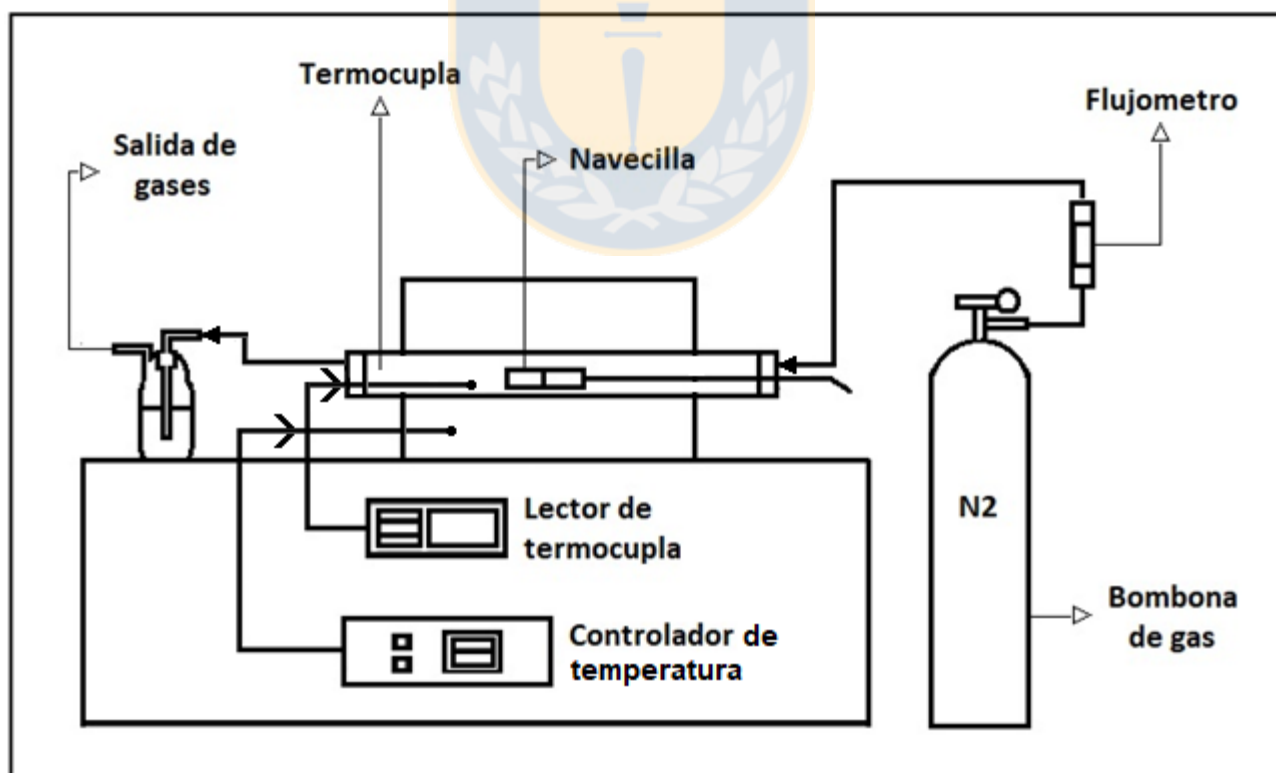


Figura 4. Esquema del montaje experimental utilizado.

3.2. Caracterización de los materiales.

Para las experiencias se utilizaron los siguientes reactivos; calcosina (Cu_2S), pirrotita (FeS) y azufre elemental (S). También se utilizó gas nitrógeno N_2 con el objetivo de desplazar el oxígeno que contenga previamente el reactor para que no ocurran reacciones de oxidación dentro del reactor al mantener una atmosfera neutra al realizar las pruebas y también para enfriar la muestra después de que se haya cumplido el tiempo de reacción de modo de detener la reacción estudiada.

La calcosina y la pirrotita para análisis fueron adquiridas a Sigma-Aldrich Co. y el azufre elemental por Distribuidora Furet Ltda.

Tabla 1. Detalle de los reactivos.

	Calcosina	Pirrotita	Azufre
Formula química	Cu_2S	FeS	S
Peso molecular	159.16 g/mol	87.91 g/mol	32.06 g/mol
Densidad (a 25 °C)	5.6 g/mL	4.84 g/mL	1.96 g/mL
Apariencia	Polvo	Polvo	Polvo
Color	Gris a negro	Gris a negro	Amarillo pálido
Tamaño de partícula	- #325 Tyler	- #300 Tyler	-#300 Tyler

3.3. Condiciones experimentales.

Para estudiar la formación de bornita se utilizó una navecilla de dos compartimientos en donde en uno de ellos se depositaron muestras de 15 g. de mezcla estequiométrica de $\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS}$ y en el otro compartimiento se introdujo azufre elemental para que mediante su volatilización reaccionara con la mezcla anterior.

Las condiciones de operación fueron las expuestas en la siguiente tabla:

Tabla 2. Condiciones de operación.

Masa inicial de mezcla de Cu_2S y FeS (g)	15
Masa inicial de azufre elemental (g)	10
Flujo de gas nitrógeno (ml/seg)	3
Razón $\text{Cu}_2\text{S}/\text{FeS}$	2.5/1 (razón estequiométrica)
Temperatura de reacción (°C)	500, 600, 650, 700, 750
Tiempo de reacción (min)	2, 3, 5, 10, 15, 30, 60

3.4. Procedimiento experimental

Previo a las pruebas, se realizaron mediciones de temperatura en el horno con el fin de determinar el perfil térmico en el tubo de reacción, el perfil se determinó a temperaturas de 600°C, 650°C, 700°C y 750°C con el objeto de determinar la región en la cual la temperatura fuera constante. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.

El origen de la abscisa corresponde al extremo del tubo de reacción por donde salen los gases, y el otro extremo del tubo está ubicado a 90 cm. En esta figura, es posible apreciar que existe una región de temperatura estable, ubicada entre 36 y 42 cm.

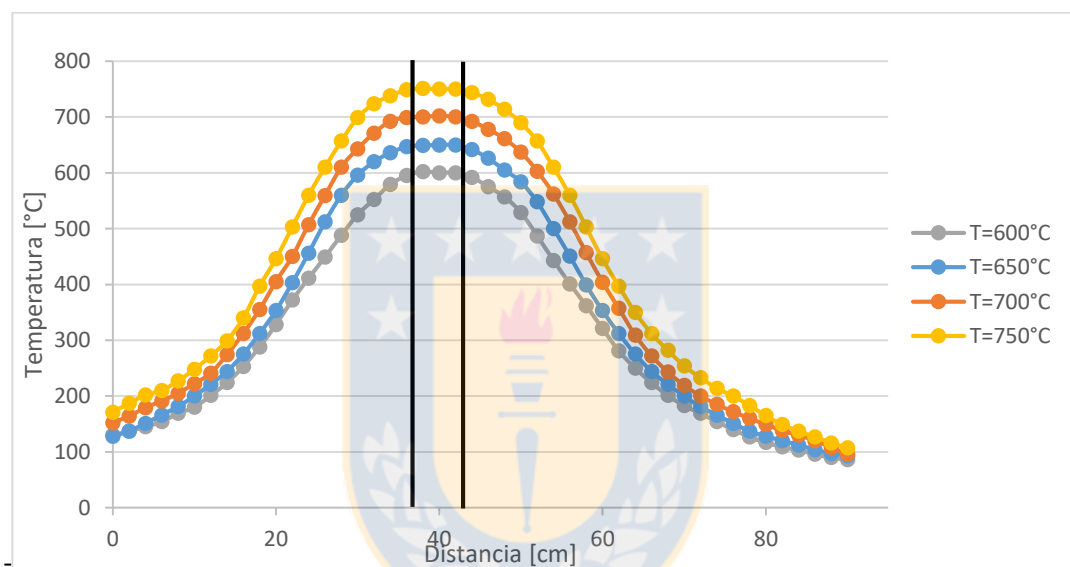


Figura 5. Perfil térmico horno horizontal.

3.4.1. Procedimiento de las pruebas en horno horizontal eléctrico:

A continuación se describirá el procedimiento experimental para llevar a cabo las pruebas:

En primer lugar se encendió el horno y mediante el controlador de temperatura, se programó la temperatura requerida en la zona de reacción, y ésta se registró por la termocupla ubicada en el interior del tubo de acero inoxidable. En uno de los extremos del tubo se adaptó un sistema de ingreso de gases y en el otro, un sistema de evacuación. Las muestras utilizadas de 15 g de mezcla estequiométrica de calcosina y pirrotita, además del azufre, se cargaron en la navicilla, en compartimientos separados. La navicilla se introdujo enganchada en uno de sus extremos a un alambre de acero inoxidable y se ubicó en un extremo del tubo que se encontraba a una temperatura de 100°C, éste se tapó inmediatamente y se selló con teflón para evitar la entrada de aire al reactor.

Se hizo pasar un flujo de gas nitrógeno durante 10 minutos por el interior del tubo de acero de modo de desplazar todo el aire que este contuviese y quedase una atmosfera neutra en el interior. Transcurrido el tiempo estipulado se cortó el suministro de nitrógeno para que la presión de azufre gaseoso aumentara en el interior del reactor, luego la navecilla se empujó por medio del alambre de acero inoxidable y se ubicó en el centro del tubo (zona de reacción), y se comenzó a contar el tiempo.

El extremo del tubo que poseía el sistema de evacuación de gases se conectó a través de mangueras a un matraz con una solución acuosa de NaOH 1 mol/L para neutralizar y limpiar los gases de salida antes de ser liberados a la atmosfera por medio de una campana de ventilación.

Cumplido el tiempo estipulado de reacción, la navecilla se arrastró por medio del alambre de acero inoxidable a un extremo del tubo de reacción y se hizo pasar un flujo de gas nitrógeno con el objetivo de desplazar el gas azufre remanente en el tubo, además de enfriar la muestra para detener la reacción. La muestra se retiró, luego de esto el producto se removió, se pesó en una balanza analítica y se registró su masa.

3.4.2. Procedimiento técnicas de microscopia y análisis de imágenes:

Para análisis posteriores con las técnicas de microscopia de luz reflejada y análisis de imágenes, se detalla a continuación la preparación de las muestras y el procedimiento de los análisis.

Las muestras para ser vistas en microscopio se prepararon mezclando las calcinas que previamente se molieron en un mortero hasta pasar por malla #100 Tyler, con resina epóxica y grafito en polvo. El grafito en polvo cumple la función de evitar aglomeración de las partículas lo que puede conducir a error en la determinación de su tamaño. La mezcla se homogeniza y se vierte en un molde cilíndrico de 30 mm de diámetro, luego se deja endurecer a temperatura ambiente.

Al endurecer, se obtienen unas briquetas cilíndricas que se rotulan por la parte posterior para desbastarlas y pulirlas en una pulidora.

El resultado es una briqueta conductora con la muestra del mineral en la superficie pulida, donde se puede observar en forma enfocada en el microscopio.

Teniendo ya las briquetas listas se procedió a tomar fotos de varias partículas de las muestras realizadas a 600°C, con excepción de la de 2 minutos debido a que no se encontraron partículas con la forma requerida. También se tomaron fotos de las muestras a 30 minutos.

En primer lugar se abrió el programa imageJ, se procedió a hacer un ajuste de la escala, para esto se tuvo que medir la cantidad de pixeles para una distancia conocida de una foto (se realizó un nuevo ajuste de escala cada vez que se trabajó con una imagen tomada por un objetivo de distinto aumento en el microscopio) y se cargó la imagen a analizar. A modo de ejemplo se aplicó este método a la partícula de la siguiente figura:

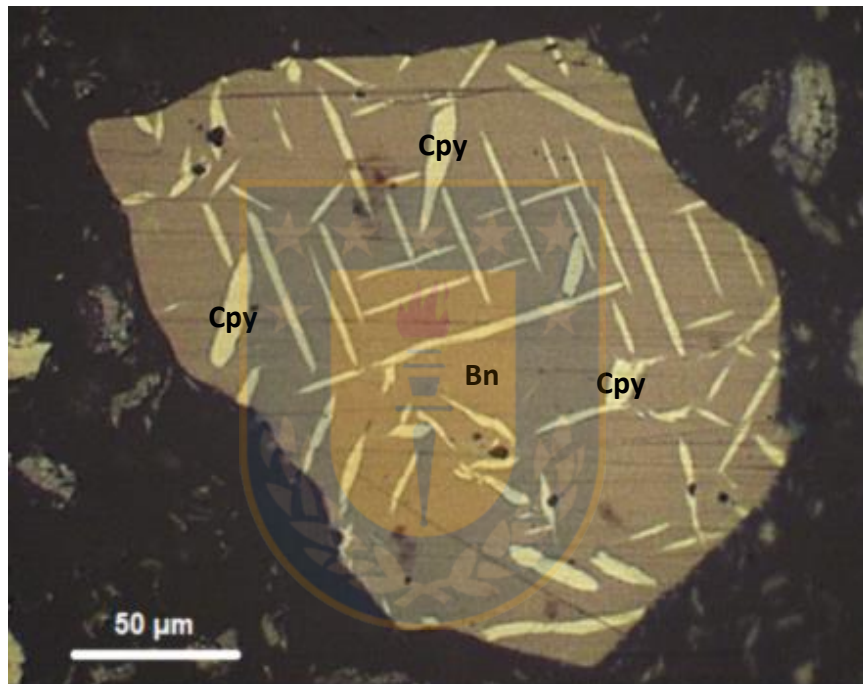


Figura 6. Partícula de bornita y calcopirita. Muestra 5 a 650°C – 30 min.

Con la herramientas del programa se delimitó el contorno de la partícula, luego para poder trabajar mejor con la fotografía, se realizó una conversión de imagen cromática (color) a monocromática (escala de grises) y después en binaria (sólo dos colores en este caso blanco y negro), a esto se le conoce como segmentación y consiste en un proceso que analiza píxel por píxel la respuesta espectral de modo de agrupar píxeles con similares características (colores), en este caso los colores de las fases estudiadas tienen un contraste considerable por lo que aplicar este método resulta viable. El color negro representa el área de la fase a cuantificar, por lo que este proceso se tiene que realizar dos veces por partícula, tanto para calcular el área de la bornita como la de la calcopirita. A continuación se presentan las imágenes obtenidas en el proceso de cuantificación de una partícula de bornita y calcopirita:

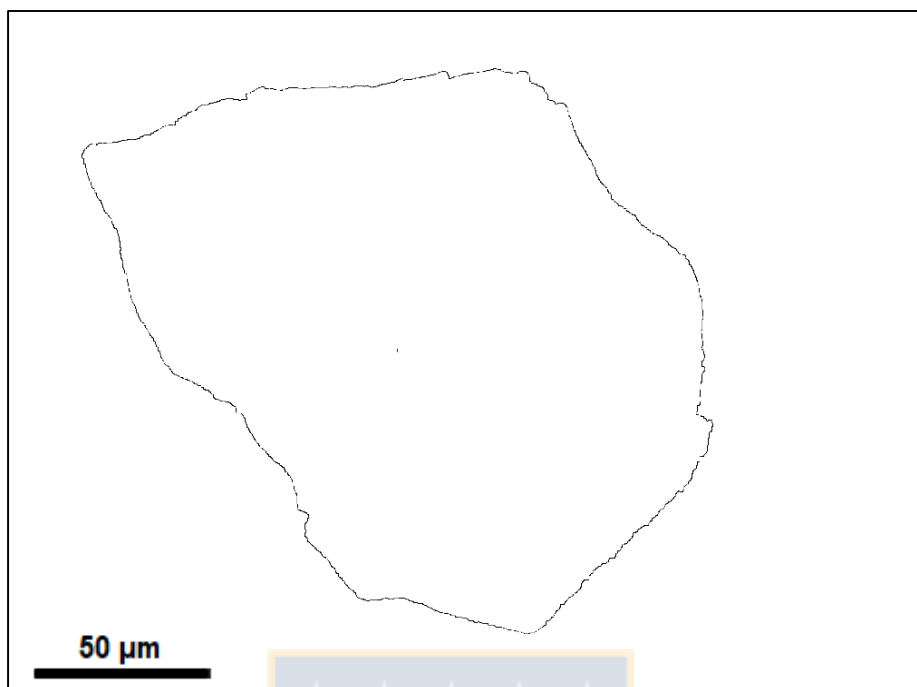


Figura 7. Contorno de una partícula de bornita y calcopirita. Muestra 650°C – 30 min.

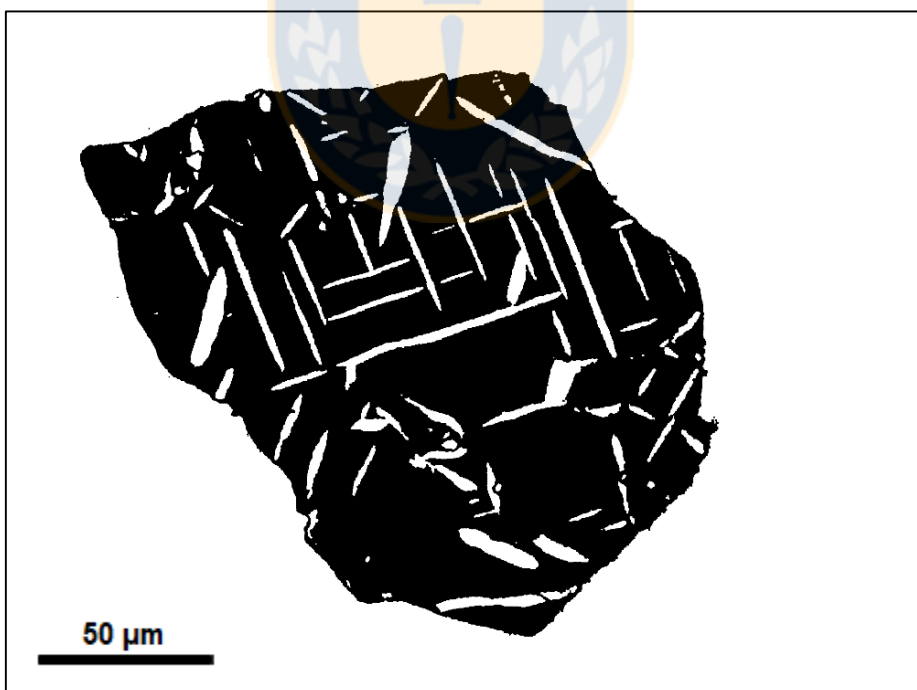


Figura 8. Área de la fase bornita. Muestra 650°C – 30 min.



Figura 9. Área de la fase calcopirita. Muestra 650°C – 30 min.

El software entrega una respuesta correspondiente al área (en μm^2) de cada fase y estos valores son una buena estimación del volumen (en μm^3) de cada una, con esto estamos asumiendo que lo medido en una superficie pulida (bidimensional) es extrapolable a la distribución que tiene la fase mineral en tres dimensiones. Esta suposición en la mayoría de los casos es correcta (muestras con distribución aleatoria de las especies). Finalmente teniendo los volúmenes estimados se hizo un cálculo estimado del porcentaje en peso de cada fase en la muestra.

4. Resultados y discusiones

4.1. Identificación de los productos por DRX

Para identificar las fases sólidas formadas en las pruebas a distintos tiempos de reacción y temperaturas de trabajo, se analizaron las calcinas obtenidas por difracción de rayos x (DRX).

El análisis por DRX, se realizó utilizando un equipo Bruker® D4 Endeavor, operado con radiación de Cu y filtro de radiación $K\beta$ de Ni.

En la tabla 3 se exponen los resultados de los análisis por difracción de rayos x en el orden en el fueron realizadas las experiencias. Para favorecer la interpretación de los resultados, se generó una simbología proporcional al espectro particular. De esta manera se identificó la presencia de una fase mineral de la siguiente forma:

+++ = Fase muy abundante, ++ = Fase abundante, + = Fase minoritaria, Tr = Fase traza.

Tabla 3. Resultados cualitativos DRX.

Muestra	Condiciones	Mineralogía cualitativa			
		Bornita	Calcosina	Pirrotita	Calcopirita
1	600°C – 15 min	+++	+	-	+
2	600°C – 30 min	+++	+	-	+
3	600°C – 60 min	+++	-	-	+
4	650°C – 15 min	+++	Tr	-	+
5	650°C – 30 min	+++	-	-	+
6	650°C – 60 min	+++	-	-	+
7	700°C – 15 min	+++	-	-	+
8	700°C – 30 min	+++	-	-	Tr
9	700°C – 60 min	+++	-	-	+
10	750°C – 15 min	+++	-	-	+
11	750°C – 30 min	+++	-	-	+
12	750°C – 60 min	+++	-	-	+
13	500°C – 15 min	+++	-	-	+
14	500°C – 30 min	+++	-	-	+
15	600°C – 5 min	+++	-	-	+
16	600°C – 10 min	+++	-	-	+
17	700°C – 5 min	+++	-	-	+
18	700°C – 10 min	+++	-	-	+
19	600°C – 2 min	-	+++	++	+
20	600°C – 3 min	-	+++	-	+++
21	700°C – 3 min	+++	-	-	+

4.1.1. Efecto del tiempo de reacción.

A continuación se presenta una comparación de los resultados obtenidos del análisis por DRX a diferentes tiempos de reacción en el reactor, manteniendo constante la temperatura y la composición de los reactivos (mezcla estequiométrica de Cu_2S y FeS según la reacción 1).

En las tablas 4, 5 y 6 se aprecia formación de bornita en una cantidad muy abundante y formación de calcopirita en una proporción minoritaria. No se observa una diferencia importante en las fases al variar el tiempo de reacción a 750, 700 y 650°C, esto indica que la cinética de la reacción estudiada es muy rápida a estas temperaturas por lo que la reacción se completa casi en su totalidad en todos los tiempos analizados. Además se observa que en la muestra 4 con el menor tiempo a 650°C se encuentra presente calcosina sin reaccionar como fase traza.

Tabla 4. Resultados cualitativos de las muestras obtenidas a 750°C, a 15, 30 y 60 min.

Muestra	Condiciones	Mineralogía cualitativa			
		Bornita	Calcosina	Pirrotita	Calcopirita
10	750°C – 15 min	+++	-	-	+
11	750°C – 30 min	+++	-	-	+
12	750°C – 60 min	+++	-	-	+

Tabla 5. Resultados cualitativos de las muestras obtenidas a 700°C, de 3 a 60 min.

Muestra	Condiciones	Mineralogía cualitativa			
		Bornita	Calcosina	Pirrotita	Calcopirita
21	700°C – 3 min	+++	-	-	+
17	700°C – 5 min	+++	-	-	+
18	700°C – 10 min	+++	-	-	+
7	700°C – 15 min	+++	-	-	+
8	700°C – 30 min	+++	-	-	Tr
9	700°C – 60 min	+++	-	-	+

Tabla 6. Resultados cualitativos de las muestras obtenidas a 650°C, a 15, 30 y 60 min.

Muestra	Condiciones	Mineralogía cualitativa			
		Bornita	Calcosina	Pirrotita	Calcopirita
4	650°C – 15 min	+++	Tr	-	+
5	650°C – 30 min	+++	-	-	+
6	650°C – 60 min	+++	-	-	+

Dada la rápida conversión a bornita se planifican experiencias a 600°C Y 500°C cuyos resultados se presentan en la tabla 7 y 8. En la tabla 7 se aprecia que en la muestra 19 con 2 minutos de reacción, se produjo formación de calcopirita en una proporción minoritaria y se encontró una gran cantidad de los reactivos ocupados (calcosina y pirrotita) sin reaccionar. En la muestra 20 con 3 minutos se puede ver que la pirrotita ya se ha consumido en su totalidad, en cambio ha aparecido una mayor cantidad de calcopirita en las calcinas, además de notar que tanto en esta muestra como en la anterior aun no aparece bornita en los difractogramas. A partir de los 5 hasta los 60 minutos se ve que se formó una gran cantidad de bornita, en cambio la calcopirita se encuentra en una menor proporción con respecto a las muestra a tiempos de 2 y 3 minutos. Esto se puede deber a que la calcopirita reacciona con calcosina para formar bornita, por esta razón al pasar de la muestra de 3 minutos a la de 5 minutos, estos reactivos disminuyen su cantidad y aparece la fase bornita. En las muestras con tiempos mayores a 5 minutos se mantiene como única fase mayoritaria la bornita

Tabla 7. Resultados cualitativos de las muestras obtenidas a 600°C, de 2 a 60 min.

Muestra	Condiciones	Mineralogía cualitativa			
		Bornita	Calcosina	Pirrotita	Calcopirita
19	600°C – 2 min	-	+++	++	+
20	600°C – 3 min	-	+++	-	+++
15	600°C – 5 min	+++	-	-	+
16	600°C – 10 min	+++	-	-	+
1	600°C – 15 min	+++	+	-	+
2	600°C – 30 min	+++	+	-	+
3	600°C – 60 min	+++	-	-	+

En la tabla 8 se puede observar la formación de bornita como fase muy abundante y se aprecia la formación de calcopirita en una proporción minoritaria, que por lo que hemos visto hasta ahora, se podría tratar de una fase intermedia en el mecanismo de reacción.

Tabla 8. Resultados cualitativos de las muestras obtenidas a 500°C, a 15 y 30 min.

Muestra	Condiciones	Mineralogía cualitativa			
		Bornita	Calcosina	Pirrotita	Calcopirita
13	500°C – 15 min	+++	-	-	+
14	500°C – 30 min	+++	-	-	+

4.1.2. Efecto de la temperatura.

A continuación se presenta una comparación de los resultados del análisis por DRX a diferentes temperaturas de trabajo, manteniendo constante el tiempo y la composición de los reactivos (mezcla estequiométrica de Cu_2S y FeS).

En las tablas 9, 10, 11, 12 y 13 no se observa diferencia al variar la temperatura entre 500 a 750°C, se puede distinguir formación de calcopirita como fase minoritaria y de bornita como fase muy abundante, también se muestra la presencia de calcosina sin reaccionar en las muestras 10, 17 y 18.

Tabla 9. Resultados cualitativos de las muestras obtenidas a 60 min. de 600 a 750°C.

Muestra	Condiciones	Mineralogía cualitativa			
		Bornita	Calcosina	Pirrotita	Calcopirita
19	600°C – 60 min	+++	-	-	+
12	650°C – 60 min	+++	-	-	+
9	700°C – 60 min	+++	-	-	+
3	750°C – 60 min	+++	-	-	+

Tabla 10. Resultados cualitativos de las muestras obtenidas a 30 min. de 500 a 750°C.

Muestra	Condiciones	Mineralogía cualitativa			
		Bornita	Calcosina	Pirrotita	Calcopirita
21	500°C – 30 min	+++	-	-	+
18	600°C – 30 min	+++	+	-	+
11	650°C – 30 min	+++	-	-	+
8	700°C – 30 min	+++	-	-	+
2	750°C – 30 min	+++	-	-	Tr

Tabla 11. Resultados cualitativos de las muestras obtenidas a 15 min. de 500 a 750°C.

Muestra	Condiciones	Mineralogía cualitativa			
		Bornita	Calcosina	Pirrotita	Calcopirita
20	500°C – 15 min	+++	-	-	+
17	600°C – 15 min	+++	+	-	+
10	650°C – 15 min	+++	+	-	+
6	700°C – 15 min	+++	-	-	+
1	750°C – 15 min	+++	-	-	+

Tabla 12. Resultados cualitativos de las muestras obtenidas a 10 min. de 600 y 700°C.

Muestra	Condiciones	Mineralogía cualitativa			
		Bornita	Calcosina	Pirrotita	Calcopirita
16	600°C – 10 min	+++	-	-	+
6	700°C – 10 min	+++	-	-	+

Tabla 13. Resultados cualitativos de las muestras obtenidas a 5 min. de 600 y 700°C.

Muestra	Condiciones	Mineralogía cualitativa			
		Bornita	Calcosina	Pirrotita	Calcopirita
15	600°C – 5 min	+++	-	-	+
5	700°C – 5 min	+++	-	-	+

En la tabla 14 se puede observar que para la muestra 14 a 600°C y 3 minutos aún no se nota formación de bornita, pero en la muestra 4 a 700°C esta ya es una fase muy abundante. Esto muestra que la cinética de la reacción se hace más rápida al aumentar la temperatura en 100°C. Además en la muestra de 600°C se puede encontrar todavía una gran cantidad de calcosina sin reaccionar, que luego a 700°C desaparece. Esto se puede deber a una posible reacción con la calcopirita para formar bornita, lo que explicaría también que en la muestra 4 a 700°C haya una menor cantidad de calcopirita.

Tabla 14. Resultados cualitativos de las muestras obtenidas a 3 min. de 600 y 700°C.

Muestra	Condiciones	Mineralogía cualitativa			
		Bornita	Calcosina	Pirrotita	Calcopirita
14	600°C – 3 min	-	+++	-	+++
4	700°C – 3 min	+++	-	-	+

4.2. Caracterización mineralógica de una muestra.

Con el objetivo de comprobar la interpretación de los difractogramas en relación a la presencia de las fases mencionadas anteriormente es que se realizó una caracterización mineralógica y mineraloquímica a la muestra 1 (750°C – 60 min.) en un sistema QEMSCAN® Tescan con software Idiscover, Imeasure 4.2 Beta QS y SEM Vega 3.5.

Los resultados proporcionados por este equipo permiten hacer un análisis partícula por partícula como se muestra en la figura 11. La figura 10 muestra los colores de referencia para cada una de las fases identificadas.

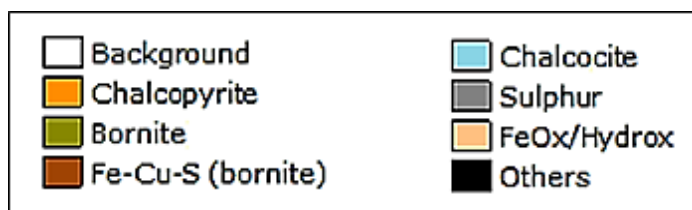


Figura 10. Lista de colores para la caracterización mineralógica.

(Llamado falso color cuando se utiliza para la identificación de una fase en las partículas).

A continuación se presenta una tabla con los resultados del análisis, se puede ver que las fase encontradas coinciden con las resultados del análisis por DRX de la misma muestra, ya que tanto la bornita como la calcopirita aparecen en las mismas proporciones. Además de estas dos fases también se muestra las fases calcosina, azufre y óxido de hierro que no se muestran identificadas en el correspondiente difractograma de la muestra, esto se puede deber a que como están presentes en una proporción muy pequeña, su identificación resulta muy difícil.

Tabla 15. Cuantificación de fases muestra 750°C - 60 min. sistema QEMSCAN®.

Fase	Cuantificación (% peso)
Chalcopyrite	2.54
Bornite	66.24
Fe-Cu-S (bornite)	26.62
Chalcocite	1.37
Sulphur	1.37
FeOx/Hydrox	0.37
Others	1.49

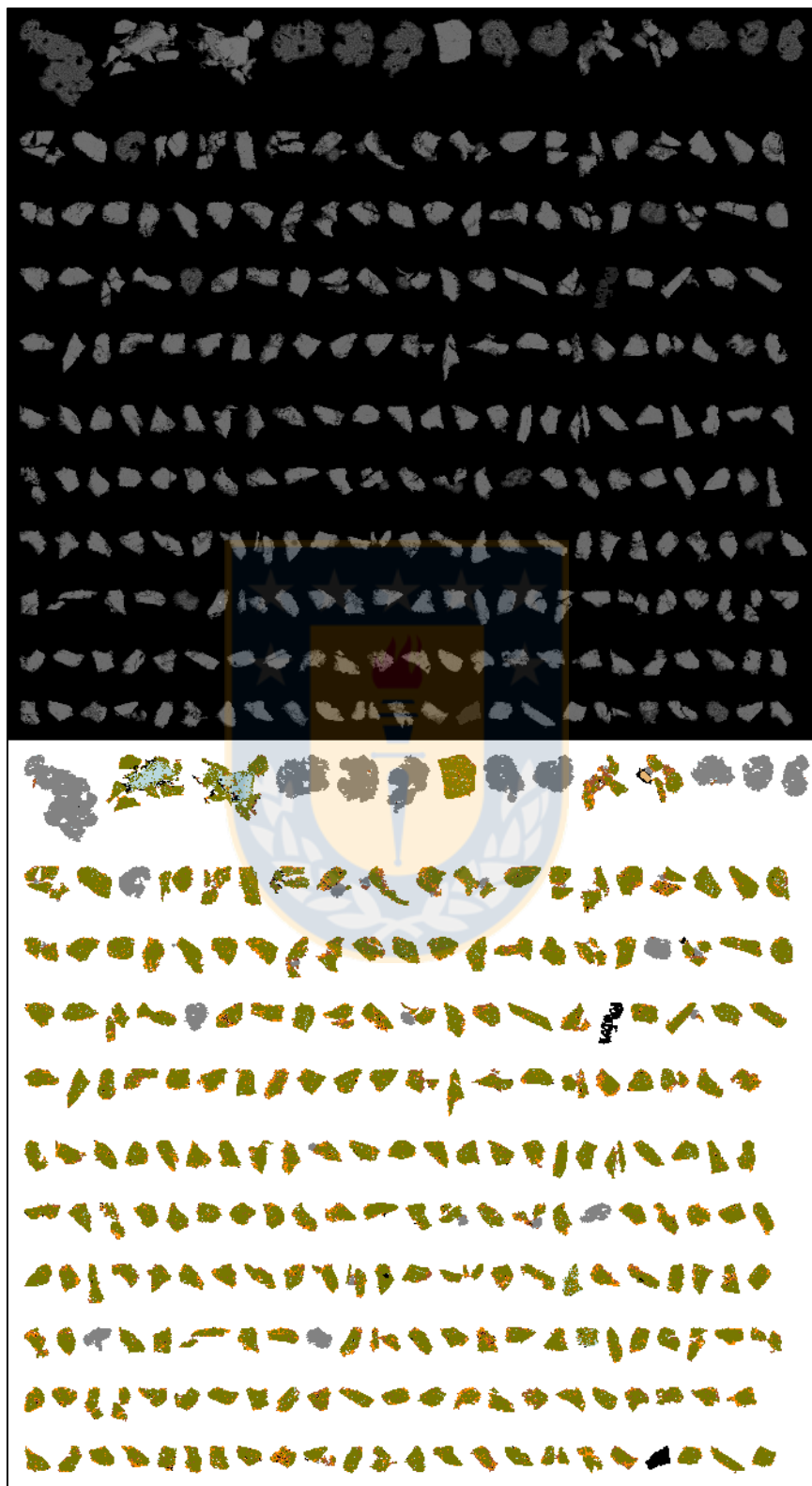


Figura 11. Identificación en falso color de un grupo de partículas de la muestra 3 a 750°C - 60 min.

4.3. Análisis de la proporción bornita/calcopirita en las muestras.

Se ha visto que a partir del minuto 5 e independiente de la temperatura de trabajo, los principales productos formados fueron bornita como fase muy abundante y calcopirita en cantidades minoritarias. Ahora con el objetivo de determinar aproximadamente la proporción en la que se encuentran estas dos fase y el efecto tanto del tiempo de reacción como de la temperatura en la misma, es que se hizo un análisis a varias muestras mediante microscopia de luz reflejada y su correspondiente análisis de imágenes a las fotografía digitales captadas en el microscopio.

Al observar las muestras en un microscopio de luz reflejada se aprecia que en cada muestra observada, aproximadamente el 60% del universo de partículas consisten en una matriz de bornita con intercrecimientos de calcopirita, como se ve en las partículas de las figuras 12, 13 y 14. Las únicas excepciones son las muestras 19 a 600°C - 60 min y la 20 a 500°C - 15 min, en donde aproximadamente el 10% del total de partículas tienen esta forma, ya que en la primera existe una gran cantidad de reactivos sin reaccionar en la muestra y la segunda que está compuesta principalmente por partículas de calcopirita y calcosina.

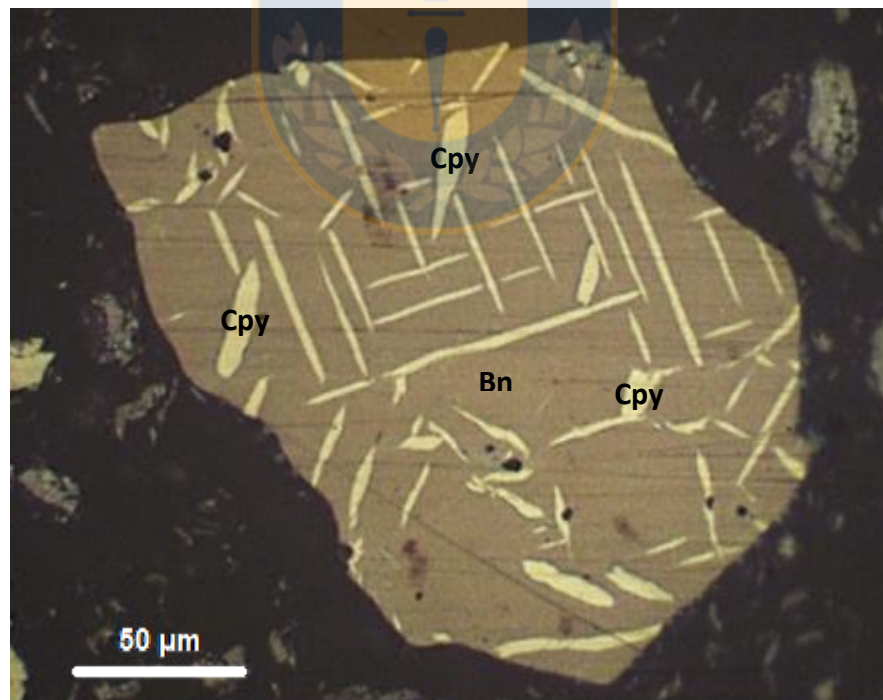


Figura 12. Partícula de bornita y calcopirita. Muestra 5 a 650°C – 30 min.

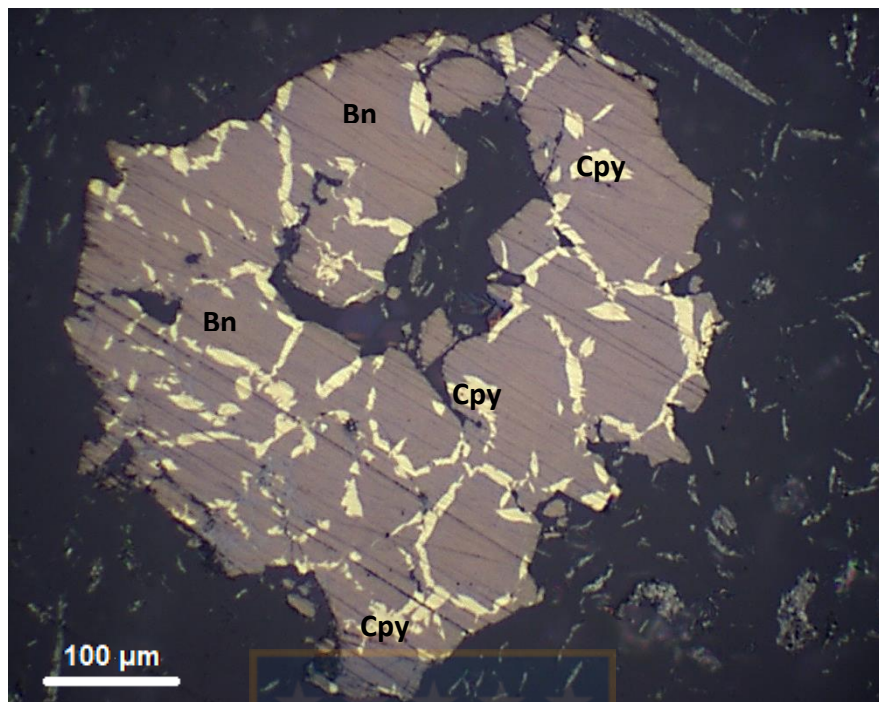


Figura 13. Partícula de bornita y calcopirita. Muestra 4 a 600°C – 60 min.

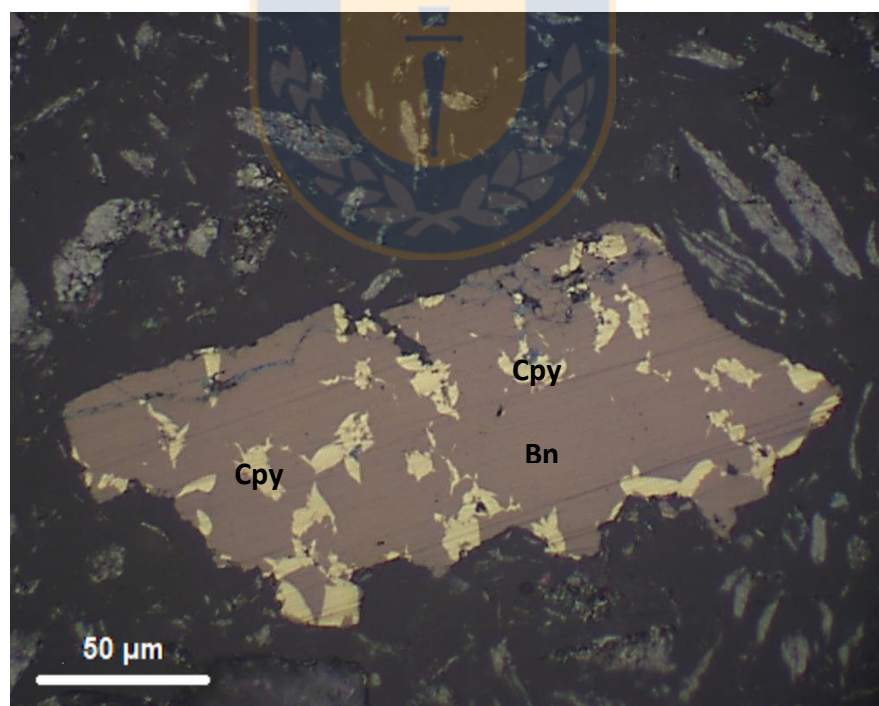


Figura 14. Partícula de bornita y calcopirita. Muestra 8 a 700°C – 30 min.

El otro 40% aproximado de lo que se componen las muestras consiste básicamente en partículas de bornita, algunas de calcosina y de calcopirita, como se ve en las siguientes figuras:

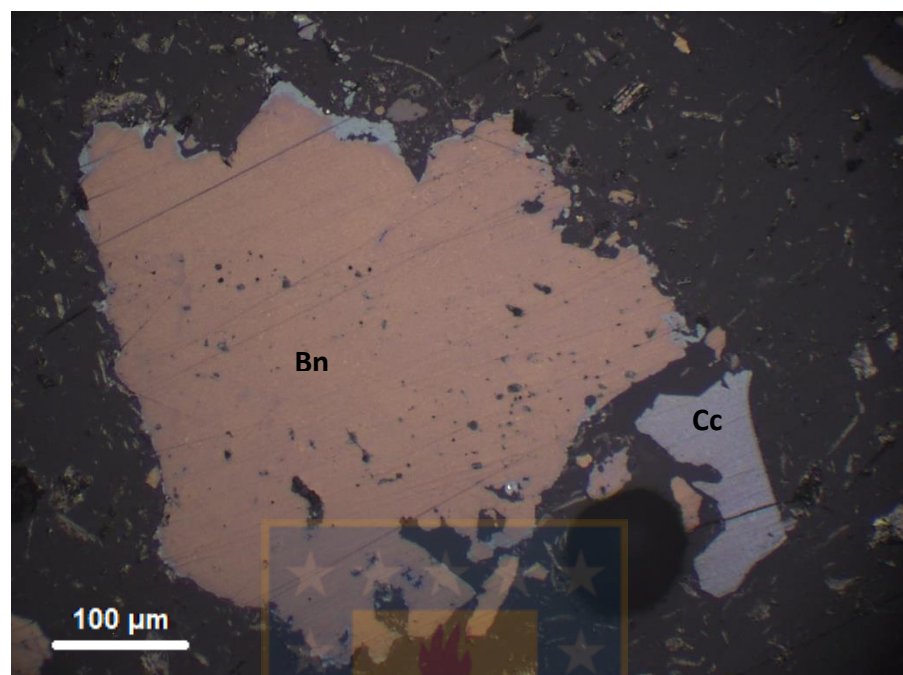


Figura 15. Partículas de bornita y calcosina. Muestra 12 a 750°C – 60 min.

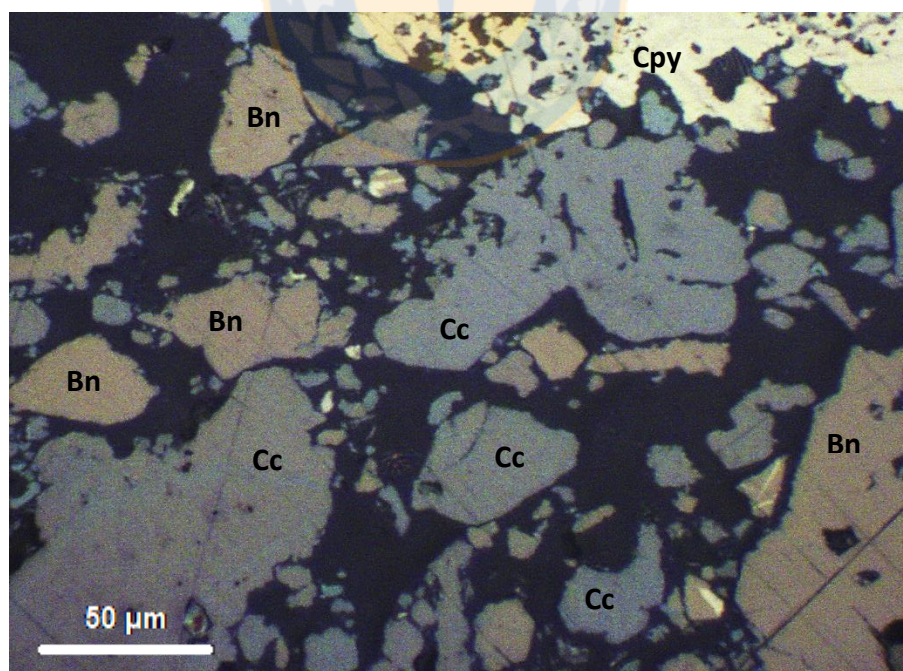


Figura 16. Partículas de bornita, calcosina y calcopirita. Muestra 1 a 600°C – 15 min.

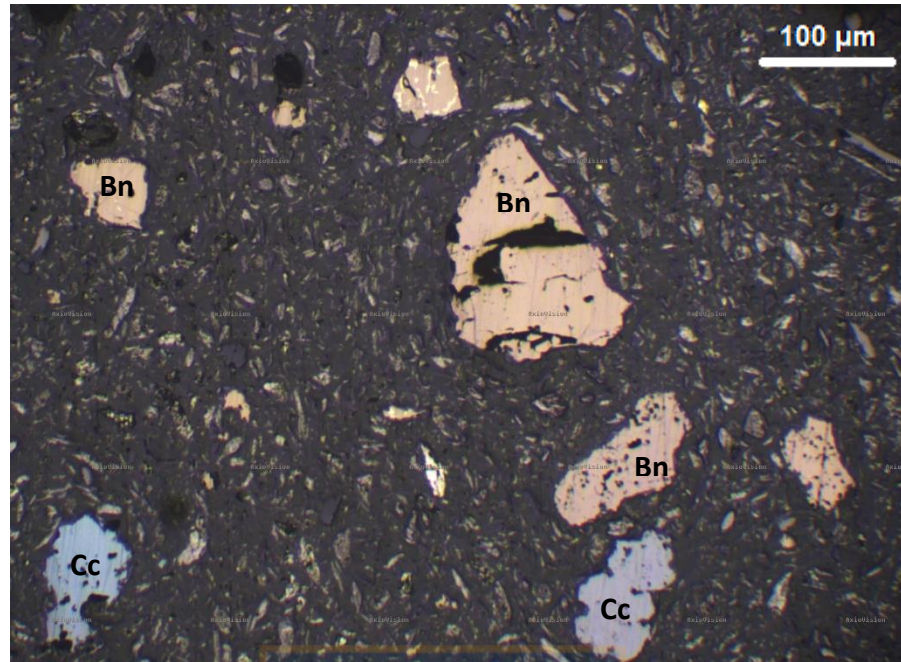


Figura 17. Partículas de bornita y calcosina. Muestra 21 a 700°C – 3 min.

Ahora sabiendo cual es la forma en que se distribuyen las dos fases más abundantes presentes y con el fin de determinar un porcentaje aproximado del área de cada fase en las partículas elegidas para así también obtener sus porcentajes en volumen y peso, es que se empleó una técnica de cuantificación de fases llamada análisis de imagen. Esta técnica se aplicó a varias fotos de partículas individuales representativas de distintas muestras tomadas en microscopio.

El análisis de imagen se realizó con el software imageJ, programa de procesamiento de imagen digital de dominio público programado en Java y desarrollado por NIH (National Institutes of Health), en su versión 1.50i. Las fotos de las partículas representativas fueron obtenidas en un microscopio olympus modelo CK40M y captadas con una cámara ZEISS Axiocam ICc3.

El software entrega una respuesta correspondiente al área (en μm^2) de cada fase y estos valores son una buena estimación del volumen (en μm^3) de cada una, con esto estamos asumiendo que lo medido en una superficie pulida (bidimensional) es extrapolable a la distribución que tiene la fase mineral en tres dimensiones. Esta suposición en la mayoría de los casos es correcta (muestras con distribución aleatoria de las especies). Finalmente teniendo los volúmenes estimados se hizo un cálculo estimado del porcentaje en peso de cada fase en la muestra.

4.3.1. Efecto del tiempo de reacción

Esta técnica para determinar la conversión en peso se aplicó a todas las pruebas realizadas a 600°C. Para esto se tomaron fotos en microscopio a varias partículas, se eligieron cuatro por muestra para hacer el análisis y así sacar un promedio. En las siguientes tablas tenemos los resultados obtenidos para la bornita y la calcopirita.

Tabla 16. Resultados del análisis para bornita. Muestras a 600°C. de 2 a 60 min.

Muestra	Condiciones	Área medida (μm^2)	Vol. estimado (μm^3)	% Peso estimado
20	600°C – 3 min	18182.6	18182.6	55.15
16	600°C – 10 min	37577.9	37577.9	83.40
1	600°C – 15 min	21348.8	21348.8	85.11
2	600°C – 30 min	19550.0	19550.0	88.93
3	600°C – 60 min	13979.7	13979.7	93.30

Tabla 17. Resultados del análisis para calcopirita. Muestras a 600°C. de 2 a 60 min.

Muestra	Condiciones	Área medida (μm^2)	Vol. estimado (μm^3)	% Peso estimado
20	600°C – 3 min	16357.6	16357.6	44.85
16	600°C – 10 min	8393.8	8393.8	16.60
1	600°C – 15 min	4447.0	4447.0	14.89
2	600°C – 30 min	2945.2	2945.2	11.07
3	600°C – 60 min	1168.6	1168.6	6.70

En las figuras 20 y 21 se puede apreciar la variación de las proporciones finales de bornita/calcopirita para las diferentes condiciones ahora de tiempo de reacción en el reactor. Podemos observar que a medida que las pruebas fueron más largas la cantidad de calcopirita en las muestras disminuyó desde un 44.85% aprox. en peso hasta un 6.70% y por el otro lado la bornita aumentó de un 55.15 aprox. en peso hasta un 93.30%. Esto al igual que en la sección anterior se puede deber a que la calcopirita se va consumiendo para formar bornita. Es evidente que si se produce la reacción entre calcosina y calcopirita mencionada anteriormente, al permanecer las muestras más tiempo en el reactor, la reacción tendrá una mayor conversión. La mayor variación se presenta entre los 3 y 10 minutos con una disminución de la calcopirita en un 28.25%, entre los 10 y 60 minutos el cambio solo es del 9.90%.

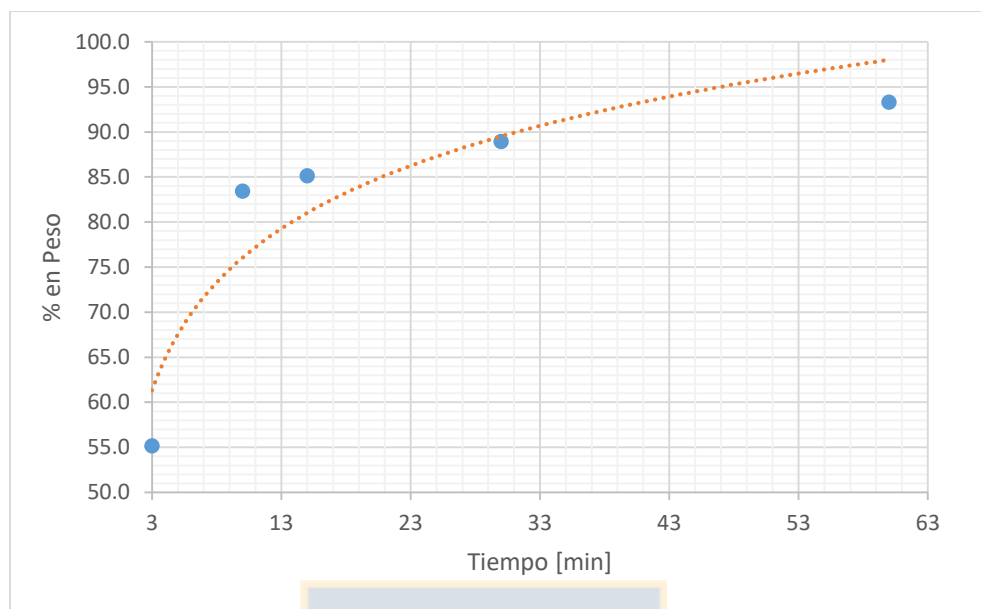


Figura 18. Variación de la conversión a bornita en función del tiempo a 600°C.

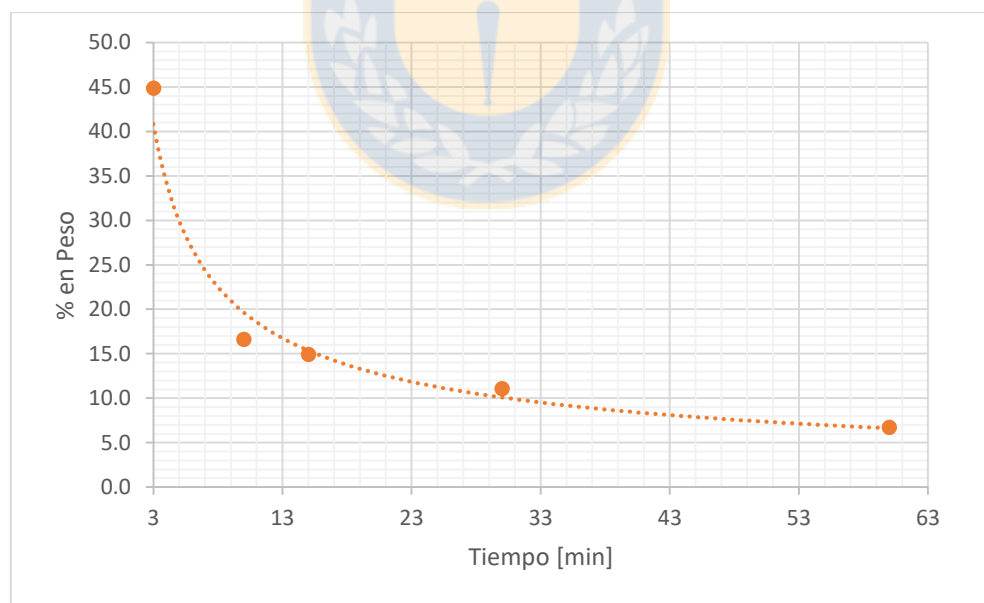


Figura 19. Variación de la conversión de calcopirita en función del tiempo a 600°C.

4.3.2. Efecto de la temperatura de trabajo

Esta técnica para determinar la conversión en peso se aplicó a las pruebas realizadas a 30 minutos. Para esto se tomaron fotos en microscopio a varias partículas, se eligieron cuatro por muestra para hacer el análisis y así sacar un promedio de los resultados. En las siguientes tablas tenemos los resultados obtenidos para la bornita y la calcopirita.

Tabla 18. Resultados del análisis para bornita. Muestras a 30 min. de 500 a 750°C.

Muestra	Condiciones	Área medida (μm^2)	Vol. estimado (μm^3)	% Peso estimado
21	500°C – 30 min	22823.9	22823.9	67.09
18	600°C – 30 min	19550.0	19550.0	88.93
11	650°C – 30 min	17609.8	17609.8	89.74
8	700°C – 30 min	13851.8	13851.8	90.96
2	750°C – 30 min	9428.3	9428.3	99.34

Tabla 19. Resultados del análisis para calcopirita. Muestras a 30 min. de 500 a 750°C.

Muestra	Condiciones	Área medida (μm^2)	Vol. estimado (μm^3)	% Peso estimado
21	500°C – 30 min	12802.1	12802.1	32.91
18	600°C – 30 min	2945.2	2945.2	11.07
11	650°C – 30 min	2458.6	2458.6	10.26
8	700°C – 30 min	1649.6	1649.6	9.04
2	750°C – 30 min	80.1	80.1	0.66

En las figuras 18 y 19 se puede apreciar la variación de las proporciones finales de bornita/calcopirita para las diferentes condiciones de las pruebas. Se puede ver que a medida que se aumenta la temperatura la cantidad de calcopirita en las muestras disminuyó desde un 32.91% aprox. en peso hasta un 0.66% y por el otro lado la bornita aumentó de un 67.09 aprox. en peso hasta un 99.34%. Esto se puede deber a que la calcopirita que en un comienzo se genera en gran cantidad, se va consumiendo al reaccionar con calcosina para así formar bornita. Al pasar de los 500 a los 600°C se produce la mayor disminución de calcopirita cerca del 21.84%, entre los 600 y 700°C solo se produjo una variación del 2.03% y entre 700 y 750°C del 8.38%.

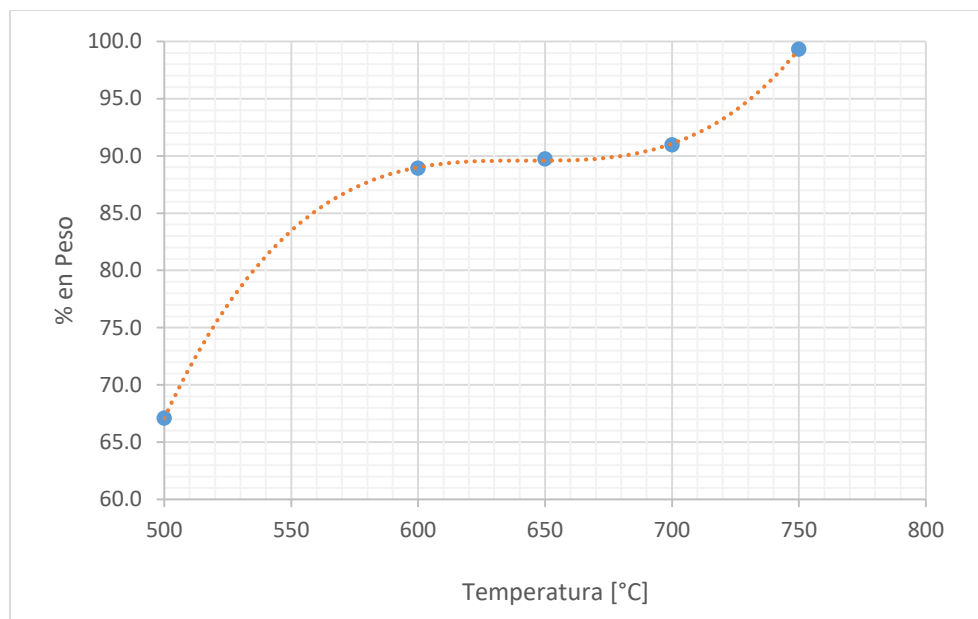


Figura 20. Variación de la conversión a bornita en función de la temperatura a 30 min de reacción.

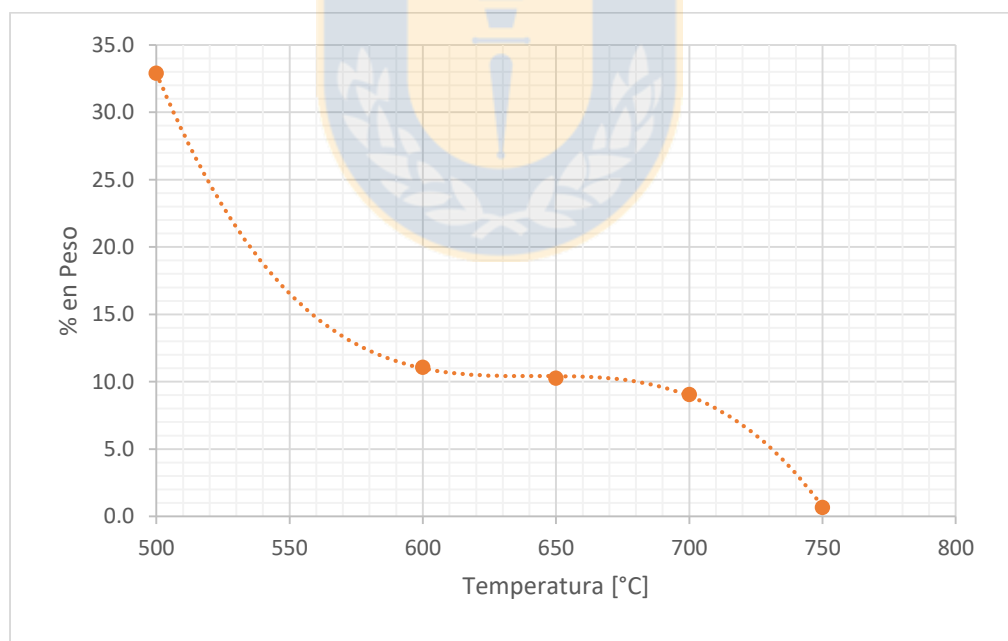


Figura 21. Variación de la conversión de calcopirita en función de la temperatura a 30 min de reacción.

Finalmente de acuerdo a los análisis efectuados anteriormente, se propone un mecanismo de reacción en dos etapas. La primera consiste en la formación de calcopirita a partir de calcosina, pirrotita y azufre gaseoso. En esta reacción se consumiría toda la pirrotita de las muestras, pero no toda la calcosina, por eso esta última aún se encuentra en difractogramas con condiciones de temperatura y tiempo altos. La segunda etapa corresponde a la formación de bornita a partir de la calcopirita formada anteriormente que reacciona con la calcosina no consumida en la primera etapa.

El mecanismo de reacción se presenta a continuación con sus respectivos datos termodinámicos (obtenidos de la base de datos del software HSC Chemistry 6.0 [4]) a 700°C que es la temperatura a la cual se realiza el proceso de tostación de concentrados de cobre



$$\Delta H^o_{973K} = -274.80 \text{ kJ/mol}$$

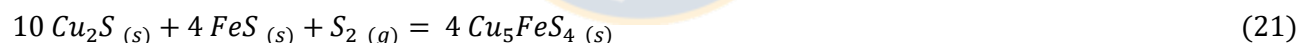
$$\Delta G^o_{973K} = -81.21 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H^o_{973K} = -163.01 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^o_{973K} = -76.32 \text{ kJ/mol}$$

Para dar la reacción global estudiada:



$$\Delta H^o_{973K} = -437.81 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^o_{973K} = -157.53 \text{ kJ/mol}$$

Las reacciones (19) y (20) tienen un ΔG negativo por lo que deberían ocurrir en la práctica debido a esto se hicieron 2 pruebas más a modo de comprobar esto. La primera con la proporción estequiométrica de los reactivos que se muestra en la reacción (19) (Razón de $\text{Cu}_2\text{S}/\text{FeS} = 1/2$) en presencia de azufre gaseoso y la segunda con los reactivos en las proporciones estequiométricas de la reacción (20) (Razón de $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CuFeS}_2 = 1/2$) en atmosfera de nitrógeno. En las siguientes tablas se presenta un resumen de los análisis por DRX de las pruebas anteriormente explicadas.

Tabla 20. Resultados cualitativos de la reacción de formación de calcopirita.

Muestra	Condiciones	Mineralogía cualitativa				
		Bornita	Calcosina	Pirrotita	Calcopirita	Magnetita
22	700°C – 5 min	-	-	+	+++	+
23	700°C – 15 min	-	-	-	+++	+

A continuación se presentan fotos tomadas en microscopio de la muestra en cuestión:

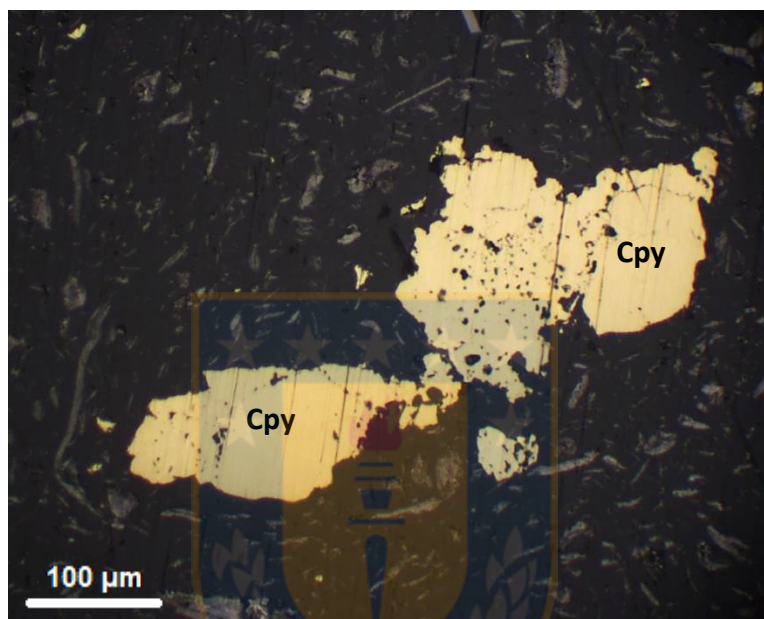
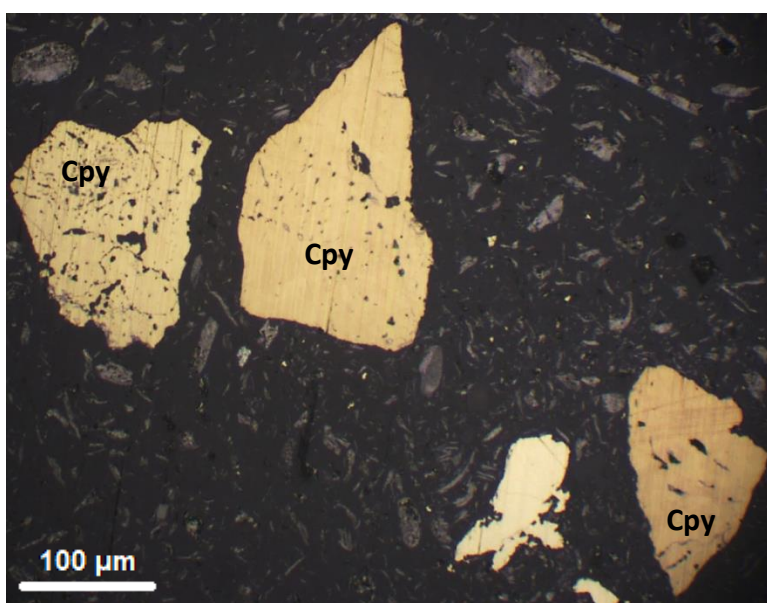
**Figura 22.** Partículas de calcopirita. Muestra 700°C – 5 min.**Figura 23.** Partícula de bornita y calcopirita. Muestra 700°C – 15 min.

Tabla 21. Resultado cualitativo de la reacción de formación de bornita a partir de Cu_2S y CuFeS_2 .

Muestra	Condiciones	Mineralogía cualitativa				
		Bornita	Calcosina	Pirrotita	Calcopirita	Magnetita
24	700°C – 5 min	+++	-	-	-	-

A continuación se presentan fotos tomadas en microscopio de la muestra en anterior:

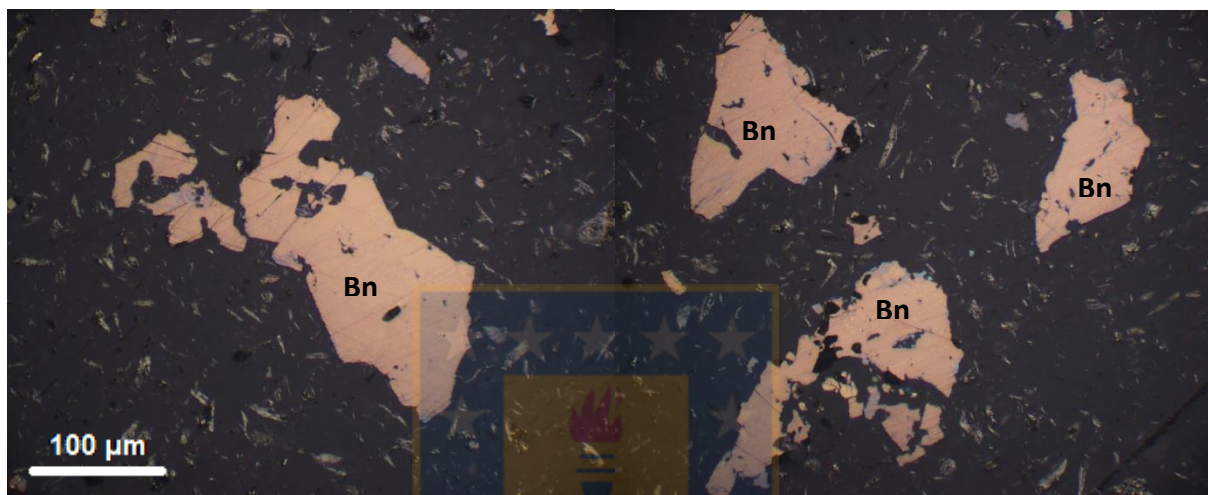


Figura 24. Partículas de bornita. Muestra 700°C – 5 min.

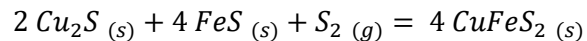
Los resultados de las tablas 20 y 21 confirman el mecanismo de reacción propuesto.

5. Conclusiones

De los resultados obtenidos mediante análisis por difracción de rayos x y los análisis de imágenes, se comprobó la formación de bornita mediante reacción de estado sólido de Cu_2S y FeS , en presencia de azufre gaseoso, en el rango de temperatura de 500 a 750C.

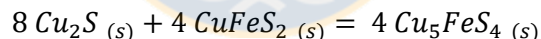
La reacción tiene una cinética rápida de tal forma que a los 5 minutos la reacción es prácticamente completa, además en pruebas con 2 y 3 minutos de reacción se detectó la formación de calcopirita la cual posteriormente tiende a disminuir y dar origen a la bornita

El mecanismo de reacción de formación de bornita se descubrió que consiste de dos etapas. La primera etapa es la formación de calcopirita por reacción entre Cu_2S y FeS , en estado sólido, en presencia de azufre gaseoso de acuerdo a la reacción.



En las experiencias realizadas a 600°C, se aprecia que en un comienzo la calcopirita aumenta en cantidad rápidamente al mismo tiempo que la pirrotita disminuye hasta consumirse prácticamente en su totalidad, lo que señala que la relación molar entre estas especies podría ser directamente proporcional. Esta etapa tiene una cinética muy rápida esto se evidencia en que al pasar de la prueba 19 de condiciones 600°C – 2 min a la prueba 20 de condiciones 600°C – 3 min, la calcopirita pasa de ser una fase minoritaria a una muy abundante.

La segunda etapa es la de formación de bornita a partir de la reacción en estado sólido de calcosina con la calcopirita formada en la primera parte, de acuerdo a la reacción.



A 600°C la calcopirita alcanza su máxima concentración alrededor de los 3 minutos con un 44.85% en peso y después de 60 minutos disminuye hasta un 6.7%, en la misma medida que la bornita aumenta de 55.15% a un 93.30%, lo que señala que la relación molar entre estas especies también podría ser directamente proporcional. Esta etapa tiene una cinética más lenta que la primera (figuras 18 y 20) en donde se ve que para los tiempo más altos como 15, 30 o 60 minutos, la reacción propuesta sigue ocurriendo. También se observa que al aumentar la temperatura para un mismo tiempo de reacción la cantidad de bornita en las muestras finales también lo hace desde un 67.09% a un 99.34% en peso, esto ocurre debido a que al elevar la temperatura de trabajo crece la difusión entre las especies y así aumenta la velocidad de reacción.

Finalmente se demostró mediante análisis por DRX (tablas 20 y 21), y por microscopia de luz reflejada (figuras 22, 23 y 24) que las reacciones (19) y (20) del mecanismo de formación de bornita, ocurren en la práctica, usando la misma metodología experimental que en la demás pruebas.

6. Bibliografía

- 1) Peacey J., Xian-Jian G., and Robles E., 2004, "Copper hydrometallurgy-current status, preliminary economics, future directions and positioning versus smelting." Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 14, pp. 560-568.
- 2) Ruiz M., Bello R., and Padilla R., 2013, "Removal of arsenic from enargite rich copper concentrates." In L. Zhan et al (eds) Materials processing fundamentals. Wiley, Hoboken, pp. 217-223.
- 3) Wilkomirsky I., Parra R., Parada F. and Balladares E. "Mineralochemical characterization of calcines and flue dusts during Neutral roasting of arsenic copper concentrates in the pilot plant of University of concepción." In Conference of Metallurgists Proceedings 2014.
- 4) HSC Chemistry 6.0© and databases, Outotec Oy, Finland.
- 5) H. Guo and W. T. Yen, "Selective flotation of enargite from chalcopyrite by electrochemical control," Minerals Engineering, vol. 18, pp. 605-612, May 2005.
- 6) I. Mihajlovic, N. Strbac, Z. Zivkovic, R. Kovacevic, and M. Stehernik, "A potential method for arsenic removal from copper concentrates," Minerals Engineering, vol. 20, pp. 26-33, Jan 2007.
- 7) Padilla, R., Fan, Y., Sánchez, M. & Wilkomirsky, I. "Arsenic volatilization from enargite concentrate", EPD Congress 1997, B. Mishra, Ed., TMS, Warrendale, Pennsylvania, (1997), 73 – 83.
- 8) I. Wilkomirsky, R. Parra, F. Parada and E. Balladares, to be published on Metallurgical and Materials Transactions B, "Physico-chemistry and kinetics mechanisms of partial roasting of high arsenic copper concentrates".
- 9) P. Couwe, P. Minet and R. Sheridan, "Selective roasting of complex sulfide material", in Advances in Sulphide Smelting, H. Y. Sohn et al Eds., The AIME Soc. Publ., pp. 427-449, 1983.
- 10) Ayling, B., Rose, P., Petty, S., Zemach, E., & Drakos, P. (2012). QEMSCAN (Quantitative Evaluation of Minerals by Scanning Electron Microscopy): Capability and Application to Fracture Characterization in Geothermal Systems. 37 Workshop on Geothermal Reservoir Engineering. California: Stanford University.

- 11) Pirrie, D., Butcher, A., Power, M., Gottlieb, P., & Miller, G. (2004). Rapid quantitative mineral and phase analysis using automated scanning electron microcopy (QemSCAN); potential applications in forensic geoscience. Geological Society, Special Publications, 123-136.
- 12) Mukherjee, S. (2011). Applied Mineralogy: Applications in Industry and Enviroment. Kolkata: Springer.
- 13) Gribble, C., & Hall, A. (1985). A Practical Introduction to Optical Mineralogy. United Kingdom: George Allen & Urwin.
- 14) PIRARD E., 1997. Colour image analysis in mineralography COM-IMA. Short Course "Modern Approaches to ore and environmental mineralogy", Porto, Septiembre,1997.
- 15) COCHILCO. (2016). Anuario 2016.



7. Anexos

Tabla 22. Datos para construir perfil térmico.

Largo [cm]	Temperatura de operación 600 [°C]	Temperatura de operación 650 [°C]	Temperatura de operación 700 [°C]	Temperatura de operación 750 [°C]
0	130	128	152	171
2	137	137	164	187
4	145	151	179	202
6	154	166	191	210
8	169	181	205	227
10	180	200	222	248
12	201	221	241	272
14	224	244	274	299
16	253	275	312	340
18	288	312	355	397
20	328	353	405	446
22	372	403	450	503
24	411	456	507	560
26	449	512	559	610
28	488	560	610	657
30	525	596	643	699
32	552	620	671	724
34	579	636	692	738
36	595	647	699	749
38	602	649	700	751
40	600	650	702	750
42	600	650	700	750
44	592	642	692	744
46	575	626	678	732
48	557	605	661	714
50	529	584	637	690
52	487	548	603	657
54	443	500	562	610
56	401	451	512	560
58	362	399	457	503
60	321	353	404	446
62	281	312	357	397
64	250	275	309	350
66	224	244	272	312
68	201	221	243	282
70	183	200	219	254
72	169	181	200	233

74	154	166	185	214
76	140	151	172	200
78	127	137	160	183
80	117	128	149	165
82	109	120	138	149
84	103	112	130	137
86	96	104	120	127
88	90	97	108	116
90	86	93	96	107

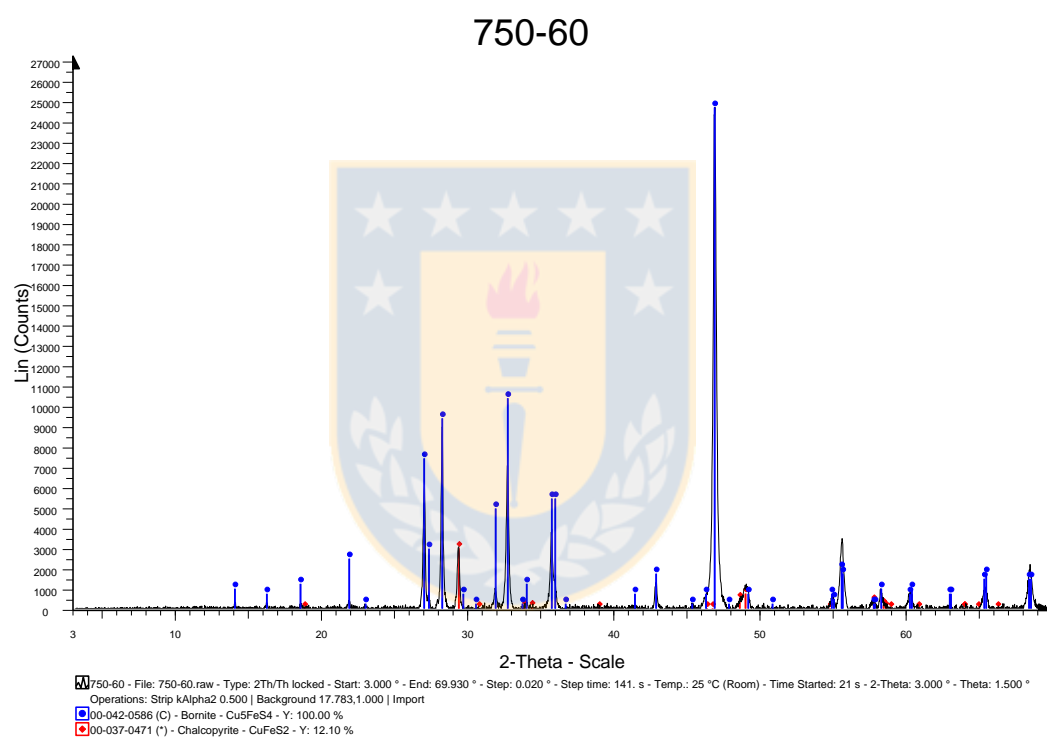


Figura 25. Difractograma. Muestra 750°C – 60 min.

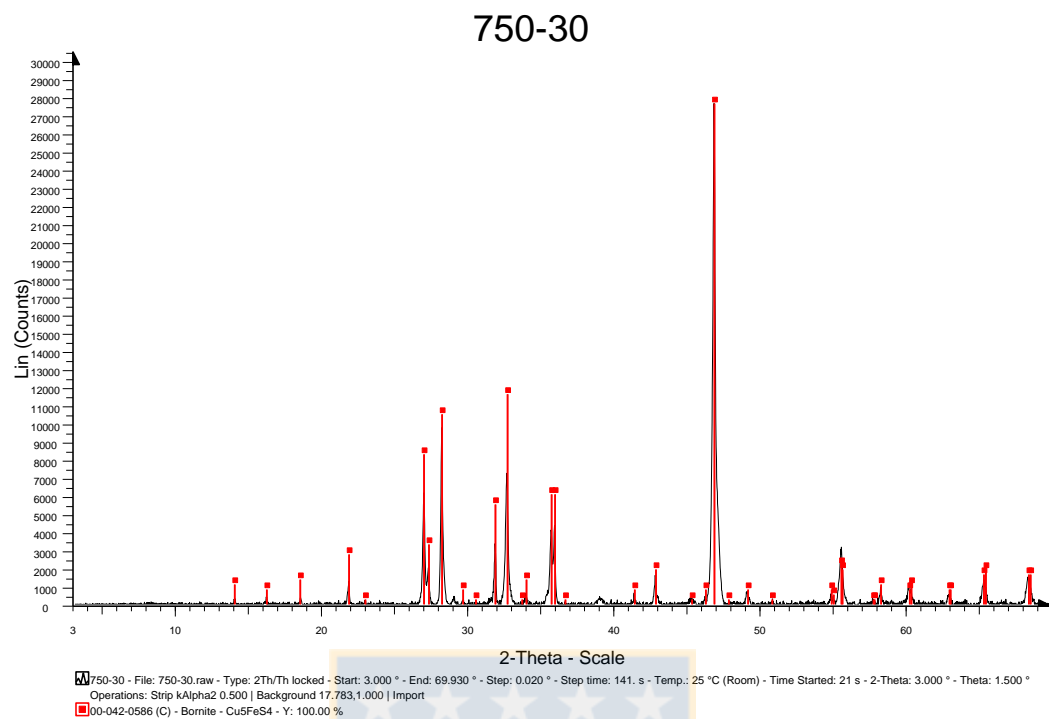


Figura 26. Difractograma. Muestra 750°C – 30 min.

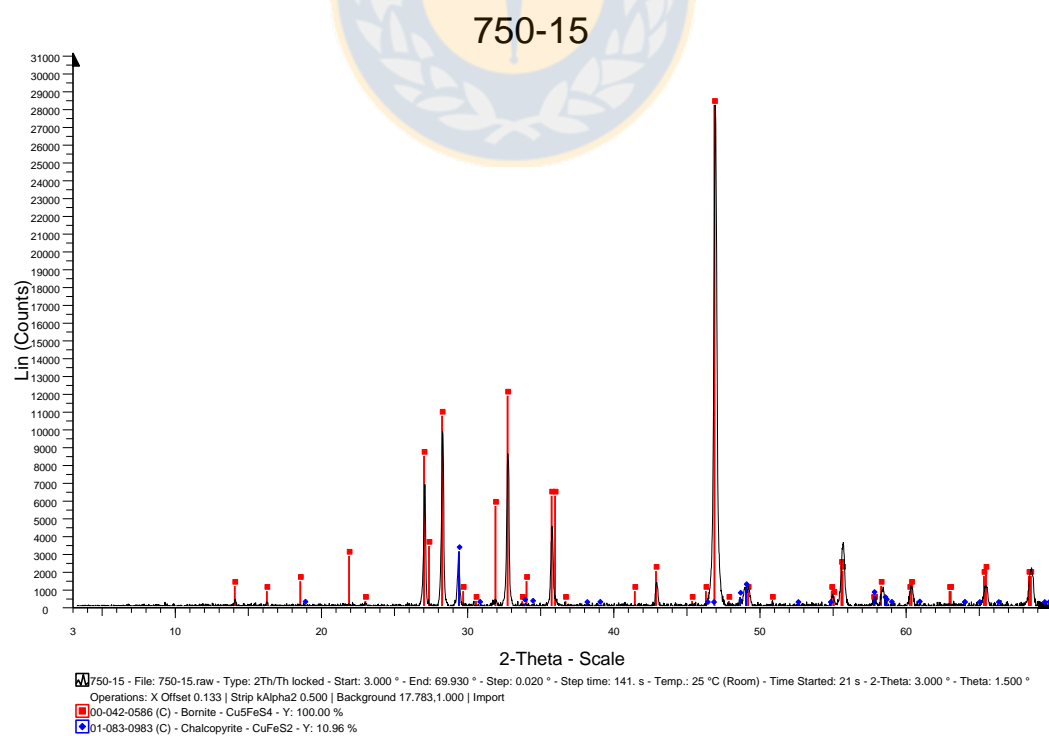


Figura 27. Difractograma. Muestra 750°C – 15 min.

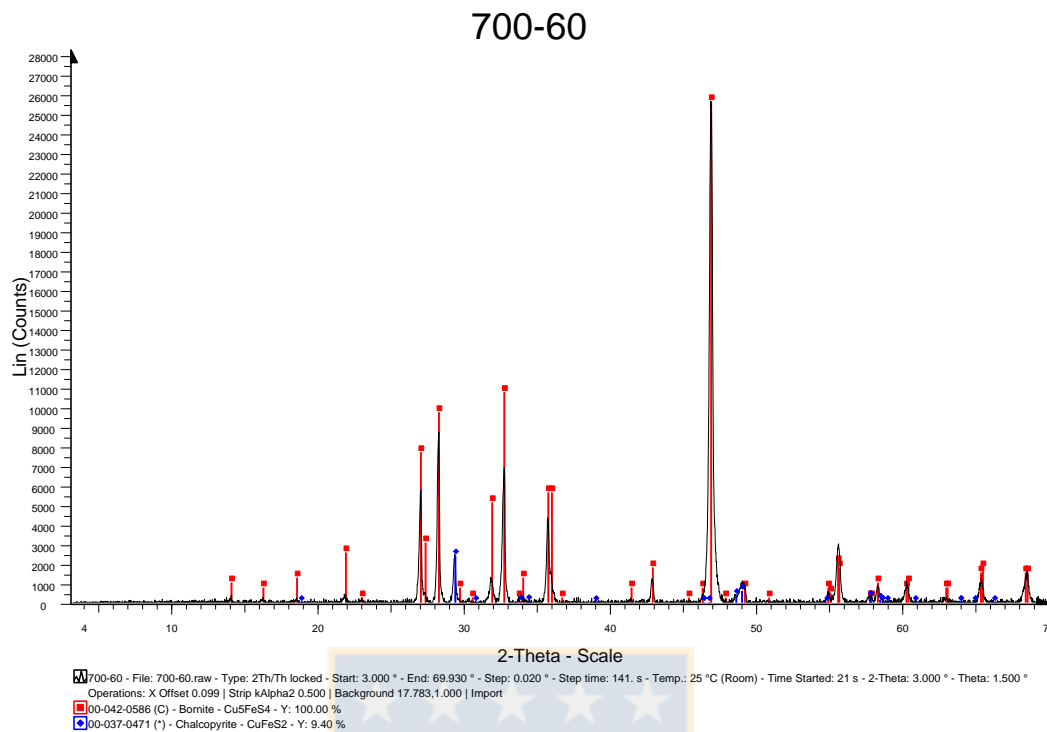


Figura 28. Difractograma. Muestra 700°C – 60 min.

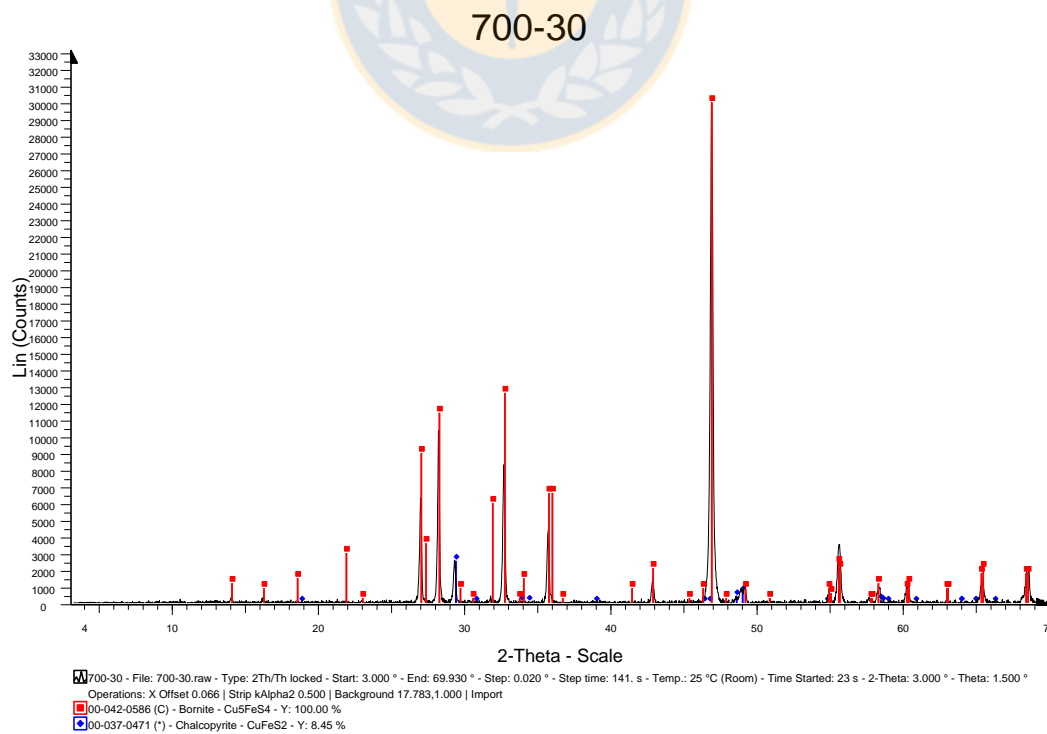


Figura 29. Difractograma. Muestra 700°C – 30 min.

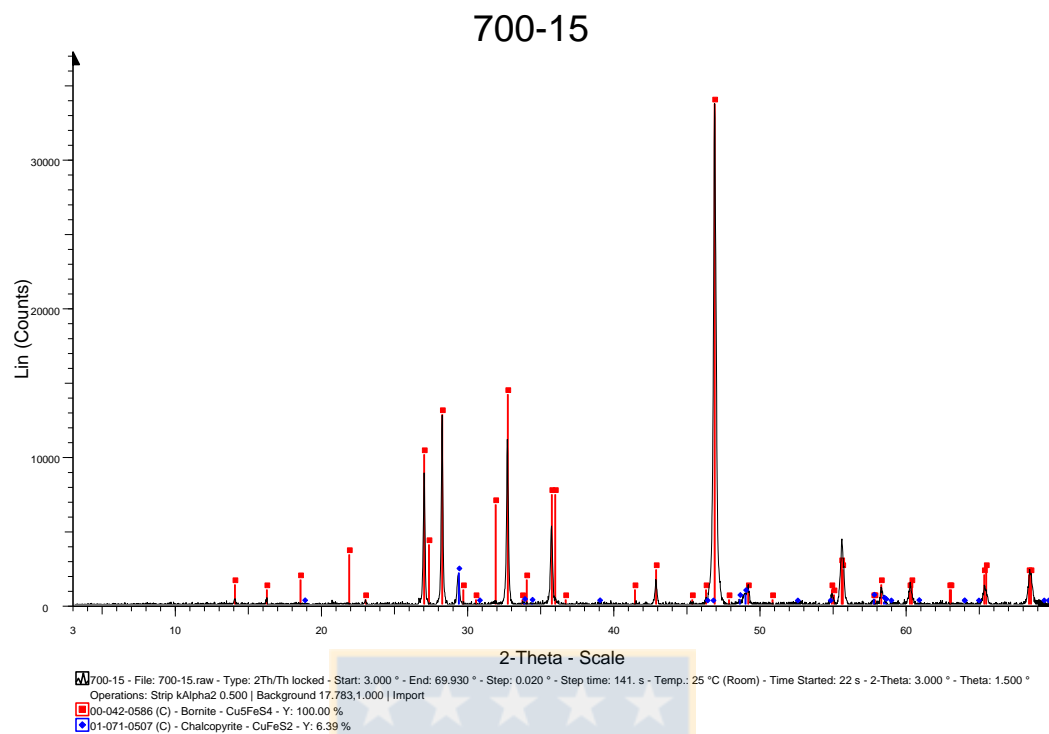


Figura 30. Difractograma. Muestra 700°C – 15 min.

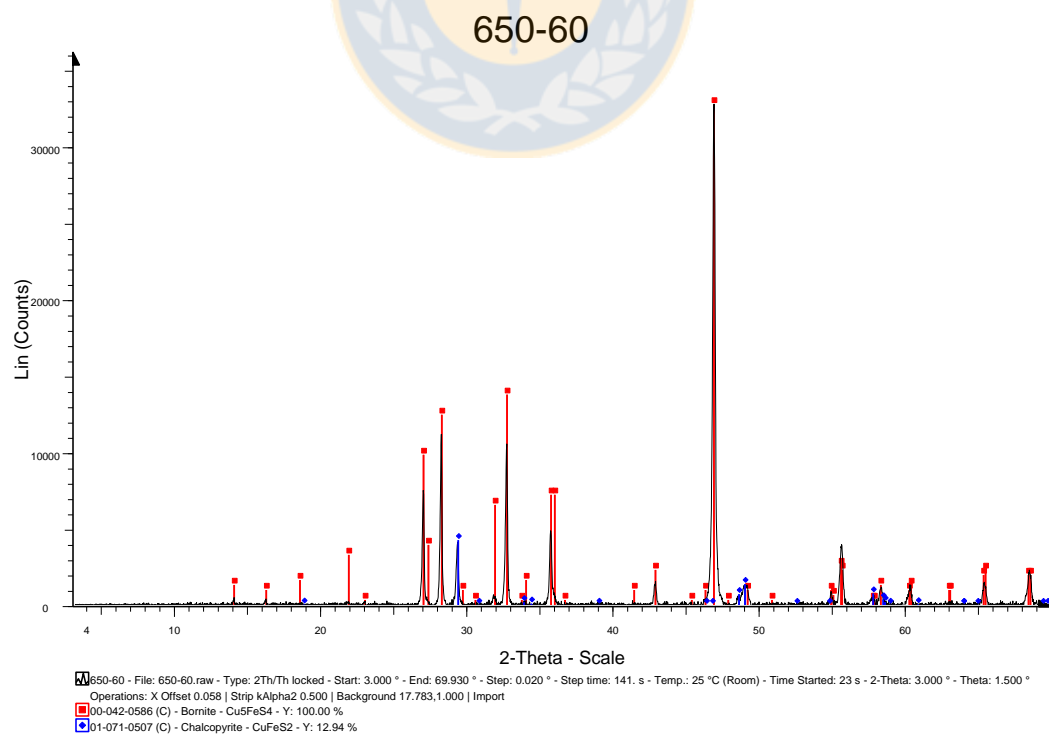


Figura 31. Difractograma. Muestra 650°C – 60 min.

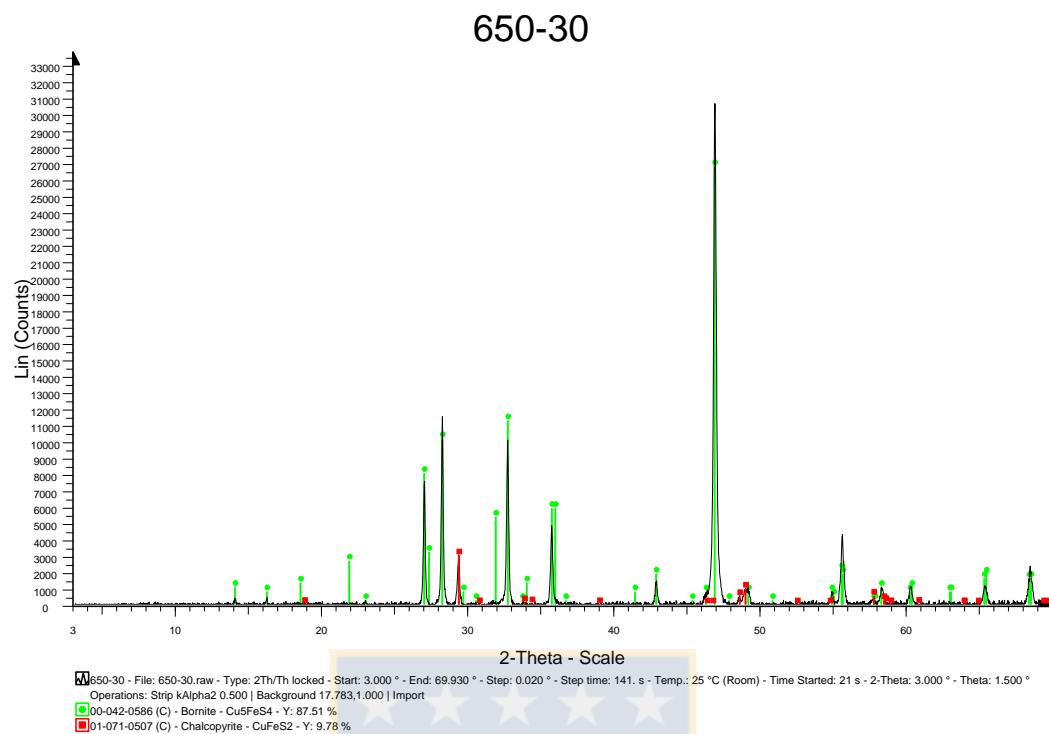


Figura 32. Difractograma. Muestra 650°C – 30 min.

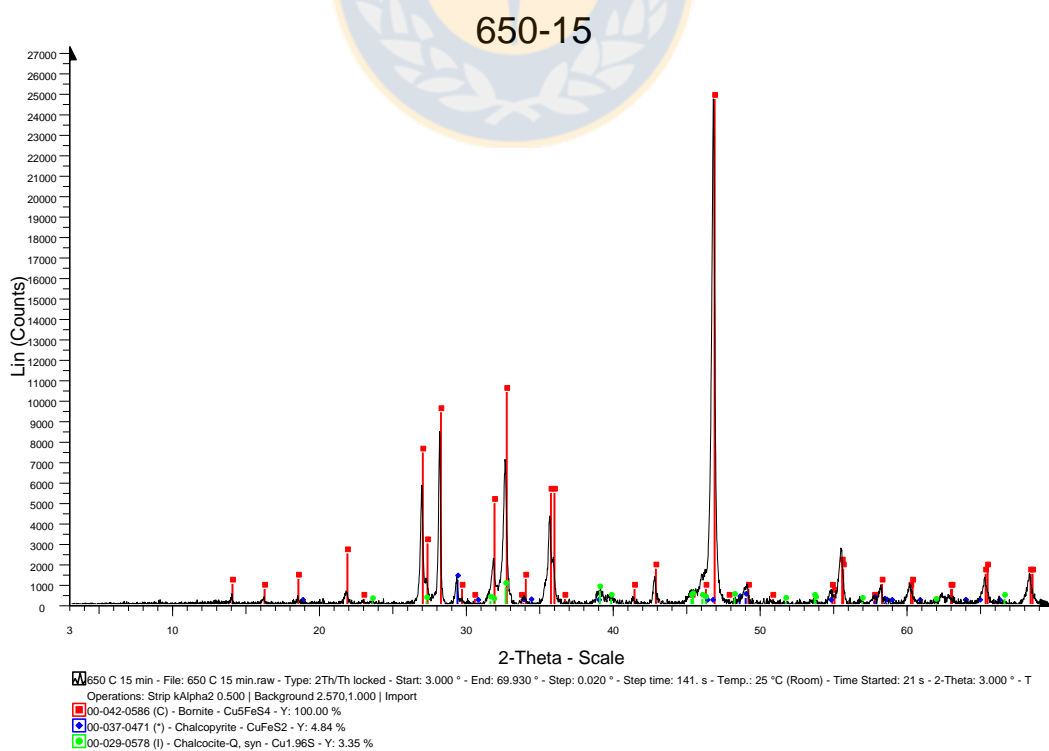


Figura 33. Difractograma. Muestra 650°C – 15 min.



Figura 34. Primer análisis de imagen. Muestra 750°C – 30 min.

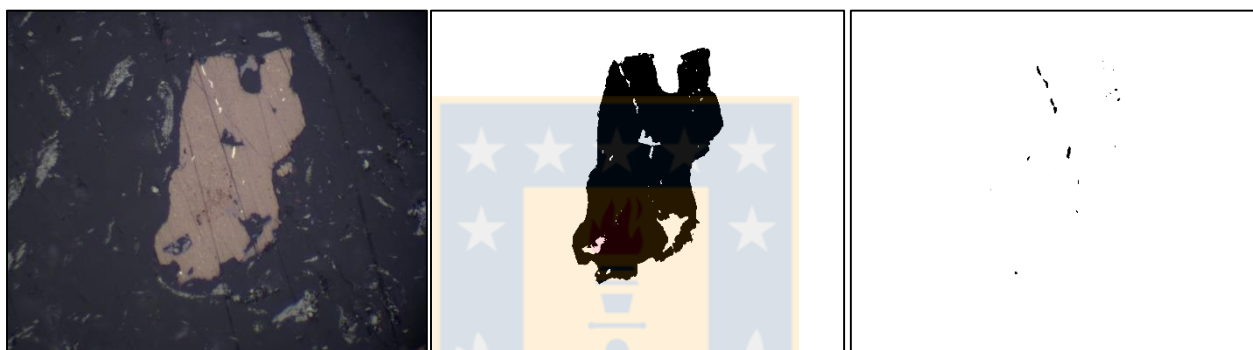


Figura 35. Segundo análisis de imagen. Muestra 750°C – 30 min.

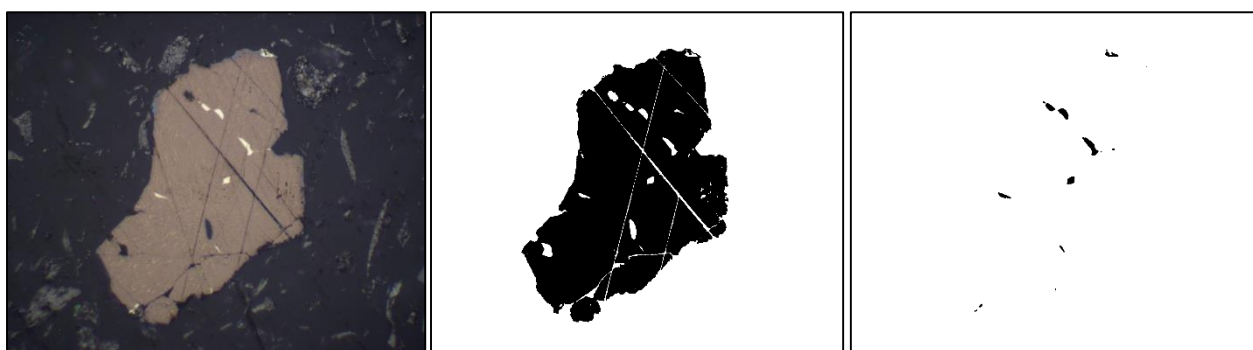


Figura 36. Tercer análisis de imagen. Muestra 750°C – 30 min.

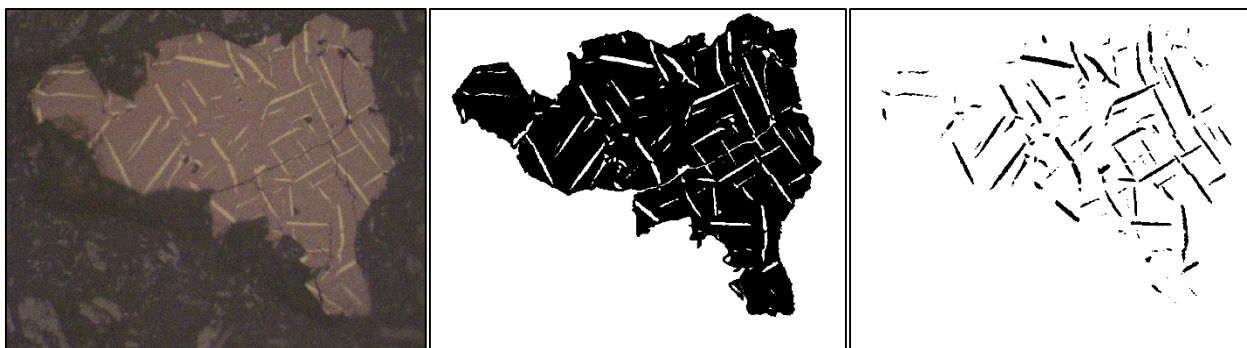


Figura 37. Primer análisis de imagen. Muestra 700°C – 30 min.

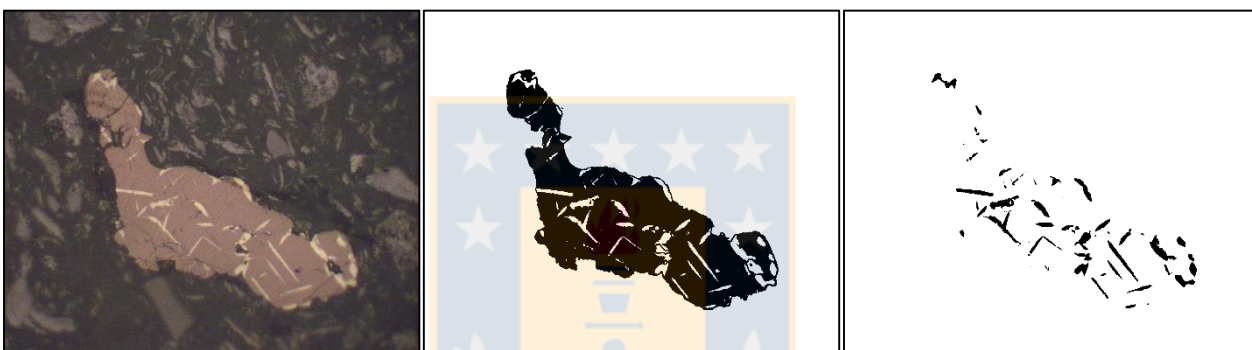


Figura 38. Segundo análisis de imagen. Muestra 700°C – 30 min.

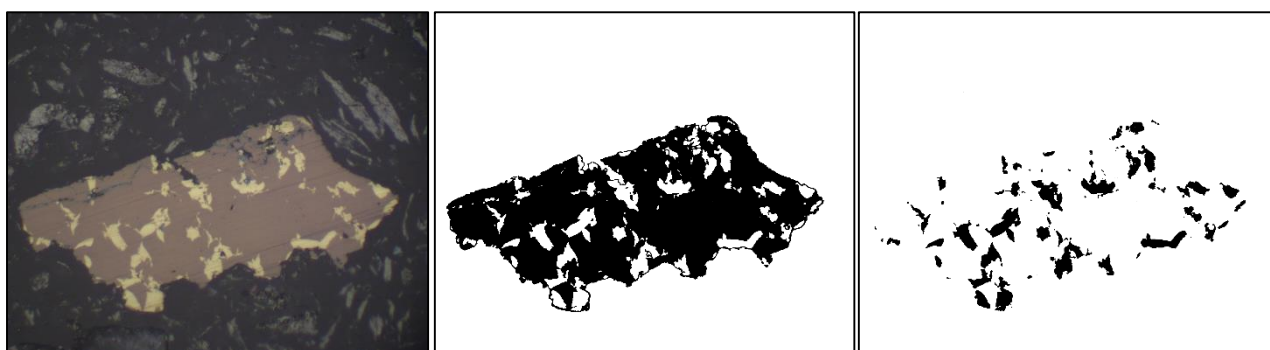


Figura 39. Tercer análisis de imagen. Muestra 700°C – 30 min.

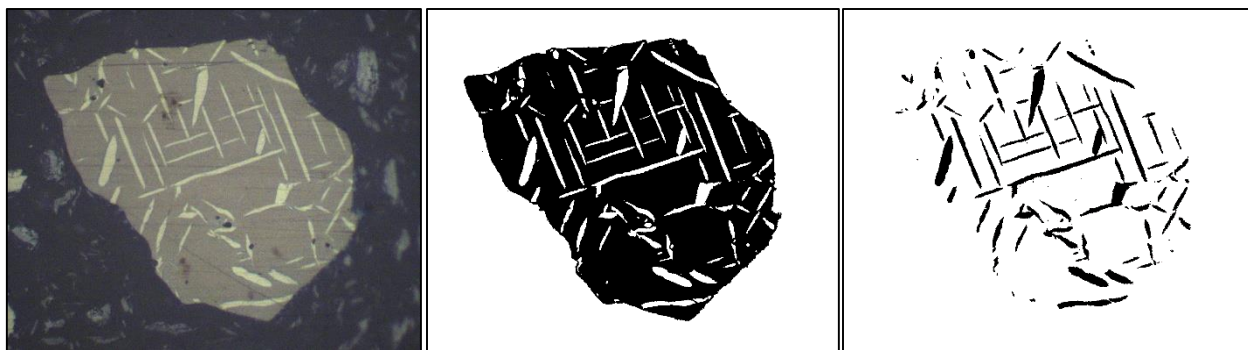


Figura 40. Primer análisis de imagen. Muestra 650°C – 30 min.

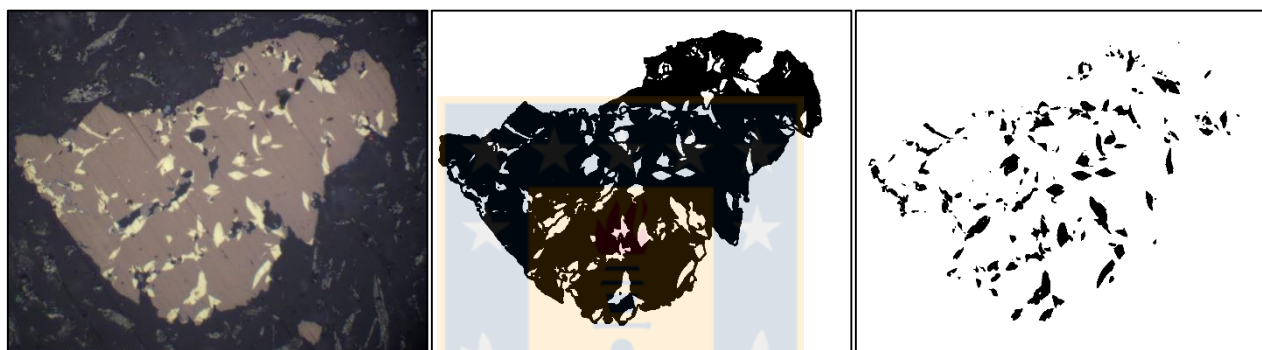


Figura 41. Segundo análisis de imagen. Muestra 650°C – 30 min.

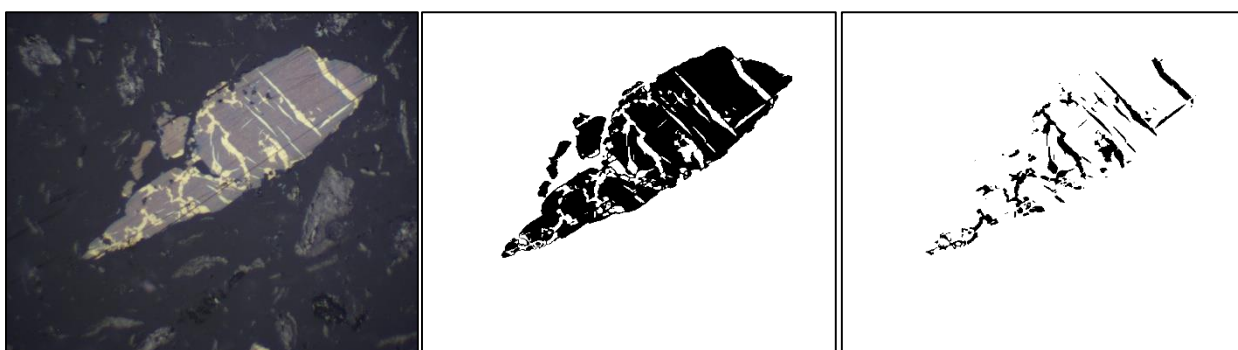


Figura 42. Tercer análisis de imagen. Muestra 650°C – 30 min.

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN – FACULTAD DE INGENIERÍA
Departamento de Ingeniería Metalúrgica
 Hoja Resumen Memoria de Título

Título: Cinética y mecanismos de formación de bornita mediante reacción de estado sólido en presencia de azufre gaseoso

Nombre Memorista: Eduardo Andrés Seguel Avendaño

Modalidad		Profesor(es) Patrocinante(s)	
Concepto			
Calificación			
Fecha	03/04/218	Prof. Igor Wilkomirsky F.	Prof. Fernando Parada L.
Prof. ^a Eugenia Araneda H.		Ingeniero Supervisor:	
		Institución:	

Comisión (Nombre y Firma)

Prof. Roberto Parra F.	
------------------------	--

Resumen

En esta Memoria de Título se estudió la reacción de formación de bornita por reacción de estado sólido a partir de calcosina (Cu_2S) y pirrotita (FeS) en presencia de azufre gaseoso. Para esto se realizaron pruebas a diferentes tiempos de reacción de 2 a 60 minutos y temperaturas entre 500 y 750°C.

Las calcinas obtenidas se analizaron primero mediante difracción de rayos x (DRX), para identificar las fases formadas y luego por microscopia de luz reflejada aplicando análisis de imágenes a partículas representativas para cuantificar las fases presentes.

De los resultados obtenidos se concluye que la formación de bornita por reacción de estado sólido tiene una cinética rápida debido a que después de los 5 minutos de reacción, la transformación es prácticamente completa. Se propone un mecanismo de reacción de dos etapas para explicar la formación de bornita, que comprende primero la reacción en estado sólido entre calcosina y pirrotita en presencia de azufre gaseoso para formar calcopirita y una segunda etapa de formación de bornita por reacción en estado sólido entre calcopirita y calcosina.