



Universidad de Concepción  
Dirección de Postgrado  
Facultad de Ingeniería, Doctorado en Ingeniería Metalúrgica

**“Desarrollo y Aplicación de un Sensor Optoelectrónico para el Monitoreo de la Operación de un Horno de Fusión Flash de Concentrados de Cobre”**

Gonzalo Andrés Reyes Alcántara  
Informe de tesis  
Para optar al grado académico de  
Doctor en Ingeniería Metalúrgica

Profesor guía: Dr. Roberto Parra Figueroa  
Depto. de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería  
Universidad de Concepción

Concepción-Chile  
Marzo 2021

Autor:

-----  
Gonzalo Reyes Alcantara

Profesor Guía

-----  
Dr. Roberto Parra F.

Director del Programa

-----  
Dr. Leopoldo Gutiérrez B.



Esta tesis ha sido revisada por los Señores:

-----  
Dr. Igor Wilkomirsky F.  
Dpto. de Ingeniería Metalúrgica-Facultad de  
Ingeniería  
Universidad de Concepción

-----  
Dr. Roberto Parada A.  
Escuela de Ingeniería Química  
Facultad de Ingeniería  
Pontificia Universidad Católica de Valparaíso

Y ha sido

-----

## PUBLICACIONES

1. Diaz, W. Toro, C. Balladares, E. Parra, V. Coelho, P. Reyes, G. and Parra, R. "Spectral Characterization of Copper and Iron Sulfide Combustion: A Multivariate Data Analysis Approach for Mineral Identification on the Blend." *Metals* 2019, 9(9), 1017; <https://doi.org/10.3390/met9091017> (Publicado 19/09/2019).
2. Toro, C. Torres, S. Parra, V. Fuentes, R. Castillo, R. Diaz, W. Reyes, G. Balladares, E. and Parra, R. "On the Detection of Spectral Emissions of Iron Oxides in Combustion Experiments of Pyrite Concentrates." *Sensor* 2020, 20(5), 1284; <https://doi.org/10.3390/s20051284> (Publicado 27/02/2020).
3. Reyes, G. Diaz, W. Toro, C. Balladares, E. Torres, S. Parra, R. and Vásquez, A. "Copper Oxides Spectral Emissions Detection in Chalcopyrite and Copper Concentrate Combustion." *Processes* 2021, 9, 188. <https://doi.org/10.3390/pr9020188>. (Publicado 20/01/2021).

## AGRADECIMIENTOS

**“En una tarea puedes ganar o perder, lo importante es la nobleza de los recursos utilizados”**



## RESUMEN

El presente documento constituye la tesis para optar al grado de Doctor en Ingeniería Metalúrgica y está enfocado a ser un aporte en el desarrollo de nuevas propuestas tecnológicas para el desarrollo y aplicación de sensores ópticos en la pirometalurgia no ferrosa, y muy particularmente en la pirometalurgia del cobre. Específicamente esta tesis abordó las etapas de desarrollo y validación, en planta industrial, de un sensor optoelectrónico especialmente diseñado para soportar las condiciones de operación de un Horno de Fusión Flash de concentrados de cobre.

La investigación consideró dos etapas, la primera de laboratorio y la segunda en una planta industrial. El estudio de laboratorio estableció las bases de desarrollo del sistema optoelectrónico utilizando un set up integrado óptico metalúrgico. El uso del sistema óptico en una fundición de cobre permitió su validación a escala industrial. Bajo un conjunto amplio de condiciones de operación el prototipo instalado logró ser robusto bajo condiciones industriales extremas como gran cantidad de polvos en suspensión, altas temperaturas y vibraciones mecánicas permanentes.

Tanto a escala laboratorio como a escala industrial se usaron sondas de fibra óptica de alta temperatura para captar la radiación emitida por las reacciones de oxidación, en este caso flash, del concentrado de cobre. Esta señal luego fue

transmitida hasta un espectrómetro que detecta emisiones espectrales en el rango VIS-NIR (250 a 900 nm) luego la señal va a un computador dedicado y es procesada mediante herramientas matemáticas y estadísticas. Este procedimiento permitió identificar una serie de condiciones fisicoquímicas inherentes al proceso de fusión flash relacionadas a los parámetros ópticos, lo que permitió un monitoreo en línea y tiempo real del proceso.

El prototipo desarrollado a escala laboratorio y validado luego a escala industrial permitió generar un sistema integrado hardware-software que constituye una poderosa herramienta de apoyo a la operación, permitiendo, entre otros:



1. La detección de eventos de combustión deficiente de la llama del quemador del horno flash.
2. La detección de tiempos óptimos de transición de la carga alimentada.
3. La estimación de la temperatura de llama.
4. La identificación en el tiempo de la formación de óxidos importantes en el proceso de combustión.
5. La estimación de parámetros de calidad como el contenido de cobre y magnetita en la mata y escoria respectivamente.

Este estudio demuestra que el uso de técnicas optoelectrónicas permitiría establecer relaciones con variables fisicoquímicas del proceso de fusión flash,

convirtiéndose un avance importante para la industria pirometalúrgica de minerales no ferrosos.



## ABSTRACT

The present document constitutes the thesis for the degree of Doctor in Metallurgical Engineering and is focused to be a contribution in the development of new technological proposals for the development and application of optical sensors in non-ferrous pyrometallurgy, and particularly in copper pyrometallurgy. Specifically, this thesis addressed the stages of development and validation, in industrial plant, of an optoelectronic sensor specially designed to endure the operating conditions of a Flash Fusion Furnace for copper concentrates.

The research considered two stages, the first one in the laboratory and the second one in an industrial plant. The laboratory study established the basis for the development of the optoelectronic system using a metallurgical optical integrated set up. The use of the optical system in a copper smelter allowed its validation on an industrial scale. Under a wide set of operating conditions the installed prototype achieved robustness under extreme industrial conditions such as large amounts of dust in suspension, high temperatures and permanent mechanical vibrations.

Both on a laboratory and industrial scale, high temperature fiber optic probes were used to capture the radiation emitted by the oxidation reactions, in this case flash, of the copper concentrate. This signal was then transmitted to a spectrometer that detects spectral emissions in the VIS-NIR range (250 to 900

nm) and then the signal goes to a dedicated computer and is processed using mathematical and statistical tools. This procedure allowed the identification of a series of physicochemical conditions inherent to the flash combustion process related to the optical parameters, which allowed on-line and real time monitoring of the process.

The prototype developed at laboratory scale and then validated at industrial scale allowed to generate an integrated hardware-software system that constitutes a powerful tool to support the operation, allowing, among others:

- 1 . The detection of poor combustion events of the flash furnace burner flame.
- 2 . The detection of optimal transition times of the blend load.
- 3 . Flame temperature estimation.
4. The identification in time of the formation of important oxides in the combustion process.
5. The estimation of quality parameters such as copper and magnetite content in the matte and slag respectively.

This study proves that the use of optoelectronic techniques would allow establishing relationships with physicochemical variables of the flash smelting process, becoming an important advance for the pyrometallurgical industry of non-ferrous minerals.

# ÍNDICE

<b>PUBLICACIONES</b> .....	ii
<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	iii
<b>RESUMEN</b> .....	iv
<b>ABSTRACT</b> .....	vii
<b>Índice de Figuras</b> .....	xii
<b>Índice de Tablas</b> .....	xv
<b>CAPÍTULO I: PROPUESTA DE TESIS</b> .....	1
1.1    Introducción .....	1
1.3    Objetivos .....	6
1.3.1    Objetivo general.....	6
1.3.2    Objetivos específicos .....	6
1.4    Justificación del Estudio .....	7
<b>CAPÍTULO II: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b> .....	10
2.1    Combustión de Partículas .....	11
2.2    Fases Fundidas .....	16
2.3    Llama de Hidrocarburos .....	18
<b>CAPÍTULO III: ANTECEDENTES TEÓRICOS</b> .....	21
3.1    Tecnologías Pirometalúrgicas para el procesamiento de concentrados de cobre.....	21
3.1.1.    Fusión de concentrados .....	23
3.1.2    Conversión de matas de cobre .....	30
3.1.3    Reducción de escorias de cobre .....	32
3.1.4    Refinación a fuego cobre blíster.....	34
3.2    Fundamentos de las mediciones espectrales.....	37
3.2.1    Radiaciones y espectro electromagnéticos .....	37
3.2.2    Cuerpos negros .....	39
3.2.3    Emisividad .....	41
3.2.4    Estimación de Temperatura.....	43
3.3    Análisis Multivariado: Análisis de componentes Principales.....	46
<b>CAPÍTULO IV: DESARROLLO EXPERIMENTAL DE LABORATORIO</b> .....	49
4.1    Introducción .....	49

4.2 Montaje y equipamiento .....	51
4.3 Procedimiento experimental .....	56
4.4 Plan Experimental.....	59
<b>4.5 Balance de Masa y Calor .....</b>	<b>59</b>
4.5.1 Análisis Termodinámico.....	59
4.5.2 Balance de Masas para el sistema reactivo en el Drop Tube .....	68
4.5.3 Balance de Calor.....	70
4.5.3.1 Estimación Temperatura y Emisividad de la llama .....	72
4.5.3.2 Estimación Área de la llama .....	73
<b>CAPÍTULO V: VALIDACIÓN MEDICIÓN OPTOELECTRÓNICA EN LABORATORIO</b> .....	<b>78</b>
5.1 Introducción .....	78
5.2 Caracterización espectral de combustión de concentrados de cobre .....	79
5.2.1 Espectros de combustión de concentrados de cobre .....	82
5.2.2 Estimación Temperatura de llama .....	86
5.2.3 Radiación Total .....	88
5.2.4 Aplicación análisis multivariable: Caracterización de concentrados e identificación de espectros de emisión de FeO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> y CuO <sub>x</sub> .....	90
5.3 Caracterización química del proceso de combustión de concentrados de cobre .....	101
5.3.1 Balance de Materia y Energía.....	108
5.3.2 Temperatura Medida-Calculada .....	114
5.4 Análisis y Discusión de Resultados de Laboratorio .....	116
<b>CAPÍTULO VI: VALIDACIÓN SISTEMA OPTOELECTRÓNICO NIVEL INDUSTRIAL</b> .....	<b>119</b>
6.1 Introducción .....	119
6.2 Montaje Industrial .....	120
6.3 Colección de Datos.....	124
6.4 Resultado 1: Radiación Total y Temperatura de llama.....	126
6.4.1 Radiación Total .....	128
6.4.1.1 Efecto de variables operacionales sobre el comportamiento de la Radiación total .....	130
6.4.1.2 Evaluación de la Dinámica de la Llama .....	132
6.4.2 Temperatura de la llama.....	142

6.5	Resultado 2: Efecto Temperatura y combustión deficiente sobre parámetros de calidad: Ley de cobre, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ en la escoria , cobre en la escoria y temperatura de fases).....	150
6.5.1	Combustión deficiente sobre variables y parámetros de control ...	151
6.6	Resultado 3: Aplicación de modelos de regresión y redes neuronales para predecir ley de Cu y $\text{Fe}_3\text{O}_4$ en la escoria.....	158
6.6.1	Regresión lineal múltiple .....	158
6.6.2	Redes Neuronales .....	162
6.6.3	Aplicación modelo de regresión y red neuronal.....	166
6.7	Resultado 4: Balance de masa y energía: Comparación temperatura radiométrica versus temperatura calculada (BMyE) .....	181
6.8.	Resultado 5: Análisis de frecuencia .....	187
6.9	Resultado 6: Identificación y transición de mezclas usando técnicas de análisis multivariable.....	197
6.10	Resultado 7: Identificación de emisiones de óxidos importantes en el proceso de combustión flash usando técnicas de análisis multivariable ....	206
7	Análisis y Discusión resultados industriales .....	212
<b>CAPÍTULO VII: CONCLUSIONES GENERALES .....</b>		<b>216</b>
<b>CAPÍTULO VIII: RECOMENDACIONES .....</b>		<b>219</b>
<b>ANEXOS .....</b>		<b>228</b>
	I.- Lanza de alimentación – Quemador de Concentrado. ....	228
	II.- Fibra óptica de alta temperatura. Chaqueta de acero inox. ....	229
	III.- Análisis Grados de Libertad .....	230
	IV.- Mecanismo de solución Sistema de Ecuaciones .....	231
	V.- Descripción Balance de masa y energía acoplado .....	232
	VI.- Algoritmo para estimar área transversal de llama formada en Horno Drop Tube.....	233

## Índice de Figuras

Figura 1: Representación esquemática del Convertidor El Teniente.....	24
Figura 2: Representación esquemática del Horno Flash Outokumpu.....	25
Figura 3: Representación esquemática del Convertidor Pierce-Smith.....	31
Figura 4. Representación esquemática Horno eléctrico de arco sumergido.....	33
Figura 5. Imagen interior de Horno eléctrico de arco sumergido.....	34
Figura 6. Representación esquemática Horno de Refinación a fuego.....	35
Figura 7. Ánodos y rueda de moldeo.....	36
Figura 8: Espectro Electromagnético.....	39
Figura 9: Cuerpo Negro.....	40
Figura 10. Esquema del análisis multivariable PCA.....	48
Figura 11. Esquema mecanismo medición espectral [6].....	50
Figura 12. Esquema Montaje Experimental.....	52
Figura 13. Alimentador tipo canaleta en V.....	53
Figura 14. (a) Fibra Óptica. (b) Espectrómetro USB4000. (c) Alimentador.....	55
Figura 15. Montaje experimental.....	56
Figura 16. Diagrama de potenciales $pS_2$ - $pO_2$ para el sistema Fe-S-Cu-SiO <sub>2</sub> a 1573 K [58].....	61
Figura 17. $\Delta G$ para reacciones de descomposición sulfuros de cobre y hierro.....	62
Figura 18. Diagrama de Estabilidad Cu-O-S a 1273 K.....	63
Figura 19. Diagrama de Ellingham de formación de óxidos de cobre.....	64
Figura 20. Diagrama de Predominancia Fe-O-S.....	65
Figura 21. Diagrama de Ellingham para formación de óxidos de Hierro.....	66
Figura 22. $\Delta G$ formación de Bornita por reacción de estado sólido $Cu_2S$ -FeS en presencia de $S_{2(g)}$ entre 0 – 1673 K.....	68
Figura 23. Esquema Volumen de control para balance de calor. Fuente: Elaboración propia.....	70
Figura 24. Imagen instantánea formación de llama.....	74
Figura 25. Esquema Set-up para determinar el área transversal de la llama.....	75
Figura 26. Imágenes zona de reacción condición A-80.....	76
Figura 27. Imágenes zona de reacción condición A-30.....	77
Figura 28. Interfaz de sistema de adquisición de espectros.....	80
Figura 29. Espectro no calibrado (izquierda) y calibrado (derecha) de la señal.....	81
Figura 30. Espectro no Calibrado (derecha) y Calibrado (izquierda) de combustión de concentrado de cobre a 80%O <sub>2</sub> y temperatura de operación 1273 K.....	82
Figura 31. Efecto enriquecimiento sobre la intensidad del espectro de combustión a $T_{sistema}=1273$ K. (a): Concentrado A. (b): concentrado B. (c):concentrado C.....	83
Figura 32. Efecto concentración FeS <sub>2</sub> – CuFeS <sub>2</sub> sobre intensidad de espectros de combustión de concentrados 80% O <sub>2</sub> y $T_{sistema}= 1273$ K.....	85
Figura 33. Temperatura de llama para cada set de pruebas.....	87
Figura 34. Dinámica Radiación Total, concentrado A y concentrado B.....	89
Figura 35. Scores para los concentrados A-B-C en el plano PC1-PC2-PC3.....	92
Figura 36. Loading 1 Concentrado A.....	94
Figura 37. Loading 2 Concentrado A.....	95

Figura 38. Loading 3 Concentrado A .....	96
Figura 39. Comparación perfil emisión $\text{CuO}_x$ referencia [69] (a-b) y perfil de $\text{CuO}_x$ de un espectro de combustión de concentrado de cobre en laboratorio (c). .....	97
Figura 40. Perfil de $\text{FeO}$ : West y Broida y concentrado de cobre A. ....	99
Figura 41. Perfil espectral de $\text{FeO}$ referencia y perfil espectral de $\text{FeO}$ combustión de pirita. (Fuente: Toro et al. [6]).....	100
Figura 42. Imagen falso color concentrado A.....	106
Figura 43. Imagen falso color calcina A-80. ....	107
Figura 44. Gráfico Validación medición radiométrica: (a) concentrado A, (b) concentrado B, (c) concentrado C. ....	115
Figura 45. Esquema montaje experimentales instalado en la Fundición de Pirdop, Bulgaria. ....	121
Figura 46. Housings de protección para sistema lateral (derecha) y central (izquierda) de medición. ....	122
Figura 47. Interfaz Software de Adquisición (arriba) y Visualización (abajo) en sala de control.....	123
Figura 48. Espectro crudo (a) y calibrado (b) industrial de combustión de concentrados de cobre. ....	127
Figura 49. Radiación Total [ $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ] zona central, Campaña: 8/08/2019.....	129
Figura 50 . Radiación Total [ $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ] zona lateral, Campaña: 5/08/2019. (I) (IV): decaimiento de la señal, (II): extracción de la sonda para limpieza, (III): Comienzo de nueva medición. ....	129
Figura 51. Comportamiento Radiación Total (a) y variables operacionales (b-c-d-e) campaña 20/09/2019 .....	132
Figura 52. Zona de llama estable (a), Zonas de llama inestable (b). ....	134
Figura 53. Representación del quemador con formación de llama a una distancia lejana del quemador (a), llama desviada (b) y no ignición (c). ....	134
Figura 54. Identificación zonas de inestabilidad de la señal de Radiación total.....	136
Figura 55. Índice de dinámica estable [%], campañas del 7/08/19 y 9/08/19 .....	137
Figura 56. Estabilidad Operación 7/08/2019 – 9/08/2019.....	139
Figura 57. Carta de Control para el estudio de la dinámica de la llama en el tiempo. ....	140
Figura 58. Dinámica de la llama para la campaña del 20/09/2019. ....	141
Figura 59. Comportamiento de la Temperatura de la llama para la campaña del 20 de septiembre.....	142
Figura 60. Comportamiento de temperatura de llama campañas Agosto 2019.....	143
Figura 61. Comportamiento de temperatura de llama campañas Septiembre 2019... ..	144
Figura 62. Comportamiento elemental de las mezclas alimentadas campaña del 20 de Septiembre 2019. ....	145
Figura 63. Comportamiento de temperatura de llama campaña de 20 Septiembre 2019. ....	146
Figura 64. Dinámica del Enriquecimiento campaña del 20 de Septiembre 2019.....	148
Figura 65. Dinámica del Coeficiente de $\text{O}_2$ campaña del 20 Septiembre 2019.....	149
Figura 66. Comportamiento de la ley de cobre en función de la combustión deficiente. Agosto 2019 .....	152

Figura 67. Comportamiento de la ley de cobre en función de la combustión deficiente Septiembre 2019. ....	153
Figura 68. Efecto combustión deficiente sobre la concentración de $Fe_3O_4$ en la escoria .....	154
Figura 69. Comportamiento Temperatura de llama, gases (caldera), escoria y mata. Campaña 6/09/2019 .....	156
Figura 70. Comportamiento Temperatura de llama, gases (caldera), escoria y mata. Campañas 20/09/2019 – 12/09/2019 .....	157
Figura 71. Esquema de un típico arreglo neuronal.....	163
Figura 72. Esquema aprendizaje supervisado (derecha) y no supervisado (izquierda). .....	164
Figura 73. Neuronal net fitting Matlab®.....	166
Figura 74. Esquema de aplicación método de regresión lineal y redes neuronales. ..	167
Figura 75. Comportamiento ley de cobre según cada descarga de mate.....	171
Figura 76. Dispersión del modelo lineal con interacción cuadrática. ....	172
Figura 77. Resultados de la validación del modelo. ....	174
Figura 78. Red Neuronal con 8 neuronas ocultas. ....	176
Figura 79. Red Neuronal con 10 neuronas ocultas. ....	176
Figura 80. Red Neuronal con 20 neuronas ocultas. ....	177
Figura 81. Comportamiento contenido de magnetita en la escoria.....	178
Figura 82. Dispersión del modelo lineal con interacción cuadrática. ....	179
Figura 83. Resultados Validación del Modelo. ....	180
Figura 84. Esquema Balance de masas Horno Fusión Flash Industrial. ....	183
Figura 85. Comparación Temperatura radiométrica versus temperatura determinada por el BME.....	186
Figura 86. Esquema ilustrativo del objetivo de la aplicación de la transformada de Fourier sobre una variable temporal. ....	188
Figura 87. Transformada de Fourier sobre la radiación espectral secciones de la campaña del 20/09/2019. ....	191
Figura 88. Identificación de zona estable e inestable.....	192
Figura 89. Análisis de Frecuencias sobre zonas de interés. (a) Espectrograma, (b) Flicker y (c) señal.....	194
Figura 90. Gráfico de scores concentrados industriales.....	198
Figura 91. Scores para cada concentrado alimentado la campaña del 8/08/2019.....	200
Figura 92. Scores según transición de concentrado campaña 8/08/2019. ....	201
Figura 93. Secuencia de Transición operación industrial siguiendo el contenido de Cu en la mezcla. ....	203
Figura 94. Transición del concentrado 1 al concentrado 2 campaña 8/08/2019. ....	204
Figura 95. Espectro de combustión calibrado: Laboratorio (izquierda) e Industrial (Derecha).....	207
Figura 96. Peaks de emisión $CuO_x$ espectros de laboratorio e industrial. ....	208
Figura 97. Perfil espectral molécula de FeO. West y Broida (izquierda) y Perfil Digitalizado (derecha). ....	210

Figura 98. Perfil espectral de FeO West y Broida comparado con perfil espectral de FeO industrial.....	210
Figura 99. Emisiones elementales encontradas en espectros industriales luego de análisis PCA.....	212

## Índice de Tablas

Tabla 1. Resumen condiciones experimentales.....	57
Tabla 2. Análisis químico concentrados.....	58
<b>Tabla 3. Análisis Mineralógico concentrados, especies predominante.....</b>	<b>58</b>
Tabla 4. Resumen Pruebas experimentales.....	59
Tabla 5. Temperatura de llama radiométrica [K].....	86
Tabla 6. Composición mineralógica de calcinas obtenidas vía TESCAN™, concentrados A-B.....	102
Tabla 7. Composición mineralógica de calcinas obtenidas vía TESCAN™, concentrado C.....	103
Tabla 8. Reacciones de especies contenidas en concentrados.....	108
Tabla 9. Grado de avance, $x_i$ , concentrados A-B.....	110
Tabla 10. Grado de avance, $x_i$ , concentrado C.....	111
Tabla 11. Emisividad relativa.....	113
Tabla 12. Temperaturas calculadas [K].....	114
Tabla 13. Resumen de Campañas industriales.....	125
Tabla 14. Coeficiente de correlación de Pearson para $Cu_{mate}$ .....	169
Tabla 15. Coeficiente de correlación de Pearson para $Fe_3O_{4escoria}$ .....	169
Tabla 16. Composición química mezclas alimentadas campaña 08/08/2019.....	199
Tabla 17. Resumen de transiciones para campañas de medición.....	205

# CAPÍTULO I: PROPUESTA DE TESIS

## 1.1 Introducción

De manera general la producción de metales se puede dividir en dos grandes grupos: procesos ferrosos asociados a la industria siderúrgica y los procesos no ferrosos, en los cuales se incluye la producción de metales base tales como Cu, Ni, Zn y Pb. En ambos casos, la producción se basa en procesos pirometalúrgicos puesto que las transformaciones físicas y químicas de los materiales se llevan a cabo a alta temperatura.

Los fundamentos fisicoquímicos que sustentan los procesos pirometalúrgicos, en ambos casos, son los mismos. Además, la estructura productiva tiene también claras analogías entre la producción de acero y la de Cu, Ni, Zn y Pb. Sin embargo la industria siderúrgica dispone de procesos y tecnologías más eficientes que en el caso de la pirometalurgia no ferrosa, en específico comparada con la de cobre.

Un análisis de estándares e índices de productividad y calidad así como de la eficiencia global del proceso, muestra una marcada diferencia entre ambos grupos donde la industria pirometalurgia no ferrosa se sitúa muy por debajo de la industria del acero, la cual posee una amplia gama de productos, los cuales son obtenidos bajo los mismos conceptos fisicoquímicos. Solo indicando algunos indicadores semicuantitativos: el consumo de refractarios en la industria del cobre es al menos cinco veces mayor que en el caso de industria siderúrgica; referente al control de procesos, la industria ferrosa dispone de instrumentación y modelos predictivos de alta gama que permiten tener una

operación altamente controlada y poco dependiente del factor humano; es aquí donde la industria del cobre muestra una brecha importante ya que aún mantiene una dependencia en gran medida de la experiencia del operador de terreno.

Si bien para la industria siderúrgica resulta imperativo tener mayor versatilidad y control de sus operaciones que en el caso de la industria del cobre, el hecho de producir un solo producto, ha limitado significativamente la necesidad de contar con un proceso más controlado del punto de vista operacional, lo que ha causado un atraso de al menos 40 años en el desarrollo de sus equipos y procesos (C. Díaz, Workshop CT, Viña del Mar, 2007).

Según el programa nacional de Minería de Alta Ley, para el área de fundición y refinación es imperativo “Alcanzar un liderazgo tecnológico mundial, que aplicado al diseño y operación industrial facilite la obtención de la aceptación de la comunidad para operar con altos estándares de desempeño, que aseguren un margen económico al menos en el segundo cuartil”. Esto se puede lograr considerando el lugar estratégico que posee Chile con sus 7 fundiciones instaladas y en operación. El programa destaca cuáles deben ser las líneas de I+D+i para el núcleo fundición y refinación, dentro de las cuales están: *“intensa mecanización, automatización y robotización de las operaciones y mínimas pérdidas de cobre y de otros metales”*. Para hacer esto realidad se requiere sacar de la obsolescencia tecnológica a las fundiciones, para lograr operaciones de clase mundial, con bajos costos de operación y altos niveles de eficiencia. Es decir la modernización de las fundiciones chilenas debe ser el principal objetivo.

La necesidad de modernización identificada anteriormente debe considerar de manera primordial incorporar soluciones de instrumentación a los procesos pirometalúrgicos no ferrosos, orientada no solo al monitoreo sino también a la posibilidad

de diseñar estrategias de control en la forma de herramientas específicamente desarrolladas en este caso, para la pirometalurgia del cobre.

En forma específica, ni la fusión flash ni la fusión en baño de concentrados de cobre han implementado ninguna estrategia operacional que permita garantizar un control eficiente del proceso de combustión de concentrados sulfurados. Esto se debe principalmente a la carencia de instrumentación que permitan el adecuado monitoreo operacional de la fusión. Lo anterior es un tema de gran relevancia ya que es de suma importancia, para estas operaciones, contar con un monitoreo continuo que permita visualizar indicadores de variables críticas como composición química de fases fundidas, potencial de oxígeno y temperatura. Una solución que ha tomado fuerza en este último tiempo es el uso de técnicas espectrales mediante sensores optoelectrónicos ya que cumplen con los requerimientos de ser no invasivos y de fácil manipulación lo cual es ideal para los diferentes reactores del proceso productivo de concentrados de minerales sulfurados a altas temperaturas.

Sólo a partir de finales de los años 90, algunos estudios han considerado la emisión de luz de la llama sobre el baño en los convertidores Peirce-Smith como fuente de información para identificar algunos parámetros del proceso tales como el punto final del proceso de producción de escoria, el control en línea del contenido de hierro en el metal blanco y el control de calidad de la escoria [1]. De estas opciones, la que ha alcanzado un mayor nivel de desarrollo es aquella enfocada a determinar el punto final de la primera etapa del proceso de conversión con un alcance lo suficientemente robusto para ser aplicado sistemáticamente en el control del proceso poniendo en el mercado la única aplicación comercial de instrumentos especialmente diseñados para el control de procesos en la pirometalurgia no ferrosa basados en la optoelectrónica. El equipo es el

OPC (Optical Production Control) system, comercializado por Semtech de Suecia. Este equipo permite inferir las condiciones de avance de las reacciones de oxidación de distintos elementos para establecer, a partir de una apropiada calibración, el término de la etapa de soplado de Fe y el término del ciclo de producción de cobre blíster mediante el análisis espectroscópico de la luz emitida desde el baño durante el proceso. No obstante lo anterior, en el caso de la combustión de partículas de sulfuro en reactores de combustión instantánea o flash, hay una significativa brecha en cuanto al conocimiento fundamental de los fenómenos y de las características fisicoquímicas y térmicas de la llama para un diseño de instrumentación equivalente.

Esta tesis desarrolla dos líneas de investigación para aportar al objetivo último de desarrollo de instrumentación para la pirometalurgia del cobre. El primero se basa en el planteamiento de una balance de masa y energía acoplado a un modelo radiométrico del fenómeno de combustión flash. El segundo busca realizar pruebas industriales de mediciones radiométricas para luego plantear herramientas de utilidad para el control de procesos en función de dos tipo de variables; radiométrica y las estándares del control de proceso.

La primera parte de la investigación se llevará a cabo en un reactor tipo Drop Tube que simula la condición de fusión flash. El horno de laboratorio alcanza una temperatura sobre los 1273 K y mediante un sistema de medición espectral permitirá el reconocimiento de características espectrales de la llama, algo que en conocimiento del autor de este documento no se ha reportado previamente en ninguna publicación científica. La segunda línea de investigación se llevará a cabo en hornos de fusión flash industriales en operaciones de Europa.

## 1.2 Hipótesis

El contexto introducido anteriormente referido a la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías que permitan que la industria pirometalúrgica de minerales no ferrosos logre un avance sustantivo en los próximos años hace que nazca la necesidad de plantearse dos hipótesis; científica y tecnológica:

### **Hipótesis Científica:**

“Es posible inferir y cuantificar las condiciones físico-químicas del proceso de combustión flash de concentrados sulfurados aplicando técnicas optoelectrónicas”. La identificación se refiere a evaluar el desarrollo de la llama y la formación de compuestos oxidados y la cuantificación está relacionada a establecer el avance de las reacciones químicas.

### **Hipótesis Tecnológica:**

“Es posible utilizar técnicas optoelectrónicas que permitan validar herramientas para estrategias de control en el proceso de Fusión Flash”.

Estas hipótesis serán validadas mediante la medición en planta industrial con el objetivo de optimizar las operaciones que intervienen en las fundiciones primarias de cobre.

## **1.3 Objetivos**

### **1.3.1 Objetivo general**

Validación de un sistema optoelectrónico para monitorear el proceso de combustión flash de concentrados de cobre.

### **1.3.2 Objetivos específicos**

Como objetivos específicos se plantean los siguientes:

- Realizar mediciones espectrales de la combustión de concentrado y especies minerales individuales, rango VIS-NIR, en horno Drop Tube.
- Desarrollar y aplicar un modelo de reacciones; planteamiento de un balance de materia y energía, que relacione los espectros obtenidos con los fenómenos de transferencia de calor que ocurren en un Horno de Fusión Flash.
- Relacionar la firma espectral de concentrados y especies minerales individuales con el fenómeno fisicoquímico de oxidación de concentrados de cobre.
- Comparación de la temperatura de la llama medida con técnicas espectrales con la temperatura obtenida mediante el balance de materia y energía a nivel de laboratorio y en un ambiente industrial.
- Instalación y puesta en marcha de un sistema optoelectrónico en condiciones industriales.

- Validación industrial de las mediciones optoelectrónicas en una fundición de cobre.

#### 1.4 Justificación del Estudio

El proceso pirometalúrgico para el tratamiento de concentrados de cobre es ampliamente utilizado en gran parte del mundo. Este consiste en diferentes operaciones a elevadas temperaturas para producir cobre blíster y donde cada proceso puede ser batch, semi batch y continuos.

El proceso de fusión es un proceso continuo en donde el concentrado de cobre rico Cu-Fe-S es fundido y mediante una reacción de oxidación con aire u oxígeno enriquecido para formar un producto denominado mata. La mata es una solución líquida de  $\text{Cu}_2\text{S}$ -FeS que posee un contenido de cobre sobre el 45%. Además en el proceso se agrega fundente, principalmente óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), para formar la escoria que es un producto que contiene mayoritariamente óxidos de hierro. Parte del azufre contenido en el concentrado es eliminado como  $\text{SO}_2$ .

Si bien existen dos técnicas de fusión ampliamente utilizadas, fusión en baño y flash, el proceso de fusión flash se ha establecido como la tecnología de mayor aplicación para la producción de cobre en el mundo [2]. El proceso ha estado en un continuo estudio para lograr mejoras de eficiencia y disminuir su impacto hacia el medio ambiente. Un foco de investigación que no ha estado específicamente

desarrollado es el de contribuir al monitoreo y control del proceso, en especial mediante técnicas no invasivas y que sean capaces de trabajar en ambientes hostiles.

Años han pasado para que las investigaciones metalúrgicas estén enfocadas a presentar mejoras para el proceso productivo de las fundiciones. Solo a finales de los años 90, algunas investigaciones han considerado estudiar las emisiones de energía desde la llama del convertidor Peirce Smith como información para identificar parámetros que ayuden al control en el contenido de hierro en el cobre blíster [3]. Últimamente estudios relacionados a mediciones espectrales de combustión de concentrados sulfurados de cobre en condiciones de fusión flash, realizados por el mismo grupo de investigación donde se ha desarrollado esta tesis, han demostrado la consistencia que puede existir entre el espectro de emisión radiante de la combustión y variables de procesos [4-8] .

A nivel industrial el uso de técnicas optoelectrónicas para el control de procesos a altas temperaturas ha sido ampliamente utilizado en la industria del acero y en la combustión de combustibles fosiles. La siderurgica hace ya un largo tiempo ha investigado la posibilidad de utilizar tecnicas optoelectronicas para controlar sus procesos, lo que ha derivado en variós estudios y patentes comerciales [9-14]. Lo anterior se debe a que el monitoreo y el avance del proceso es muy importante para lograr productos de alta calidad, por lo tanto tener una operación altamente controlada y de poca dependencia del factor humano garantiza una operación con menos fallos y productos de mejor calidad.

En el caso de la combustión de combustibles fósiles, investigaciones han demostrado que el uso de técnicas ópticas, específicamente en el monitoreo de quemadores, han ayudado en el control de parámetros de proceso como emisión de radicales y el “flicker” o parpadeo de la llama [15-19].

Todo lo anterior hace pensar que la aplicación de técnicas optoelectrónicas en las fundiciones de cobre para obtener información que ayude a lograr un control del proceso en línea y en tiempo real que permita visualizar indicadores importantes del proceso es algo absolutamente posible y sería de gran impacto para la industria.



## CAPÍTULO II: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

La oxidación de sulfuros a altas temperaturas ha sido ampliamente estudiada en la literatura, desde trabajos relacionados al comportamiento de especies puras, principalmente calcopirita, pirita y calcosina, en condiciones de oxidación, hasta la oxidación de concentrados de cobre [20-27] . Todas estas investigaciones han sido realizadas en ambientes controlados de oxidación en reactores de flujo laminar o mediante reactores termogravimétricos.

Un análisis profundo de la combustión de concentrados de cobre no es de interés para esta tesis, más bien se busca un enfoque particular en lo que respecta a estudios o investigaciones relacionados a la aplicación de técnicas espectrales para comprender el comportamiento fisicoquímico de minerales sulfurados cuando estas expuestas a condiciones de combustión flash.

El estudio de la información espectral en procesos de combustión de especies o sustancias puede ayudar a comprender profundamente el proceso químico, gracias a la determinación no invasiva de temperaturas de reacción y la observación de las especies principales de la reacción y sus concentraciones. Este concepto ha sido aplicado con éxito a la combustión de líquidos o gases [28] y mezclas pirotécnicas [29] [30]. 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 estudiar la estructura de la llama,

los procesos de reacción en la mayor parte de mezclas pirotécnicas, el movimiento y mecanismos de reacción de partículas individuales, los procesos de ignición de pólvoras y la propagación de las explosiones de gas. Así mismo, han contribuido a la comprensión de dichos fenómenos la observación *in situ* de las reacciones en las cámaras de combustión cerrada a través de una fibra óptica [30].

## 2.1 Combustión de Partículas



Investigaciones para estudiar el comportamiento de partículas de concentrados expuestas a condiciones de fusión flash comenzaron en la década de los 80 buscando dilucidar los fenómenos fisicoquímicos que tienen lugar durante la combustión en condiciones de fusión instantánea.

Mediante un análisis térmico diferencial Jorgensen et al... [31] estudio la variación térmica en la oxidación de partículas de pirita, así como la composición de fases obtenidas después de oxidar con aire. Además, estimaron la temperatura de ignición de partículas a partir del contenido residual de azufre en las muestras.

Jorgensen y Zuiderwyk [32] lograron estimar la temperatura de las reacciones en base a la emisión de luz generada producto de la combustión de la calcopirita.

Sohn [33] estudió la cinética y transferencia de calor y masa de la reacción de oxidación de partículas de calcopirita en un reactor de flujo laminar. Como variable de evaluación utilizó la temperatura de los gases al interior del reactor, y con esto determinó que a temperaturas muy altas existe una volatilización del cobre.

Tuffrey et al. [34] utilizando un pirómetro de doble longitudes de onda estudio la combustión de la pirita, galena y concentrados comerciales de plomo en un horno de flujo laminar a diferentes condiciones de oxidación y tamaño de partículas. La investigación propone un mecanismo de combustión para la pirita y la galena.

Bajo la misma perspectiva Sjöblom et al. [35] y Peuraniemi et al. [36] han realizado investigaciones para la comprensión básica de la combustión flash en lo que respecta a transferencia de masa y energía.

Laurila et al. [37] utilizó un pirómetro de doble longitud de onda entre 997.5 y 1608 [nm] para medir la temperatura de combustión de calcopirita en un horno flash de laboratorio bajo la influencia de diferentes concentraciones de oxígeno en el gas. Como resultado se obtuvieron temperaturas de entre 1300 a 2600K.

También Wilkomirsky [38] utilizando un reactor de flujo laminar estudio la cinética de la oxidación de la molibdenita al hacerla reaccionar con el aire. Los experimentos mostraron que a 21% de oxígeno la temperatura alcanzada fue de 1300K mientras que con oxígeno puro se aproximan a los 3000K. La aplicación de un pirómetro de dos colores fue utilizada para todas las experiencias.

Todos estos estudios se han llevado a cabo a nivel de laboratorio utilizando diferentes reactores verticales, principalmente reactores de flujo laminar tipo drop-tube, para tener un ambiente controlado y así dilucidar los fenómenos de transferencia de masa y energía que toman lugar bajo condición de combustión flash. Reactores y equipos de medición similares se han utilizado en el estudio de combustión de partículas de carbón [15, 16]. En el caso de la combustión de partículas de sulfuros de cobre, es oportuno precisar que las condiciones experimentales en cuanto a potencial de oxígeno y al balance de oxígeno no corresponden a aquellas encontradas en un reactor de fusión flash industrial en los que la razón másica oxígeno/concentrado se ajusta para lograr un determinado contenido de Cu en la fase mata (solución líquida  $\text{Cu}_2\text{S-FeS}$ ). No obstante, en los reactores de flujo laminar de laboratorio se reproduce muy bien los fenómenos fisicoquímicos que se presentan en los reactores industriales.

Si bien lo anterior muestra un importante volumen de investigaciones que buscan dilucidar lo complejo que resulta ser la fusión flash de concentrados sulfurados, poco se ha usado la medición de temperatura como una herramienta para evaluar los resultados obtenidos, ni mucho menos se ha usado la información espectral para ayudar a comprender este tipo de procesos.

El estudio directo de espectros de emisión mediante sondas especiales de medición puede ayudar a tener una visión más profunda de lo que está ocurriendo con las partículas al interior del horno flash. Bajo este enfoque Parra et al. [4, 5] han estudiado los espectros de emisión de concentrados de cobre mediante un

sistema optoelectrónico en condiciones de fusión flash en un horno Drop Tube. La relación que existe entre el espectro de emisión, el contenido de cobre y la temperatura fue estudiada en [4]. Se estudiaron concentraciones de cobre entre 55-75% a diferentes rangos de temperaturas (1483-1543K) bajo condiciones de atmosfera neutra. Las emisiones espectrales obtenidas bajo las diferentes condiciones de trabajo muestran que existe una dependencia inversamente proporcional entre el cobre contenido en el concentrado y la intensidad de la radiación emitida, se observó que concentrados con mayor contenido de S emiten mayor radiación producto de su mayor contenido energético. En el rango de 600-1000 [nm] de longitud de onda el mate fundido se comporta como un cuerpo gris y la emisividad depende del contenido de cobre.

En [5] se muestra una fuerte dependencia de la radiación que emite la partícula durante la combustión con la composición química y mineralógica de la alimentación; y la concentración de oxígeno. En promedio un gran contenido de pirita hace que el espectro de emisión sea más intenso. La misma relación se observó con el enriquecimiento de oxígeno y el espectro de emisión de las partículas. También se determinó la temperatura de la llama que se forma durante la combustión de un concentrado de cobre en condiciones de fusión flash. El aumento del enriquecimiento en el aire de proceso derivó en una llama de mayor temperatura para concentrados con mayor contenido de pirita producto de que existió una mayor liberación de energía.

Estudios recientes [6-8], todos realizados a nivel de laboratorio, han utilizado la señal espectral que se obtiene bajo condiciones de fusión flash para realizar estudios bajo diferentes condiciones de operación [8] y análisis multivariado para describir, clasificar o encontrar características químicas inherentes al proceso [6, 7].

Toro et al. [6] identifica espectros de emisión de FeO y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en la combustión de pirita utilizando un análisis de componentes principales (PCA) y una resolución de curvas multivariante (MCR-ALS). Además, propone un modelo no lineal para reconstruir las señales espectrales de la combustión de pirita.

Aplicando técnicas análisis multivariado no supervisadas y supervisadas, Diaz et al... [7] aplicó un análisis multivariado para describir y clasificar espectros de combustión de sulfuros de cobre y hierro. El estudio determinó una alta correlación espectral entre las especies que poseen composición elemental similar.

El desarrollo experimental realizado por Marín et al. [8] permitió obtener una caracterización espectral fenomenológica en el rango visible del proceso de combustión de concentrados de cobre. Condiciones de operación como: razón S/Cu en el concentrado, tamaño de partículas y concentración de oxígeno en el gas de proceso fueron estudiadas. El estudio propone una relación entre el espectro de emisión y las razón S/Cu.

Estos estudios demuestran que la utilización de técnicas de mediciones espectrales es una herramienta poderosa para relacionar la dependencia entre

espectros de emisión con variables fisicoquímicas que podría ser un avance importante para la industria pirometalúrgica de minerales no ferrosos.

## 2.2 Fases Fundidas

Para sistemas fundidos en donde existen fases líquidas diferentes, es fundamental mantener un control en la descarga de cada una de ellas para evitar el arrastre de una fase sobre otra lo que está directamente relacionado a las pérdidas del metal de interés.

La industria del acero, ha demostrado mediante técnicas optoelectrónicas que la escoria siderúrgica y el acero tienen diferentes emisividades para una misma temperatura. Mediante una cámara de infrarroja se captó, en tiempo real, la emisividad de ambas sustancias pudiendo discriminar fácilmente ambas fases [9-14].

Zhang et al. propuso un sistema de control para el sangrado del acero basado en termografía infrarroja. Mediciones de laboratorio mostraron que la cantidad de escoria en el acero al final del sangrado disminuyó aplicando esta tecnología. Las mediciones de laboratorio fueron comparadas con mediciones en planta comparando el espesor de la escoria al final del sangrado y el nivel del acero al interior del BOF [39].

Mediante un sistema de visión de infrarrojo se pudo medir la temperatura del arrabio mientras se vierte en un cucharón desde un carro torpedo . Este procedimiento logro identificar y diferenciar los espectros de emisión de la escoria y el arrabio [40].

Un grupo de trabajo de la Universidad técnica de Lodz en Polonia desarrollo un sistema multiespectral de medición para determinar espectros de emisión de la fase escoria y acero. El sistema detecta longitudes de onda en el campo visual e IR. Se logro medir la emisividad de la escoria y el acero a una temperatura de 1935 K tanto en LWIR y MWIR logrando marcadas diferencias de emisividad. El mismo grupo de trabajo mediante técnicas espectrales estimo el contenido de FeO en la escoria durante la descarga del BOF, logrando un error porcentual de 1.85 [9, 13].

Las investigaciones descritas anteriormente demuestran la gran potencialidad que puede tener la utilización de técnicas optoelectrónicas para el control de procesos en las fundiciones de cobre ya que las similitudes fisicoquímicas del proceso y el movimiento de fases fundidas son parecidas a lo que ocurre en la industria siderúrgica.

De los apartados 2.1 y 2.2 se ha constatado una importante carencia en el uso de técnicas espectrales para el conocimiento fundamental de la combustión de partículas y las fases fundidas producidas en las fundiciones de cobre; esta última tiene un nulo desarrollo. Esto lleva a desarrollar una investigación básica sobre la modelación y fenomenología fisicoquímica de la combustión de partículas de

sulfuros y fases fundidas producidas asociado a una caracterización de espectros de emisión de los diferentes sistemas involucrados en el proceso.

### 2.3 Llama de Hidrocarburos

Es muy común en procesos industriales en donde se utilizan quemadores de hidrocarburos, estudiar la llama en función de sus características químicas para controlar variables limitantes del proceso, esto es motivado producto de la necesidad de describir el proceso de forma precisa y eficiente. Últimamente el uso de métodos de diagnóstico de llama ha sido usado para desarrollar procesos de combustión eficientes, flexibles, de confianza y limpios [41]. Muchas interesantes investigaciones y aplicaciones han sido propuestas envolviendo un amplio desarrollo de instrumentación bajo el concepto del uso de información espectral para controlar variables o parámetros en quemadores de hidrocarburos [17, 19, 42-45].

La medición del espectro de emisión de una llama en un quemador de hidrocarburos para determinar sus características químicas fue llevada a cabo por Ballester et al... Mediante un sistema óptico compuesto por una fibra óptica, un espectrómetro y un sistema de adquisición de datos evaluaron la formación de radicales como OH/CH y gases como CO<sub>2</sub> para estimar la razón de

combustión, logrando resultados con suficiente exactitud. también fue evaluada la luminosidad de la llama [43].

Duo Sun et al. [19] implementaron y evaluaron un sistema de instrumentación óptico capaz de monitorear la estabilidad y las características químicas de una llama de combustión de hidrocarburos. El sistema está basado en una imagen digital y un análisis espectral, todo conectado a un algoritmo computacional. Los investigadores evaluaron el efecto de parámetros como la razón de combustión y el Angulo de la boquilla sobre variables de la llama como brillo, estabilidad, geometría, uniformidad, temperatura y formación de gases como  $\text{NO}_x$ . Los resultados demostraron que la llama es extremadamente inestable para condiciones de razones de combustión menores a 1.

La oscilación o “flicker” de una llama es un parámetro físico importante ya que está asociado a las características de combustión del proceso [44]. Esta frecuencia de oscilación podría indicar una condición de estabilidad, por lo que medir el “flicker” de la llama podría ayudar a comprender fenómenos fundamentales que ocurren en un quemador. Cetegen and Ahmed [45] midieron frecuencia de oscilación usando múltiples sensores de presión para detectar fluctuaciones en llamas de quemadores de hidrocarburos. Hamins et al. [17] investigaron las pulsaciones de una llama mediante análisis de imágenes. Yingping et al. mediante un sistema óptico baso en imágenes evaluaron la frecuencia de oscilación de una llama en función de la intensidad de radiación,

demostrando que el “flicker” de la llama está directamente relacionado con el diámetro del quemador así como con la razón de combustión [44].

Este capítulo demuestra un importante desarrollo de investigaciones relacionadas a la comprensión del comportamiento de una llama de hidrocarburo. Considerando que la llama que se forma en un quemador de un reactor flash producto de la oxidación de especies sulfuradas se asemeja a una llama de hidrocarburo, aunque es posible que no se desarrolle de forma similar, es posible realizar un análisis del quemador flash en función de propiedades ópticas y así tal vez tener un control en este tipo de sistemas.



## CAPÍTULO III: ANTECEDENTES TEÓRICOS

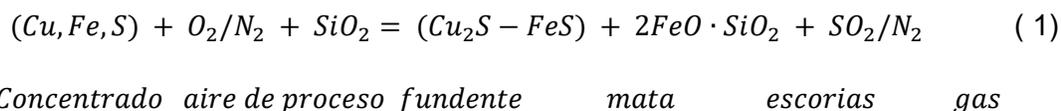
### 3.1 Tecnologías Pirometalúrgicas para el procesamiento de concentrados de cobre

Cuando se habla de la obtención de cobre metálico son necesarios varios procedimientos, que vienen desde la extracción del mineral desde el yacimiento minero, hasta llegar a la refinación para así obtener cobre de alta pureza. Dado lo anterior se puede dar énfasis al proceso pirometalúrgico en donde se ven involucrados los minerales sulfurados de cobre que representan más de dos tercios de la producción chilena actual [2].

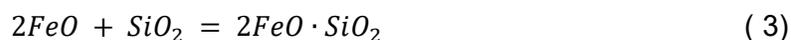
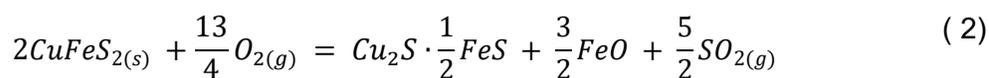
Las fundiciones de concentrados de cobre tienen por objetivo producir ánodos de alta pureza, por medio de reacciones químicas a altas temperaturas, en la cual se pueden distinguir distintas etapas: fusión, conversión, refinación y limpieza de escoria. Estas etapas tienen como finalidad lograr una pureza de un 99,5% en el ánodo, a partir de un concentrado con una ley inicial de 25-35%. De las distintas etapas destacan la fusión y la conversión, que son determinantes en el proceso.

En los concentrados de cobre se encuentran principalmente calcopirita ( $CuFeS_2$ ) y pirita ( $FeS_2$ ), en donde para la etapa de fusión se oxidan y funden a 1523 K, oxidando el Fe y S con aire enriquecido produciendo una fase sulfurada de  $Cu_2S$ -FeS fundida enriquecida con Cu (mata) que contiene entre un 45% a 75% de cobre dependiendo el método de fusión, por otro lado, se forma una

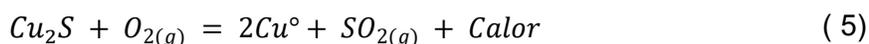
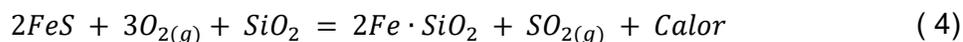
escoria oxidada fundida y gases de salida ricos en  $SO_2$ . La fusión se lleva a cabo por el siguiente esquema reaccional:



Donde las reacciones globales para la producción de mata y escoria para la calcopirita son:



La mata es sangrada y vertida en ollas o cucharones que son calentados permanentemente y vaciados al convertidor a 1473 K, donde es oxidada con una corriente de aire o aire enriquecido, con el fin de remover el hierro y el azufre, produciendo cobre blíster, con una pureza del 98,5% en cobre, escoria fayalítica fundida y una corriente de gases rica en  $SO_2$ , donde las reacciones químicas para la formación de escoria y cobre blíster son las siguientes:



Posteriormente el cobre blíster es enviado a refinación a fuego para formar ánodos de cobre con un 99,5% de pureza.

### 3.1.1. Fusión de concentrados

Las tecnologías para que se puedan llevar a cabo los procesos de fusión, se pueden clasificar como:

- Fusión en baño (bath smelting)
- Fusión flash
- Fusión por calentamiento
- Tecnologías Chinas: BBF y SBF

La Fusión Flash se utiliza en más de 50% de las instalaciones de fusión, aun así las tecnologías Chinas actualmente avanzan a pasos acelerados para convertirse en un protagonista importante de los principales sistemas para fundir concentrados de cobre. La fusión en baño, si bien va en clara retirada, aún existen algunas operaciones en el mundo con este tipo de tecnología principalmente tipo Noranda y TLS. La fusión por calentamiento de la carga en forma directa que utilizan un combustible (como petróleo), para aportar el calor necesario para la fusión del concentrado, es casi ya inexistente por su ineficiencia térmica.

En la fusión en baño, Figura 1, están aquellos hornos donde el concentrado se funde agregándolo o inyectándolo a un baño fundido, aprovechando la energía producto de las reacciones de oxidación que ocurren dentro del reactor. El aire enriquecido es inyectado por toberas que se ubican al costado del horno. Entre

las principales unidades utilizadas corresponden a la tecnología Teniente, Noranda, Isasmelt, Ausmelt y Mitsubishi.

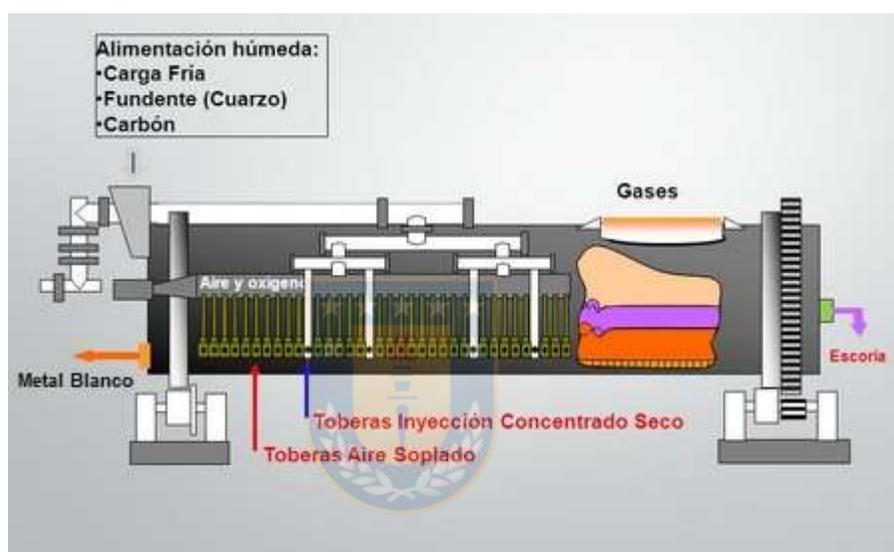


Figura 1: Representación esquemática del Convertidor El Teniente<sup>1</sup>.

En la fusión flash, Figura 2, el concentrado se suspende en gas oxidante, ocurriendo fusión y conversión parcial al mismo tiempo al interior de una cámara cilíndrica vertical, llamada torre de reacción, donde las partículas en esta etapa se funden convirtiéndose en pequeñas gotas, las que se separan en dos fases en la zona llamada settler. Las principales tecnologías son las versiones Outokumpu (hoy Outotec) e INCO.

<sup>1</sup> Fuente: [www.pucv.cl](http://www.pucv.cl)

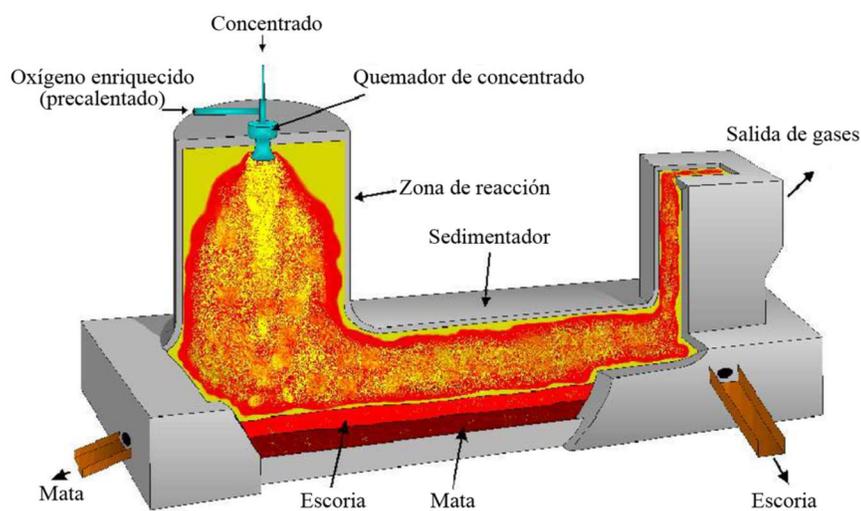


Figura 2: Representación esquemática del Horno Flash Outokumpu<sup>2</sup>.

El análisis químico del concentrado es el punto inicial para el control operacional de este tipo de hornos, a partir de este se determina el balance de materia y energía, definiéndose las variables de control del proceso como la ley de cobre y la calidad de la escoria.

- La ley de cobre:

<sup>2</sup> Fuente: Total Materia DataBase

Es la variable objetivo primordial del proceso de fusión y se define como el contenido de Cobre en la mata.

$$\alpha = \frac{Masa_{mata}^{Cu}}{Masa_{Cu_2S} + Masa_{FeS}} \times 100 [\%]$$

El objetivo de la operación es lograr una mata con un determinado contenido de cobre, controlar la temperatura de las fases fundidas, además del volumen y temperatura de los gases producidos. Para lograrlo, se basa en los siguientes parámetros de operación:



- Tasa de alimentación

Generalmente en unidades de ton/h, se define como el concentrado seco alimentado al reactor. De ella se calcula la cantidad de mata y escoria producida.

- Coeficiente de oxígeno

Es el oxígeno necesario/requerido, calculado por el balance de masa, para eliminar Fe y S del concentrado, con el objetivo de controlar la ley de cobre en la mata. Se define de la siguiente forma:

$$n = \frac{\text{Volumen de Oxígeno}}{\text{Tonelada de Concentrado}} \quad \left[ \frac{Nm^3}{ton} \right]$$

- Enriquecimiento

Definido como el %O<sub>2</sub> en el gas para la combustión del concentrado, se calcula por el balance de energía del sistema y determina el nitrógeno necesario para obtener una determinada temperatura de mata y escoria, 1513 K y 1533 K respectivamente. El calor en exceso es consumido por el volumen de nitrógeno, extrayéndose en el gas de proceso como calor sensible. La variable queda definida de la siguiente forma:

$$\sigma = \frac{Vol_{O_2}^{Aire} [Nm^3] + Vol_{O_2}^{Tecnico} [Nm^3]}{Vol_{aire} [Nm^3] + Vol_{O_2}^{Tecnico} [Nm^3]} \times 100 \quad [\%]$$

Es importante precisar que el oxígeno que es utilizado para la mezcla del gas de oxidación, es un oxígeno técnico que posee cerca de un 95% de pureza.

- Tasa de adición de fundentes

Tiene como objetivo dosificar la contenido de SiO<sub>2</sub> en la escoria, en función de una razón Fe/SiO<sub>2</sub> objetivo.

- Alimentación de carga fría

Principalmente polvos recirculado y circulantes, con el objetivo de controlar la temperatura del sistema.

Además de los parámetros operacionales descritos anteriormente, existen factores a tener en cuenta al momento de realizar una fusión lo más eficiente posible:

- Eficiente contacto aire – concentrado

Debe ser lo más homogéneo posible de forma que la densidad de la nube se homogenice evitando así zonas de baja oxidación o de sobre oxidación.

- Distribución de tamaños adecuada de concentrado-fundente-recirculaciones de material

La granulometría del concentrado es un factor fundamental que afecta directamente sobre las reacciones sólido-gas al interior de los reactores de fusión. Un menor tamaño de partícula implica una mayor superficie específica de contacto del sólido, por lo tanto una mayor eficiencia de la reacción sólido-gas. Aun así partículas de concentrados muy pequeñas aumentan los fenómenos de pantalla e interacción competitiva por el oxígeno, esto significa que la radiación emitida por las partículas tendría mayores dificultades para ingresar a la nube de combustión y por lo tanto existiría un mayor retardo en la ignición.

En la distribución de tamaño es fundamental incluir al fundente, principalmente  $\text{SiO}_2$ , dado que este no se funde, producto de su alto punto de fusión, lo que podría llevar a encontrar granos de este compuesto en el fundido debido a su superficie específica.

- Sedimentación de fundidos

El diseño del horno favorece a tener tiempos de sedimentación óptimos para reducir las pérdidas de cobre por atrapamiento mecánico. Además, es conveniente trabajar con un nivel de escoria lo menos elevado posible, ya que la distancia que tendría que recorrer una partícula de mata para decantar sería pequeña, disminuyendo las pérdidas de cobre por arrastre.

En el caso de las nuevas tecnologías chinas se destacan la fusión con soplado lateral (SBF por sus siglas en inglés Side-blown furnace) y fusión con soplado inferior (BBF, Bottom-blown furnace). El BBF fue el primer horno de fusión desarrollado con tecnología China y su desarrollo fue consolidado en la fundición de Dongying Fangyuan Nonferrous Metals Co., Ltd. Este tipo de tecnología permite un alto enriquecimiento de oxígeno lo que tiene como ventaja un bajo volumen de gas de salida, presión negativa al interior del reactor y una alta productividad. También produce escorias con una alta razón  $Fe/SiO_2$ , reduciendo los costos directos por consumo de sílice como también los volúmenes de escoria. Produce mate de alto grado, sobre 70% en cobre y pérdidas de cobre en la escoria entre 2-3% en peso [46].

### 3.1.2 Conversión de matas de cobre

En la conversión se produce la oxidación, casi en su totalidad, de los sulfuros metálicos contenidos en la mata fundida, mediante la inyección de aire, a veces ligeramente enriquecido (22-25 vol.% O<sub>2</sub>), mediante toberas sumergidas en el baño.

Operacionalmente, la conversión se puede dividir en dos etapas:

#### 1. Soplado a escoria

Tiene como finalidad oxidar el sulfuro de hierro (FeS) contenido en la mata y así eliminar el azufre como gas y formar la escoria con un alto contenido en óxidos de hierro. Al igual que en la fusión la escoria se forma gracias a la adición de sílice como fundente.

#### 2. Soplado a cobre

El objetivo de esta etapa es eliminar el azufre contenido en el sulfuro de cobre (Cu<sub>2</sub>S) como gas mediante la inyección de aire. Como producto final se obtiene cobre blíster, el cual posee una pureza entorno al 99.0% Cu en peso.

La conversión de cobre puede ser realizada de forma continua o discontinua:

- Conversión continua: el proceso se realiza, sin interrupciones, un ingreso constante de la mata y un sangrado continuo de cobre blíster, los más utilizados

son la tecnología de conversión flash y Mitsubishi, junto a los nuevos desarrollos de tecnología de conversión en la fundición Jinfeng.

- Conversión discontinua: El proceso se basa en realizar distintas cargas, las cuales deben esperar el término de una para seguir consecutivamente con la otra. En este caso se destaca en tecnología principalmente el convertidor Pierce-Smith y en menor magnitud los hornos de conversión Hoboken. Un esquema del convertidor Pierce-Smith se muestra en la Figura 3.

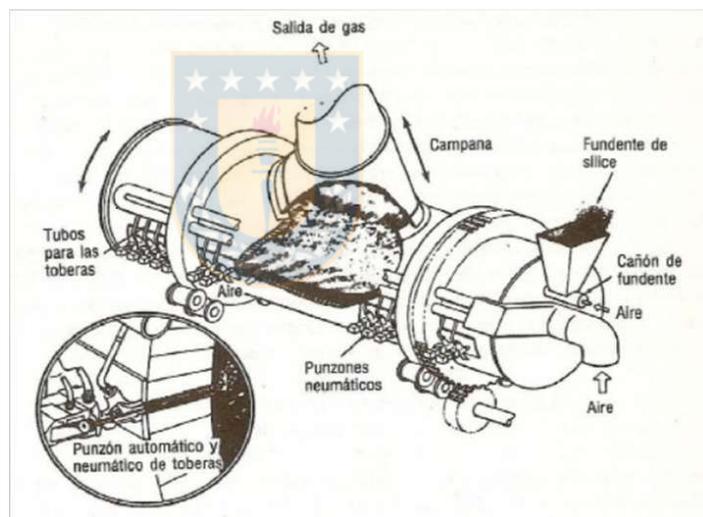


Figura 3: Representación esquemática del Convertidor Pierce-Smith.

### 3.1.3 Reducción de escorias de cobre

Las escorias producidas tanto en la etapa de fusión como de conversión, principalmente las generadas en el soplado a escoria, pueden contener un contenido de cobre considerable, por lo que suelen ser procedas en hornos a altas temperaturas para reducir su contenido y así aumentar la recuperación de cobre en el proceso global. Según la procedencia de la escoria (fusión o conversión) el contenido de cobre varía entre 1 a 8% [47-49].

El cobre contenido en las escorias tiene dos orígenes, por disolución química y por arrastre mecánico. El primero puede estar en forma oxidada,  $Cu_xO$  (disolución oxídica) o en forma de sulfuro,  $Cu_2S$  (disolución sulfídica). Por otra parte el segundo es exclusivamente en forma de sulfuro debido a una mala separación entre las fases e incluso dependiendo del grado de la mata [50, 51].

Los principales factores que influyen en las pérdidas de cobre son:

- Presión parcial de oxígeno
- Tiempo de reposo del baño
- Viscosidad de las escoria
- Temperatura de la escoria

La tecnología más utilizada para el tratamiento de escorias es mediante reducción en Horno eléctrico de arco sumergido (Figura 4Figura 5).

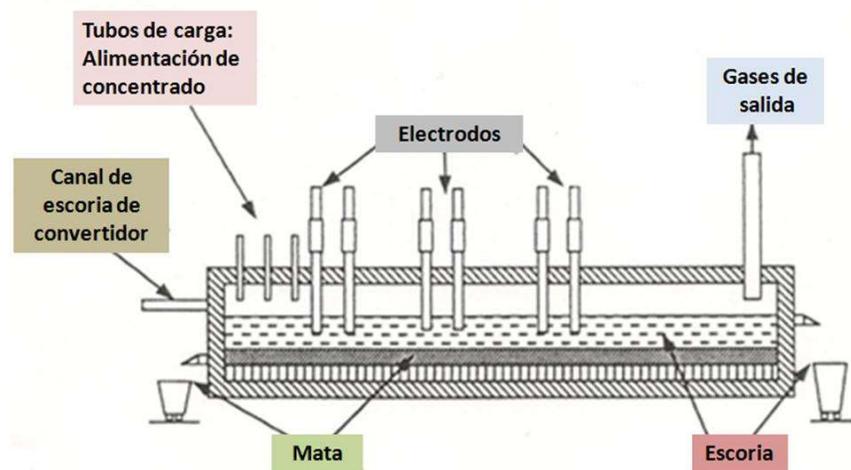


Figura 4. Representación esquemática Horno eléctrico de arco sumergido.

El objetivo es la decantación de las gotas de mata atrapadas mecánicamente realizando lo siguiente:

- Aumento de la temperatura de la escoria mediante el calentamiento con electrodos de grafito.
- Eliminación de parte de la magnetita contenida gracias a la reducción de la presión parcial de  $O_2$ .
- Proporcionar un tiempo de decantación adicional al tiempo que hayan experimentado según la procedencia.



Figura 5. Imagen interior de Horno eléctrico de arco sumergido.



### 3.1.4 Refinación a fuego cobre blíster

El cobre blíster producido en la etapa de conversión, posee contenidos de azufre y oxígeno considerables, además de elementos minoritarios como As, Sb, Bi y metales preciosos. El contenido de azufre y oxígeno es variable [47], y se debe disminuir para evitar fragilidad e irregularidades del cobre al momento de solidificar, ya que el riesgo de cortos circuitos eléctricos en las celdas de electro refinación es elevado.

El refino a fuego (Figura 6) es llevado a cabo para disminuir o eliminar lo máximo posible el contenido de azufre y oxígeno disueltos en el cobre blíster. La

tecnología más utilizada son los hornos de refinación (figura 6). Se pueden identificar dos etapas del proceso:

1. etapa de oxidación del azufre
2. etapa de eliminación de oxígeno

la primera se lleva a cabo mediante inyección de aire y la segunda es gracias a la inyección de hidrocarburos en el baño.

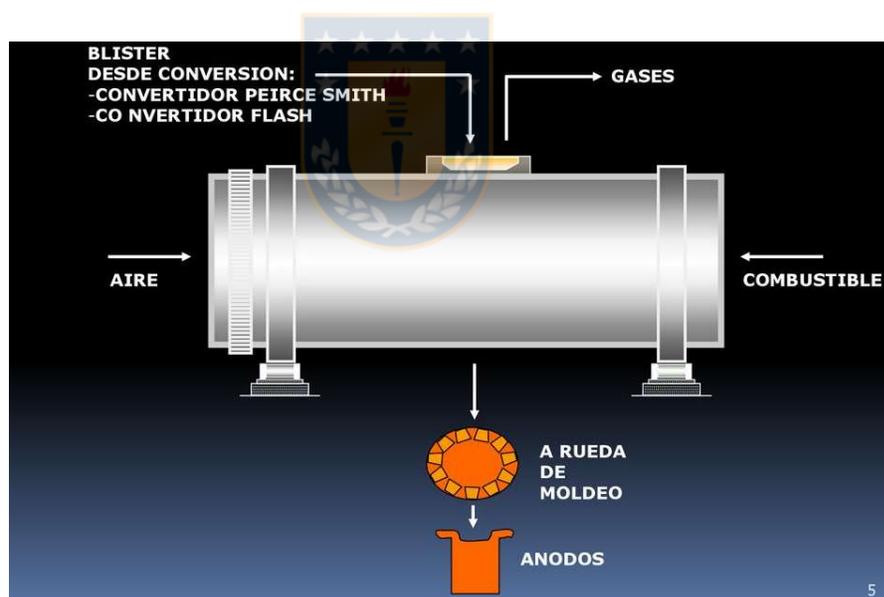


Figura 6. Representación esquemática Horno de Refinación a fuego<sup>3</sup>.

<sup>3</sup> Fuente: [www.ceduc.cl](http://www.ceduc.cl)

El cobre final es catalogado como cobre anódico y es moldeado para ser utilizado como ánodo en las celdas de refinación electrolítica (Figura 7).



Figura 7. Ánodos y rueda de moldeo.

## **3.2 Fundamentos de las mediciones espectrales**

En la pirometalurgia las oxidaciones de los concentrados de cobre presentan reacciones químicas que ocurren en una fundición a partir de concentrados sulfurados, que involucra productos gaseosos y de especies intermedias a altas temperaturas, dando lugar a fenómenos radiométricos de emisión, transmisión y absorción espectral.

Para comprender de mejor manera la espectroscopia y como se estudia las radiaciones espectrales emitidas de las distintas partículas, se revisarán algunos conceptos básicos.



### **3.2.1 Radiaciones y espectro electromagnéticos**

Las cargas eléctricas en movimiento producen tanto campos eléctricos como magnéticos, esto da lugar a las radiaciones electromagnéticas que están formadas por la combinación de estos campos oscilantes, propagándose a través del espacio en forma de ondas portadoras de energía, sin la necesidad de un medio material para poder hacerlo. La radiación electromagnética es la emisión y transmisión de energía en forma de ondas electromagnéticas.

El físico escocés, James Clerk Maxwell analizó matemáticamente la teoría de los campos electromagnéticos, afirmando que la luz visible era una onda electromagnética. Estableció la velocidad de propagación de la radiación electromagnética en el vacío,  $c$ , es la misma para cualquier onda, con un valor de  $299\,792.458\text{ [m/s]}$ , la teoría electromagnética establece que:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \quad (6)$$

Donde  $\varepsilon_0$  = Permeabilidad eléctrica en el vacío, y  $\mu_0$  = Permeabilidad magnética en el vacío.



El comportamiento de las radiaciones electromagnéticas depende de su longitud de onda, se expresa comúnmente en nanómetros [ $nm$ ], está relacionada de acuerdo a la teoría básica de onda, o teoría ondulatoria con:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (7)$$

Donde  $c$  = Velocidad de la luz en el vacío y  $\nu$  = Frecuencia de una onda.

El espectro electromagnético se usa para diferenciar los distintos rangos de todas las radiaciones electromagnéticas posibles, de acuerdo a su longitud de onda, que tiene una frecuencia asociada y una energía fotogénica. Así, el espectro electromagnético se puede manifestar en términos de estas 3 variables, que están relacionadas.

Dentro de sus clasificaciones está compuesto por los rayos gamma, rayos x ultravioleta, luz visible infrarrojo, microondas y las ondas de radio. Como se observa en la siguiente.

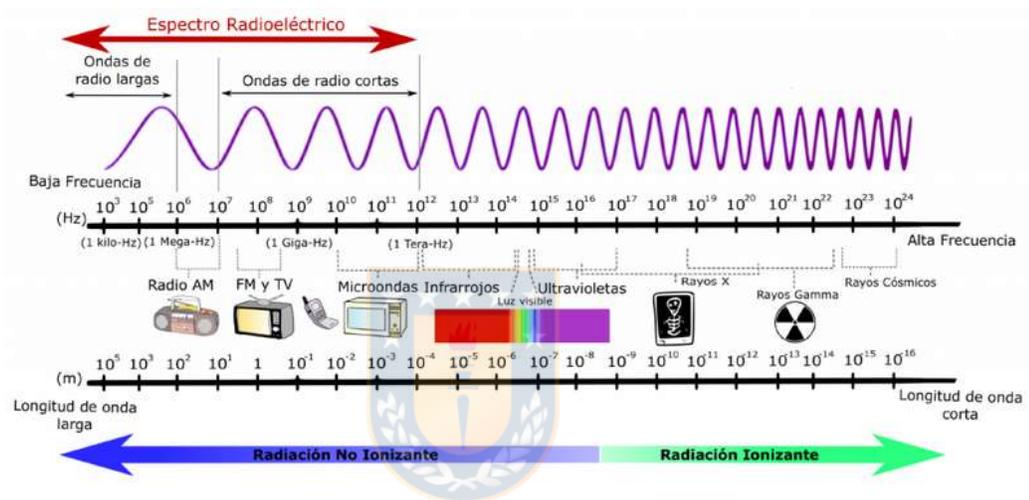


Figura 8: Espectro Electromagnético.

### 3.2.2 Cuerpos negros

Se define como un cuerpo negro aquel que absorbe perfectamente toda la radiación que incide sobre el sin poder reflejarla, alcanzando el equilibrio térmico en su interior (Figura 9). En este proceso las paredes se calientan, emitiendo

nuevas ondas electromagnéticas, que a su vez, rebotaran de nuevo en las paredes, teniendo una determinada energía electromagnética, emitiendo luz de manera uniforme con una temperatura constante. El nombre de cuerpo negro fue introducido por Gustav Kirchhoff en 1862 [52].

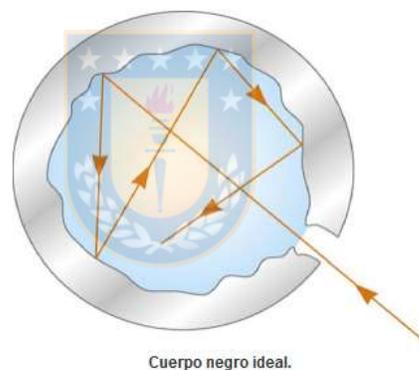


Figura 9: Cuerpo Negro<sup>4</sup>.

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:

---

<sup>4</sup> Fuente: Física Cuántica. Ediciones Pirámide

$$E(T) = \sigma T^4 \text{ [W/m}^2\text{]} \quad (8)$$

La constante de Stefan-Boltzmann  $\sigma = 5,670 \cdot 10^{-8} \text{ [}\frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}^4}\text{]}$

La relación para el poder de emisión espectral de un cuerpo negro  $E_\lambda(\lambda, T)$  fue desarrollada por Max Planck. Esta relación se conoce como la ley de Planck y se expresa como:

$$E_\lambda(\lambda, T) = \frac{C_1}{\lambda^5 \exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1} \text{ [W/m}^2 \cdot \mu\text{m]} \quad (9)$$

Donde:  $C_1 = 2\pi h c_0^2 = 3.74177 \cdot 10^8 \text{ [W} \cdot \frac{\mu\text{m}^4}{\text{m}^2}\text{]}$

$C_2 = hc_0/k = 1.43878 \cdot 10^4 \text{ [\mu m/K]}$

Y la constante de Boltzmann  $k = 1.38065 \cdot 10^{-23} \text{ [J/K]}$ . Esta ecuación permite determinar la energía en una longitud de onda específica.

### 3.2.3 Emisividad

La emisividad de una superficie es un número adimensional, que se refiere a la habilidad de un material de emitir energía radiante. De una superficie se puede representar como 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. Valor que se encuentra entre un rango de 0 a 1. El valor más bajo de emisividad de un material, determina el porcentaje más bajo de flujo de calor radiado de su superficie.

La emisividad de una superficie real no es constante, ya que varía con la temperatura de la superficie, así como la longitud de onda y la dirección de la radiación emitida. Es por ello que se pueden definir diferentes emisividades dependiendo de los efectos que se consideren para una superficie. Las más destacables son:

Emisividad direccional espectral, se define como la razón entre la intensidad de la radiación emitida por la superficie a una longitud de onda específica, en una dirección específica, y la intensidad de la radiación emitida por un cuerpo negro a la misma temperatura, a la misma longitud de onda.

$$\varepsilon(\lambda, \theta, \phi, T) = \frac{I_{\lambda,e}(\lambda, \theta, \phi, T)}{I_{b\lambda}(\lambda, T)} \quad (10)$$

Emisividad de banda, indica la capacidad de la superficie de radiar energía bajo un cierto rango espectral, se define como la razón de la intensidad de radiación de la superficie radiante y de un cuerpo negro ideal a la misma temperatura y banda de longitudes de onda. Se calcula integrando la emisividad espectral direccional en dicha banda espectral y ponderado por la integral en el mismo rango de un cuerpo negro ideal.

$$\varepsilon(\lambda_1, \lambda_2, T) = \frac{\int_{\lambda_2}^{\lambda_1} I_{\lambda,e}(\lambda, \theta, \phi, T) d\lambda}{\int_{\lambda_2}^{\lambda_1} I_{b\lambda}(\lambda, T) d\lambda} \quad (11)$$

Para el caso de una llama de combustión de concentrado, el cálculo de la emisividad no es trivial, ya que como se trata de un cuerpo radiante depende las condiciones operacionales a las cual está sujeto. Generalmente la emisividad de llamas se parametriza para determinar el calor emitido por la llama hacia las paredes y así ajustar el balance de calor global. Esta condición no es una buena forma de calcular la emisividad puesto que deja fuera del balance de calor el efecto de variables como la concentración de oxígeno y las características del concentrado, además de condicionar al cálculo definiendo la llama como un cuerpo gris. Por lo anterior el parámetro emisividad se calculó para cada experiencia de laboratorio aplicando lo expuesto por Toro et al. [6]. El desarrollo de esta aplicación se expone en el capítulo IV.

### 3.2.4 Estimación de Temperatura

Existen métodos utilizados por la pirometría óptica que permiten determinar con precisión la temperatura de cuerpos para los cuales sus características ópticas y su espectro de emisión son conocidos [53]. Este tipo de tecnología no es invasiva ya que es posible realizar la medición de forma remota. Además,

gracias a la característica descrita, permite que la vida útil de este tipo de dispositivos sea mucho mayor en comparación con otros dispositivos de contacto como por ejemplo una termocupla [54].

Existe una técnica denominada de dos longitudes de onda que se basa en la detección de radiación electromagnética emitida por un objeto, teniendo en consideración que los objetos a altas temperaturas no se comportan como cuerpo negro, ya que su emisividad es siempre menor que uno y puede depender de la longitud de onda, dirección y también de las condiciones físicas del objeto [55]. La pirometría de dos colores utiliza esta técnica para estimar temperatura, entregando valores confiables cuando el cuerpo en estudio se comporta como un cuerpo gris, lo que requiere que el objeto tenga un emisividad constante. Entonces para una superficie que no se comporta como cuerpo negro, la radiancia espectral emitida sigue la ley de Planck, ecuación 9. Ahora si se realizan ciertas consideraciones como:

- Emisividad constante (cuerpo gris).
- Espectros calibrados, con unidades radiométricas.
- Las longitudes de onda seleccionadas no deben corresponder a una línea de emisión o absorción.

- Longitudes de onda seleccionadas sean cercanas para que la emisividad en esos puntos sea similar.

- La intensidad del espectro debe ser alta, sobre todo en las vecindades a las longitudes de onda escogidas.

- Se asume que  $\frac{C_2}{\lambda T} \gg 1$ , para longitudes de onda no menores a 1

Entonces la ecuación 12 se puede expresar:



$$E_{\lambda}(\lambda, T) = \frac{\epsilon C_1}{\lambda^5 \exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right)} [W/m^2 \cdot \mu m] \quad (12)$$

La expresión 12 es conocida como la aproximación de Wien.

Al tomar dos longitudes de onda diferentes, medir su intensidad y seleccionar el cociente entre ambas se tiene:

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{\lambda_1^{-5} \lambda_2^5}{e^{C_2/\lambda_1 T} e^{C_2/\lambda_2 T}} \quad (13)$$

Aplicando logaritmo natural y despejando T en (13), se obtiene:

$$T = c_2 \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1 \lambda_2} \ln \left( \frac{E_2 \lambda_2^5}{E_1 \lambda_1^5} \right) \quad (14)$$

Al tomar dos mediciones, este método es susceptible a tener un grado de error, por lo que puede ser mejorado aumentando el número de muestras tomadas, lo que se conoce en los métodos de 3 colores, o 4 colores, que tienen una lógica de desarrollo similar a la pirometría de dos colores [56]. Este error mencionado, tiene su origen en la diferencia de emisividad en las longitudes de onda seleccionadas, ya que la información respecto a la emisividad generalmente no está disponible, el objeto radiante debe tratarse como un cuerpo gris, que no siempre es apropiado y puede llevar a errores significativos, como muestra matemáticamente Coates [57].

### 3.3 Análisis Multivariado: Análisis de componentes Principales

La señal espectral que se obtiene de cada muestra (especie pura o concentrado) que están bajo condiciones de fusión flash es multivariada y posee un gran conjunto de datos que están relacionados entre sí en mayor o menor grado. Entre muchas, las principales variables que se deben considerar para el análisis son: intensidad del espectro emitido, temperatura de llama, longitud de onda, composición química, mineralógica y granulométrica, por lo que sintetizar

este conjunto de datos y realizar una representación gráfica puede ser de gran ayuda para la comprensión del fenómeno de combustión.

Para estudiar la señal espectral de la oxidación de concentrados de cobre industriales se aplicó el análisis de componentes principales (PCA) para clasificar los espectros de emisión de cada concentrado. Se agrupo cada espectro obtenido en una sola matriz (X) de componentes para lograr la disminución de las variables y ser representadas gráficamente.

$$T_{m \times p} = X_{m \times n} W_{n \times p}$$

Donde T es la matriz de proyección (scores) de cada medición, W es la matriz de vectores (loadings) o características que mapean la observación del espacio y p define una reducción de variables (componentes más significativos/mayor varianza) (Figura 10).

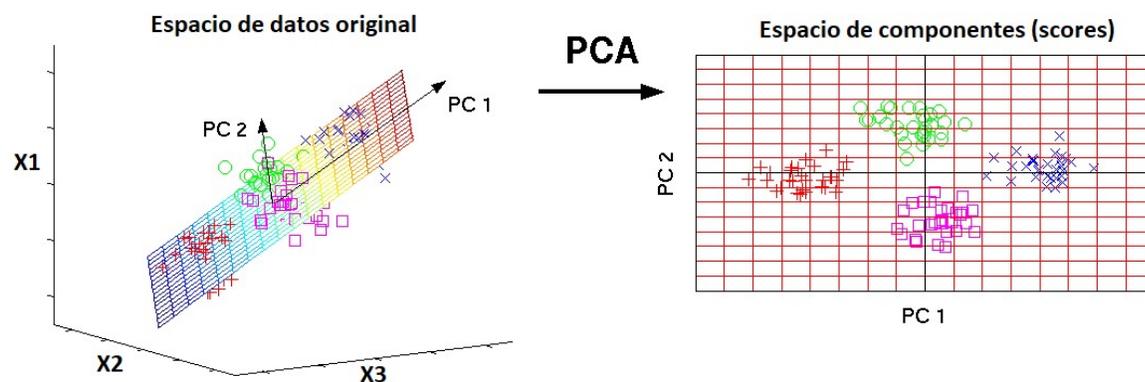


Figura 10. Esquema del análisis multivariable PCA<sup>5</sup>.

La aplicación de PCA nos ayuda a agrupar espectros con características similares, lo que podría ser una ayuda para identificar el tipo de concentrados que está siendo alimentado o la formación de fases oxidadas inherentes a este tipo de procesos como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  o  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

En esta tesis se aplicó PCA en espectros industriales en búsqueda de resultados similares a los de laboratorios expuestos por [6, 7], bajo las mismas técnicas de procesamiento de datos.

<sup>5</sup> Referencia: [nlpca.org/pca-principal-component-analysis-matlab.html](http://nlpca.org/pca-principal-component-analysis-matlab.html).

## CAPÍTULO IV: DESARROLLO EXPERIMENTAL DE LABORATORIO

### 4.1 Introducción

Como se precisó en la revisión bibliográfica, el análisis fisicoquímico de los sistemas a altas temperaturas permite una comprensión y descripción matemática de la combustión de partículas individuales sulfuradas o un conjunto de ellas, haciendo énfasis en el efecto de condiciones experimentales como tamaño y concentración de oxígeno en el gas de oxidación. Este conocimiento no se ha traducido necesariamente en utilizar esta información para confeccionar un modelo de reacciones generalizado de combustión de partículas para dilucidar los fenómenos de transferencia de calor.

Para la descripción de la combustión de concentrados de cobre se planteó un modelo generalizado de reacciones químicas para desarrollar un balance de materia y energía que finalmente ayudará a determinar la temperatura de la llama. Además, se utilizó un sistema radiométrico para medir la temperatura y estimar la emisividad de la llama logrando así estimar las pérdidas de calor efectiva de la superficie de la llama generada y no como una porcentaje del calor liberado por las reacciones química, simplificación usualmente utilizada para este tipo de cálculos.

La metodología utilizada para la obtención de resultados de laboratorio en condiciones de fusión instantánea, consistió en un horno Drop Tube, implementado y acondicionado para combustión de especies puras y concentrados de cobre; además del acople de un sistema optoelectrónico capacitado para captar y procesar espectros de emisión a diferentes condiciones de temperatura, mineralogía y concentración de oxígeno. Una ilustración del mecanismo de medición espectral se puede observar en la Figura 11.

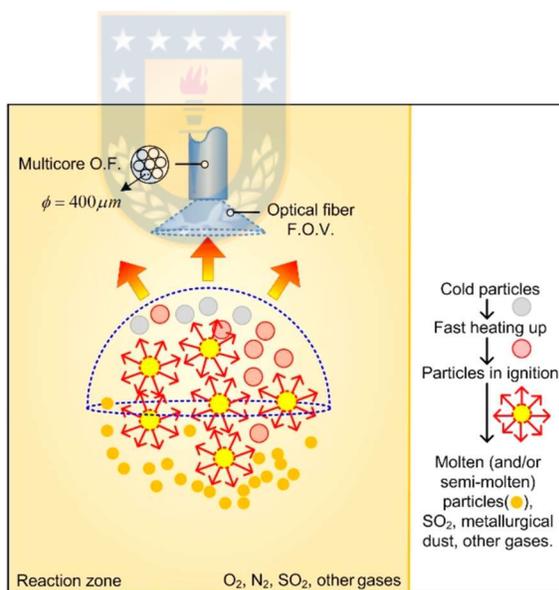


Figura 11. Esquema mecanismo medición espectral [6] .

El sistema fue robusto y capaz de soportar todas las condiciones experimentales realizadas. Además, se acoplo un sistema anexo de succión y limpieza de gases.

Además, mediante un sistema de alimentación vibratorio se logró una alimentación estable. La inyección de oxígeno se controló mediante un flujómetro másico de permite un caudal de 0-15 lpm, con una precisión de +/- 0.001 lpm. La alimentación consistió en concentrados industriales de diferente composición mineralógica.

Todo el montaje experimental fue instalado en la planta piloto de metalurgia química del Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Concepción.



## **4.2 Montaje y equipamiento**

El reactor de flujo laminar posee un sistema acoplado de múltiples equipos, destacando el sistema de alimentación, la inyección de gases, el sistema optoelectrónico y la lanza o quemador. Un esquema de las disposición de los equipos se puede observar en la Figura 12.

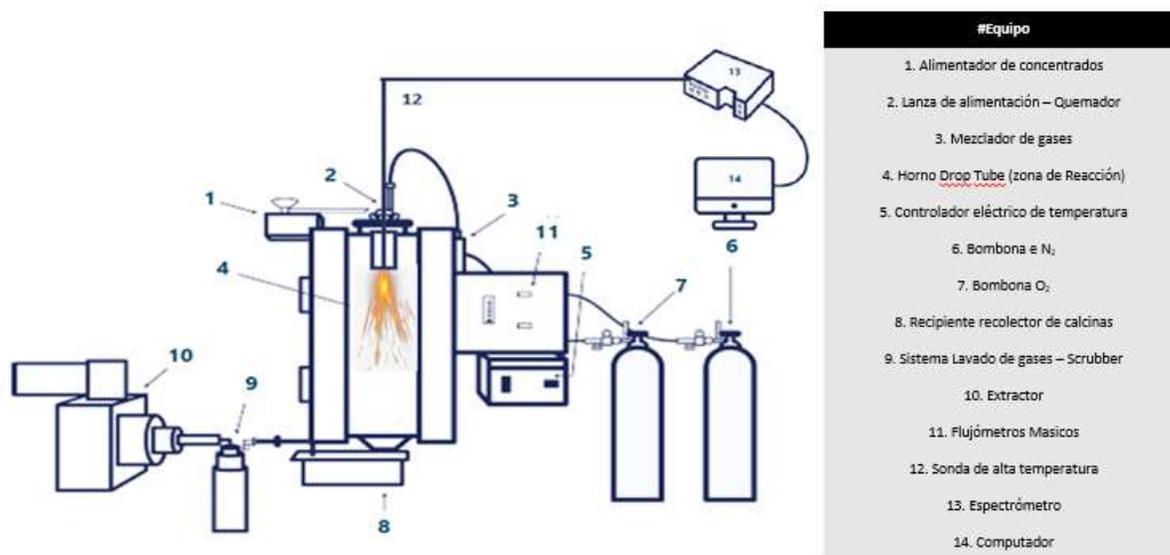


Figura 12. Esquema Montaje Experimental<sup>6</sup>.

La alimentación, es un variable crítica para este tipo de sistema ya que se requiere ajustar de forma precisa la tasa de alimentación para tener un control óptimo del concentrado que se está alimentando al horno. En primera instancia se trabajó con un alimentador vibratorio de canaleta (Figura 13) con el cual fue imposible tener una condición estable de alimentación y eso generaba problemas de inestabilidad en las mediciones radiométricas. Para solucionar el problema se adquirido un alimentador de laboratorio cilíndrico DOSER-0.2L® de Lambda Instruments Inc., el cual posee un sistema rotatorio de alimentación, acoplado a

<sup>6</sup> Fuente: Elaboración Propia

un variador electrónico con control digital, que permite una alimentación continúa automatizada y reproducible (Figura 14-c).



Figura 13. Alimentador tipo canaleta en V.

La zona de reacción es calentada mediante dos resistencias eléctricas, que pueden alcanzar hasta 1473 K. El horno posee un aislante térmico y es controlado mediante una termocupla central tipo K. La lanza de alimentación, montada céntricamente en la parte superior de la zona de reacción, fue diseñada especialmente para este proyecto (Anexo 1) y cuenta con una camisa de refrigeración para evitar una reacción al interior de esta, garantizando que el concentrado que se hará combustionar siempre llega a la zona de reacción a baja temperatura, sin haber sufrido transformaciones térmicas. Además, en la parte inferior de la zona de reacción se instaló un receptáculo para la recuperación de

la calcina generada, este sistema también posee una refrigeración para evitar que el producto siga reaccionando y así evitar productos no deseados. Todas las calcinas fueron analizadas mineralógicamente mediante mineralogía automatizada TESCAN®.

El gas de oxidación ( $O_2-N_2$ ) es suministrado por un sistema de bombonas controlado por dos flujómetros másicos que pueden suministrar un flujo máximo de 15 L/min. Antes de que el gas ingrese al reactor, es mezclado mediante un sistema diseñado para asegurar una mezcla total. El gas al interior del reactor es distribuido gracias a un anillo de distribución para asegurar que el volumen de gas se distribuya uniformemente en la zona de reacción.

El gas de proceso es succionado por la parte inferior del reactor gracias a un extractor de baja potencia. Previamente el gas se limpia gracias a un Scrubber o lavador de columna.

Para las mediciones espectrales se montó al interior de la lanza de alimentación, de forma concéntrica, una sonda Avantes® (Anexo II- Figura 14-a), la cual consiste de una fibra óptica recubierta con un material resistente al calor y con una entrada de refrigeración por nitrógeno. Esta fibra óptica capta y transmite la radiación de la llama en el rango espectral visible e infrarrojo cercano. La sonda se conectó a un espectrómetro OceanOptics® USB4000 (Figura 14-b), dicho espectrómetro está compuesto de un detector lineal de silicio de 3648 longitudes de onda en el rango VIS-NIR 344 nm a 1034 nm (visible e infrarrojo cercano). El espectrómetro se conectó a un computador a través de USB con un

software programado en la plataforma LabView para captar los espectros en estas pruebas. El software permite configurar y guardar los espectros capturados; cuenta con tres modos de adquisición de datos y características de corrección de ruido de fondo.

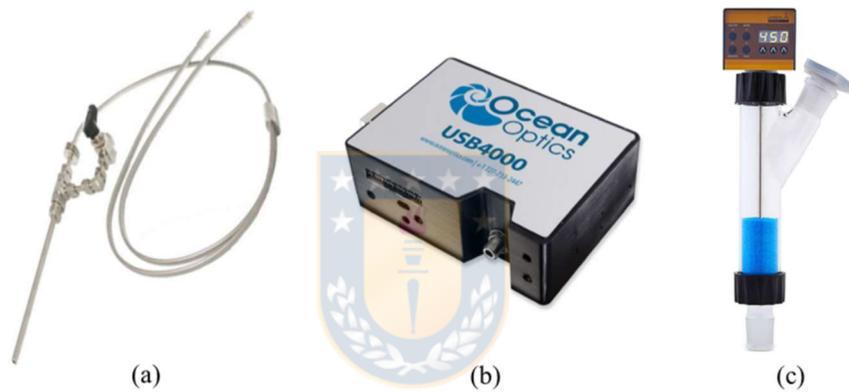


Figura 14. (a) Fibra Óptica. (b) Espectrómetro USB4000. (c) Alimentador.

Un montaje real del sistema descrito anteriormente se observa en la Figura 15.

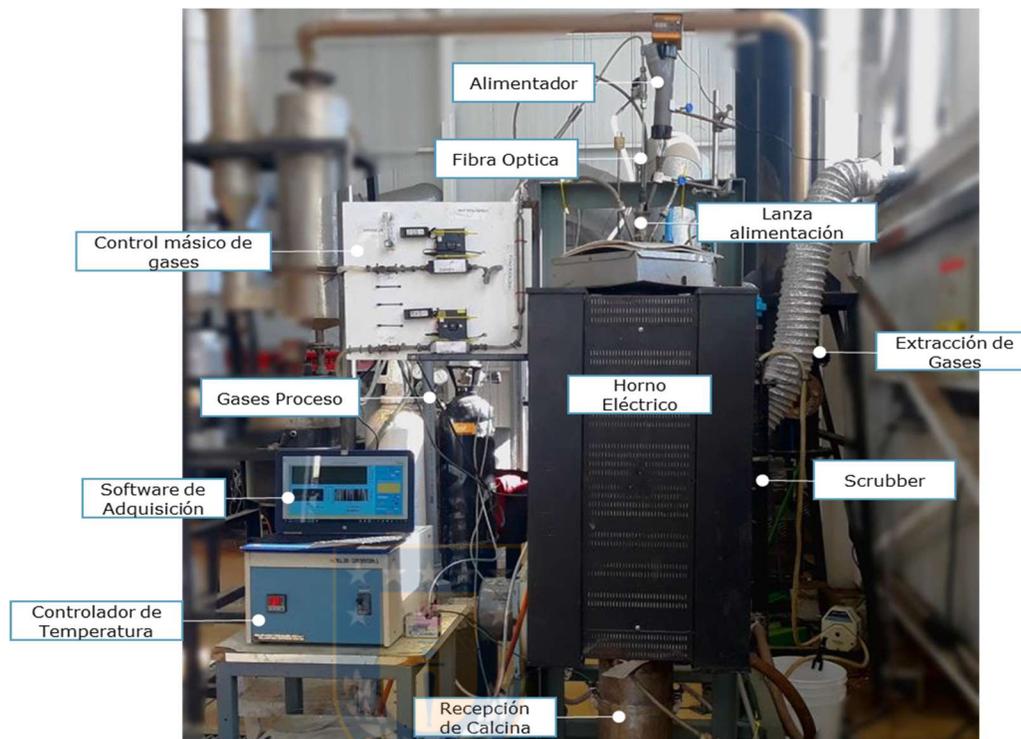


Figura 15. Montaje experimental.

### 4.3 Procedimiento experimental

Para realizar la medición espectral de la combustión flash de concentrados de cobre se calentó el reactor a 1273 K, la lanza es refrigerada con agua, de tal forma que las reacciones se produzcan al momento que las partículas de concentrado se calienten en un ambiente rico en oxígeno y no al interior de la lanza. El concentrado se alimentó mediante un alimentador mecánico rotatorio

con vibración entorno a una tasa de 5g/min. Las partículas combustionadas salen del reactor, y se depositaron en un recipiente frío para detener la reacción (Figura 12, n°8). Cada concentrado y producto fue analizado química y mineralógicamente mediante un equipo TESCAN® de mineralogía automatizada. La adquisición de espectros es de forma continua durante toda la prueba de combustión.

La Tabla 1 resume las condiciones experimentales. La caracterización química de los dos concentrados de cobre utilizados en el estudio experimental se entrega en la Tabla 2, mientras que la composición mineralógica, según sus especies mayoritarias, se detalla en la

Tabla 3.



Tabla 1. Resumen condiciones experimentales.

Parámetro	Valor
Temperatura de reactor, K	1273 K
Concentración de O <sub>2</sub> en N <sub>2</sub> , vol.-pct	30, 50, 60, 70, 80
Flujo alimentación, gr/min	5

Cabe destacar que aun que se informa como temperatura del reactor 1273 K, se realizaron pruebas desde 1073 a 1273 K.

Como se mencionó anteriormente cada uno de los concentrados alimentados al horno fueron analizados química y mineralógicamente. Además, cada concentrado fue secado previamente de ser alimentado en un secador de bandeja a +/- 30°C y tamizado para evitar aglomeraciones al interior del alimentador.

Tabla 2. Análisis químico concentrados.

Tipo concentrado	S, % en peso	Cu, % en peso	Fe, % en peso
A	37.04	25.70	32.49
B	34.65	28.98	26.51
C	26.94	33.71	23.23

Tabla 3. Análisis Mineralógico concentrados, especies predominante.

Tipo concentrado	CuFeS <sub>2</sub> , % pp	FeS <sub>2</sub> , % pp	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> , % pp	FeS, % pp	Cu <sub>2</sub> S, % pp	CuS, % pp
A	6.12	39.70	15.40	12.59	8.86	9.67
B	66.70	16.52	8.35	0.04	0	0.45
C	69.36	16.82	7.46	0.04	0	0.31

## 4.4 Plan Experimental

Cada concentrado fue expuesto a diferentes concentraciones de oxígeno en el gas de oxidación, con un flujo 3 veces sobre el estequiométrico, para garantizar la oxidación y un flujo constante, dependiente del concentrado alimentado, entre 6 a 10 lpm. La Tabla 4 resume el número de pruebas realizadas.



Tabla 4. Resumen Pruebas experimentales.

Tipo concentrado	30% O <sub>2</sub>	50% O <sub>2</sub>	60% O <sub>2</sub>	70% O <sub>2</sub>	80% O <sub>2</sub>
A	x	x	x	x	x
B	x	x	x	x	x
C	x	x	x	x	x

## 4.5 Balance de Masa y Calor

### 4.5.1 Análisis Termodinámico

Para el planteamiento del balance de masa y calor se realizó un pequeño análisis termodinámico en función de las características de operación utilizadas y las características mineralógicas del concentrado, lo anterior es con el objetivo de justificar el modelo de reacciones planteado.

El sistema de laboratorio expuesto en la Figura 15 se construyó para asegurar un grado de oxidación elevado, con una temperatura de trabajo controlada y sin infiltración de aire.

En la practica el potencial de oxígeno, que es una medida del grado de oxidación de sistemas metalúrgicos, es difícil de medir y pocos trabajos han reportado medidas de este parámetro. En este estudio el potencial de oxígeno si bien no se fijó, se buscó siempre trabajar en una condición de alta oxidación por sobre las condiciones de trabajo de un horno de fusión flash (Figura 16) con el objetivo de asegurar una calcina con un alto contenido de óxidos de Fe y Cu. Un volumen de oxígeno tres veces sobre el estequiométrico fue la condición estable para todas las pruebas de laboratorio.

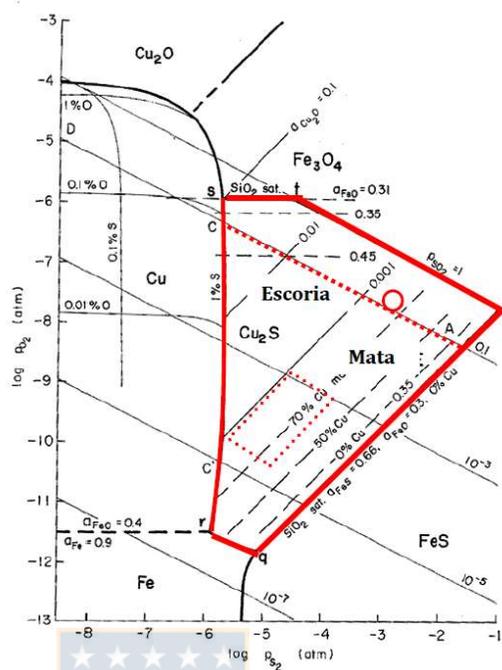


Figura 16. Diagrama de potenciales  $p_{S_2}$ - $p_{O_2}$  para el sistema Fe-S-Cu-SiO<sub>2</sub> a 1573 K [58].

Considerando la temperatura de trabajo del sistema y las especies predominantes de los concentrados (

Tabla 3), es posible la descomposición de calcopirita, pirita, covelina y bornita, ya que por sobre los 500° estas especies se transforman a calcocina, pirrotita y azufre lábil ( $S_{2(g)}$ ) (Figura 17) [59, 60].

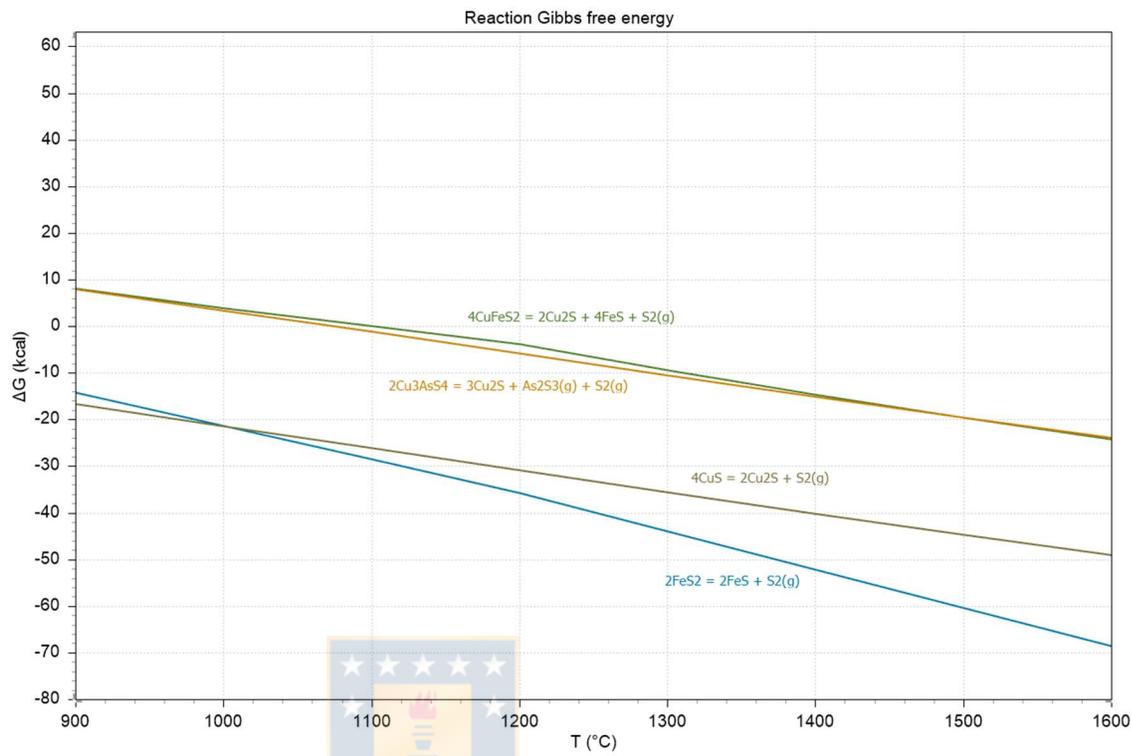


Figura 17.  $\Delta G$  para reacciones de descomposición sulfuros de cobre y hierro<sup>7</sup>.

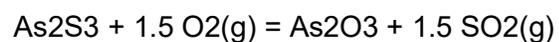
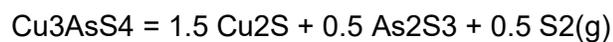
El azufre liberado reacciona con oxígeno produciendo  $\text{SO}_{2(g)}$ , según la siguiente reacción



En los concentrados encontramos también una baja concentración de enargita ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ), la cual en las condiciones de trabajo puede descomponerse

<sup>7</sup> Elaborado en HSC Chemistry 8, Outotec Technologies

a  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{S}_{2(\text{g})}$  [61-63] (Figura 17). El  $\text{As}_2\text{S}_3$  en presencia de oxígeno se oxida a  $\text{As}_2\text{O}_3$ , aportando calor al sistema.



El  $\text{Cu}_2\text{S}$  generado producto de la descomposición de especies puede oxidarse a  $\text{CuO}$  o  $\text{Cu}_2\text{O}$ , como se muestra en la Figura 18 y Figura 19.

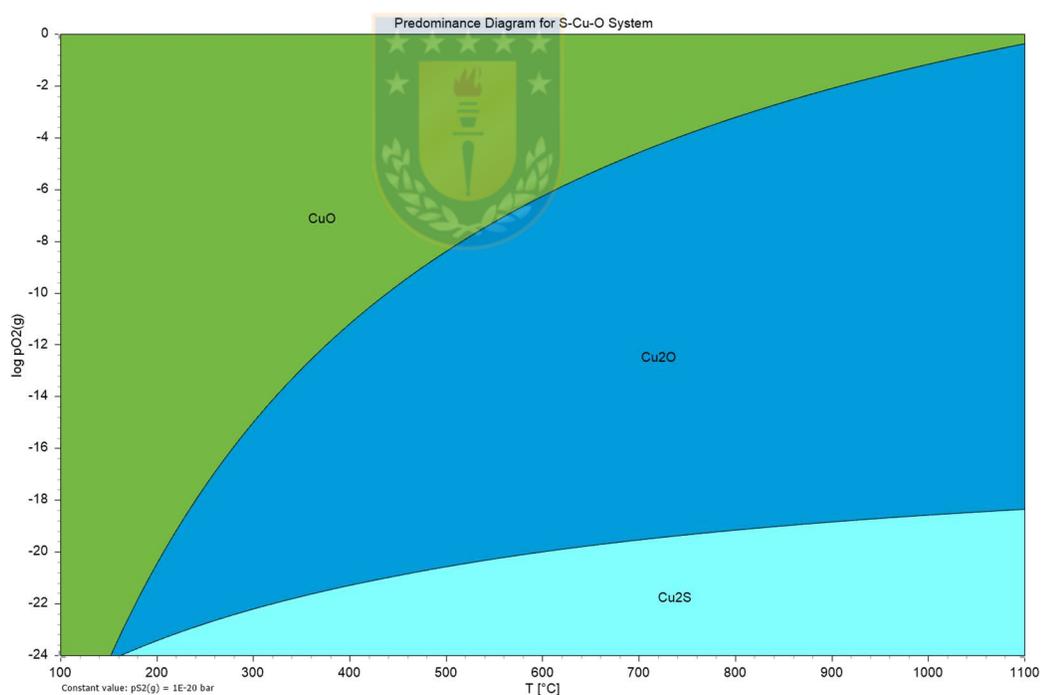


Figura 18. Diagrama de Estabilidad Cu-O-S a 1273 K<sup>8</sup>.

<sup>8</sup> Elaborado en HSC Chemistry 8, Outotec Technologies

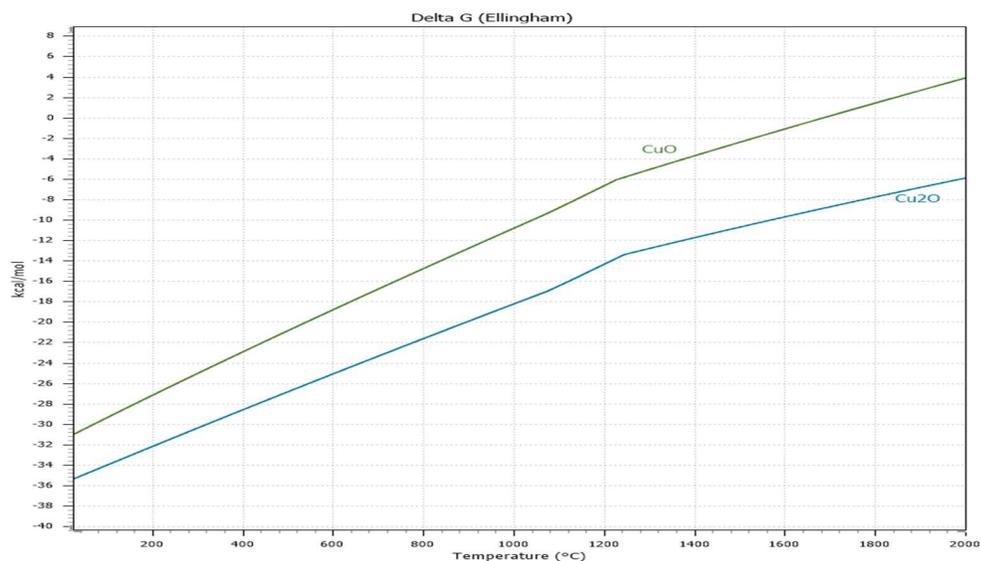


Figura 19. Diagrama de Ellingham de formación de óxidos de cobre<sup>9</sup>.



Para el caso del FeS generado por las descomposiciones, el análisis es el mismo que el anterior y los óxidos que podemos encontrar en un ambiente oxidante son FeO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 20). El orden de oxidación es según muestra el diagrama de Ellingham de la Figura 21.

<sup>9</sup> Elaborado en HSC Chemistry 8, Outotec Technologies

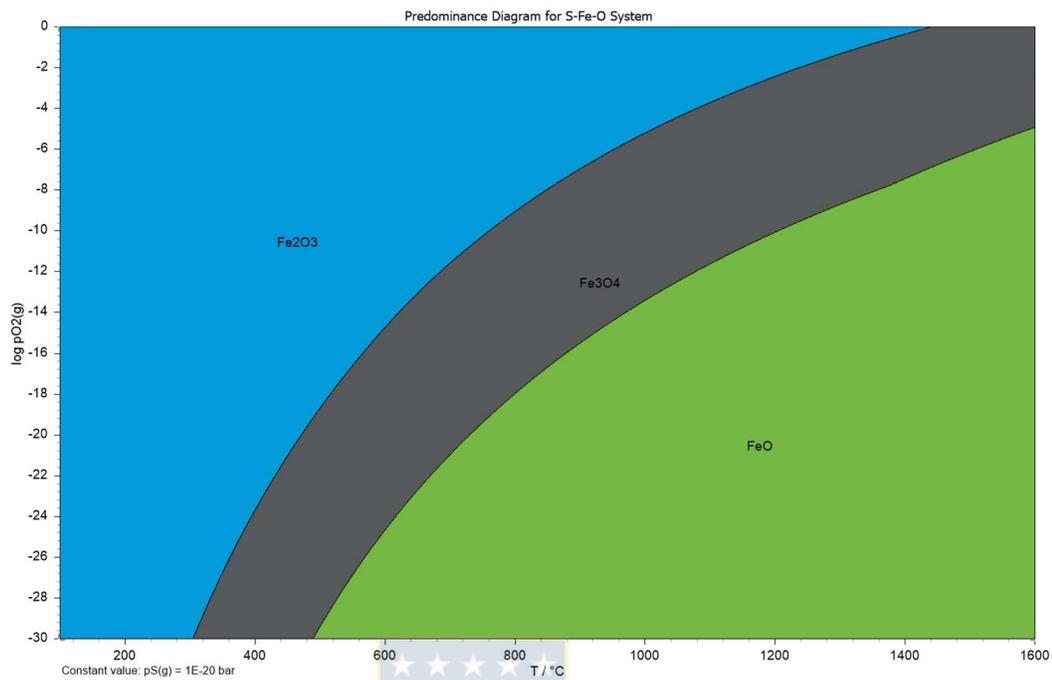


Figura 20. Diagrama de Predominancia Fe-O-S<sup>10</sup>.

<sup>10</sup> Elaborado en HSC Chemistry 8, Outotec Technologies

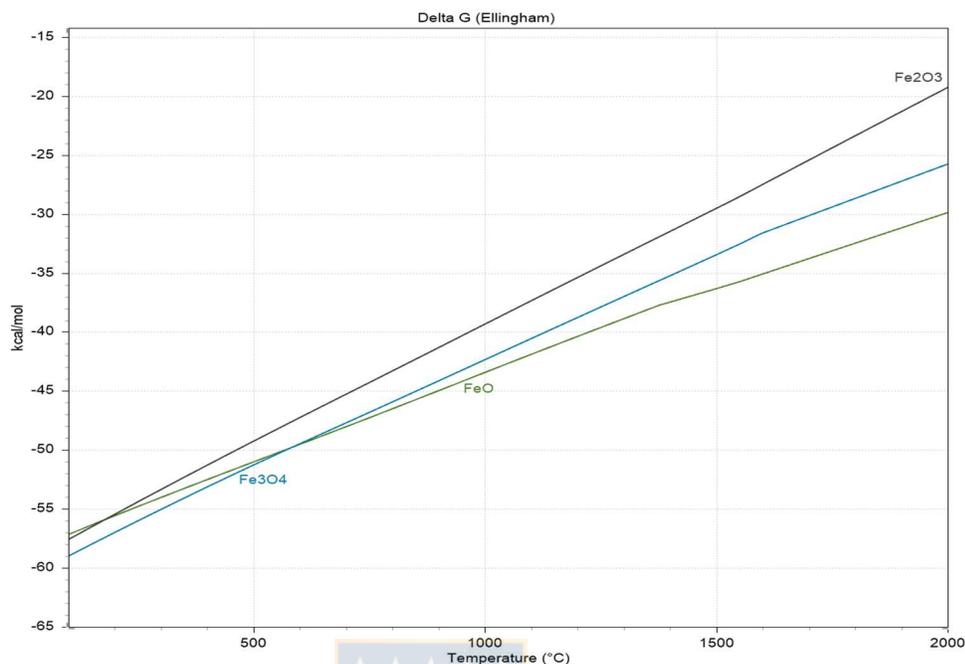
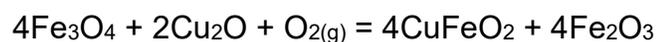


Figura 21. Diagrama de Ellingham para formación de óxidos de Hierro<sup>11</sup>.

Si bien los diagramas de predominancia en las Figura 18 y Figura 20 muestran que las especies oxidadas de Fe y Cu predominantes en las condiciones de oxidación y temperaturas de las experiencias realizadas en el laboratorio son  $\text{Cu}_2\text{O}$ , FeO y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , en las calcinas también encontramos  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CuO}$ , lo que nos indica que estas especies se formaron posiblemente en una zona lejana a la combustión o en la zona de recepción de calcinas la que se encuentra a una temperatura por debajo de los 573 K.

<sup>11</sup> Elaborado en HSC Chemistry 8, Outotec Technologies

Es también termodinámicamente factible la formación de delafocita ( $\text{CuFeO}_2$ ) a partir de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en ambiente oxidante y alta temperatura [64], según la siguiente reacción



La formación de bornita producto de una reacción de estado sólido  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{FeS}$ , en presencia de azufre gaseoso es factible en un amplio rango de temperatura, al menos, hasta los 1673 K, como se observa en la Figura 22. Además, posee una cinética rápida con un grado de conversión casi completo en ambiente neutro y oxidante [65].



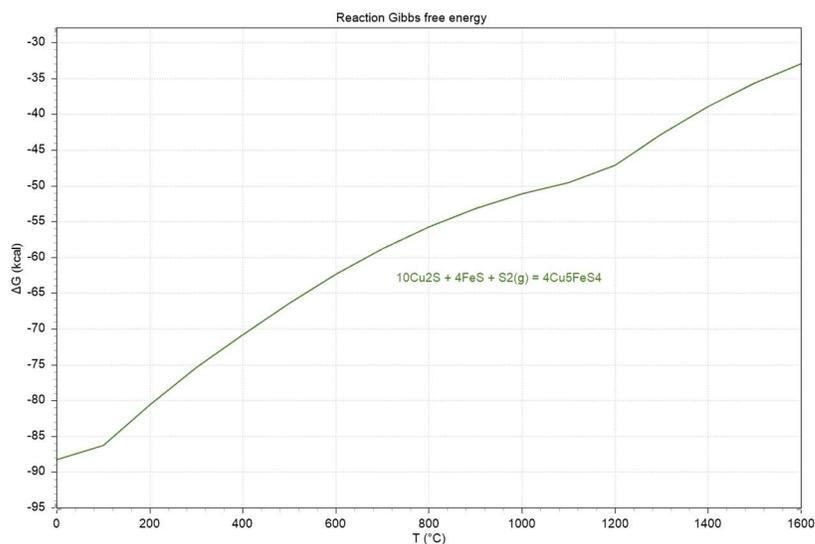
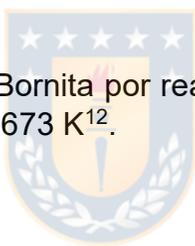


Figura 22.  $\Delta G$  formación de Bornita por reacción de estado sólido  $\text{Cu}_2\text{S}$ - $\text{FeS}$  en presencia de  $\text{S}_{2(\text{g})}$  entre 0 – 1673 K<sup>12</sup>.



#### 4.5.2 Balance de Masas para el sistema reactivo en el Drop Tube

El planteamiento del balance de masa se estructuró de tal forma que su resolución depende de las características mineralógicas tanto del concentrado como de las calcinas. Se propone un esquema de reacciones donde las incógnitas son los grados de conversión asociados a cada reacción química. La

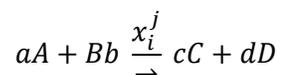
<sup>12</sup> Elaborado en HSC Chemistry 8, Outotec Technologies

resolución propone en primera instancia un análisis de grado de libertad para definir si el sistema de ecuaciones planteado en función del balance de masa, necesita de ecuaciones adicionales. Del análisis anterior se propone que ocurren las siguientes reacciones:

- a) Reacciones de Descomposición:
- b) Reacciones de Oxidación
- c) Reacciones en estado sólido (formación de Bornita)



Un vez que se tiene la claridad de las reacciones que suceden al interior del reactor se plantea el balance de masas para determinar el grado de avance de cada una de la reacciones,  $x_i$ , en función de los resultados mineralógico de concentrados y calcinas, bajo el siguiente esquema:



Además como existen especies que reaccionan en más de una reacción se define el parámetro  $x_i^j$ , que define la fracción de la especie  $j$  que reacciona en la reacción  $i$ .

Finalmente como se trata de un sistema que posee ecuaciones de balance, cada una relacionada a las reacciones planteadas, un análisis de grados de

libertad (G.L), detallado en el Anexo III, indicara que: G.L (grados de libertad) > 0, es decir el sistema posee múltiples soluciones, por lo tanto se busca reducir el número de incógnitas para obtener un sistema que acepta una única solución y llegar a G.L= 0. Para esto se plantean nuevas ecuaciones (restricciones) y suposiciones acorde a las experiencias, así como a las condiciones de resolución. El detalle del balance de masas para determinar el grado de avance de cada reacción se detallada en el Anexo IV.

#### 4.5.3 Balance de Calor



El balance de calor, se planteó para de determinar la temperatura de llama formada para cada una de las experiencias y se consideró el volumen de control expuesto en la Figura 23.

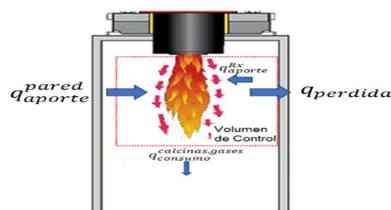


Figura 23. Esquema Volumen de control para balance de calor. Fuente: Elaboración propia.

Una forma trivial de plantear este balance es el siguiente:

$$q_{aportado} - q_{consumido} - q_{perdidas} = 0 \quad (14)$$

Donde

$q_{aportado}$  = calor generado por las reacciones químicas y el calor suministrado por las paredes del horno.

$q_{consumido}$  = calor consumido por las reacciones de descomposición

$q_{perdidas}$  = pérdidas de calor a través de las paredes del horno.

Para el caso de las pérdidas de calor, se definió que las pérdidas de calor por radiación son las que dominan la transferencia de calor al interior del reactor, despreciando las pérdidas de calor por convección, bajo el supuesto de que no existen infiltraciones de aire desde el ambiente al reactor.

Por lo tanto se define:

$$q_{perdidas} = \sigma \varepsilon A (T_2^4 - T_1^4) \quad (15)$$

Donde

$\sigma$ : constante de Stefan Boltzmann,  $5.67 \times 10^{-8} \text{ W/cm}^2\text{K}^4$

$\varepsilon$ : emisividad de la llama.

A: área de la llama.

$T_2$ : temperatura de la llama.

$T_1$ : Temperatura de las paredes del reactor

El balance acoplado de masa y energía se describe en el anexo V.

#### 4.5.3.1 Estimación Temperatura y Emisividad de la llama

Para el análisis de los espectros se consideró un modelo no lineal, ecuación (1), basado en la Ley de Radiación de Planck. Gracias a este modelo es posible estimar la temperatura de la llama,  $T_{fl}$  y su emisividad relativa,  $\varepsilon_f$ , mediante un procedimiento de ajuste de curvas a los espectros medidos. En este trabajo se considera a la emisividad constante en todo el espectro (suposición de emisión de cuerpo gris), lo cual facilita el análisis. El modelo usado es:

$$I_c(\lambda, [T_f \varepsilon_f]) = \varepsilon_f \cdot \frac{c_1(\pi \cdot N \cdot A^2) \cdot 10^{-7}}{\lambda^5 \left( \exp \frac{c_2}{\lambda T_f} - 1 \right)} \frac{\mu W}{cm^2 nm} \quad (16)$$

Donde:  $c_1 = 1.176 \cdot 10^{-16} \text{ Wm}^2/\text{sr}$  y  $c_2 = 1.438786 \cdot 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{m}$  son la primera y segunda constante de Planck respectivamente,  $\lambda$  es la longitud de onda en  $m$  y  $N.A. = 0.22$  es la apertura numérica de la fibra óptica. Por otro lado, la intensidad espectral descrita en la ecuación (15) representa solo la componente continua de la radiación emitida, la radiación total o simplemente espectro de combustión incluye además una componente de radiación discontinua:

$$I(\lambda, T)_{total} = I_c(\lambda, T) + I_d(\lambda, T) \quad (17)$$

Como se ha mostrado en la investigación de Toro et al. [17], la radiación discontinua se debe a la emisión de elementos presentes en el concentrado y de otras especies en formación durante la combustión. Esta componente espectral permitiría caracterizar el estado de la combustión. En este trabajo de tesis la componente espectral discontinua se removió del espectro de combustión total mediante el método expuesto por Arias et al. [66] y se utilizó para determinar los perfiles de emisión de moléculas oxidadas.

La ecuación anterior se ajustó mediante la técnica de mínimos cuadrados no lineales utilizando la función de Matlab® “lsqcurvefit”, obteniendo el parámetro de emisividad y la temperatura de llama.

#### 4.5.3.2 Estimación Área de la Llama

La estimación del área superficial de la llama representa un desafío mayor dado que la llama no posee dimensiones fijas ni únicas, pues responden a la dinámica del proceso de combustión y a la geometría de instrumentación. En las pruebas realizadas en el laboratorio la llama corresponde a un volumen pulsante cuyas dimensiones están determinadas por la cantidad de masa instantánea que emerge de la lanza de alimentación y la reactividad de ésta (Figura 24).



Figura 24. Imagen instantánea formación de llama.

Arias et al. [67] determinaron el área de la llama a partir de una fotografía instantánea de está abriendo el horno de manera longitudinal y la utilización de un tubo de cuarzo. La llama se aproximó a un esferoide alargado pudiendo así describir su volumen y área en coordenadas cartesianas.

Esta tesis en particular diseño un set-up específico para determinar la extensión transversal y volumen de la llama para cada condición experimental, sin la necesidad del uso de un tubo de cuarzo. Un esquema del set-up diseñado se muestra en la Figura 25.

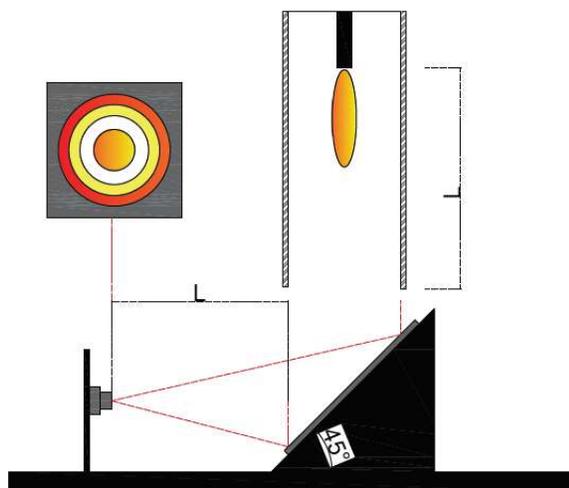


Figura 25. Esquema Set-up para determinar el área transversal de la llama<sup>13</sup>.

Una vez con el set-up operativo se obtuvieron imágenes de la zona de reacción, sin reacción de combustión (1) y con reacción de combustión (2-3-4), que se muestran en las Figura 26 y Figura 27.

Con un algoritmo de cálculo se determinó la sección transversal de la llama, que para los experimentos realizados se encuentra entre 5.7 a 22.2 cm<sup>2</sup> según la condición de oxidación y el tipo de concentrado. Para determinar el área transversal se definieron los siguientes supuestos:

<sup>13</sup> Fuente: Elaboración propia.

- La llama se forma inmediatamente a la salida de la lanza.
- La llama tiene una extensión vertical entre 5 a 10 cm dependiendo del concentrado y la concentración de oxígeno.

• La geometría de la llama se puede considerar como un elipsoide.

El anexo VI describe detalladamente el algoritmo de cálculo utilizado.

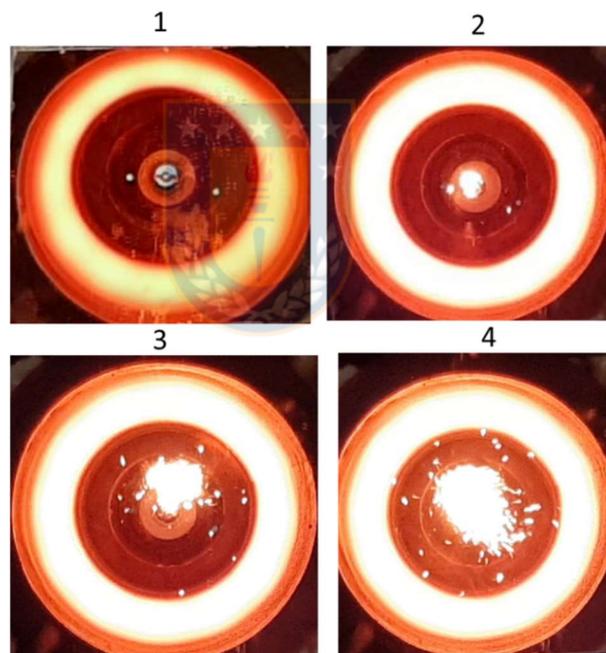


Figura 26. Imágenes zona de reacción condición A-80<sup>14</sup>.

---

<sup>14</sup> Los números indican la secuencia de reacción.

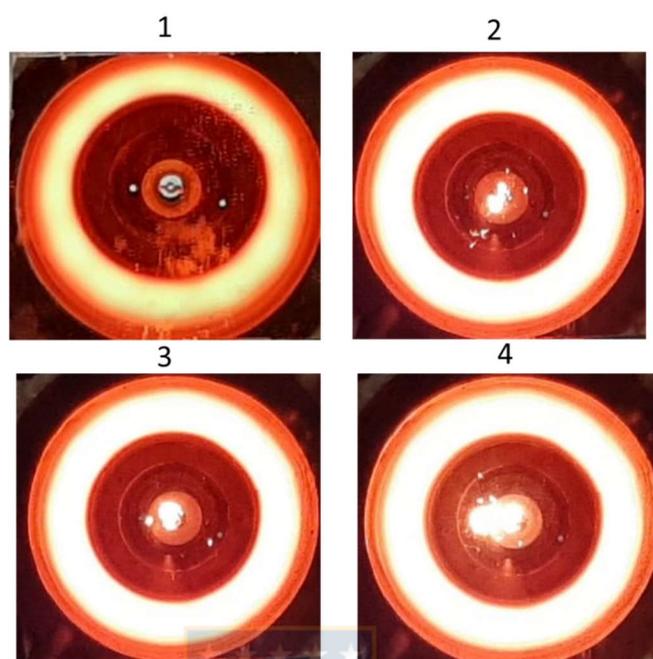


Figura 27. Imágenes zona de reacción condición A-30.

## **CAPÍTULO V: VALIDACIÓN MEDICIÓN OPTOELECTRÓNICA EN LABORATORIO**

### **5.1 Introducción**

Durante la oxidación flash de concentrados sulfurados de cobre tienen lugar una serie de reacciones en las que participan la mayor parte de las especies presentes. Dependiendo de las condiciones experimentales, los compuestos contenidos en los concentrados presentarán mayor o menor grado de reactividad. Es así como, en general, temperaturas mayores y condiciones más oxidantes son propicias para un mayor grado de reacción de los sulfuros, partiendo desde una descomposición térmica completa y continuar con la posterior formación de óxidos.

A continuación se presentan los resultados del balance de masa y energía del sistema en estudio. Además, se muestran los resultados de las temperaturas calculadas mediante el balance de energía y su relación con la temperatura medida de forma radiométrica. Con este análisis se pretende validar el sistema óptico de laboratorio mediante el análisis de intercambio de masa y energía del sistema que se desarrolla al interior del reactor de laboratorio.

## 5.2 Caracterización espectral de combustión de concentrados de cobre

El set up optoelectrónico-metalúrgico desarrollo e implementado en laboratorio permitió observar el comportamiento espectral de la combustión concentrados sulfurados. La investigación considero concentrados de Cu y Ni, reportándose en esta tesis solo los resultados para los concentrados de cobre. Se utilizaron 3 concentrados de cobre diferentes (

Tabla 3), que se combustionaron a diferentes condiciones de temperatura y enriquecimientos de oxígeno en el aire de oxidación.

La adquisición del espectro de radiación de cada concentrado se realizó mediante un software desarrollado en plataforma Labview® de National Instruments (Figura 28), el cual se puede modificar tiempo de adquisición e integración, útil para mejorar las condiciones relacionadas a la resolución del sistema optoelectrónico y la cantidad de datos espectrales. La interface muestra el espectro crudo de la combustión, la temperatura de la llama, el espectro calibrado y la radiación total de las partículas de concentrado durante la combustión.

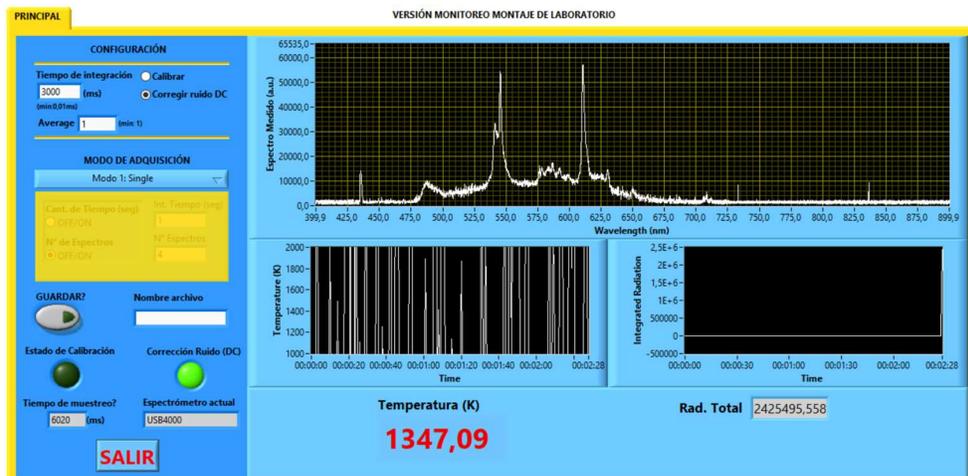


Figura 28. Interfaz de sistema de adquisición de espectros.



Cada espectro adquirido fue calibrado y pre procesado. La calibración entrega un sentido físico a la medición, pasando de cuentas digitales a unidades radiométricas  $\mu\text{W}/\text{cm}^2\mu\text{m}$ , la cual es una medida de potencia óptica de la señal, en este caso del espectro de combustión. La Figura 29 muestra un ejemplo del espectro calibrado y no calibrado de la señal analizada.

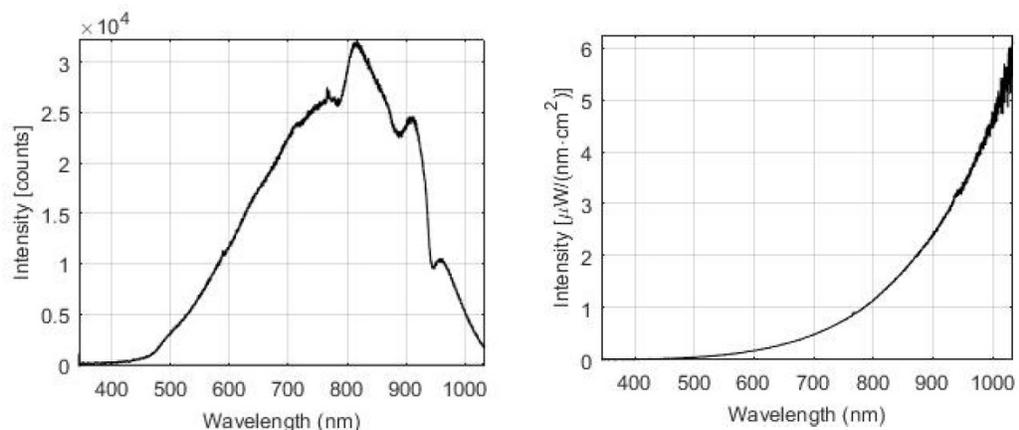


Figura 29. Espectro no calibrado (izquierda) y calibrado (derecha) de la señal.



El pre procesamiento de la data estuvo enfocado en tres puntos importantes:

1. Separar el espectro del background (radiación por efecto pared): Eliminar el efecto que tiene la radiación de la pared del horno sobre el espectro de combustión.
2. Corrección de línea base: la cual ayuda a separar el espectro continuo (temperatura) y el espectro discontinuo relacionado a líneas de emisión de moléculas o elementos.
3. Filtración de la data espectral: Selección mediciones homogéneas y continuas.

### 5.2.1 Espectros de combustión de concentrados de cobre

Un ejemplo de un espectro de combustión (calibrado y no calibrado) bajo las condiciones de operación de descritas en los capítulos anteriores se muestra en la Figura 30.

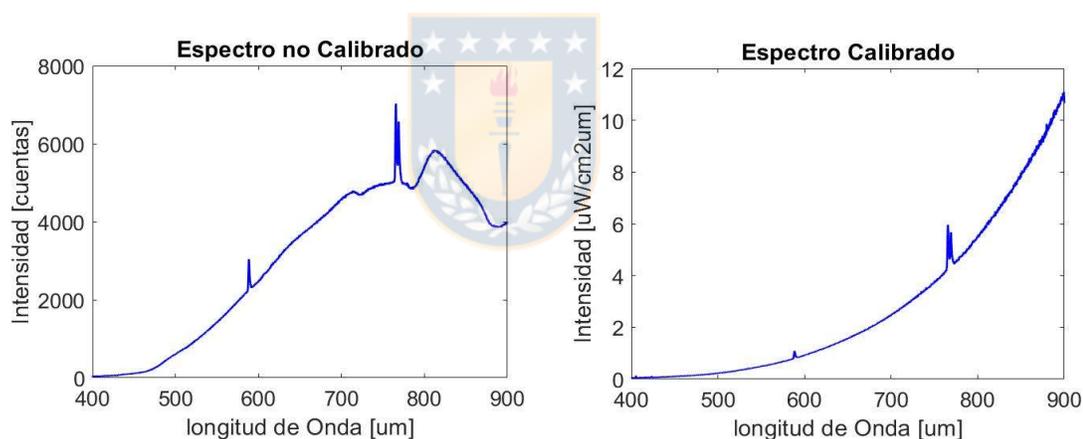


Figura 30. Espectro no Calibrado (derecha) y Calibrado (izquierda) de combustión de concentrado de cobre a 80%O<sub>2</sub> y temperatura de operación 1273 K.

Los resultados son similares a los obtenidos por Parra et al. [5], en donde también se observan los peaks de emisión de Na (589 nm) y K (767-769) bajo condiciones similares de operación.

El efecto de la concentración de oxígeno en el aire de proceso sobre cada concentrado se observa en las Figura 31.

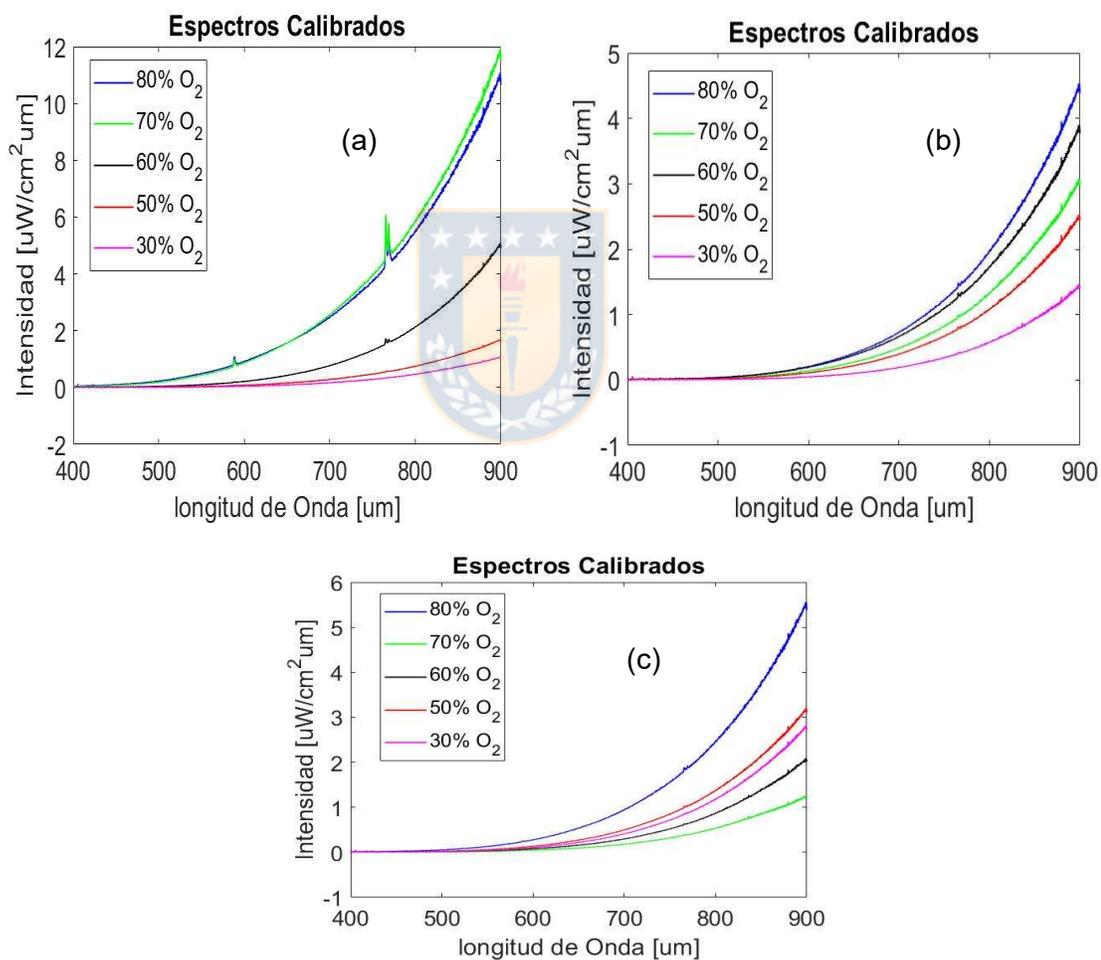


Figura 31. Efecto enriquecimiento sobre la intensidad del espectro de combustión a  $T_{\text{sistema}}=1273$  K. (a): Concentrado A. (b): concentrado B. (c): concentrado C.

El efecto del enriquecimiento afecta positivamente a la intensidad del espectro de combustión sin importar las características químicas y mineralógicas del concentrado. Este comportamiento es lógico considerando que el oxígeno reacciona con los minerales contenidos en los concentrados liberando energía, por lo tanto una concentración mayor de oxígeno al interior permite oxidar más el sistema, donde la energía liberada ambiente no es consumida por la masa de  $N_{2(g)}$ , inerte a la oxidación. De igual forma, con mayor enriquecimiento es plausible una mayor reactividad del  $O_{2(g)}$  por control de transferencia de masa. En este caso, a diferencia de la operación industrial, se mantiene el caudal de gas de oxidación para mantener las condiciones fluidodinámicas del gas, por lo tanto la carga de calor sensible que se llevan los gases estará solo determinada por la diferencia de las capacidades calóricas de  $O_{2(g)}$  y  $N_{2(g)}$ , no existiendo así, en el caso del laboratorio, un efecto de volumen de gas inerte. Aunque experimentalmente existen algunas excepciones, en los resultados respecto de ese comportamiento, éstas se atribuyen a variables no controladas durante la medición, como por ejemplo condición de alimentación estable.

El comportamiento de la intensidad espectral para una misma condición de enriquecimiento, se observa en la Figura 32. Aquí podemos apreciar que la energía liberada por los concentrados es dependiente de su composición mineralogía. Un concentrado alto en  $FeS_2$  libera mayor energía que aquel que tiene una concentración de este mineral mucho menor. Esto es lógico considerando las características de este mineral, el cual libera una mayor energía

al exponerse a un ambiente oxidante debido a su alto contenido de S, comparado con minerales como  $\text{CuFeS}_2$  o  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ .

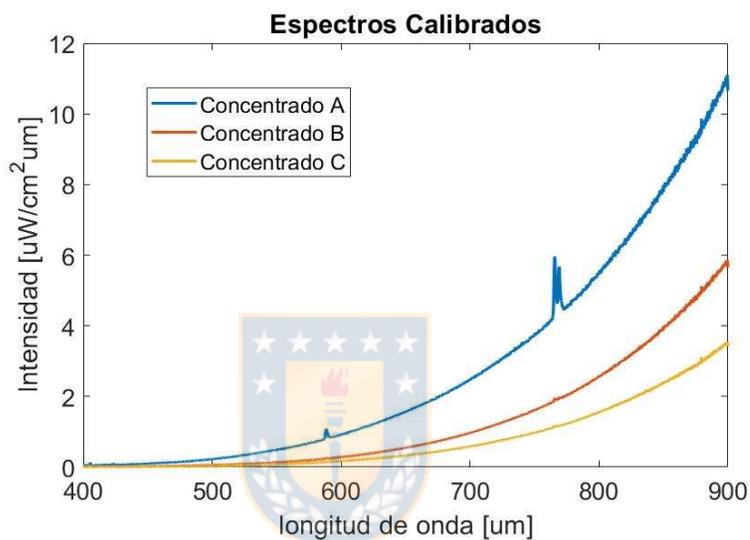


Figura 32. Efecto concentración  $\text{FeS}_2$  –  $\text{CuFeS}_2$  sobre intensidad de espectros de combustión de concentrados 80%  $\text{O}_2$  y  $T_{\text{sistema}} = 1273 \text{ K}$ .

Los comportamientos descritos anteriormente abren la posibilidad de plantear una hipótesis en la cual se relaciona la posibilidad de poseer parámetros de controla en función del estudio de la intensidad de los espectros de combustión, anticipándose por ejemplo a cambios de carga.

## 5.2.2 Estimación Temperatura de Llama

Según lo expuesto en capítulos anteriores, es posible usar técnicas pirométricas para estimar temperatura de la nube de combustión de concentrados de cobre. La temperatura de cada experiencia fue estimada según lo descrito en el apartado 4.5.3.1 y se resumen en la Tabla 5.



Tabla 5. Temperatura de Llama radiométrica [K]

Concentrado	Concentración de O <sub>2</sub>				
	30	50	60	70	80
A	1433.2 (59.2)*	1456.1 (43.3)	1493.7 (48.2)	1570.1 (99.7)	1610.8 (90.8)
B	1021.6 (42.6)	1174.6 (45.5)	1221.9 (46.8)	1332.7 (49.2)	1447.8 (60.5)
C	1080.5 (90.6)	1125.2 (69.1)	1299.3 (58.3)	1419.7 (45.3)	1442.5 (88.0)

\*: desviación estándar

Los resultados mostrados en la Tabla 5 señalan una relación directa entre la concentración de oxígeno y la temperatura para los tres tipos de concentrados utilizados en las experiencias de laboratorio. Además, se puede observar que el aumento de temperatura es mucho más significativo para el concentrado A que posee un mayor contenido de pirita ( Figura 33).

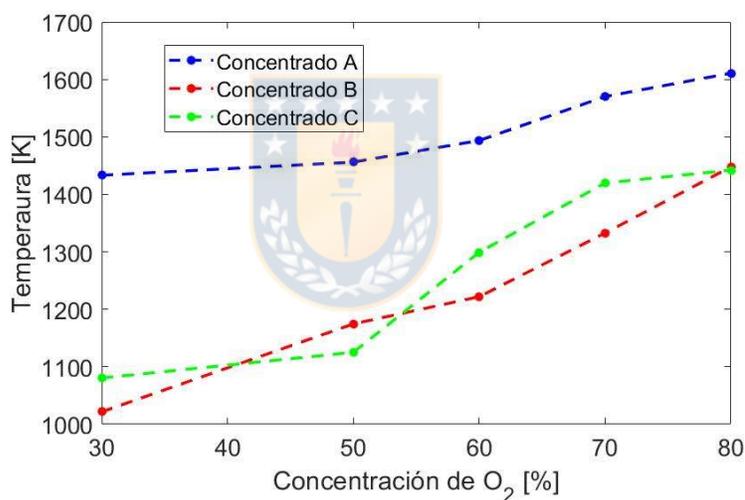


Figura 33. Temperatura de llama para cada set de pruebas.

Como se observa en la figura anterior, la concentración de oxígeno en el aire de proceso y las características mineralógicas del concentrado afectan en el

comportamiento de la temperatura de la llama, lo que demuestra que un correcto seguimiento de este parámetro podría ayudar a controlar variables del proceso con el fin de ajustar parámetros para garantizar una banda de control en la calidad de las fases fundidas así como la temperatura de éstas y los gases generados.

Una validación de esta medición se llevará a cabo en este capítulo, en donde se busca comparar el comportamiento de fisicoquímico de los concentrados en la zona de reacción y el comportamiento de parámetros obtenidos por radiometría.

### 5.2.3 Radiación Total



La radiación total de los espectros de combustión es una medida directa de la luminosidad de la llama o la energía que emite ésta por efecto de la combustión de las partículas de concentrado. Este parámetro depende exclusivamente de la cantidad de partículas que se oxidan , es decir del flujo de alimentación y de la cantidad de energía que pueden emitir estas partículas al estar expuestas en condiciones de fusión flash. Es esperable que concentrados con un mayor poder energético posean mayor luminosidad a una misma tasa de alimentación y con una misma ley objetivo.

Este parámetro radiométrico se obtiene al realizar la integral (área bajo la curva) de la intensidad total de un espectro calibrado pasando de unidades de potencia óptica ( $\mu\text{W}/\text{cm}^2\text{um}$ ) a unidades de energía por unidad de área ( $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ).

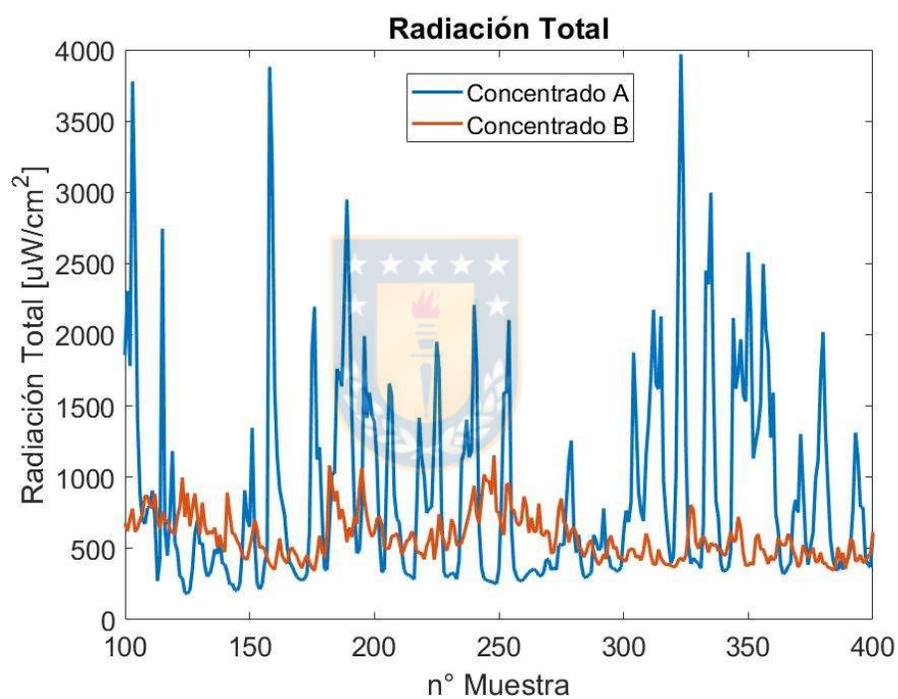


Figura 34. Dinámica Radiación Total, concentrado A y concentrado B

$80\% \text{O}_2$  y  $T_{\text{sistema}} = 1273 \text{ K}$ .

La Figura 34 muestra el comportamiento de la radiación total emitida por el concentrado A y B cuando fueron expuesto a un 80% de enriquecimiento del aire de oxidación. La dinámica es estable existiendo aumentos debido a la condición de inestabilidad en la tasa de alimentación. Además, es claro que la radiación que emite el concentrado A es mayor a la emitida por el concentrado B, al menos 1.5 veces mayor, demostrando el efecto que puede tener la composición mineralógica sobre la luminosidad de la llama. Lo anterior permite afirmar que el comportamiento de este parámetro puede indicarnos cambios asociado a variables de proceso como la tasa de alimentación o la mineralogía.

Esta aseveración define que el estudio de la radiación total de una llama de combustión de concentrado podría entregar información valiosa para el control del proceso de fusión flash. Cuando la llama de combustión es más brillante, produce mayor energía en la zona de reacción.

#### **5.2.4 Aplicación análisis multivariable: Caracterización de concentrados e identificación de espectros de emisión de FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y CuO<sub>x</sub>**

Los resultados de la investigación realizada por Diaz et al. y Toro et al. [6, 7] demuestran, cualitativamente, un comportamiento diferente en función del espectro de emisión de cada especie mineral comúnmente encontradas en concentrados de cobre, los cuales tienen para las mismas condiciones de combustión intensidades diferentes. Una hipótesis importante que se puede

extraer de estos trabajos es que la aplicación de análisis multivariable sobre los espectros de emisión de especies puras podría ser una herramienta potente en la caracterización de concentrados y el seguimiento de formación de especies oxidadas importantes como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  o  $\text{Cu}_2\text{O}$  durante el proceso de oxidación de especies minerales en forma general y durante la combustión flash en forma particular. Debido a las características mineralógicas de cada concentrado estos poseen un comportamiento espectral diferente bajo las mismas condiciones de operación. La radiación emitida por las partículas cuando se oxidan según el contenido mineralógico puede ser mayor o menor y por lo tanto el espectro de emisión de moléculas oxidadas podría ser identificado.

La data espectral de cada experimento se concateno en una sola matriz, luego se procedió a realizar un preprocesamiento que básicamente fue un centrado en la media para asegurar la misma importancia en información espectral de cada espectro en la matriz. Por último sea realizo un análisis de componentes principales, PCA, con el cual se busca una diferenciación entre los espectros de cada concentrado expuestos a las mismas condiciones de operación.

Los resultados del análisis PCA tienen dos formas de interpretarlos. La primera es a través de los “scores”, los cuales poseen la información de como los espectros están relacionados uno con otro y por lo tanto, a priori, espectros similares en su información espectrales deberían agruparse en la misma zona de un gráfico de componentes principales. Debido a que los componentes

principales se ordenan en función del grado de varianza que definen el conjunto de datos, se consideró evaluar los scores de los dos primeros componentes ya que estos son los que contiene la mayor varianza explicando más del 95% de los datos.

La Figura 35 muestra el gráfico de scores para cada concentrado de las pruebas de laboratorio. En este caso la matriz concatenada contiene la información espectral para las experiencias al 80% de  $O_2$  y  $T_{\text{sistema}}$  de 1273 [K]. Se seleccionaron las condiciones de mayor concentración de oxígeno debido a que los espectros emitieron mucho más energía y por lo tanto una mayor intensidad.

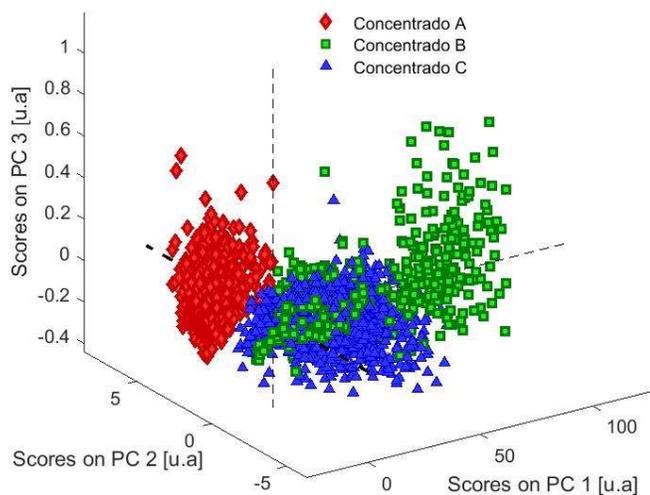


Figura 35. Scores para los concentrados A-B-C en el plano PC1-PC2-PC3.

Era plausible que en el gráfico de scores observáramos una agrupación clara y correspondiente a cada concentrado. El concentrado A se diferencia notoriamente de los concentrados B-C, esto indica que sus espectros contienen información totalmente distinta, que podría explicarse debido a su diferente composición mineralógica. No así los scores de los concentrados B y C que estas superpuestos, esto indica una información espectral similar explicada, en parte, por su concentración mineralógica que es similar.

Está claro que la mineralogía, además de las condiciones operacionales, juega un papel fundamental en el comportamiento espectral de concentrados de cobre que están expuestos a condiciones de fusión flash. Esto posibilidad de identificar y agrupar al concentrados según su comportamiento espectral abre una puerta para la aplicación de PCA sobre espectros de concentrados industriales, o más específicamente, respecto de la carga procesada de un horno flash de fusión. Esta característica podría ayudar al control operacional a través de identificaciones de patrones espectrales asociados a cada instante de la combustión que se puede relacionar, en función de esta característica, la composición mineralógica y característica de la carga alimentada.

La segunda arista del análisis de los resultados PCA es el estudio de los "loadings", los cuales representan la combinación lineal de las variables que proporcionan los componentes principales. Cada "loadings" aporta información sobre el espectro de emisión principalmente del discontinuo, el cual posee la información de emisiones atómicas o moleculares. La misma matriz de

información espectral concatenada con el comportamiento de cada concentrado se utilizó para el análisis de “loadings”.

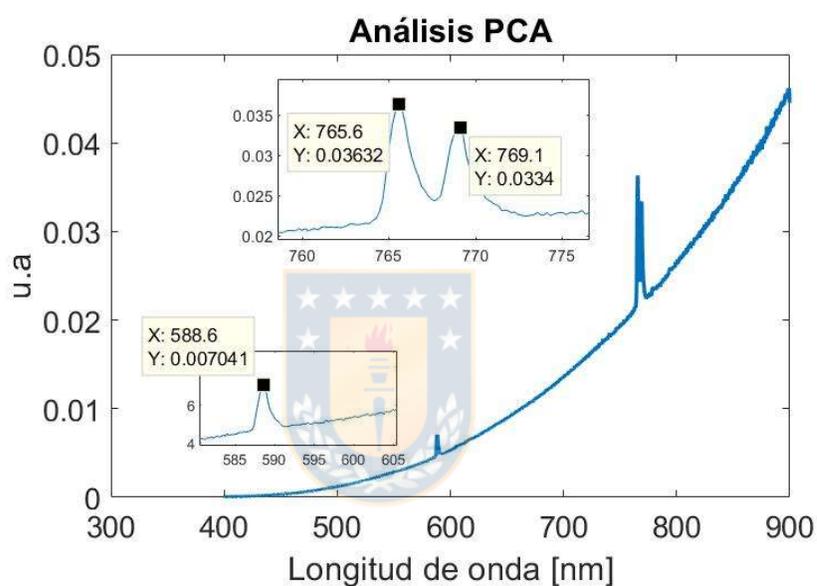


Figura 36. Loading 1 Concentrado A.

La Figura 36 muestra el loading 1, el cual es igual al espectro calibrado mostrado en la Figura 30 (espectro calibrado). Además, muestra tres peaks de emisión en 588, 765.9 y 769.3 nm asociados al Na y K respectivamente reportados por [5].

El loading 2 (Figura 37) muestra dos peaks de emisión en 779 y 794 nm, los cuales según Toro et al. [6] están asociados a emisiones de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . La formación de magnetita es completamente posible en la combustión de concentrados de cobre, incluso en laboratorio, considerando los parámetros de operación fijados. Además, el análisis mineralógico de las calcinas demuestra la formación de magnetita durante la combustión.

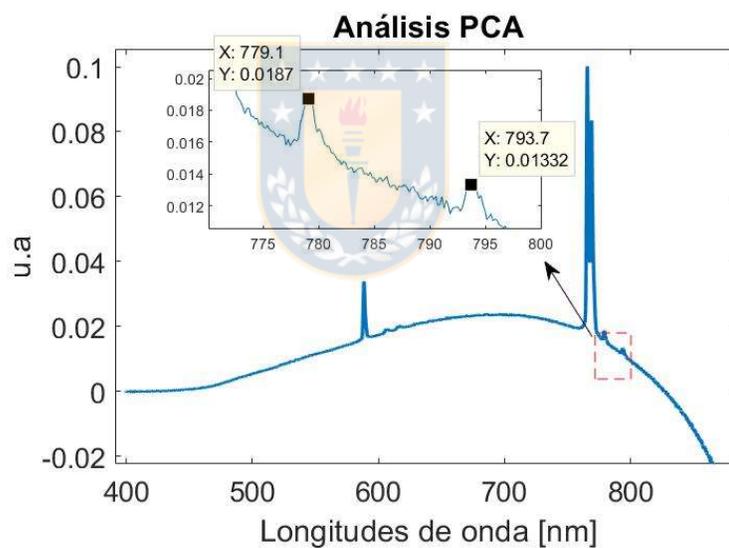


Figura 37. Loading 2 Concentrado A

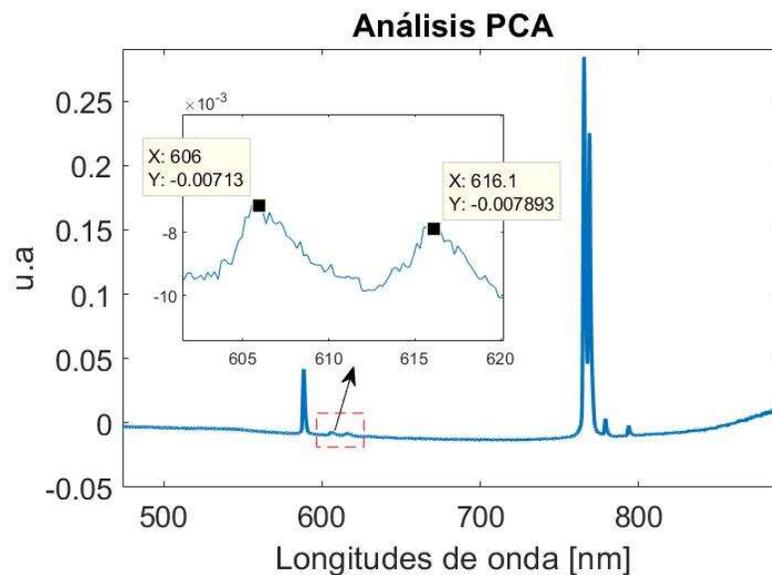


Figura 38. Loading 3 Concentrado A

Observando el loading 3 (Figura 38), si bien se identifican los mismos peaks de emisión reportador en los loadings 1 y 2, es posible ver una región de emisión entre 600 y 620 nm, principalmente peaks en 606 y 616 nm (Figura 39-c), los cuales están asociados a emisiones de  $\text{CuO}_x$  de acuerdo a los trabajos reportados por Gole et al. [68] y Knapp et al. [69] (Figura 39-a-b).

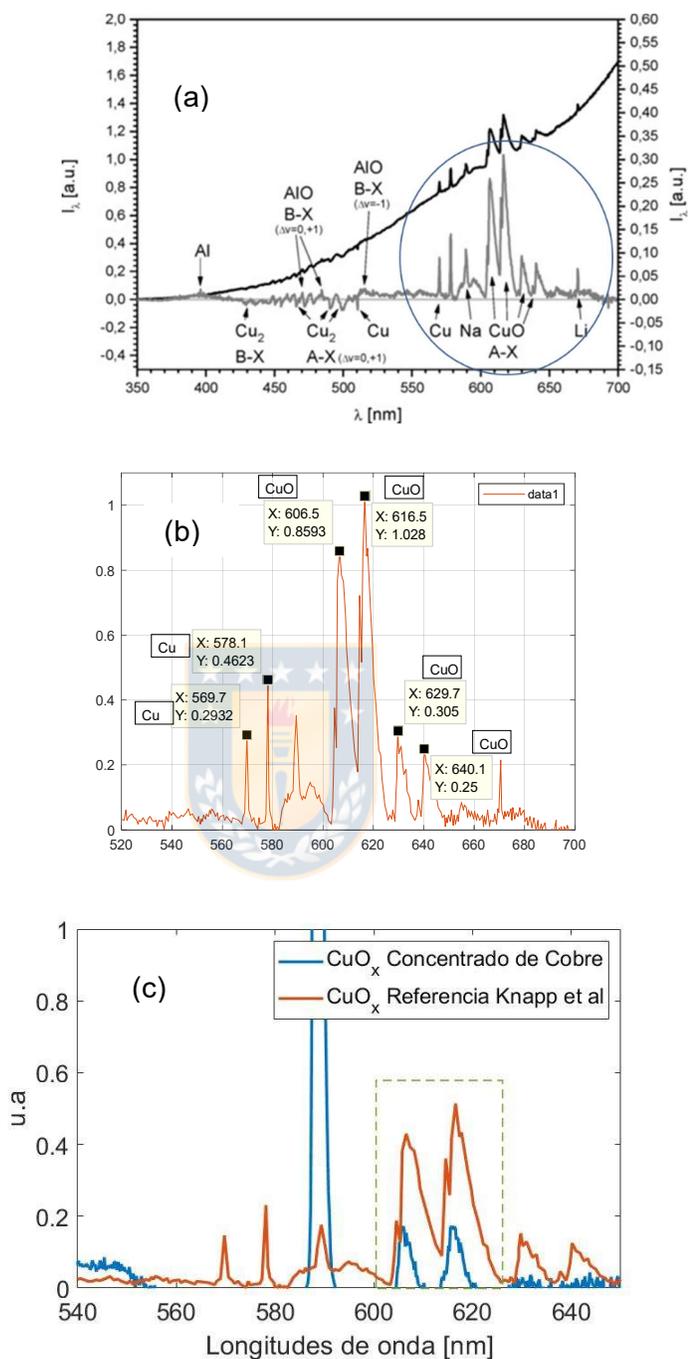


Figura 39. Comparación perfil emisión  $\text{CuO}_x$  referencia [69] (a-b) y perfil de  $\text{CuO}_x$  de un espectro de combustión de concentrado de cobre en laboratorio (c).

Según las condiciones de operación (volumen de oxígeno tres veces sobre el estequiométrico) es posible generar óxidos de cobre, validado en el análisis mineralógico de las calcinas donde se encuentra una cantidad considerable de cobre como óxido, principalmente como  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Tabla 6 y Tabla 7).

Toro et al. [6] informan la identificación de un perfil de emisión de FeO o wustita, en espectros de combustión de pirita, similar al reportado por West y Broida [70] (Figura 41). Producto de las condiciones de oxidación fijadas y la presencia de pirita en los concentrados, era esperable que en los espectros de combustión de concentrados detectáramos este perfil de emisión, que fue validado por el análisis mineralógico de las calcinas que están mayoritariamente compuestas por óxidos de hierro (Tabla 6 y Tabla 7). Si bien se observa un perfil similar a lo reportado por West and Broida, existe una clara interferencia de otras moléculas o elementos que poseen una mayor energía de emisión, principalmente en el rango 580-600 nm, el cual está asociado a la emisión de sodio. Esta condición no permite observar el perfil de FeO en su totalidad (Figura 40).

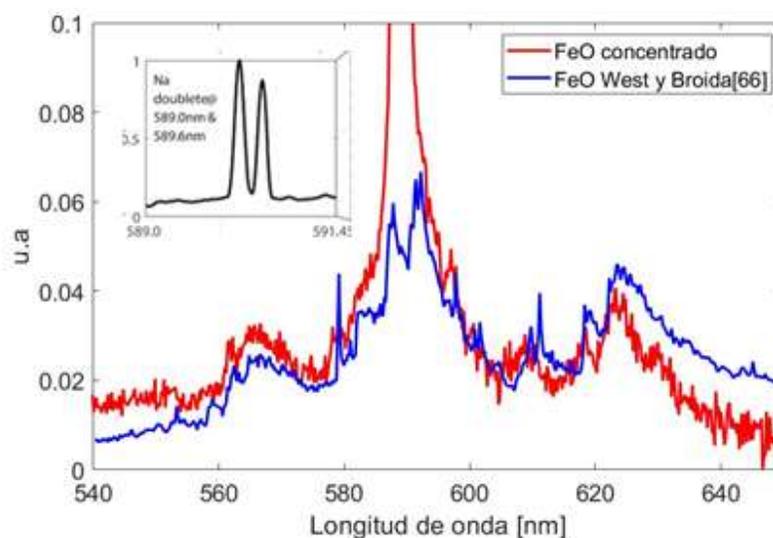


Figura 40. Perfil de FeO: West y Broida y concentrado de cobre A.



Es necesario aplicar técnicas matemáticas de mayor potencia que el PCA como por ejemplo MCR- ALS, que permitan la extracción de patrones puros para su visualización. Creemos que en la respuesta del espectro completo de emisión no fue posible identificar wustita debido a la menor temperatura alcanza por la llama en el caso de la combustión a nivel laboratorio, que es mucho menor a una llama generada exclusivamente con pirita como alimentación [7]. La temperatura de combustión de pirita, calculada por la radiometría, está por sobre los 1900 K mientras que la de un concentrado en promedio es 1673 K.

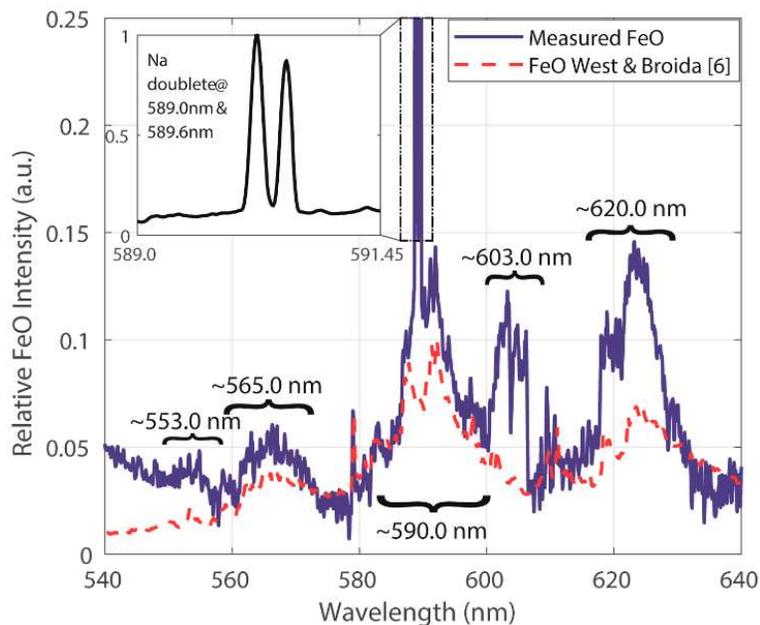


Figura 41. Perfil espectral de FeO referencia y perfil espectral de FeO combustión de pirita. (Fuente: Toro et al. [6]).

En este capítulo hemos expuesto el análisis de los espectros de emisión de concentrados de cobre bajo condición de fusión flash. A partir de este análisis se ha relacionado el espectro de emisión con las condiciones fisicoquímicas del proceso y el efecto que tienen variables de proceso como la concentración de oxígeno en el aire de oxidación y parámetros como el contenido mineralógico sobre la radiación total y la temperatura de la llama.

La temperatura de llama calculada mediante técnicas ópticas se encuentra dentro de ordenes de magnitud razonables de una llama de combustión a nivel de laboratorio.

El análisis PCA sobre los espectros de emisión nos permite diferenciar concentrados en función de su característica espectral y la radiación que emiten durante la combustión. Además, es posible identificar cualitativamente la formación de óxidos importante en proceso de fusión como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{CuO}_x$ .

Todos los resultados expuestos en el apartado 5.2, obtenidos a nivel de laboratorio, nos hace pensar que el estudio del espectro de combustión de concentrados de cobre podría ayudarnos a controlar el proceso, optimizándolo y ayudando a los operadores a tomar decisiones apoyándose en la digitalización. Importante es la validación industrial, la cual será expuesta en el capítulo 6.

### **5.3 Caracterización química del proceso de combustión de concentrados de cobre**

Una forma de validar el sistema optoelectrónico instalado es mediante un balance de masa y energía de la llama, permitiéndonos comparar la temperatura medida gracias a la radiometría y la temperatura calculada mediante un modelo reacciones químicas que son parte de este tipo de procesos. Esta tesis a continuación desarrolla un modelo de reacciones que utiliza los datos experimentales para establecer un balance de masa y energía con el objetivo de

calcular la temperatura de llama para compararla con la temperatura medida con el montaje experimental de laboratorio.

Mediante la tecnología TESCAN™ (TS) fue posible la adquisición totalmente automatizada de datos mineralógicos cuantitativos para cada calcina generada por prueba de combustión, permitiendo un barrido mineralógico completo. La Tabla 6 y Tabla 7 muestran los resultados de los análisis mineralógico mediante TS para los productos de la combustión (calcinas) correspondientes a las 15 pruebas realizadas.



Tabla 6. Composición mineralógica de calcinas obtenidas vía TESCAN™, concentrados A-B

Prueba	A-30	A-50	A-60	A-70	A-80	B-30	B-50	B-60	B-70	B-80
Especie	%p/p									
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.39	7.35	7.80	8.36	10.00	7.57	6.79	6.45	6.20	5.39
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	10.90	11.85	12.2	18.41	18.78	17.70	17.38	18.20	19.75	22.45
FeS <sub>2</sub>	14.07	10.92	7.25	8.89	0.09	2.81	3.00	3.20	2.45	3.34
Cu <sub>2</sub> S	15.92	14.40	12.5	7.37	8.14	6.87	8.00	6.45	5.78	6.40
CuS	6.69	4.99	4.10	3.18	1.91	6.38	7.77	6.22	6.10	6.02
FeS	6.29	5.48	4.25	3.87	0.81	8.91	10.72	8.65	8.40	8.32
Cu <sub>2</sub> O	13.85	21.30	25.20	27.51	35.61	17.56	16.99	17.66	17.78	17.86
CuFeO <sub>2</sub>	3.26	4.92	5.40	7.33	6.74	14.22	11.89	13.20	12.87	12.79

FeO	10.22	5.31	4.50	5.26	9.11	6.97	5.05	7.00	7.85	4.80
Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>	4.26	2.79	2.03	1.52	1.76	1.85	2.15	1.74	1.52	1.46
CuFeS <sub>2</sub>	0.74	1.11	0.85	0.72	0.01	0.87	0.95	0.94	0.91	0.92
Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>	0.42	0.06	1.10	1.35	0.11	0.03	0.02	0.01	0.02	0.01

Tabla 7. Composición mineralógica de calcinas obtenidas vía TESCAN™, concentrado C

Prueba	C-30	C-50	C-60	C-70	C-80
Especie	%p/p	%p/p	%p/p	%p/p	%p/p
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.37	7.19	7.24	7.32	7.39
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	14.13	19.85	21.50	21.74	22.02
FeS <sub>2</sub>	1.80	1.42	1.20	1.01	0.20
Cu <sub>2</sub> S	13.17	5.79	4.12	3.48	2.71
CuS	7.39	3.32	2.99	1.85	1.22
FeS	7.17	3.59	3.14	2.26	1.06
Cu <sub>2</sub> O	12.02	25.05	26.40	27.09	30.23
CuFeO <sub>2</sub>	5.86	10.50	10.87	11.56	11.87
FeO	16.12	6.90	5.87	6.20	6.28
Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>	3.79	1.99	1.54	1.13	0.89
CuFeS <sub>2</sub>	0.23	0.14	0.10	0.08	0.05
Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00

La composición mineralógica que se expone en las tablas anteriores fue reconciliada con la información elemental de cada concentrado, principalmente con el contenido de Cu, Fe y S. Esto permitió diversificar la composición mineralogía la cual está limitada a la base de datos utilizadas por la mineralogía automatizada TS.

En términos generales, los datos de la Tabla 6 y Tabla 7 muestran el comportamiento de los concentrados en condiciones de oxidación flash, donde una mayor concentraciones de oxígeno en la atmósfera gaseosa se verifica en un mayor contenido de especies oxidadas de hierro y cobre, particularmente  $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Conjuntamente, disminuye la cantidad de especies que sufren descomposición térmica, específicamente  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{FeS}_2$  y  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ . Nótese que la bornita [ $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ] también sufre descomposición térmica, no obstante, esta también se forma por reacción de estado sólido. Por esto, la cantidad de bornita contenida en las calcinas corresponderá al balance neto entre la bornita del concentrado descompuesta y la que se forma de acuerdo a la reacción en estado sólido, como se discutió en el capítulo 4.

Es oportuno precisar que las condiciones experimentales en cuanto a potencial de oxígeno y al balance de oxígeno, no corresponden a aquellas encontradas en un reactor de fusión flash industrial donde la razón másica oxígeno / concentrado se ajusta para lograr un determinado contenido de Cu en la fase mata [solución líquida  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}$ ]. En el caso experimental que se presenta, las condiciones son de exceso de oxígeno dado que se busca

precisamente hacer la experimentación en condiciones en que el proceso reactivo no esté controlado por transferencia de masa de oxígeno sino que, al menos inicialmente, preferentemente por transferencia de calor desde el ambiente hacia las partículas.

Dadas estas condiciones, es natural tener como resultado partículas sobre oxidadas no solo de hierro sino también de cobre. Esto puede apreciarse claramente en la Tabla 6 y Tabla 7, donde se muestra contenidos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  del 22% promedio y de delafosita,  $\text{CuFeO}_2$ , inclusive sobre de 10%, condiciones que ciertamente no se encuentra en hornos industriales.

Experimentalmente la recolección de calcinas correspondió al 100% del material obtenido post-reacción, lo que garantiza que el análisis mineraloquímico es representativo y válido para efectos de comparación.

La

Figura 42 y Figura 43 muestran imágenes de falso color obtenida mediante el análisis mineralógico del concentrado A y calcina A-80 respectivamente. En la

Figura 42 se observa el gran contenido de sulfuros primarios de Cu y Fe, principalmente Pirita, concentrado A. Diferente es lo que vemos en la Figura 43, donde se observa un alto contenido de óxidos de Fe y Cu, con una menor proporción de especies sulfuradas primarias y un aumento de especies

sulfuradas secundarias formadas producto de las reacciones de descomposición térmica.

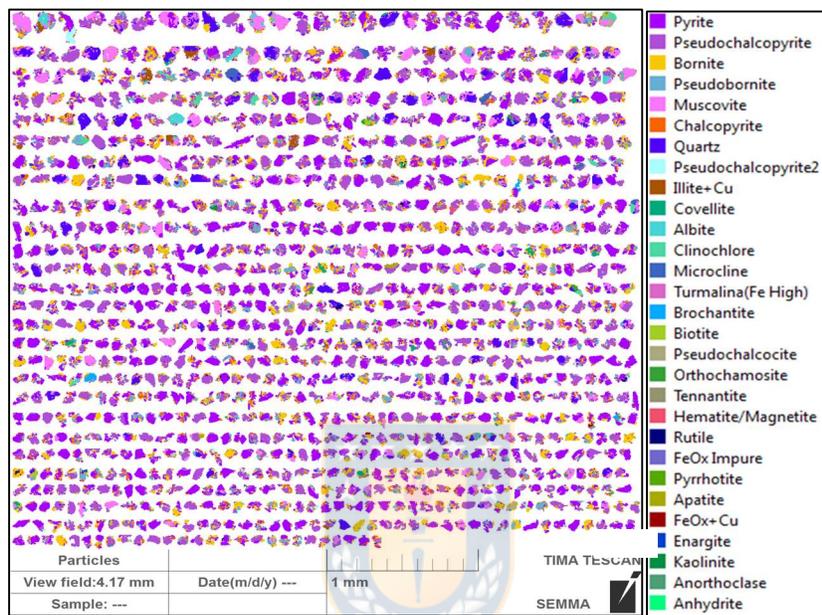


Figura 42. Imagen falso color concentrado A.



Figura 43. Imagen falso color calcina A-80.

Por otra parte, dado que no es posible *a priori* o de modo directo determinar el grado de transformación de cada compuesto, se planteó un modelo de reacciones de modo tal de estimar el grado de avance de cada una de ellas validándolo con la caracterización mineralógica [vía Tescan™] de concentrados y calcinas. Con este modelo de reacciones se realiza un balance de materia y energía para determinar la temperatura de la llama generada para cada experiencia.

### 5.3.1 Balance de Materia y Energía

El esquema de reacciones planteado se muestra en la Tabla 8.

Tabla 8. Reacciones de especies contenidas en concentrados.

Reacción	$\Delta H^\circ$ , 298 [Kcal/mol]
1 $\text{CuFeS}_2 = 0.5\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS} + 0.25\text{S}_{2[\text{g}]}$	92.15
2 $\text{Cu}_5\text{FeS}_4 = 2.5\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS} + 0.25\text{S}_{2[\text{g}]}$	102.40
3 $\text{FeS}_2 = \text{FeS} + 0.5\text{S}_{2[\text{g}]}$	69.30
4 $\text{CuS} = 0.5\text{Cu}_2\text{S} + 0.25\text{S}_{2[\text{g}]}$	44.49
5 $\text{Cu}_3\text{AsS}_4 = 1.5\text{Cu}_2\text{S} + 0.5\text{As}_2\text{S}_3 + \text{S}_{2[\text{g}]}$	65.98
6 $\text{FeS} + 0.5\text{O}_{2[\text{g}]} = \text{FeO} + 0.5\text{SO}_{2[\text{g}]}$	-112.62
7 $\text{FeS} + 1.67\text{O}_{2[\text{g}]} = 0.33\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SO}_{2[\text{g}]}$	-413.84
8 $\text{FeS} + 1.75\text{O}_{2[\text{g}]} = 0.5\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_{2[\text{g}]}$	-295.44
9 $\text{Cu}_2\text{S} + 1.5\text{O}_{2[\text{g}]} = \text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_{2[\text{g}]}$	-94.35
10 $\text{Cu}_2\text{S} + 0.4\text{FeS} + 0.1\text{S}_{2[\text{g}]} = 0.4\text{Cu}_5\text{FeS}_4$	-102.40
11 $\text{FeO} + 0.167\text{O}_{2[\text{g}]} = 0.33\text{Fe}_3\text{O}_4$	-155.99
12 $\text{FeO} + 0.25\text{O}_{2[\text{g}]} = 0.5\text{Fe}_2\text{O}_3$	-140.41
13 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_{2[\text{g}]} = \text{Cu}_2\text{O} * \text{Fe}_2\text{O}_3$	-165.10
14 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_{2[\text{g}]} = \text{Cu}_2\text{O} * \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	-133.21
15 $\text{S}_{2[\text{g}]} + 2\text{O}_{2[\text{g}]} = 2\text{SO}_{2[\text{g}]}$	-173.01
16 $\text{As}_2\text{S}_{3[\text{g}]} + \text{O}_{2[\text{g}]} = \text{As}_3\text{O}_{3[\text{g}]} + \text{SO}_{2[\text{g}]}$	-296.52

Además, producto del análisis del grado de libertad se proponen las siguientes ecuaciones auxiliares y suposiciones:

- i) El avance de las reacciones 11 y 14 se consideró del 100%,  
por lo tanto  $x_{10}=x_{14}=1$ .

Ya que es una reacción rápida en fase heterogénea y en presencia de exceso de O<sub>2</sub>.

ii) La bornita encontrada en las calcinas es formada única y exclusivamente por la reacción solido-solido definida en 16, por lo tanto  $x_2=1$ .

$$\text{iii) } x_7^{FeS} + x_8^{FeS} + x_9^{FeS} = 1$$

$$\text{iv) } x_{11}^{FeO} + x_{12}^{FeO} = 1$$

$$\text{v) } x_{15}^{Fe_3O_4} + x_{16}^{Fe_3O} = 1$$

$$\text{vi) } x_6^{Cu_2S} + x_7^{Cu_2S} = 1$$

$$\text{vii) } x_{15}^{Cu_2O} + x_{16}^{Cu_2} = 1$$

$$\text{viii) } \%FeO_{\text{calcina}} = (\%FeO + \%Fe_3O_4 + \%Fe_2O_3)_{\text{calcina}} * x_8^{FeS}$$

$$\text{ix) } \%FeO_{\text{calcina}} = (\%FeO + \%Fe_3O_4 + \%Fe_2O_3)_{\text{calcina}} * x_9^{FeS}$$

De este modo, se calcularon los valores para el grado de avance de las reacciones de la Tabla 8 de modo que la composición de las calcinas resultante correspondiese a aquella reportada por el análisis mineralógico obtenido por TS. El cálculo, realizado mediante la herramienta Solver de Excel®, requirió la definición de ciertas restricciones que se detallan a continuación:

- El grado de avance de la reacción 1 está determinado únicamente por la cantidad de calcopirita no reaccionada obtenida en la calcina,

- El grado de avance de la reacción 2 está determinado únicamente por la cantidad de pirita no reaccionada obtenida en la calcina,

- No puede formarse más FeO que la cantidad de FeS disponible,

- No puede formarse más Cu<sub>2</sub>O que la cantidad Cu<sub>2</sub>S disponibles,

La cantidad de delafosita formada está limitada por las cantidades de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y Cu<sub>2</sub>O disponibles.

A partir de estas consideraciones se obtuvo el grado de avance de las reacciones 1 a 16 para las 15 pruebas realizadas con ambos tipos de concentrados cuyos resultados se muestran en la Tabla 9 y Tabla 10.

Tal como es previsible, a medida que se aumenta el % de O<sub>2</sub> en la mezcla del gas comburente la extensión de las reacciones es mayor.

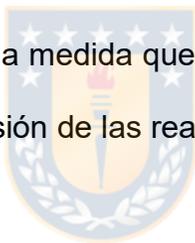


Tabla 9. Grado de avance,  $x_i$ , concentrados A-B

$x_i$	A-30	A-50	A-60	A-70	A-80	B-30	B-50	B-60	B-70	B-80
$x_1$	0.78	0.82	0.85	0.90	0.99	0.94	0.93	0.93	0.95	0.95
$x_2$	0.76	0.80	0.86	0.88	0.96	0.90	0.87	0.88	0.90	0.90
$x_3$	0.75	0.77	0.79	0.80	0.99	0.88	0.88	0.86	0.88	0.88
$x_4$	0.85	0.88	0.87	0.85	0.95	0.87	0.86	0.86	0.88	0.88
$x_5$	0.81	0.99	0.84	0.90	0.90	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
$x_6$	0.12	0.20	0.14	0.24	0.10	0.12	0.15	0.16	0.18	0.20
$x_7$	0.82	0.83	0.84	0.84	0.90	0.70	0.68	0.67	0.70	0.70

x <sub>8</sub>	0.87	0.87	0.88	0.88	0.95	0.71	0.75	0.78	0.79	0.80
x <sub>9</sub>	0.75	0.76	0.76	0.77	0.80	0.73	0.75	0.75	0.76	0.77
x <sub>10</sub>	0.56	0.57	0.57	0.59	0.66	0.20	0.24	0.24	0.25	0.27
x <sub>11</sub>	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
x <sub>12</sub>	0.31	0.33	0.35	0.35	0.50	0.43	0.45	0.45	0.49	0.50
x <sub>13</sub>	0.27	0.28	0.28	0.30	0.50	0.18	0.20	0.20	0.20	0.20
x <sub>14</sub>	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
x <sub>15</sub>	0.10	0.10	0.12	0.11	0.15	0.14	0.15	0.15	0.16	0.16
x <sub>16</sub>	0.11	0.18	0.14	0.16	0.10	0.11	0.13	0.12	0.14	0.14



Tabla 10. Grado de avance, x<sub>i</sub>, concentrado C

x <sub>i</sub>	C-30	C-50	C-60	C-70	C-80
x <sub>1</sub>	0.87	0.96	0.96	0.98	0.98
x <sub>2</sub>	0.94	0.97	0.97	0.98	0.96
x <sub>3</sub>	0.90	0.90	0.94	0.96	0.96
x <sub>4</sub>	0.83	0.87	0.87	0.90	0.90
x <sub>5</sub>	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
x <sub>6</sub>	0.35	0.30	0.21	0.12	0.11
x <sub>7</sub>	0.68	0.80	0.85	0.88	0.90
x <sub>8</sub>	0.75	0.77	0.77	0.78	0.78
x <sub>9</sub>	0.65	0.73	0.73	0.75	0.76
x <sub>10</sub>	0.10	0.22	0.21	0.24	0.21
x <sub>11</sub>	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
x <sub>12</sub>	0.35	0.48	0.50	0.52	0.52
x <sub>13</sub>	0.17	0.23	0.22	0.25	0.25
x <sub>14</sub>	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
x <sub>15</sub>	0.12	0.14	0.14	0.16	0.16
x <sub>16</sub>	0.13	0.15	0.12	0.11	0.13

En general, la secuencia de reacciones considera los siguientes fenómenos:

- Calentamiento de la carga.
- Descomposición térmica de sulfuros de Cu-Fe.
- Oxidación instantánea en fase gas del azufre lábil según  $S_{2[g]} + O_{2[g]} = SO_{2[g]}$ .
- formación de  $Cu_5FeS_4$  por reacción en estado sólido.
- Oxidación del FeS y  $Cu_2S$  a FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $Cu_2O$  respectivamente.
- Formación de  $CuFeO_2$

Una vez obtenido el grado de avance de cada prueba, se procedió a realizar el balance de energía con el objetivo de determinar la temperatura asociada a cada sistema de reacción. La representación de la estimación de la temperatura a partir de un cálculo termoquímico puede simplificarse si se considera que al valor de la temperatura adiabática de las reacciones definidas en la Tabla 8 se le debe superponer una estimación de las pérdidas térmicas, considerando que principalmente éstas son del tipo radiativas, y pueden ser estimadas según (16):

Para el cálculo se consideró el valor que efectivamente tiene la pared del horno siendo este 1253 [K] y  $T_2$  es la temperatura de la llama a estimar con el fin de compararla con la temperatura radiométrica.

Respecto de la emisividad (emisividad espectral), esta es por definición la fracción de energía de un cuerpo real respecto a la emisión de energía de un cuerpo negro, bajo las mismas condiciones físicas y termodinámicas, como la

temperatura. Cabe destacar que la emisividad de un cuerpo real es siempre menor a 1 (cuerpo negro ideal emisividad 1) y mayor a 0. La Tabla 11 resume, para cada prueba, los resultados de emisividad obtenidos con el ajuste del modelo, según ecuación (17), de los espectros de emisión, los cuales son congruentes para emisividad de un cuerpo gris.

Tabla 11. Emisividad relativa.

Prueba	A-30	A-50	A-60	A-70	A-80	B-30	B-50	B-60	B-70	B-80	C-30	C-50	C-60	C-70	C-80
$\epsilon_{\text{promedio}}$	0.13	0.11	0.11	0.10	0.16	0.10	0.07	0.10	0.11	0.12	0.10	0.10	0.12	0.13	0.13
$\epsilon_{\theta}$	0.04	0.03	0.04	0.05	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.04	0.03	0.03	0.05	0.04	0.07

El balance de calor consideró los siguientes flujos:

- Calor de reacción (reacciones exotérmicas y endotérmicas),
- Calor sensible de productos sólidos (calcina) y gaseosos (gases de reacción y proceso),
- Pérdidas de calor estimadas de acuerdo a (2).
- Aporte de calor por las paredes del horno

La estrategia de cálculo consideró como temperatura de referencia 298 K para el cálculo de los calores de reacción. El calor sensible del producto de la combustión se calculó como una función de la temperatura de la llama a estimar

( $T_2$ ) y de la masa de diferentes especies condensadas y gaseosas que se forman acorde al avance del modelo de reacciones (Tabla 8).

Los resultados del balance de calor para cada experiencia se presentan en la Tabla 12.

Tabla 12. Temperaturas calculadas [K].

Prueba	A-30	A-50	A-60	A-70	A- 80	B-30	B-50	B-60	B-70	B-80
Temp.	1224.7	1525.2	1567.4	1623.1	1627.8	998.9	1255.9	1325.8	1402.2	1416.9
Prueba	C-30	C-50	C-60	C-70	C- 80					
Temp.	1045.2	1356.2	1386.7	1442.7	1563.8					

### 5.3.2 Temperatura Medida-Calculada

Una vez desarrollado el balance de masa y energía para cada prueba y posteriormente determinar la temperatura de llama, se observa claramente que el aumento de la concentración de oxígeno influye directamente en la temperatura (Figura 44), independiente del tipo de concentrado, lo que es un resultado esperable puesto que la concentración de oxígeno posee un efecto

directo sobre el calor de reacción. Además, existe una correcta correlación entre las temperaturas calculadas y medidas radiométricamente.

La Figura 44 muestra la relación entre las temperaturas determinadas gracias al ajuste del balance de calor y las temperaturas medidas radiométricamente para las pruebas con cada uno de los concentrados.

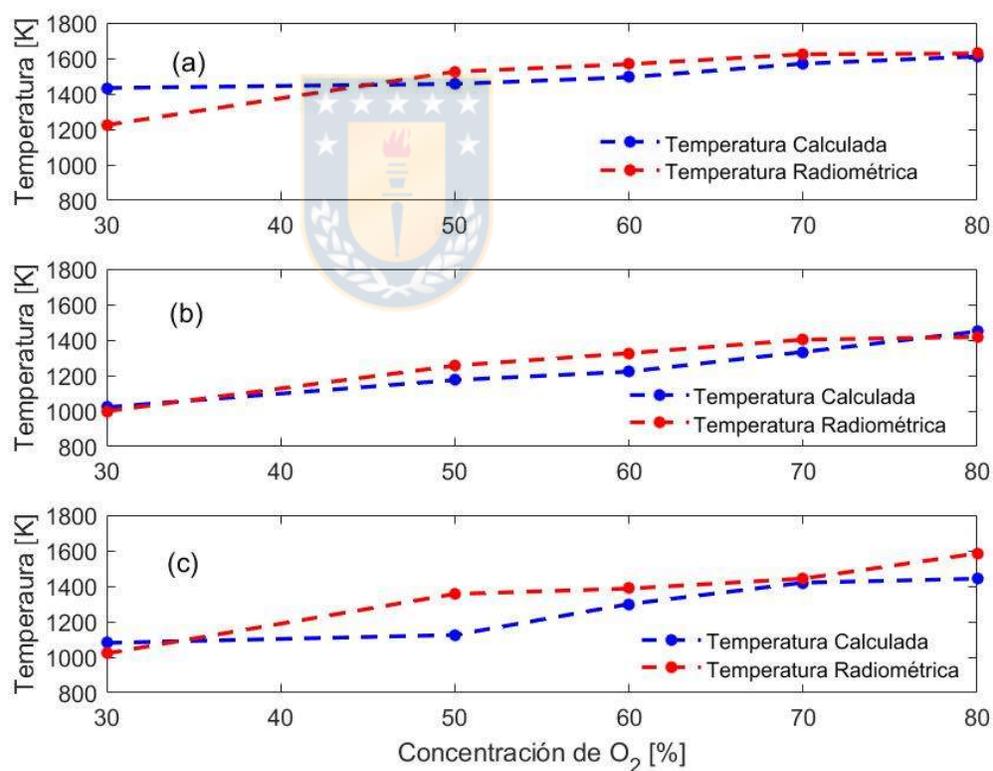


Figura 44. Gráfico Validación medición radiométrica: (a) concentrado A, (b) concentrado B, (c) concentrado C.

Los tres tipos de concentrados muestran, en general, una correlación positiva con una pequeña desviación entre las temperaturas, lo que indicaría que un adecuado uso de sistemas radiométricos, previamente calibrados, podrían medir temperaturas de llamas en la combustión industrial de concentrados de cobre.

#### **5.4 Análisis y Discusión de Resultados de Laboratorio**

La industria pirometalúrgica de minerales no ferrosos presenta una carencia importante en el uso de técnicas no invasivas para el monitoreo y control del proceso. La primera parte de esta tesis, que se refiere al estudio del comportamiento espectral de concentrados de cobre en condiciones de combustión flash a nivel de laboratorio demuestra la potencialidad de herramientas ópticas para el análisis de un quemador de concentrados industrial. Se ha logrado relacionar cuantitativamente los espectros de emisión con el proceso fisicoquímico que ocurre cuando un concentrado de cobre es oxidado.

El estudio directo de espectros de emisión mediante sondas especiales de medición puede ayudar a tener una visión más profunda de lo que está ocurriendo con las partículas de concentrados que son sometidas a condiciones de combustión flash. Las emisiones espectrales obtenidas bajo las diferentes condiciones de trabajo muestran que existe una dependencia entre la radiación emitida por las partículas durante la combustión y la composición química y

mineralógica de la alimentación. En general un gran contenido de pirita hace que el espectro de emisión sea más intenso, lo que es esperable considerando que la pirita posee un mayor poder calorífico. La misma relación se observó con el enriquecimiento de oxígeno y el espectro de emisión de las partículas.

Otro análisis sobre los espectros obtenidos en laboratorio estuvo relacionado a la identificación de bandas de emisión moleculares las cuales están relacionadas directamente con el comportamiento fisicoquímico del proceso. Peaks de emisión en 779 y 794 [nm] están asociados a la formación de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , así como emisiones moleculares en 606 y 616 [nm] las cuales se identifican como peaks de emisión de óxidos de cobre. Además, se ha demostrado que el análisis multivariable sobre los espectros de emisión permite observar características únicas para cada concentrado, permitiéndonos diferenciarlos solamente por su información espectral según sus características mineralógicas.

Para la validación de laboratorio del sistema óptico se comparó la temperatura radiométrica y la obtenida mediante un balance de masa y energía, obteniéndose resultados promisorios en donde se logró una correlación aceptable. Lo anterior permite plantear la hipótesis de que este sistema radiométrico podría medir la temperatura de la llama de un quemador industrial de concentrados lo que podría ser de gran ayuda para el control del proceso.

Todo lo realizado en laboratorio permite plantarnos la hipótesis relacionada a la factibilidad de aplicar técnicas de medición óptica, no invasivas, en

condiciones industriales para monitorear parámetros críticos en línea y tiempo real, como la ley de cobre en la mata, el contenido de magnetita en la escoria o la temperaturas de las fases. Es por lo anterior que el capítulo VI describe todo lo relacionado a la aplicación y validación de un sistema radiométrico, igual al utilizado en laboratorio, en condiciones industrial el cual busca correlacionar la información espectral con las variables y parámetros de proceso.



## **CAPÍTULO VI: VALIDACIÓN SISTEMA OPTOELECTRÓNICO NIVEL INDUSTRIAL**

### **6.1 Introducción**

El diagnóstico en línea de la calidad de la combustión mediante espectros de emisión se relacionará directamente con el desarrollo, la calidad y la estabilidad de la llama de un quemador de industrial de concentrados de cobre para ayudar directamente al control del proceso. La hipótesis que se busca validar es que la estabilidad de llama es función de la intensidad de emisión radiativa que a su vez es una función dinámica. Mientras que la intensidad de la llama estará relacionada con la luminosidad y calidad de combustión.

La aplicación industrial ayudará a identificar y cuantificar características importantes de la combustión, como son:

- i. Eficiencia del proceso
- ii. Sobre oxidación
- iii. Dinámica de la llama
- iv. Generación de polvos
- v. Cambios de carga

El sistema optoelectrónico desarrollado y validado en el laboratorio del departamento de ingeniería metalúrgica de la Universidad de Concepción fue instalado en la fundición de cobre de Aurubis, Bulgaria; logrando medir de forma

continúa la llama del quemador del Horno Flash. Los datos espectrales obtenidos fueron cruzados con los datos operacionales en línea, logrando así una correlación entre la radiación emitida por las reacciones químicas en la llama y variables operacionales como la ley de la mata, temperatura de las fases, composición de la alimentación, coeficiente de oxígeno y tasa de alimentación, entre otras.

Además, el uso de esta instrumentación en planta identificó problemas en la llama del quemador como eventos de no ignición y/o desarrollo inestable de la llama, lo se tradujo en una desviación en las leyes de mata en referencia a una ley objetivo, disminución en la temperatura de las fases y aumento en la concentración de magnetita en la escoria.

## **6.2 Montaje Industrial**

La llama del quemador fue monitoreada desde dos zonas de observación al interior del reactor, una desde el centro del quemador y otra de forma lateral a dos metros lineales del quemador; con una inclinación cercana a los 30°. Se instalaron dos softwares, uno para la adquisición de los espectros y otro para la visualización en la sala de control. Se utilizó un espectrómetro Avantes Inc® para el análisis del espectro con un rango espectral igual al utilizado en las

experiencias de laboratorio y dos fibras ópticas para altas temperaturas. El esquema del montaje se puede observar en la Figura 45.

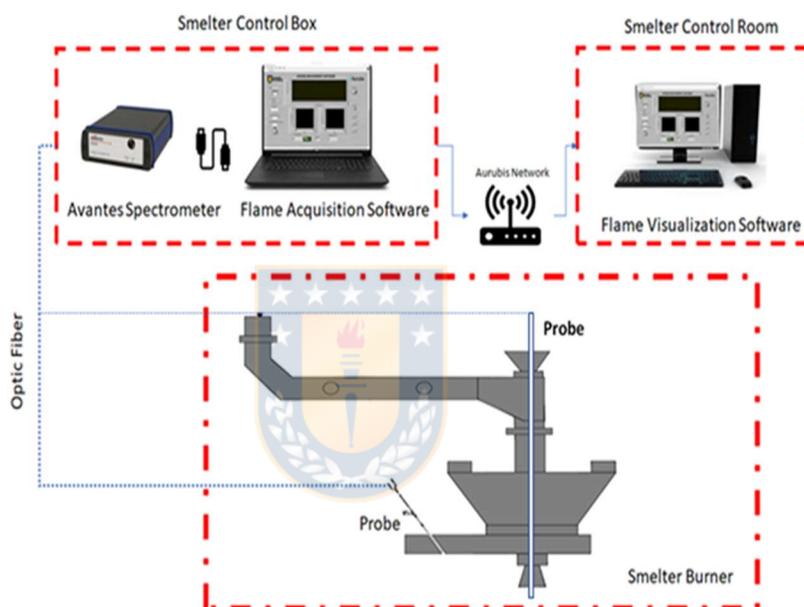


Figura 45. Esquema montaje experimentales instalado en la Fundición de Pirdop, Bulgaria.

Para que las fibras ópticas soportaran las condiciones industriales al interior del reactor se diseñaron dos housing de protección cada uno con un sistema de refrigeración con aire, los cuales se pueden observar en la Figura 46.



Figura 46. Housings de protección para sistema lateral (derecha) y central (izquierda) de medición.



Cabe destacar que las dos fibras fueron usadas en días diferentes y no se logró medir, por diferentes condiciones operacionales, en las dos zonas al mismo tiempo.

El software diseñado para la sala de control se programó para visualizar en línea la información espectral de la llama del quemador, cuantificando dos variables: la radiación total emitida; la cual se puede relacionar a la luminosidad y dinámica de la llama y la temperatura de llama; además del espectro de emisión calibrado que es la información base para calcular estas dos variables.

La interface del software de adquisición y visualización se puede ver en la Figura 47.

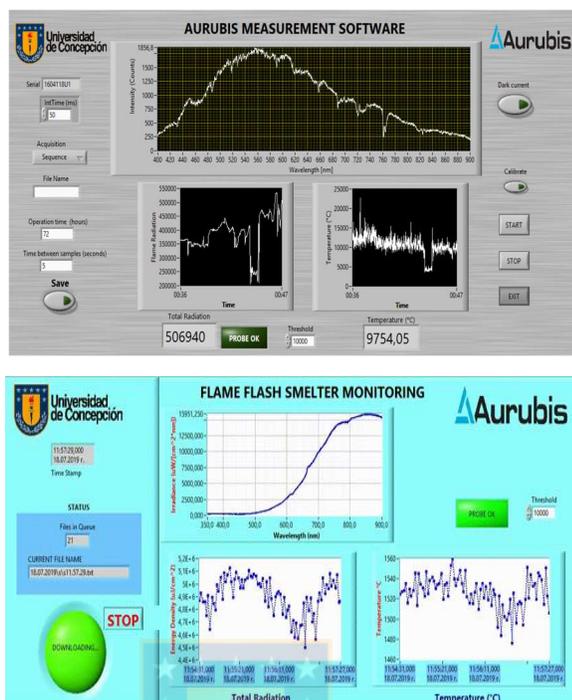


Figura 47. Interfaz Software de Adquisición (arriba) y Visualización (abajo) en sala de control.

Los dos software fueron desarrollados con la herramienta LABVIEW de National Instruments, configurados de la misma forma que en las pruebas de laboratorios.

El sistema optoelectrónico instalado resultó ser un sistema robusto capaz de medir continuamente entre 1 a 24 horas. El sistema de medición lateral tuvo problemas de acreciones y acumulación de polvo en la base inferior del housing lo que provocó problemas de adquisición continua de señal espectral, esto fue

producto del poco control que se tenía sobre el aire de refrigeración y limpieza. No así el sistema central que no tuvo ningún inconveniente, logrando una adquisición de señal de muy buena intensidad y continua en el tiempo, por periodos de variós días.

Previamente a la medición el sistema optoelectrónico se calibro para corregir cualquier interferencia electro-óptica que pueda recibir la sonda. Para esto se utilizó una fuente de luz calibrada HL-2000 CAL de OceanOptics ®. Esta calibración nos permite transformar de intensidad de cuentas digitales a unidades de potencia óptica ( $\mu\text{W}/\text{cm}^2\text{nm}$ ). El sistema completo fue calibrado in situ antes de la instalación.



### **6.3 Colección de Datos**

El sistema óptico instalado, descrito en la Figura 45, capta la radiación de la llama en forma de espectros de emisión sin calibrar (espectro crudo) de la misma forma que el sistema de laboratorio descrito en capítulos anteriores. Cada espectro es captado cada 3 segundos con un tiempo de integración dependiendo de la intensidad de la señal, el cual varió entre 100 a 800 ms. El espectro crudo fue calibrado y archivado en extensión [.txt] con una estampa de tiempo definida para su posterior análisis. Además, se recolectó la data operacional de cada día de medición y se filtró en función del tiempo de operación de la sonda, logrando

así una correlación tiempo a tiempo entre el dato óptico y los parámetros metalúrgicos.

El resumen de las campañas para cada zona se observa en la Tabla 13.

Tabla 13. Resumen de Campañas industriales

Campaña	Zona de Medición	Tiempo de operación Promedio [hrs]
17/07/2019 – 5/08/2019	Lateral	3
7/08/2019 – 28/08/2019	Central	16
1/09/2019 – 30/09/2019	Central	22

Con lo descrito anteriormente se posee una set de datos, tanto espectrales como de operación, de gran magnitud lo que hace prever que los resultados obtenidos, luego de realizar el tratamiento de datos correspondiente correlacionando la data espectral con la operacional, serán congruentes y reproducibles.

Esta tesis entregara los resultados obtenidos luego del procesamiento de la data espectral y su posterior correlación con variables de operación.

Este primer acercamiento a la aplicación industrial de este tipo de dispositivos en planta podría definir indicadores óptico-metalúrgicos que ayudarían a la decisión de estrategias operacionales o simplemente entregar información de la dinámica de la llama del quemador de utilidad para los operadores del horno de fusión flash.

#### **6.4 Resultado 1: Radiación Total y Temperatura de Llama**

El espectro de emisión crudo industrial se calibro de la misma forma que el espectro crudo de laboratorio, así se obtienen dos parámetros como productos del procesamiento de la data espectral: radiación total y temperatura. Se utilizan funciones desarrolladas en software matemático Matlab-R2018a® para procesar los archivos. Un ejemplo de espectro crudo y calibrado se puede observar en la Figura 48.

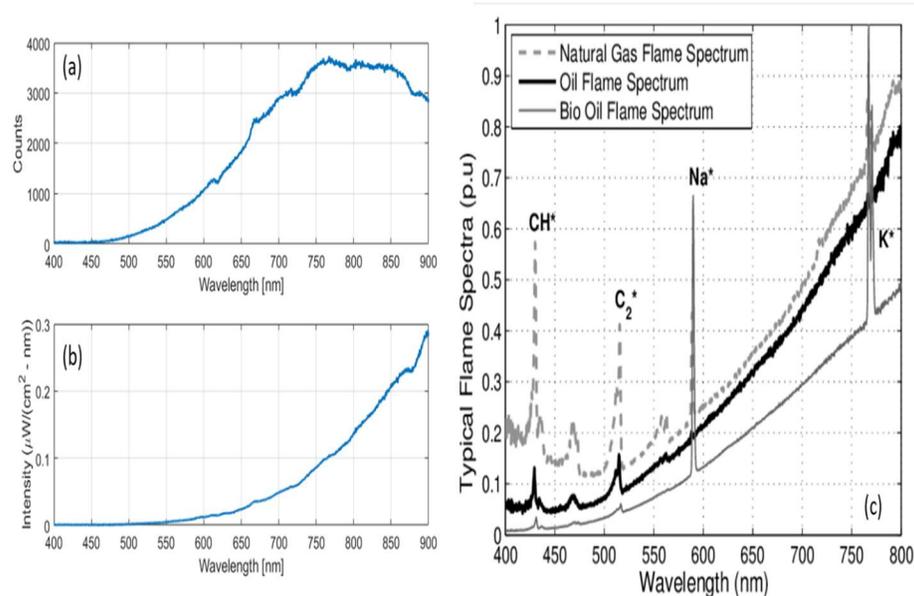


Figura 48. Espectro crudo (a) y calibrado (b) industrial de combustión de concentrados de cobre.

El espectro de emisión calibrado (Figura 48-b) de la llama del quemador tiene la forma de un espectro de combustión, similar a los obtenidos en las pruebas de laboratorio (Figura 30) y a espectros de combustión de hidrocarburos (Figura 48-c), por lo que estamos seguros que el sistema instalado está midiendo la combustión de partículas de concentrados de cobre.

### 6.4.1 Radiación Total

La sonda fue capaz de medir la radiación total emitida por la llama de forma continua y estable desde la zona central. Desde la zona lateral se observó un comportamiento inestable, siendo estable por breves periodos de tiempo. La intensidad de la señal decae debido a que el lente de sonda se ensucia, debido a la gran cantidad de polvo que circulan al interior del reactor. A pesar que la sonda lateral posee un sistema de limpieza mediante aire para evitar este problema, no fue imposible tener mediciones continuas por más de 5 hrs.

Un ejemplo de medición de la zona central y lateral se pueden observar en la Figura 49 y Figura 50.

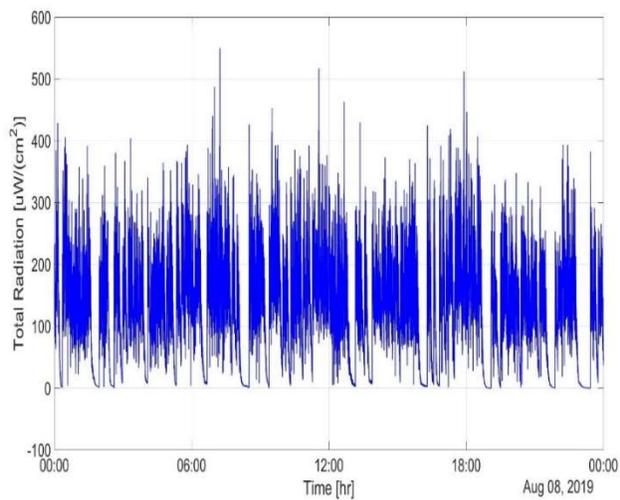


Figura 49. Radiación Total [ $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ] zona central, Campaña: 8/08/2019.

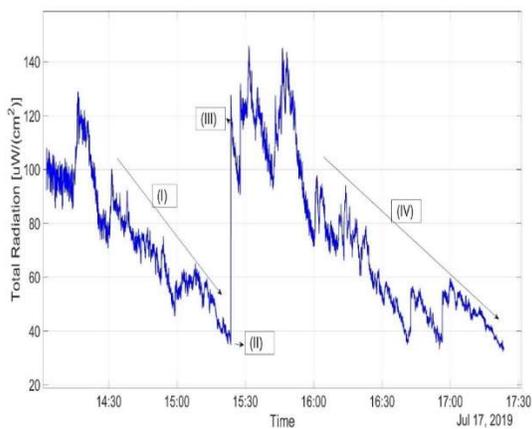


Figura 50 . Radiación Total [ $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ] zona lateral, Campaña: 5/08/2019. (I) (IV): decaimiento de la señal, (II): extracción de la sonda para limpieza, (III): Comienzo de nueva medición.

Recordando que la radiación total corresponde a la energía emitida por la llama por unidad de área, era esperable que fuera algunos ordenes de magnitud mayor a la obtenida en laboratorio. Esto efectivamente se verificó, lo que tiene que ver con la generación de energía por unidad de volumen considerando el aporte de energía desde las paredes del reactor. Si se considera el volumen del reactor y la energía liberada respecto a este volumen, lo cual ocurrió. Lo anterior es posible producto que en planta, a diferencia que en laboratorio, se tiene una llama desarrollada completamente de gran volumen, producto del inmenso volumen de gases que se genera y las alta tasa de alimentación.

Dado que la medición en la zona central resultó ser estable y continua, se utilizaron solo las campañas de esta posición para el análisis de la radiación total para evaluar la dinámica de la llama en tiempo real.

#### **6.4.1.1 Efecto de variables operacionales sobre el comportamiento de la Radiación total**

Es lógico pensar que existe un efecto directo de las variables operacionales sobre el comportamiento de la radiación total. La concentración de oxígeno en el aire de proceso, la tasa de alimentación, el enriquecimiento y la tasa de alimentación de polvos son variables que, por su dinámica de alimentación al horno, tienen una injerencia directa en la combustión de las partículas de

concentrados, en la formación más o menos estable de la llama y por lo tanto en el aumento o disminución de la radiación. Una mayor cantidad de partículas irradiando en el camino óptico de la sonda produce mayor radiación, por ejemplo en el caso de un aumento en la tasa de alimentación o de un aumento en la concentración de oxígeno, tiene un efecto directo sobre el espectro de emisión y por lo tanto en la radiación total.

La radiación total posee un comportamiento oscilante (Figura 51-a), el cual es similar al de las variables operacionales (Figura 51-b-c-d-e), las cuales por su variabilidad afectan en conjunto a la radiación emitida por la llama. Con esto podemos inferir que el seguimiento del comportamiento de la radiación total podría estar relacionado a la dinámica del proceso y por lo tanto a partir de esto ser una medida de evaluación del estado de la llama del quemador. Cada aumento o disminución de la señal de radiación podría indicar algún comportamiento anómalo o responder al control operacional.

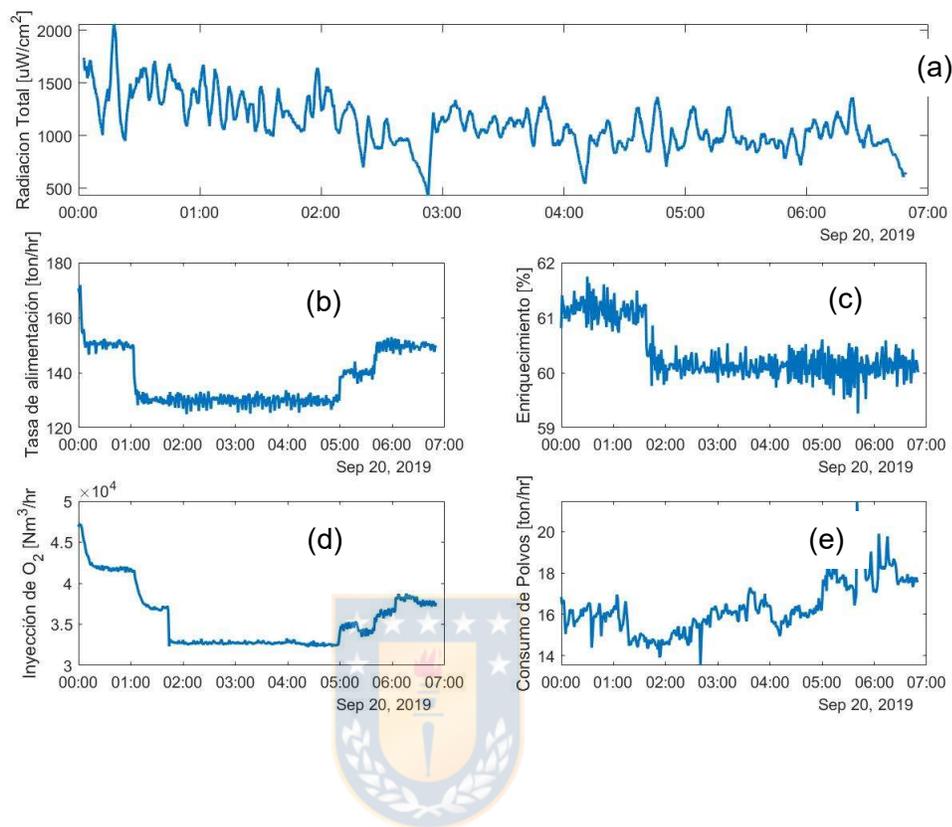


Figura 51. Comportamiento Radiación Total (a) y variables operacionales (b-c-d-e) campaña 20/09/2019

#### 6.4.1.2 Evaluación de la Dinámica de la Llama

Los resultados correspondiente a la medición de radiación total muestran un comportamiento continuo en el tiempo, aun así existen periodos en donde la señal comienza a disminuir considerablemente convirtiéndose en una señal de

muy baja potencia por un tiempo fijo hasta que nuevamente vuelve a un estado de estabilidad (Figura 52-a-b). Lo anterior sugiere que la dinámica de la llama posee un comportamiento fluctuante, que podría estar relacionado a las siguientes condiciones:

- Formación de la llama lejos de la zona del quemador

Si la llama de combustión se forma a una distancia (d) lejana del quemador se generará una combustión deficiente, lo que produce una baja emisión y por lo tanto una disminución de la señal, ya que la llama se aleja del “field of view” de la sonda (Figura 53-a).

- Llama fluctuante:

Es posible que la llama producto de acreciones en la boca quemador se flecte y se mueva desde el centro del quemador en un ángulo determinado. Esta situación, al igual que la formación de la llama lejos de la zona del quemador, hace que el “field of view” de la sonda quede desenfocado produciendo una captación de radiación baja y por lo tanto una disminución de la señal (Figura 53-b).

- Eventos de no combustión de concentrado: On-Off de llama

Si no ocurre ignición significa que no existe radiación por lo tanto la señal espectral disminuye (Figura 53-c).

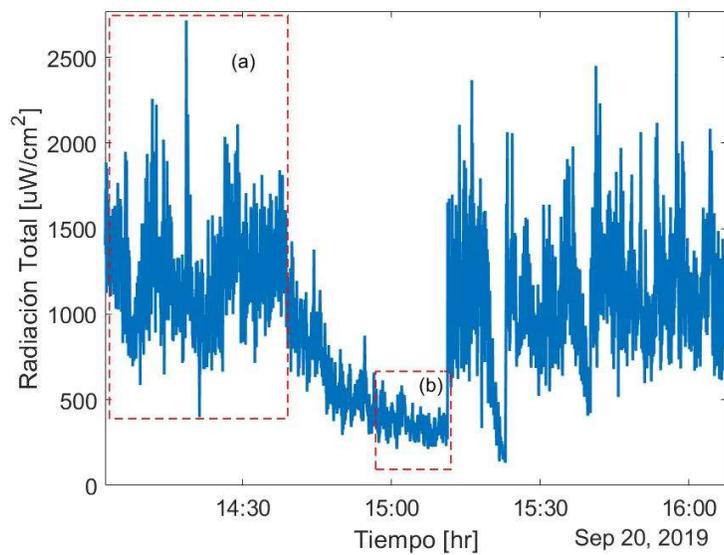


Figura 52. Zona de llama estable (a), Zonas de llama inestable (b).

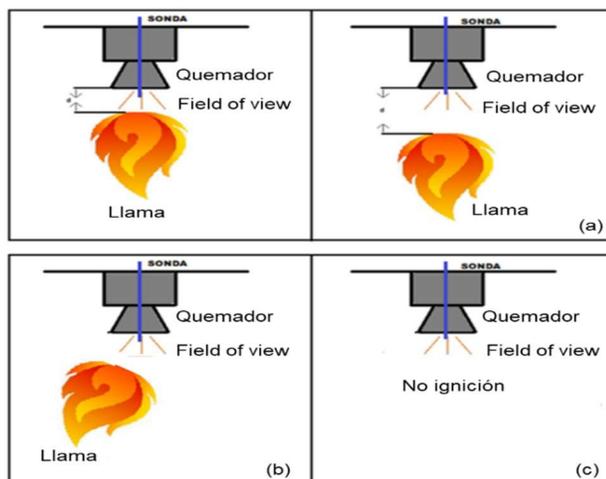


Figura 53. Representación del quemador con formación de llama a una distancia lejana del quemador (a), llama desviada (b) y no ignición (c).

Cabe destacar que los momentos de inestabilidad de la llama están relacionados tiempo a tiempo a una operación normal , sin detenciones del reactor.

Se debe destacar que la disminución de la señal que se muestra en la Figura 52 nunca alcanza el valor 0, esto significa que la señal decae precisamente por un fenómeno de combustión y no por un problema de set up, ya sea desconexión de algún componente o retiro de la sonda de su posición de medición. Lo anterior se observa en la Figura 54, donde se demuestra claramente que la señal decae, se mantiene por algunos segundos en un valor bajo de radiación y luego se “activa” nuevamente a una condición estable.



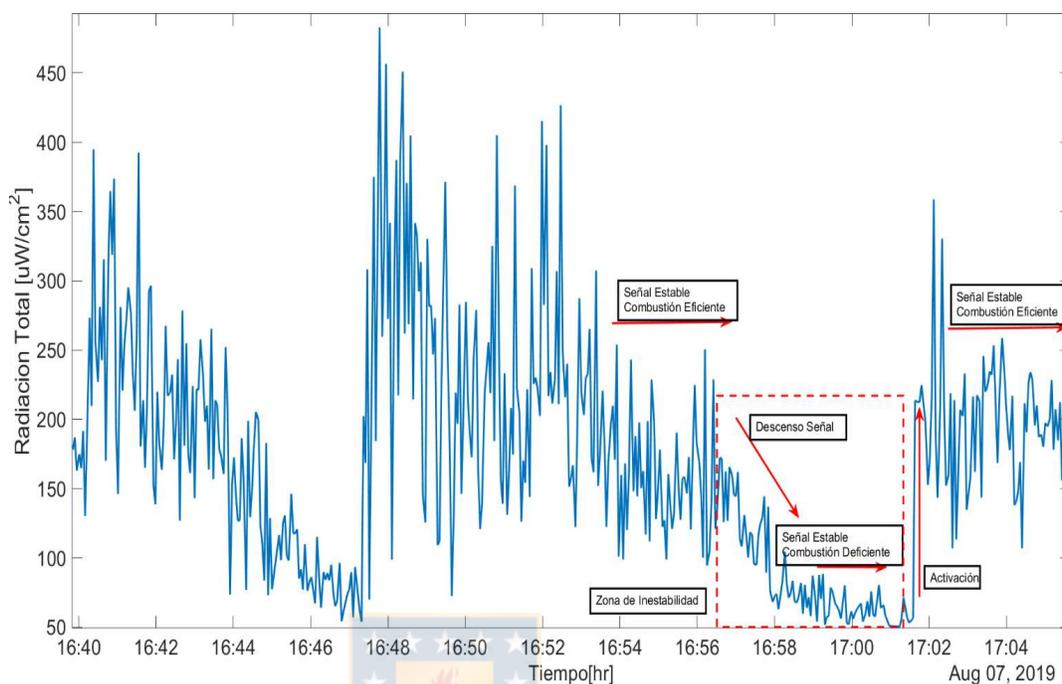


Figura 54. Identificación zonas de inestabilidad de la señal de Radiación total.

En relación al análisis anterior, se evalúa la dinámica de la llama en función de un índice que representa el porcentaje de buena señal en un intervalo de tiempo determinado. Este índice se puede relacionar con el tiempo en cual la llama se comportó de forma estable y cuantifica las veces que ocurrió una disminución de la señal, lo que puede traducirse como una condición de inestabilidad.

En la figura 55 se presenta un ejemplo de este cálculo. El intervalo de tiempo considerado para cada punto es la ultima hora de medición, es decir en cada momento se está informando la fracción de tiempo durante los previos 60 minutos, en el cual la señal de la sonda entregó valores sobre un umbral, pudiendo atribuirle a esa condición una condición de llama estable.

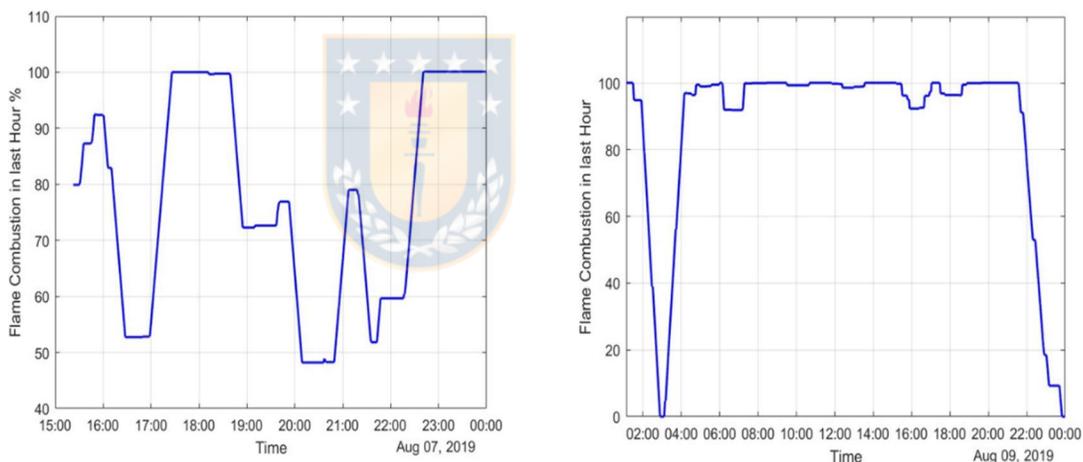


Figura 55. Índice de dinámica estable [%], campañas del 7/08/19 y 9/08/19

Se puede observar en la Figura 55, izquierda, que entre las 20 y 21 horas, la llama tuvo un 50% de inestabilidad, esto quiere decir que existieron muchos

eventos de baja señal que repercutieron en la dinámica y comportamiento de la llama. No así entre las 23 y 00 horas en donde la estabilidad de la llama fue de un 100% lo que indica que la combustión se comportó de forma estable con una dinámica continua, sin disminuciones. Es pertinente destacar que tanto para el día 7/08/2019 como para el día 9/08/2019 el horno opero de forma continua, sin detenciones y con condiciones de alimentación e inyección de oxígeno dentro de intervalos estables de operación (

Figura 56).

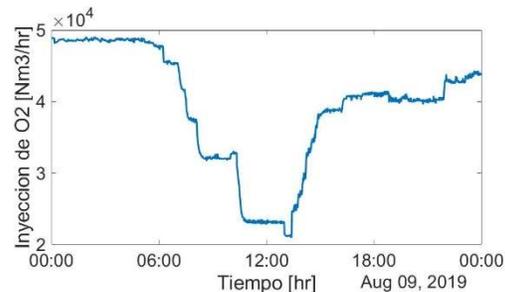
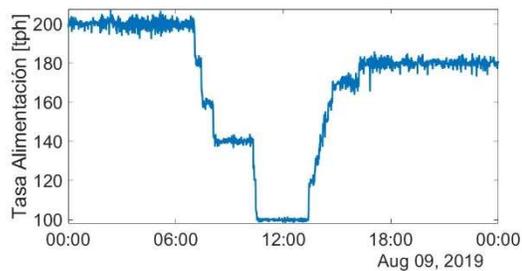
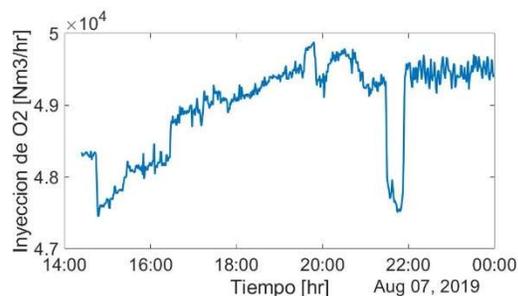
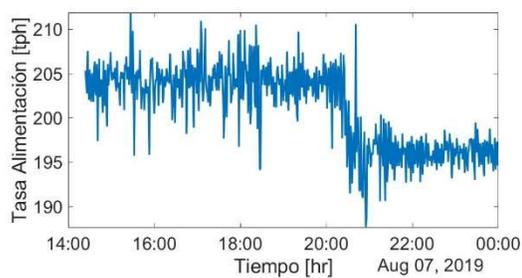


Figura 56. Estabilidad Operación 7/08/2019 – 9/08/2019

Con la cuantificación anterior se propone estudiar la dinámica de la radiación mediante una carta de control que nos permite detectar la variación sistemática generada en el proceso, en este caso en la llama, identificando la disminución de la radiación total, permitiéndonos fijar un umbral máximo o una zona sin disminuciones, para considerar que la llama está estable y no está ocurriendo ningún evento de inestabilidad.

La figura 57 muestra la dinámica de llama en el tiempo considerando el comportamiento de la media de la radiación total. Se establecen límites de control superior (Ls) e inferior (Li) para demostrar que tanta variación se espera de la señal. La grafica muestra fluctuaciones que están dentro de los límites de control en donde se considera que la señal es estable y las fluctuaciones, aumento y disminuciones de la señal, son solo aleatorias; propias de la llama y la operación. El exceder el Li nos indica que la llama está comportándose de forma inestable y que alguno de los eventos descritos en la figura 52 puede estar sucediendo. El exceder el Ls nos indica una mayor radiación lo que puede deberse a un concentrado con mayor capacidad calorífica o simplemente a que existen mayor cantidad de partículas combustionando en el camino óptico de la llama (field of view), cualquiera de los casos no indica un evento de combustión deficiente como los descritos anteriormente.

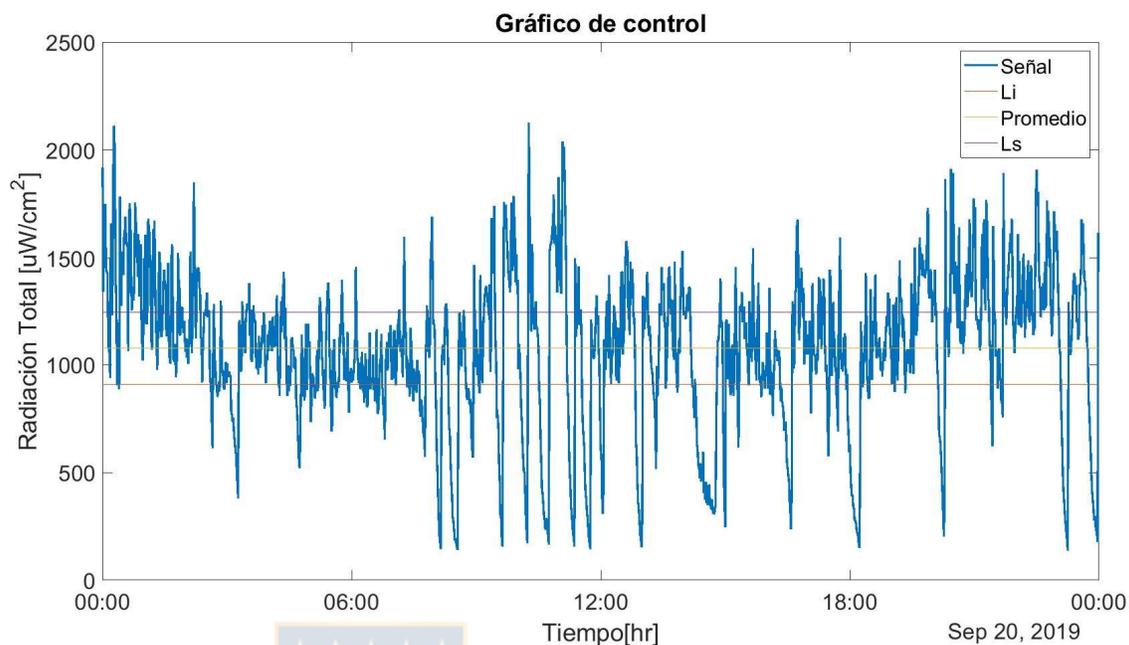


Figura 57. Carta de Control para el estudio de la dinámica de la llama en el tiempo.

Para no cometer el error de seleccionar un umbral en donde la señal posee un peak de disminución propia de la dinámica del proceso y no producto de una combustión deficiente, se establece dos criterios para determinar la inestabilidad de llama, los cuales, a nuestro criterio debieran ser analizados en conjunto. El primero es considerar el Li como referencia para identificar el posible inicio de una zona de inestabilidad y el segundo es considerar el valor de la pendiente que se genera por debajo de ese umbral. Se presenta entonces un índice, I [%], que

describe en tiempo real cuando la señal, en este caso la radiación, comienza a estar por debajo del Li ( $909.5339 \text{ uW/cm}^2$ ) y además, posee un pendiente negativa elevada, comportándose por lo tanto de forma inestable e indicando entonces que algún evento de combustión deficiente está ocurriendo o comenzando a ocurrir, permitiéndole al operador verificar el estado de la llama y así realizar algún cambio operacional si es pertinente. La figura 58 muestra la dinámica de la llama para una campaña de medición (20/09/2019) donde se observan todos los instantes de tiempo en donde la llama estuvo en una zona de inestabilidad.

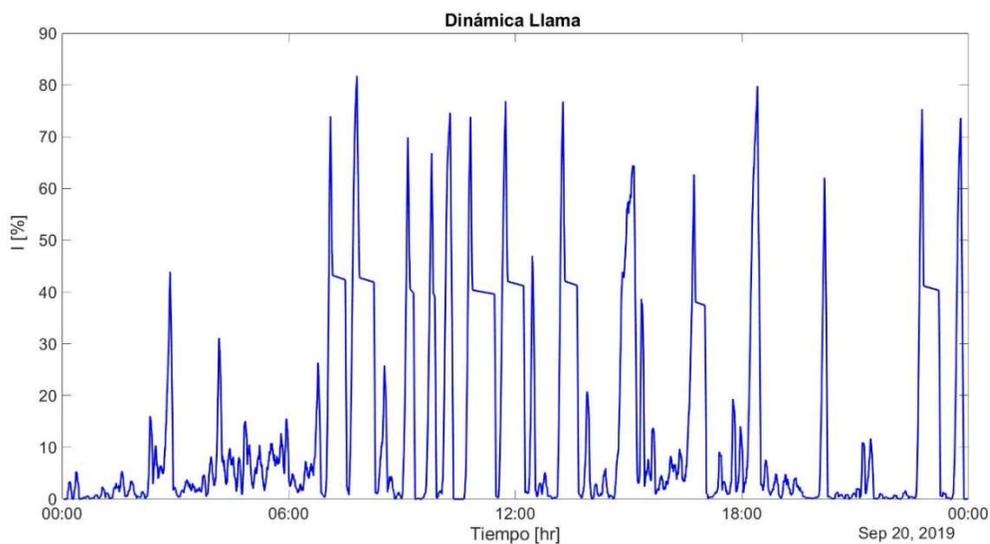


Figura 58. Dinámica de la llama para la campaña del 20/09/2019.

### 6.4.2 Temperatura de la llama.

Al igual que en las pruebas de laboratorio, la temperatura de la llama fue calculada para todas las campañas de medición, mostrando un comportamiento estable y con valores comparables a los de laboratorio Figura 59.

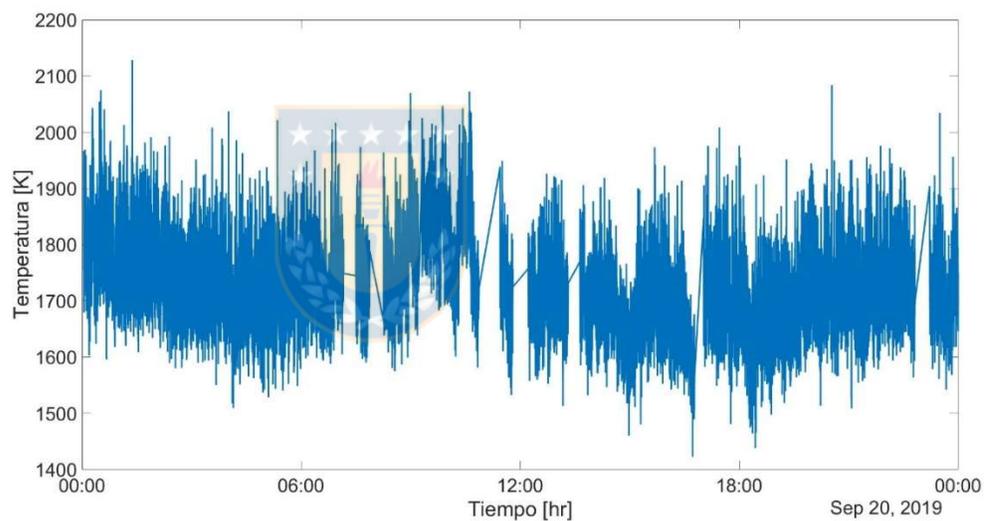


Figura 59. Comportamiento de la Temperatura de la llama para la campaña del 20 de septiembre.

Cómo se observa en la Figura 59, al tener datos de temperatura cada 3 segundos resulta complicado observar el comportamiento de esta variable en el

tiempo. Para resolver este problema se realizó un análisis de la media móvil. Este análisis nos ayuda a resaltar el comportamiento de la temperatura de la llama y así poder relacionarlo al efecto de variables de operación como alimentación o flujo de oxígeno, incluso a cambios en las características químicas de la alimentación.

La Figura 60 y la Figura 61 muestran el comportamiento de la temperatura para algunas campañas de agosto y septiembre 2019 respectivamente, todas ellas son campañas de medición de la sonda ubicada en la zona central quemador.

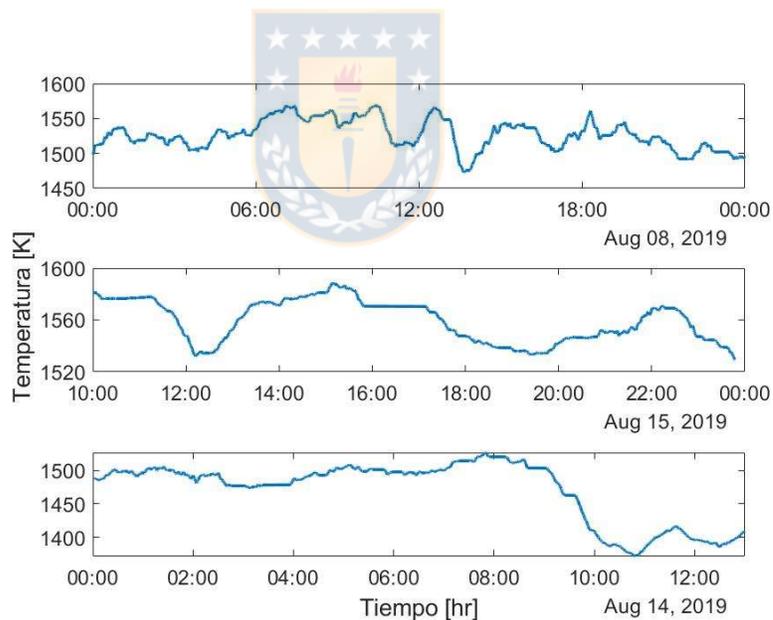


Figura 60. Comportamiento de temperatura de llama campañas Agosto 2019.

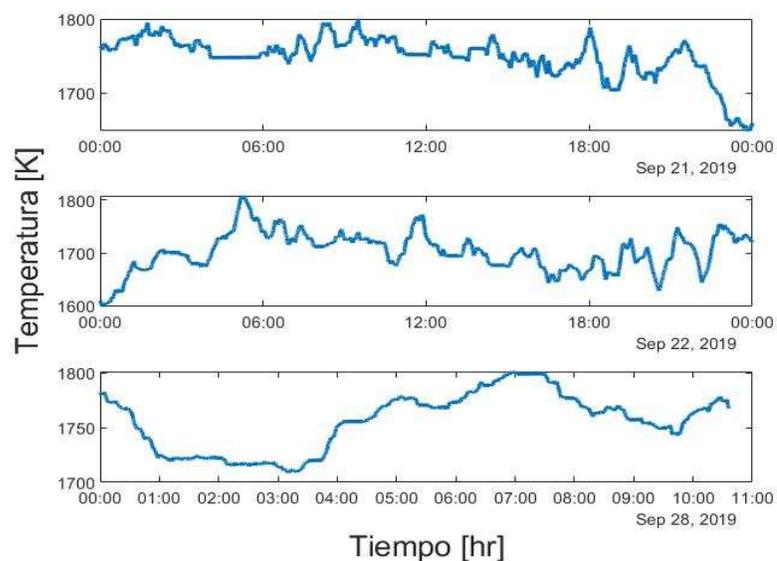


Figura 61. Comportamiento de temperatura de llama campañas Septiembre 2019.

En la Figura 60 y Figura 61 se observa el comportamiento fluctuante de la temperatura, pero siempre con valores acordes a una temperatura de este tipo de operación. Se pueden identificar zonas en donde la temperatura decrece de forma abrupta, cerca de 100K, y otras zonas en donde se comporta de forma estable, con pequeñas oscilaciones. Este simple análisis nos indica que algo cambia en la operación del horno debido al control del proceso por parte de los operadores.

A continuación, se evaluará el comportamiento de la temperatura en función de variables de procesos y cambios de carga (Figura 62) para la campaña del 20/09/2019.

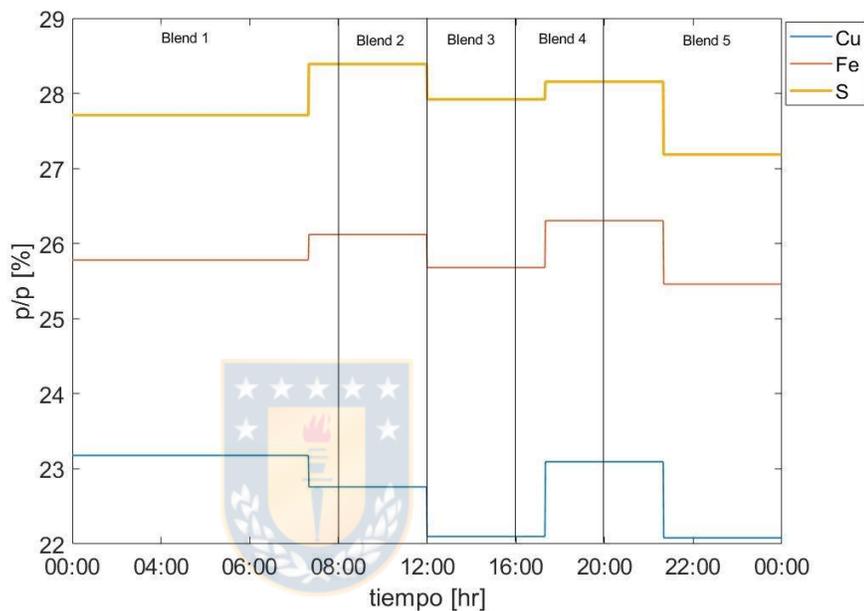


Figura 62. Comportamiento elemental de las mezclas alimentadas campaña del 20 de Septiembre 2019.

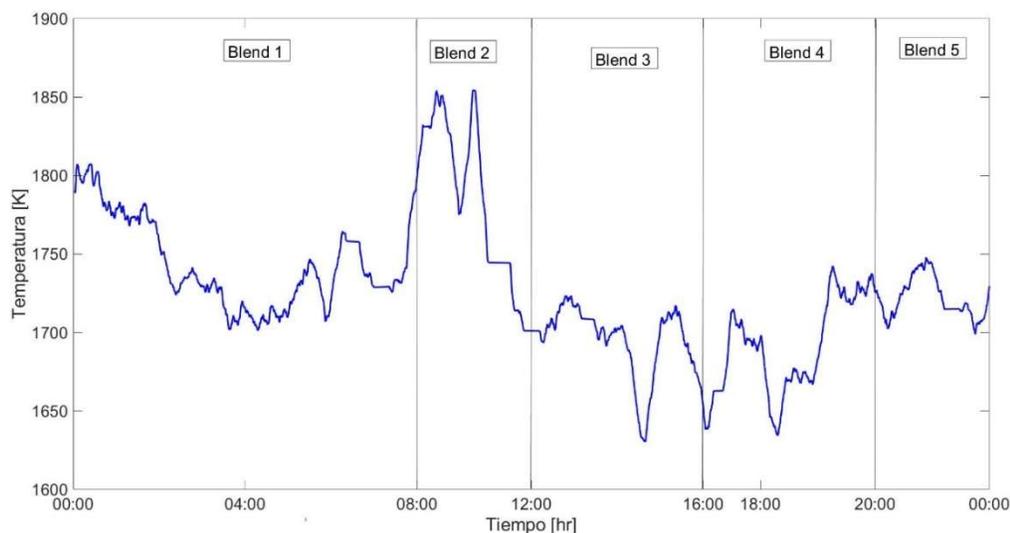


Figura 63. Comportamiento de temperatura de llama campaña de 20 Septiembre 2019.



La Figura 63 muestra el comportamiento de la temperatura según el tipo de mezcla que se está alimentando. Se puede observar que la temperatura de llama en la blend 1 posee un comportamiento menor que la temperatura de llama de la mezcla 2, lo que es lógico considerando que la blend 2 posee un contenido de azufre (29%) mayor que la mezcla 1 (27%), lo que podría traducirse en un contenido mayor en piritita y por lo tanto, de mayor poder calorífico de la blend 2.

Además, del análisis sobre el enriquecimiento (Figura 64) y el coeficiente de oxígeno (Figura 65) se observan cómo estas variables afectan el comportamiento de la temperatura medida por la sonda. Una disminución en el enriquecimiento, mayor contenido de  $N_{2(g)}$ , debería traducirse en una disminución

en la temperatura, lo cual sucede. Lo mismo para el caso, en donde el aumento del enriquecimiento generó un aumento en la temperatura (blend 5). Lo mismo para el coeficiente de oxígeno, variable que ayuda al control del proceso ya que relacionada el volumen de oxígeno con las toneladas de concentrado alimentado, su aumento o disminución debiera repercutir en la temperatura de la llama. Esta condición se ve reflejada al comparar la condición de operación cuando se alimenta la blend 1, donde la inestabilidad del coeficiente repercutió en el comportamiento de la temperatura. Un aumento en el coeficiente podría generar un aumento en la concentración de  $\text{SO}_2$  en los gases que se traduce en un aumento en la temperatura (transición de blend 1 a blend 2).



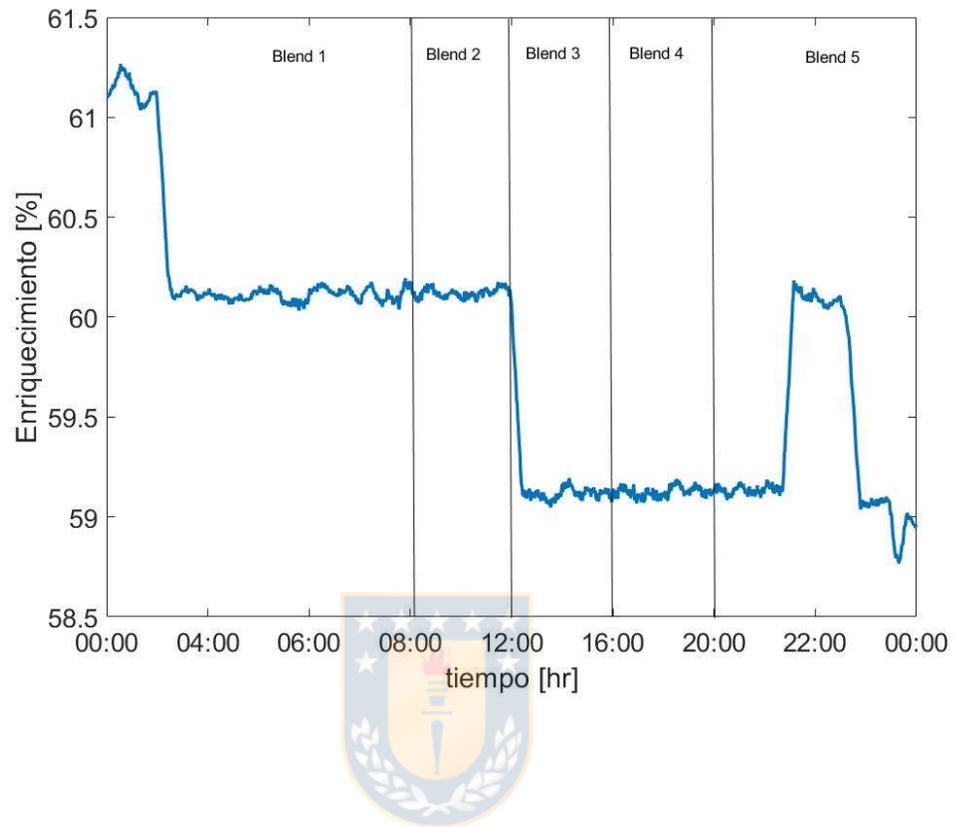


Figura 64. Dinámica del Enriquecimiento campaña del 20 de Septiembre 2019.

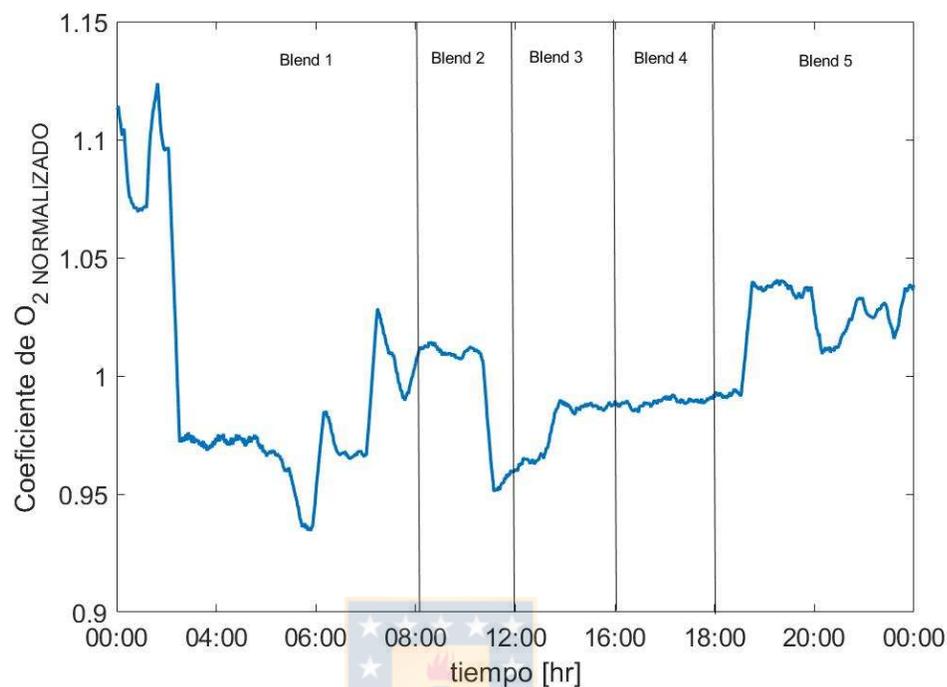


Figura 65. Dinámica del Coeficiente de O<sub>2</sub> campaña del 20 Septiembre 2019.

Este capítulo expone la potencialidad que posee la medición de la temperatura de la llama que se genera en un quemador de concentrados de cobre. El seguimiento de la dinámica de esta variable podría indicar condiciones de operación que estén afectando la calidad del producto teniendo la características de ser en línea. Esto ayudaría a los operadores a tomar acciones y decisiones con antelación permitiendo mejorar la eficiencia del proceso de combustión.

### **6.5 Resultado 2: Efecto Temperatura y combustión deficiente sobre parámetros de calidad: Ley de cobre, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ en la escoria , cobre en la escoria y temperatura de fases)**

Relacionar las variables obtenidas ópticamente, como la radiación total y la temperatura de la llama pueden ayudar a comprender los fenómenos fisicoquímicos que ocurren en un Horno Flash, si es que se logra identificar el efecto de ellos sobre parámetros de salida o variables de entrada importantes en la operación de este tipo de reactores.

El monitoreo de la temperatura de la llama que se forma en el quemador nos puede entregar indicios sobre la formación de magnetita y zonas de sobre oxidación, por lo tanto, podría indicarnos a priori la calidad de la escoria. Por otro lado, en análisis de la radiación emitida por las partículas de concentrado, como vimos en el capítulo anterior, podría ser una variable a seguir para estudiar la calidad de la combustión. Un seguimiento en línea de la calidad de la combustión podría ayudar a los operadores a corregir parámetros de salida como la ley de cobre o la temperatura de las fases.

A continuación, se realizará un estudio enfocado a relacionar la temperatura de la llama y la calidad de la combustión sobre variables de entrada y parámetros de salida importantes para el monitoreo y calidad del proceso de combustión de concentrados de cobre.

### 6.5.1 Combustión deficiente sobre variables y parámetros de control

Como ya vimos en capítulos anteriores el análisis sobre el comportamiento de la radiación total emitida por las partículas que combustionan en la torre de reacción nos muestra el comportamiento dinámico de la llama, ayudándonos a identificar periodos de combustión deficiente.

Para el análisis se han seleccionada parámetros de calidad del proceso según su importancia, estos son: ley de cobre, contenido de magnetita y cobre en la escoria. Para cada análisis químico puntual se calculó, según el criterio ya explicado, la cantidad de eventos de combustión deficiente correspondiente a cada descarga de mate o escoria según corresponda.

La Figura 66 muestra el efecto que tiene la combustión deficiente sobre el contenido de cobre en el mate, según cuanto se desvía de la ley objetivo de la operación.

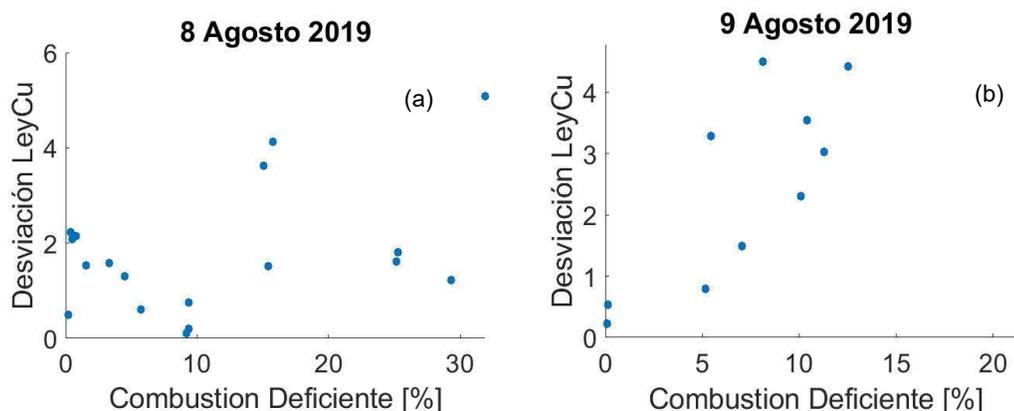


Figura 66. Comportamiento de la ley de cobre en función de la combustión deficiente. Agosto 2019



Se observa en la figura 66 que la ley de cobre sufrió una mayor desviación, con respecto al objetivo operacional, cuando existen una mayor cantidad de eventos que originan una combustión deficiente. La Figura 66-a muestra dos zonas. La primera que representa una combustión estable, menos del 10% de combustión deficiente, con baja desviación de la ley, no superior a 2 puntos porcentuales; y la segunda con una mayor inestabilidad, sobre el 18% de combustión deficiente y al menos 4 puntos sobre la ley objetivo. La Figura 66-b muestra claramente la relación directa que existe entre la combustión deficiente y la desviación de la ley de cobre para la campaña del 9 de agosto.

Cada porcentaje de combustión deficiente se determinó analizando los espectros que están antes de cada descarga de mate.

En la Figura 67 se puede observar el mismo comportamiento pero para 2 campañas de medición del mes de septiembre.

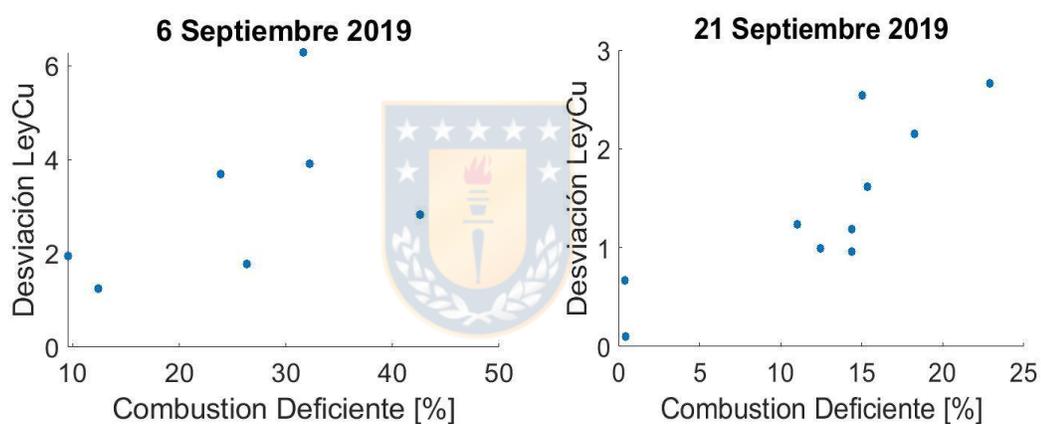


Figura 67. Comportamiento de la ley de cobre en función de la combustión deficiente Septiembre 2019.

En el caso del contenido de magnetita, es esperable que el aumento de combustión deficiente o eventos de mala combustión en el quemador afecte

sobre estas variables aumentando su contenido en la fase escoria. Un análisis sobre 6 días de campaña se ve en la Figura 68.

Mayores eventos de mala combustión durante la operación pueden ocasionar mayor formación de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  debido a una llama que se desarrolla de manera incompleta y poco estable, viéndose directamente afectada las reacciones de oxidación en el quemador producto de zonas de baja temperatura y concentrado sin combustionar, lo que deriva en una disminución en la temperatura de la fase escoria y por lo tanto una mayor disolución de este compuesto en esta fase.

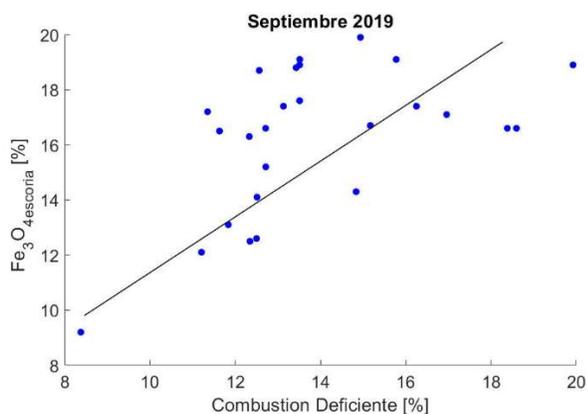


Figura 68. Efecto combustión deficiente sobre la concentración de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en la escoria

### 6.5.2 Temperatura de llama sobre variables y parámetros de control

El seguimiento de las temperaturas de las fases y la temperatura de los gases permite monitorear el comportamiento de la combustión de concentrados de cobre en un quemador flash. La disminución de la temperatura en la fase escoria permite una mayor disolución de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y por lo tanto el aumento de la concentración de esta especie en esta fase. Por otro lado la temperatura de los gases repercute directamente en la temperatura de la escoria, en las partículas de polvos arrastrados y en el comportamiento energético de todo el sistema.

La temperatura de la llama está directamente relacionada al comportamiento de las temperaturas de cada fase y a la temperatura de los gases, ya que la generación de calor producto de la combustión se transfiere, principalmente por radiación, a las tres fases: mata, escoria y gases. Lo anterior nos hace pensar que la posibilidad de relacionar la temperatura de llama medida radiométricamente con las temperaturas de las fases y la temperatura de los gases podría ser un indicador del estado de la combustión en el quemador y convertirse en un parámetro que permita seguir el comportamiento de cada fase involucrada en el proceso.

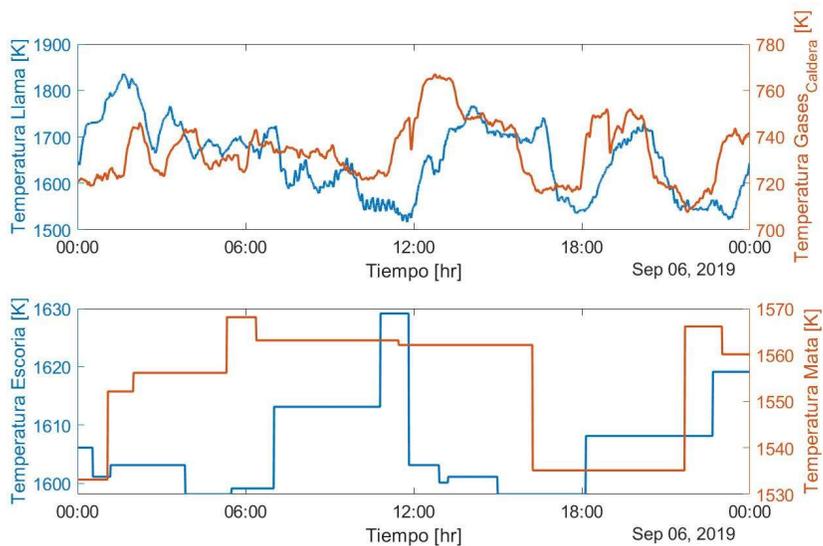


Figura 69. Comportamiento Temperatura de llama, gases (caldera), escoria y mata. Campaña 6/09/2019

La Figura 69 demuestra que el comportamiento de la temperatura de la llama repercute en el comportamiento de cada una de las fases. Por un lado al aumentar la temperatura en la llama, mayor calor generado, genera una mayor temperatura en los gases y un aumento de la temperatura de cada fase líquida, lo que es esperable. Esto nos permite asegurar que la sonda observa una porción considerable de la llama aun estando a la salida del quemador. El mismo comportamiento se observó en dos campañas más de medición (Figura 70).

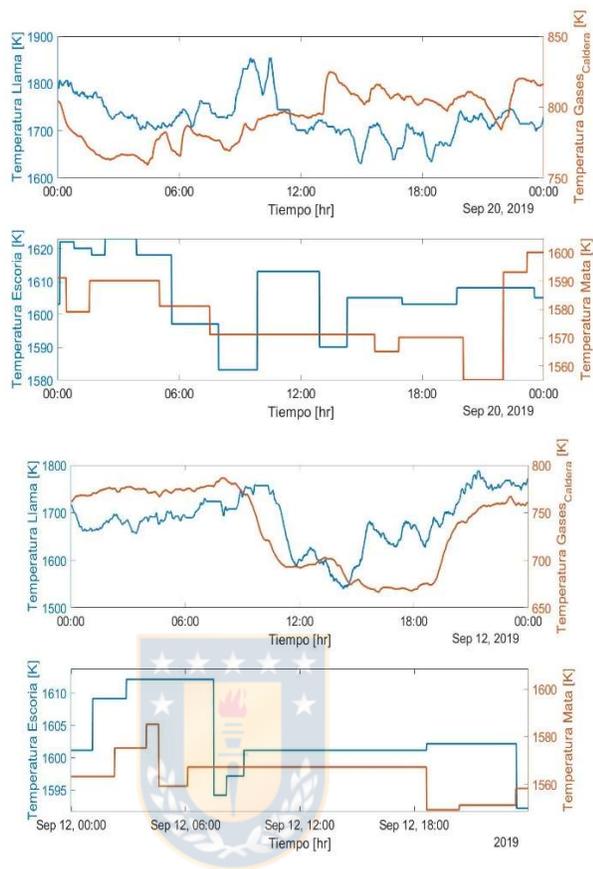


Figura 70. Comportamiento Temperatura de llama, gases (caldera), escoria y mata. Campañas 20/09/2019 – 12/09/2019

## **6.6 Resultado 3: Aplicación de modelos de regresión y redes neuronales para predecir ley de Cu y $\text{Fe}_3\text{O}_4$ en la escoria**

Este capítulo expone los resultados obtenidos tras aplicar estrategias de análisis cuantitativo como son regresiones lineales y redes neuronales, para predecir parámetros de calidad importantes para las operaciones de una fundición de cobre, utilizando los resultados radiométricos y variables de operación.

Se seleccionaron como variables a predecir el contenido de cobre en el mate (ley de cobre) y el contenido de magnetita en la escoria. Los modelos se ajustaron según cuatro variables independientes: tasa de alimentación, inyección de oxígeno, radiación total, temperatura de la llama y consumo de polvos recirculados. La elección de estas variables se analizará en las secciones siguientes.

### **6.6.1 Regresión lineal múltiple**

Los métodos de regresión lineal requieren de una variable dependiente o respuesta conocida, a modo de establecer mediante una función matemática, comúnmente una función lineal, una correlación entre una o más variables

independiente o predictoras. Un esquema que ejemplifica un modelo regresión lineal sobre una variable respuesta,  $y$ , se describe a continuación:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x + e,$$

$$\begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & x_1 \\ 1 & x_2 \\ \vdots & \vdots \\ 1 & x_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \end{bmatrix}, \quad Y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix}, \quad X = \begin{bmatrix} 1 & x_1 \\ 1 & x_2 \\ \vdots & \vdots \\ 1 & x_n \end{bmatrix}, \quad B = \begin{bmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \end{bmatrix}.$$

Este tipo de regresión ajusta las variables predictoras,  $x$ , gracias los coeficiente  $\beta_i$  del modelo.

Antes de aplicar un modelo de regresión lineal, es necesario un análisis de correlación para identificar si existe una relación lineal entre las variables predictoras y respuesta. Hay que tener en cuenta que un análisis de correlaciones lineal no identifica si entre las variables existe una relación de no linealidad, esto se debe tener en consideración al momento de aplicar este tipo de modelos. También una condición importante es que las variables independientes no pueden estar altamente correlacionadas entre sí. El valor del índice de correlación varía en el intervalo  $[-1, 1]$ , indicando el signo el sentido de la relación:

- Si  $r = 1$ , existe una correlación positiva perfecta. El índice indica una dependencia total entre las dos variables denominada *relación directa*: cuando una de ellas aumenta, la otra también lo hace en proporción constante.

- Si  $0 < r < 1$ , existe una correlación positiva.
- Si  $r = 0$ , no existe relación lineal. Pero esto no necesariamente implica que las variables son independientes: pueden existir todavía relaciones no lineales entre las dos variables.

- Si  $-1 < r < 0$ , existe una correlación negativa.
- Si  $r = -1$ , existe una correlación negativa perfecta. El índice indica una dependencia total entre las dos variables llamada relación inversa: cuando una de ellas aumenta, la otra disminuye en proporción constante

Existe varias formas de analizar la bondad de un ajuste mediante una regresión lineal. Se puede analizar la forma en que las variables independientes se relacionan con la variable dependiente: análisis del  $R^2$  y F-test de significancia. Otra forma es analizar la influencia de cada variable predictora: T-test significancia y análisis sobre los coeficientes  $\beta$ .

El criterio de análisis sobre estos 5 parámetros estadísticos depende mucho de la persona que está analizando los datos, la cantidad y tipos de datos analizados. A modo de guía:

- **F-test**: si es menor de 0,05 es que el modelo es estadísticamente significativo y por tanto las variables independientes explican “algo” la variable dependiente, cuánto “algo” es la R-cuadrado.

- **R cuadrado**: es cuánto las variables independientes explican la variable dependiente, indica el porcentaje de la varianza de la variable

dependiente explicado por el conjunto de variables independientes. Cuanto mayor sea la R-cuadrado más explicativo y mejor será el modelo.

• **Significación de t-test:** si es menor de 0,05 es que esa variable independiente se relaciona de forma significativa con la variable dependiente, por tanto, influye sobre ella, es explicativa, ayuda a predecirla.

• **Coeficiente beta ( $\beta$ ):** indica la intensidad y la dirección de la relación entre cada una de las variables independientes y la variable dependiente:

- Cuanto más se aleja de 0 más fuerte es la relación
- El signo indica la dirección (signo + indica que al aumentar los valores de la variable predictora aumentan los valores de la variable respuestas; signo – indica que al aumentar los valores de la variable predictora, los valores de la variable respuesta descienden

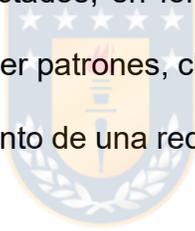
Si bien existen varios métodos de regresión, en particular en esta tesis se aplicó el método de ajuste por mínimos cuadrados ordinarios (MCO) y relaciones de no linealidad entre las variables predictoras, según la siguiente ecuación

$$Y_i = \sum_{j=1}^n \beta_j X_{ji} + \sum_{j=1}^n \beta_j X_{ji}^{\beta_{j+1}} + c_i \quad (18)$$

El primer término de la ecuación describe la relación lineal entre las variables predictoras con sus respectivos coeficientes de interacción  $\beta$ , mientras que el segundo aporta la relaciones no lineales.

### **6.6.2 Redes Neuronales**

Una red neuronal (RN) es un sistema adaptativo que mediante el uso de neuronas o nodos interconectados, en forma de capas, es capaz de analizar datos aprendiendo a reconocer patrones, clasificar y pronosticar eventos futuros. Un esquema del funcionamiento de una red neuronal se observa en la Figura 71.



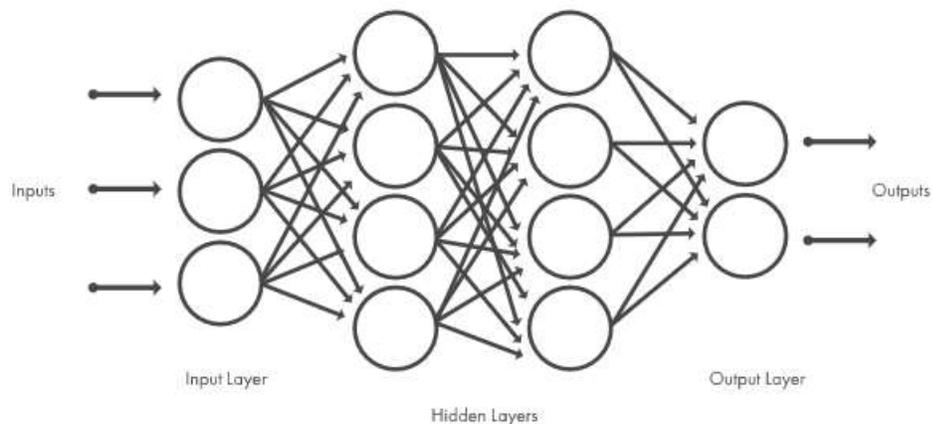


Figura 71. Esquema de un típico arreglo neuronal<sup>15</sup>.



Una arquitectura neuronal consiste en una capa de entrada (input layer), una o más capas ocultas (hidden layer) y una capa de salida. En cada capa existen varias neuronas que utilizan la salida de la capa anterior como entrada, interconectándose entre sí. Cada neurona posee una ponderación o peso que es ajustado durante el proceso de aprendizaje, este peso crece o decrece hasta que la red neuronal alcanza el rendimiento deseado.

Las técnicas de “machine learning” que utilizan arreglos neuronales incluyen aprendizajes supervisados y no supervisados; clasificación, regresión, reconocimiento de parámetros y clustering.

<sup>15</sup> Fuente: [www.mathworks.com](http://www.mathworks.com)

- Aprendizaje supervisado: Entrenamiento controlado por un agente externo, que determina la respuesta que debería general la red neuronal a partir de una entrada determinada. Por medio del error se genera el ajuste de los pesos de las neuronas y por tanto el acondicionamiento de la red a los valores deseados (Figura 72).

- Aprendizaje no supervisado: Orientado a la clasificación, a partir de reglas adquiridas por las neuronas. Por medio de la asociación la red neuronal puede recordar patrones que ayudan a la clasificación por conjunto o cluster (Figura 72). La red aprende adaptarse, basada en la experiencia recogida de las entradas.

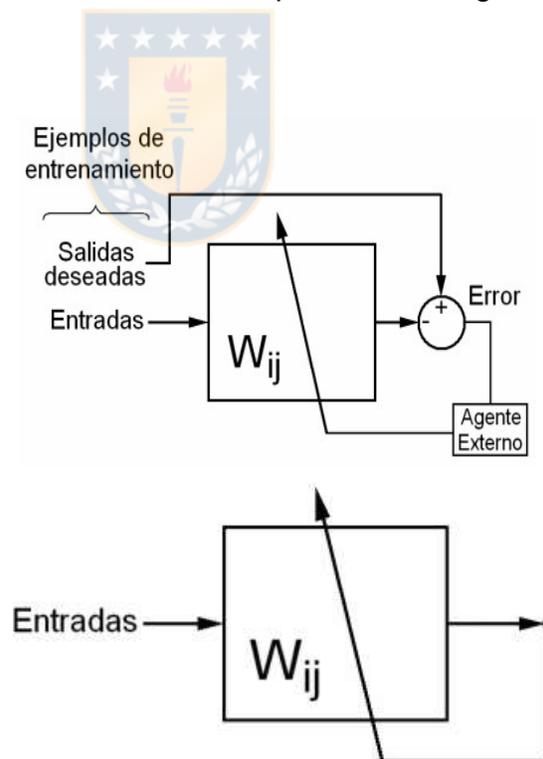


Figura 72. Esquema aprendizaje supervisado (derecha) y no supervisado (izquierda).

Esta tesis utiliza un esquema de aprendizaje supervisado incorporado como herramienta en el software de lenguaje de programación Matlab® denominado “Neuronal net fitting”. En él se puede incorporar la matriz de variables predictoras y el vector de la variable respuesta, generando de esta forma, para cada vector de entrada, una respuesta estimada la cual compara la variable a predecir. Así se calcula un error con el cual la red neuronal “aprende” según la matriz de entrada de variables.

Esta aplicación puntualmente utilizada un algoritmo de gradiente descendiente, “backpropagation” que minimiza el cuadrado de la diferencia los valores estimados y los valores esperados de las salidas sumados sobre todas las unidades de salida y todos los pares, entradas y salidas, del conjunto de entrenamiento.

La aplicación permite modificar el número de neuronas que forman parte de capa oculta y seleccionar la cantidad de datos que se utilizaran para entrenar el modelo, validarlo y probar el ajuste; durante y después del entrenamiento. La interfaz de trabajo y la arquitectura de la red neuronal de la aplicación se observa en la Figura 73.

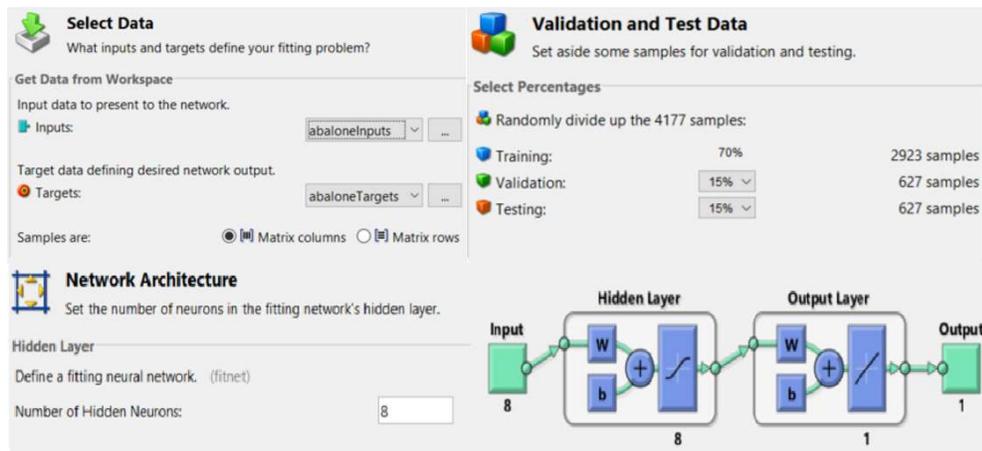


Figura 73. Neuronal net fitting Matlab®<sup>16</sup>.



### 6.6.3 Aplicación modelo de regresión y red neuronal.

Como se dijo al inicio del apartado 6.6, se aplicó un modelo de regresión lineal y un arreglo neuronal para predecir el comportamiento del contenido de cobre en el mate y de la magnetita en la escoria en función de 5 variables predictoras, dos de ellas fueron obtenidas por el análisis espectral de la llama (radiación total y temperatura de la llama) y las tres restantes son variables de proceso, las cuales se escogieron debido al efecto que tienen sobre los dos parámetros de calidad que se quieren predecir.

<sup>16</sup> Fuente: [www.mathworks.com](http://www.mathworks.com)

El diagrama de la figura 72 muestra las variables predictoras utilizadas que se utilizaron en los modelos según la variable respuesta a estudiar.

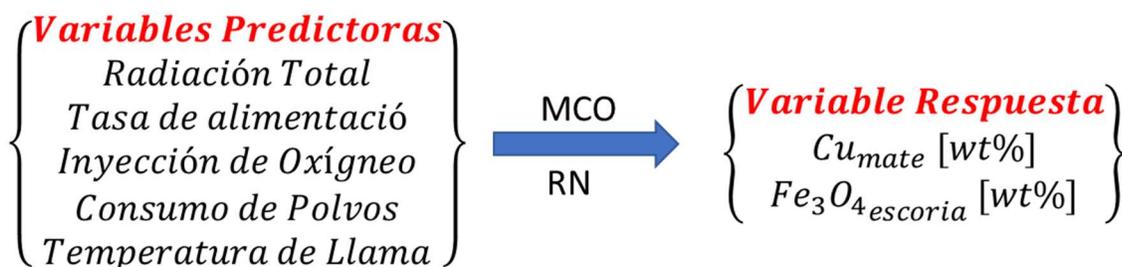


Figura 74. Esquema de aplicación método de regresión lineal y redes neuronales.

Las variables predictoras seleccionadas para predecir el contenido de cobre en el mate fueron: radiación total, tasa de alimentación, inyección de oxígeno y consumo de polvos, mientras que para predecir el contenido de magnetita en la escoria, además de las variables ya descritas se agregó la temperatura de la llama.

La elección de las variables predictoras está relacionado al efecto que tiene su comportamiento sobre las variables respuestas analizadas. Las variables operacionales como tasa de alimentación, consumo de polvos e inyección de

oxígeno, es claro el efecto que tienen sobre la ley de cobre y el contenido de magnetita en escoria. El contenido de cobre en el mate se controla gracias al ajuste del coeficiente de oxígeno, mientras que la formación de magnetita se relaciona directamente con la temperatura del sistema, la cual se controla de forma indirecta con el control de la alimentación, la inyección de oxígeno y en mayor medida con el enriquecimiento.

El comportamiento de la radiación total, como lo vimos en capítulos anteriores, nos puede ayudar a seguir la dinámica de la llama indicando momentos de buena o mala combustión los que afectan a la calidad del mate. También la temperatura de la llama nos puede indicar momentos de alta temperatura los que podrían originar un aumento en la formación de magnetita y por lo tanto un aumento de esta especie en la escoria.

La Tabla 14 y Tabla 15 muestra el coeficiente de correlación de Pearson entre las variables predictoras y respuesta, indicando la dependencia lineal que existe entre ellas.

Tabla 14. Coeficiente de correlación de Pearson para  $Cu_{mate}$ 

Variable Respuesta	Variables Predictoras			
	Radiación Total	Tasa de alimentación	Inyección de Oxígeno	Consumo de Polvos
$Cu_{mate}$				
1	-0.5196	-0.5670	-0.5588	-0.3992
-0.5196	1	0.8276	0.8159	0.7235
-0.5670	0.8276	1	0.9936	0.7438
-0.5588	0.8159	0.9936	1	0.7191
-0.3992	0.7235	0.7438	0.7191	1

Tabla 15. Coeficiente de correlación de Pearson para  $Fe_3O_{4escoria}$ 

Variable Respuesta	Variables Predictoras				
	Radiación Total	Temperatura	Tasa de alimentación	Inyección de Oxígeno	Consumo de Polvos
$Fe_3O_{4escoria}$					
1	-0.3978	0.3836	-0.3989	-0.3636	-0.4216
-0.3978	1	-0.0330	0.8172	0.7714	0.6294
0.3836	-0.0330	1	0.0853	0.1038	0.0176

-0.3989	0.8172	0.0853	1	0.9943	0.9359
-0.3636	0.7714	0.1038	0.9943	1	0.9474
-0.4216	0.6294	0.0176	0.9359	0.9474	1

En las tablas anteriores se muestra una cierta relación lineal entre las variables predictoras, aunque no tan fuerte. Esto nos hace pensar que usar un modelo de regresión lineal con interacciones no lineales es una buena opción para desarrollar un modelo que permita predecir el contenido de cobre en el mate o el contenido de magnetita en la escoria.

### **1. Modelo de Regresión y Red Neuronal sobre contenido de cobre en el mate**

Para el análisis del comportamiento de cobre en el mate durante las campañas de medición, se seleccionaron campañas en donde el sistema óptico logro medir 24 hr, de forma estable y sin interrupciones debió a posibles problemas operacionales. La figura muestra la cantidad y el comportamiento de la ley de cobre analizada.

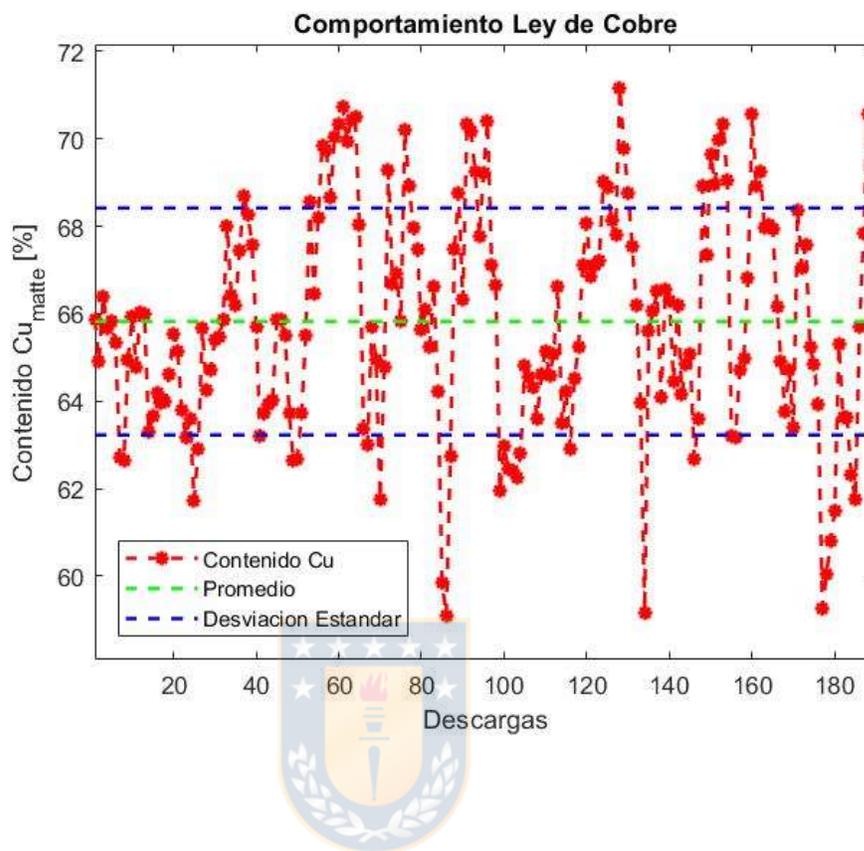


Figura 75. Comportamiento ley de cobre según cada descarga de mate.

La Figura 75 muestra que para construir el modelo de regresión se tienen 190 puntos para 4 variables predictoras, lo que se resume en una matriz de datos de 190x4. Esta matriz se dividió para entrenar, validar y probar el modelo.

Para construir y entrenar el modelo se aplicó la función de Matlab® “**stepwiselm**”. Esta función nos permite construir un modelo lineal con interacciones no lineales paso a paso eliminando y manteniendo coeficientes

según un criterio, el cual se selecciona para mejorar la calidad del modelo según lo que se explicó en el apartado 6.6.1.

La Figura 76 muestra el resultado del modelo a través de su gráfico de dispersión y Q-Q normal. El grafico Q-Q (cuantil-cuantil) es un gráfico de probabilidad, que permite comparar dos distribuciones de probabilidad. Lo ideal es que los puntos se acerquen a la recta diagonal lo que significa que no existe una desviación sustancial de la linealidad del modelo.

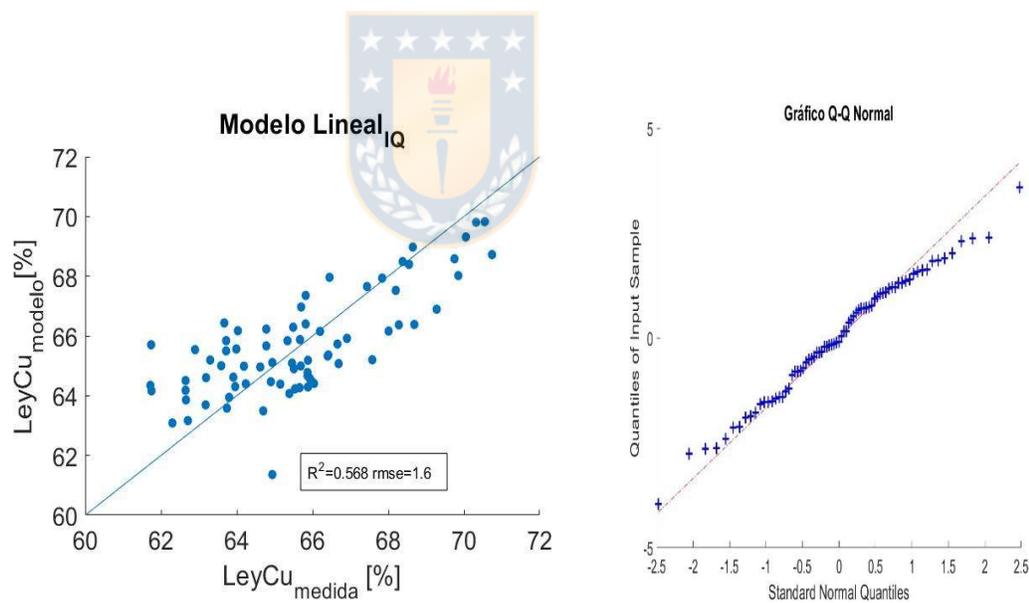
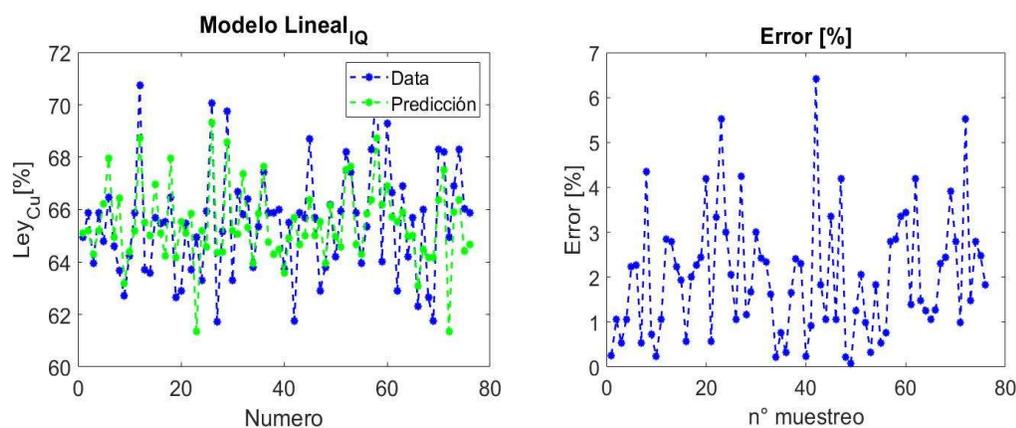


Figura 76. Dispersión del modelo lineal con interacción cuadrática.

Se observa que existe una correcta correlación entre el contenido de cobre medido versus el contenido de cobre calculado por el modelo, con un  $R^2$  cercano a 0,6. Se obtuvo un  $rmse^{17}$  elevado (1,6). El alto valor del  $rmse$  puede estar relacionado a la baja cantidad de datos que se tiene para construir el modelo y validarlo. Solo se usaron para la construcción del modelo el 60% de ellos y podríamos tener una interpretación sesgada de este valor. Al analizar el gráfico Q-Q se observa claramente que el modelo se acerca bastante a un modelo lineal, sugiriendo que los resultados se ajustan a una distribución normal.

La validación del modelo se observa en la Figura 77. En donde de los 190 datos se utilizó el 40% para realizar la validación.



<sup>17</sup> Error cuadrático medio

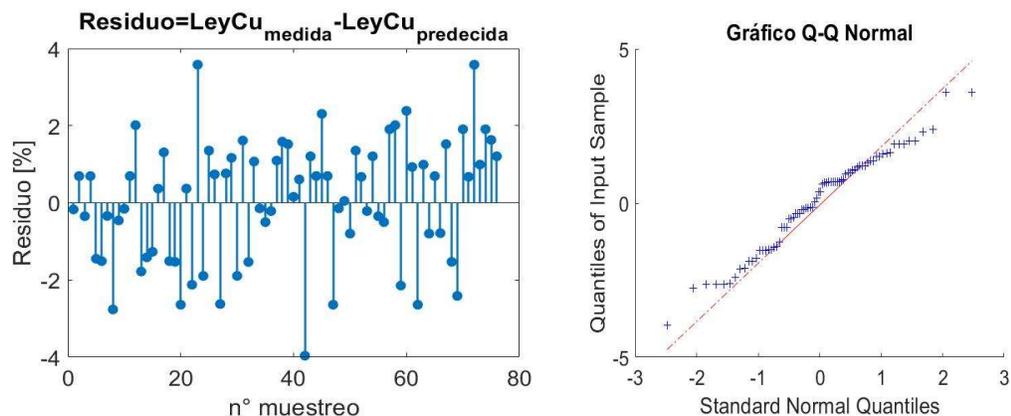


Figura 77. Resultados de la validación del modelo.



En el análisis de los residuos se puede observar que existe un patrón al azar en la distribución de los residuos, por lo que no existe una tendencia ni tampoco una dispersión no constante en el modelo. Esto indica que el modelo es válido y se ajusta de buena forma a la variable que se quiere predecir. Al analizar el gráfico Q-Q normal se puede indicar que los residuos no siguen una distribución normal perfecta, debido a que existe una asimetría en la distribución de los residuos comparada con la distribución normal teórica. Lo anterior va un poco en contra de los modelos lineales que como hipótesis aseguran una distribución normal en los residuos. Esto podríamos mejorarlos realizando pruebas estadísticas de normalidad o trabajar con modelos más complejos que consideren la falta de normalidad de las variables.

Aun así de la Figura 77, se observa que con un simple ajuste mediante MCO, se puede predecir de buena forma la ley de cobre en el mate. También es importante destacar que el modelo solo se construyó con variables de operación y no se está considerando ninguna variable química del proceso como contenido de Cu, Fe o S en la mezcla alimentada o su mineralogía. Considerar lo anterior podría mejorar el modelo y convertirlo en un modelo mucho más robusto. Además, trabajar con mayor cantidad de datos podría mejorar el entrenamiento del modelo y mejorar de esta forma el ajuste.

Para el caso de la aplicación de un modelo de redes neuronales, los resultados se observan desde las figuras Figura 78 a Figura 80. Todos ellos se trabajaron con 70% para entrenamiento de la red, 20% para la validación y 10% para probar el modelo. La diferencia fue el número de neuronas ocultas utilizadas. Se trabajo con 3 arreglos neuronales, en donde se modifico el numero de neuronas en la capa oculta.

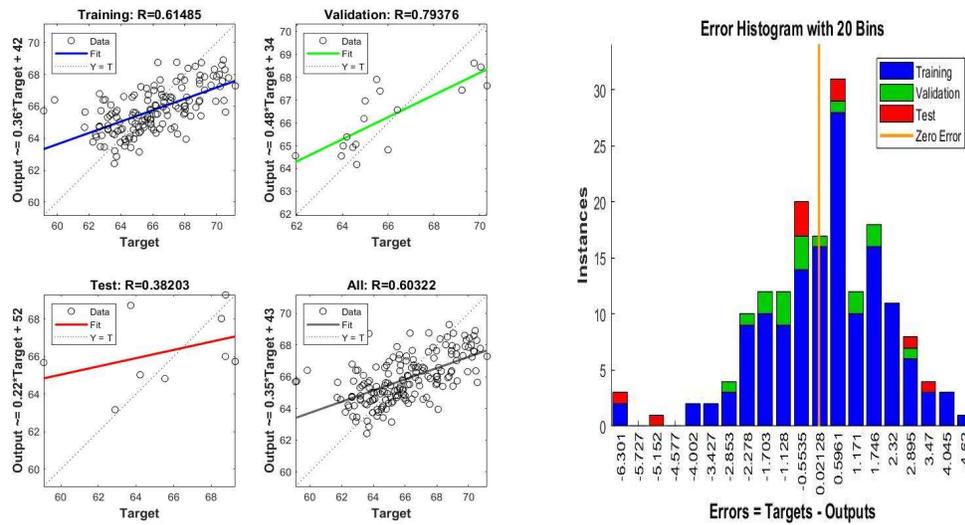


Figura 78. Red Neuronal con 8 neuronas ocultas.

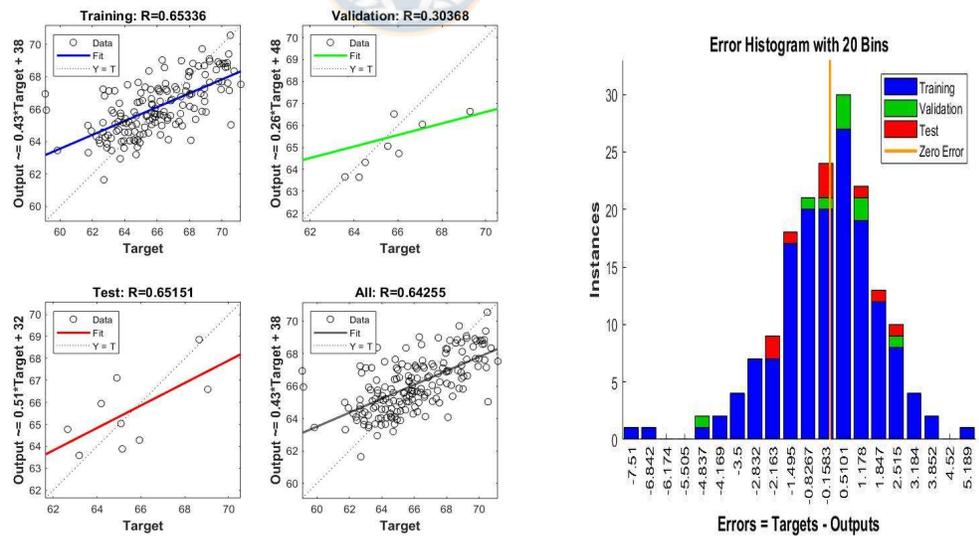


Figura 79. Red Neuronal con 10 neuronas ocultas.

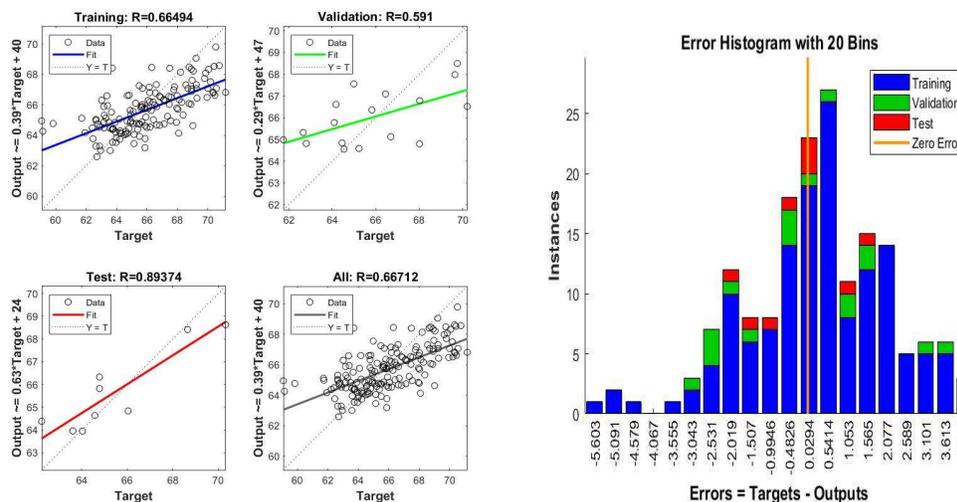


Figura 80. Red Neuronal con 20 neuronas ocultas.

Las figuras anteriores muestran el rendimiento de la red neuronal para diferente número de neuronas ocultas utilizadas. Se puede observar que el aumento en el número de estas neuronas mejoro el ajuste tanto para el entrenamiento, la validación y prueba, llegando a tener un  $R^2$  superior a 0,6.

Las gráficas de la derecha, en cada figura, muestran el análisis del error que se obtiene para verificar el rendimiento o bondad del ajuste realizado por cada arquitectura neuronal. Se puede observar que existen “outliers” o datos atípicos tanto para el entrenamiento del modelo como para su validación, aun así se podría decir que el error esta entre -4 y 4, sin importar el número de neuronas

ocultas utilizadas. Además, las gráficas muestran que el error de ajuste se distribuye muy cerca de cero, lo que indica un ajuste razonablemente bueno.

## 2. Modelo de Regresión y Red Neuronal sobre contenido de magnetita en la escoria

El criterio de selección de campañas de medición para aplicar un modelo de regresión lineal y redes neuronales sobre el contenido de magnetita en la escoria, es el mismo que el utilizado para el contenido de cobre en el mate. Eso sí, la matriz de datos es menor en este caso, analizando el comportamiento de solo 165 datos (Figura 81).

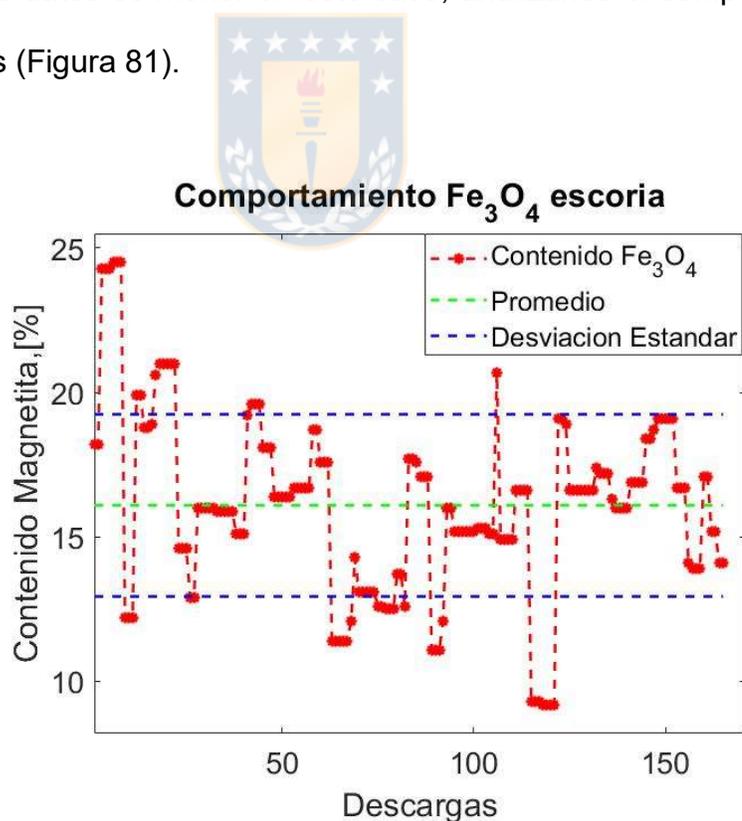


Figura 81. Comportamiento contenido de magnetita en la escoria.

Al igual que en la regresión lineal sobre la ley de cobre, se utilizó la misma función de Matlab que nos permite evaluar el efecto de cada variable predictora sobre la variable respuesta y así obtener los coeficientes que tienen un mayor efecto. El entrenamiento del modelo se realizó con el 50% de los datos, obteniendo una dispersión que se muestra en la Figura 82.

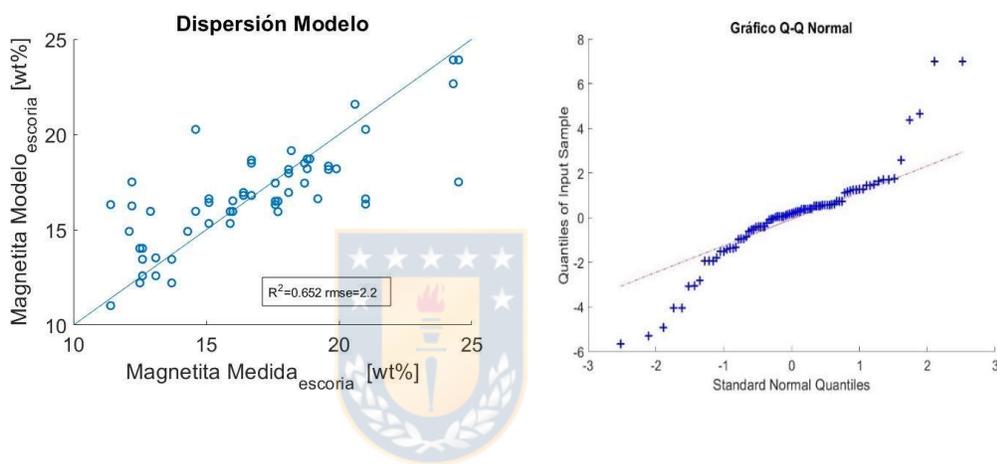


Figura 82. Dispersión del modelo lineal con interacción cuadrática.

La Figura 82 muestra una buena correlación entre el valor medido y el calculado por el modelo,  $R^2$  cercano a 0.65, además de un error cercano al 2%. Además, el análisis del estadístico F nos entrega un valor muy lejano a cero ( $8.32e-13$ ) representando un modelo altamente significativo para la variable respuesta analizada. El gráfico Q-Q nos señala un claro sesgo en la respuesta del modelo (desviación positiva y negativa) indicando que es posible no exista un

ajuste a la distribución, además la existencia de valores atípicos (datos extremos alejados de la recta).

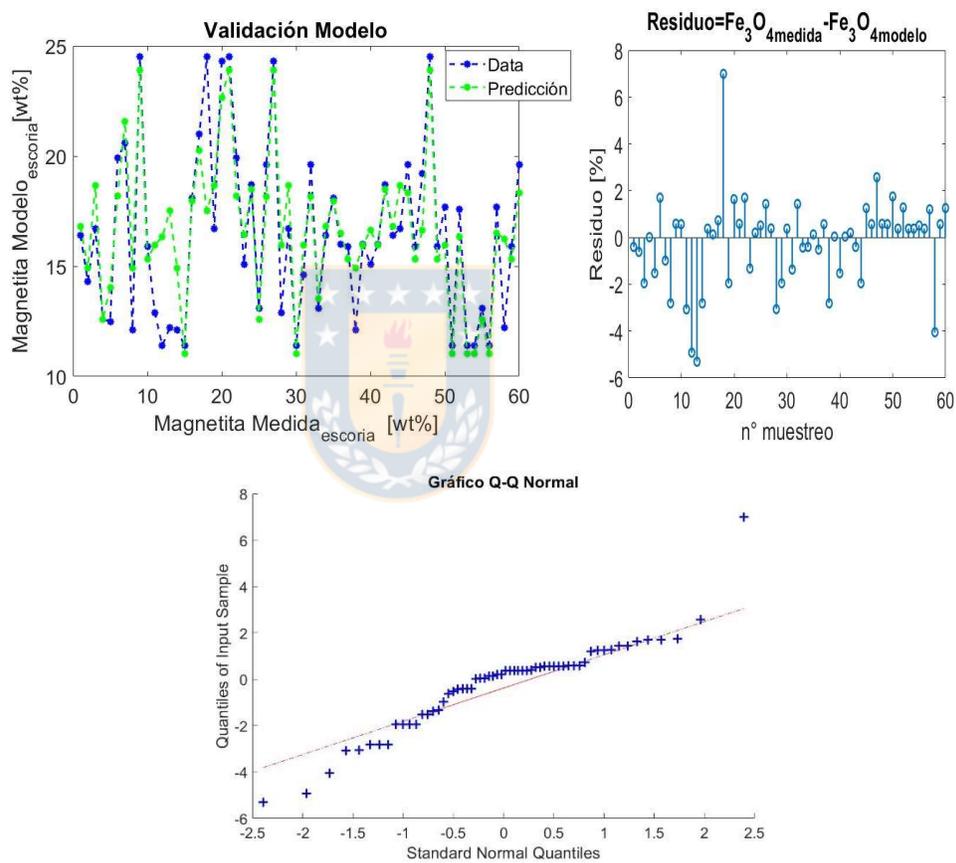


Figura 83. Resultados Validación del Modelo.

En análisis de los residuos en la figura 81, indica nuevamente que existe una distribución al azar y cercanos a una tendencia normal, validando la repuesta del modelo de regresión por mínimos cuadrados ordinarios. Al igual que el modelo de regresión anterior, este modelo solo utiliza variables de operación, dejando de lado la química y mineralogía del concentrado, que sabemos puede tener un efecto sobre el comportamiento de la composición de magnetita en la escoria.

La aplicación de un modelo de redes neuronales no fue concluyente por lo que no es presentado en esta tesis.

#### **6.7 Resultado 4: Balance de masa y energía: Comparación temperatura radiométrica versus temperatura calculada (BMyE)**



Para cada campaña de medición se tiene el comportamiento operacional de la fundición, por lo que se puede relacionar, tiempo a tiempo, la medida de la temperatura de la llama obtenida por la radiometría y una temperatura pseudo adiabática del proceso calculada gracias un balance puntual de masa y energía. Esta comparación, al igual que lo realizado en laboratorio, valida el sistema optoelectrónico, pudiendo convertirse en un índice o un parámetro capaz de identificar comportamientos anómalos en la llama.

En primera instancia se planteó un el balance de materia para calcular las entradas y salidas globales del sistema. Lamentablemente no se tiene un análisis mineralógico de cada fase que interactúa en un horno de fusión flash, por lo tanto el balance de materia se determinó mediante la composición química de cada

fase y algunas suposiciones de acuerdo al comportamiento termodinámico de concentrados de cobre en combustión flash.

Las ecuaciones 18 y 19 se plantearon para determinar la masa de escoria y mate para cada intervalo de tiempo.

$$M_{mate} = \frac{\alpha_{Cu}\beta_{Fe}^m - \alpha_{Fe}\beta_{Cu}^m}{\beta_{Cu}^e\beta_{Fe}^m - \beta_{Fe}^e\beta_{Cu}^m} * F^\circ \left[ \frac{Kg}{min} \right] \quad (18)$$

$$M_{escoria} = \frac{\alpha_{Cu}\beta_{Fe}^e - \alpha_{Fe}\beta_{Cu}^e}{\beta_{Cu}^m\beta_{Fe}^e - \beta_{Fe}^m\beta_{Cu}^e} * F^\circ \left[ \frac{Kg}{min} \right] \quad (19)$$



Donde:

- $\alpha_i$ : concentración especie i en la alimentación, [%].
- $\beta_j^i$ : concentración especie i en corriente j, [%]; j= m, e; m: mate, e: escoria.
- $F^\circ$ : tasa de alimentación, [ Kg/min].

Para completar el balance, se plantearon algunos supuestos acorde al comportamiento termodinámico de los horno de fusión flash:

- El contenido de cobre en la escoria forma en su mayoría  $Cu_2O$ .
- El hierro contenido en el concentrado se oxida a  $FeO$  y  $Fe_3O_4$ .
- El contenido de hierro en la escoria se distribuye en  $Fe_3O_4$  y fayalita.
- Las reacciones de oxidación poseen una conversión del 100% referida a la interacción con  $O_{2(g)}$ .

• Los gases de proceso solo contienen SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. No existe volatilización de Cu, Fe y SiO<sub>2</sub>.

Además, la eficiencia de oxígeno, E<sub>O<sub>2</sub></sub>, se determinó mediante la siguiente ecuación

$$E_{O_2} = \frac{\text{Volumen}_{O_2}^{\text{estequiométrico}}}{\text{Volumen}_{O_2}^{\text{Real}}} * 100 \quad (20)$$

Con el planteamiento anterior se logró caracterizar todas las salidas del reactor. El siguiente esquema resume el balance de masa realizado.

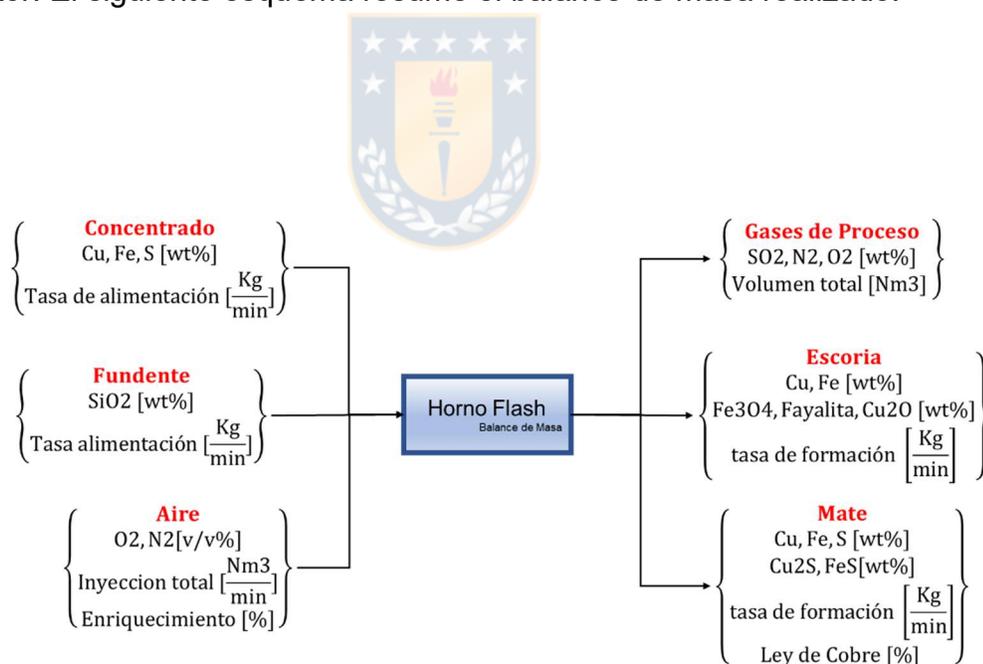
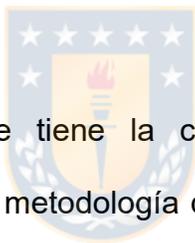
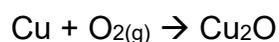
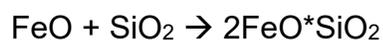
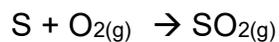
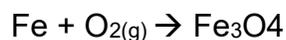
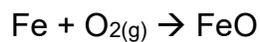


Figura 84. Esquema Balance de masas Horno Fusión Flash Industrial.

Para el balance de energía se plantearon las siguientes reacciones de oxidación:



Además, como no se tiene la caracterización mineralógica de los concentrados, se aplicó una metodología de reconciliación de data, de manera tal de poseer una data consistente y representativa del fenómeno de combustión. Esta reconciliación se basa en el ajuste másico de cada concentrado alimentado al reactor, cumpliendo el balance másico por especies. El ajuste se lleva a cabo mediante minimización de errores a través de la desviación estándar ( $\sigma$ ), según la siguiente función objetivo (ecuación 17):

$$FO = \min \sum_i \frac{M_i^{\text{medida}} - M_i^{\text{corregida}}}{\sigma_i * M_i^{\text{medida}}} \quad (21)$$

Este método se aplica a la concentración de cada especie elemental,  $i$ , en el concentrado. Así, se determina la concentración de las especies mineralógicas que se descompondrán en la torre de reacción, las cuales se seleccionaron según especies predominantes en concentrados de cobre como:  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  y  $\text{CuS}$ .

El balance de energía se plantea de la misma forma que la ecuación (14), cuyo objetivo es determinar una pseudo temperatura de llama adiabática.

Los resultados al comparar la temperatura de llama obtenida por la radiometría y la temperatura pseudo adiabática del balance de masa y energía del reactor se muestran en la Figura 85. Estos resultados corresponden a la campaña de medición del 20/09/2019 (a) y 21/09/2019 (b).

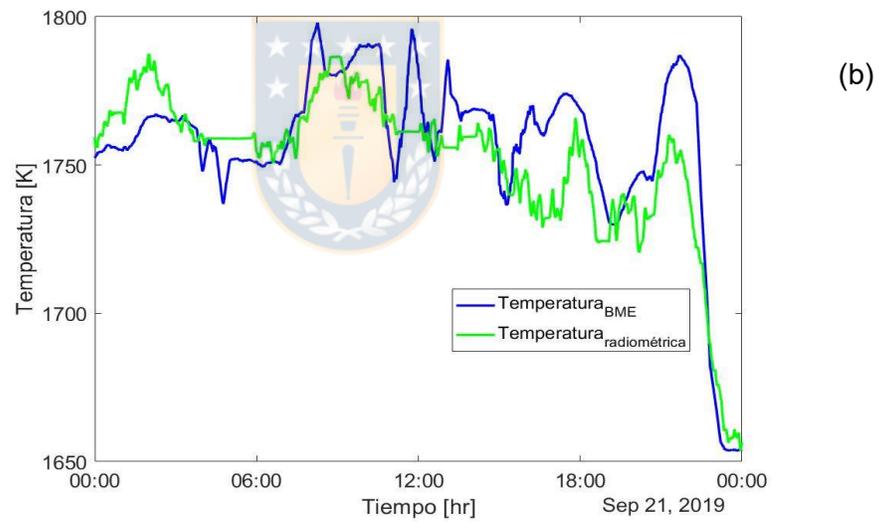
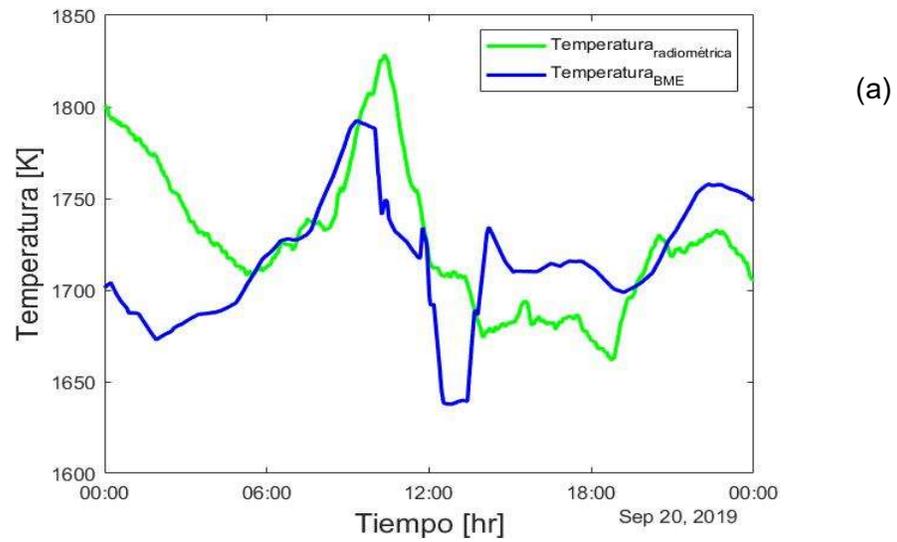


Figura 85. Comparación Temperatura radiométrica versus temperatura determinada por el BME.

La relación entre la temperatura radiométrica (medida por el sistema óptico) y la temperatura calculada gracias a un BME no es muy clara al observar la Figura 85, aun así existe en algunos casos, al menos, un comportamiento similar en su dinámica, la cual se ve afectada por las condiciones de operación. Sin duda que la reconciliación de la composición mineralógica es un factor importante y afecta directamente al cálculo de la temperatura por medio del balance de masas. A raíz de este resultado sería importante considerar la caracterización mineralógica, si es posible, de todas las salidas, al menos de las fases sólidas, lo que ayudaría al ajuste entre las dos temperaturas validando aún más el sistema radiométrico propuesto por esta tesis.



#### **6.8. Resultado 5: Análisis de frecuencia**

El estudio de la frecuencia de oscilación de variables que cambian en el tiempo nos ayuda a identificar componentes de frecuencia en la señal y se calcula mediante la transformada de Fourier (FT). La aplicación de la transformada de Fourier nos permite convertir una señal en el dominio del tiempo a otro dominio, denominado el dominio de frecuencia ( $\omega$ ) en el cual la señal se representa como una superposición de funciones sinusoidales. Esto facilita el análisis de este tipo de señales ya que nos permite ver la frecuencia de las ondas simples de la señal, identificar cuáles son las ondas más grandes en amplitud y exaltar periodicidades

(Figura 86). Además, con el mapa de frecuencia se puede caracterizar la dinámica de la señal temporal.

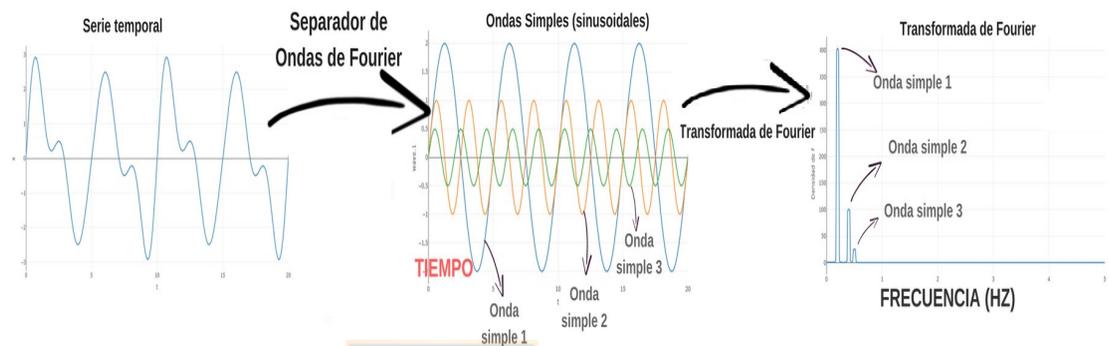


Figura 86. Esquema ilustrativo del objetivo de la aplicación de la transformada de Fourier sobre una variable temporal.

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t)e^{-i\omega t} dt \quad (\text{Transformada de Fourier}) \quad (22)$$

Un parámetro relacionado a esta frecuencia de oscilación es el denominado “flicker” o parpadeo, el cual es útil para identificar diferentes condiciones, como la estructura, la estabilidad, la conversión de energía y los procesos de formación de emisiones. Este tipo de análisis ha sido ampliamente aplicado en llamas de hidrocarburos, como ya se describió en el capítulo II. En base a la hipótesis de que la llama en un quemador de concentrado se comporta y se desarrolla de

manera similar a la de una llama de combustión de hidrocarburos, se desarrolla en este capítulo un estudio exploratorio aplicando técnicas de análisis de señal sobre parámetros como la radiación total o brillo de la llama y la temperatura.

El flicker o la frecuencia de oscilación de una llama deriva de la relación entre la densidad espectral de potencia (PSD) y la frecuencia. La PSD nos informa la distribución de la energía o potencia de la señal sobre las diferentes frecuencias que la componen. Así, se puede establecer el rango de frecuencia donde se concentran las variaciones de energía más importantes. De esta forma el flicker,  $F$ , se define:

$$F = \frac{\sum_{i=1}^n p_i f_i}{\sum_{i=1}^n f_i} \quad (23)$$

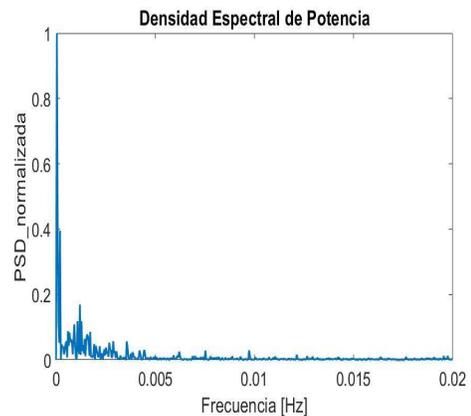
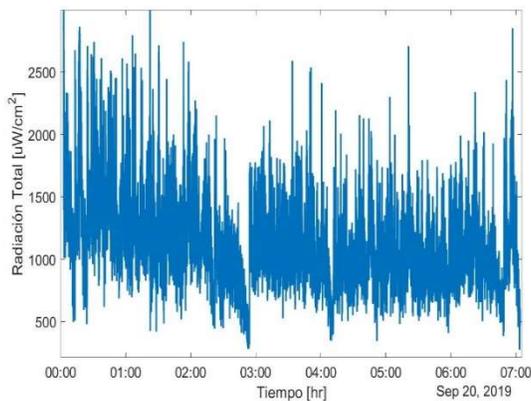
Donde

- $p_i$ : densidad espectral de potencia del  $i$ -ésimo componente de frecuencia
- $f_i$ : frecuencia de oscilación del  $i$ -ésimo componente de frecuencia

Se aplicó la transformada de Fourier sobre una porción de la señal que corresponde a una ventana de tiempo de medición continua y que no presenta saltos temporales debido a una condición de saturación del espectrómetro.

La figura 85 muestra la potencia espectral o densidad de potencia espectral de la radiación total emitida por la llama durante 7- 3.5 - 6 hrs respectivamente, de medición ininterrumpida. Se puede observar un comportamiento en frecuencias muy bajas, mucho menores a 1 Hz. Esto indica, al menos en los

segmentos de señal escogidos, que la llama posee movimientos oscilatorios muy lentos alejándose muy poco del centro del quemador. La intensidad de radiación se mantiene relativamente constante aun así, existen fuertes bajas lo que indica que en aquellos momentos la llama si desvió del centro del quemador o bien que existieron menos partículas combustionando cerca del camino óptico de la sonda. Estudios relacionados a llamas de hidrocarburos han revelado que los componentes de bajas frecuencia son atribuidos a fluctuaciones geométricas debido a efectos aerodinámicos o convectivos, mientras que los componentes en frecuencias altas reflejan transiciones energéticas de radicales o la razón de cambio de la tasa de liberación de energía [44].



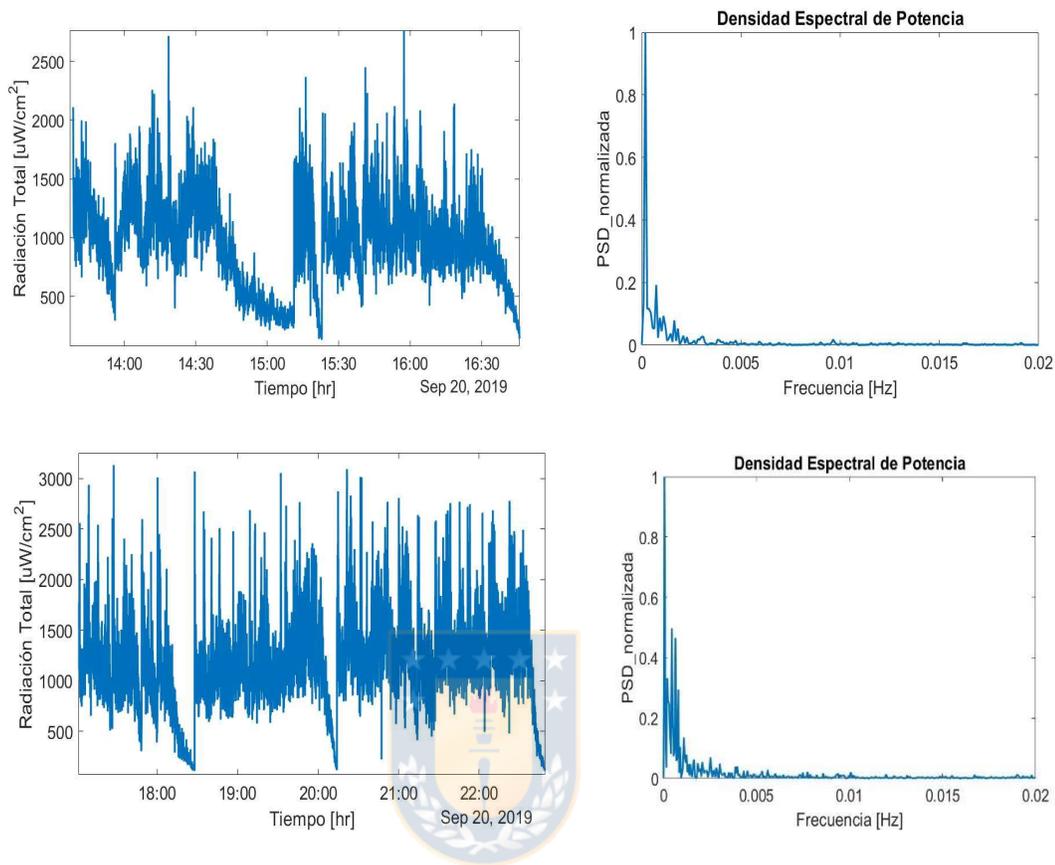


Figura 87. Transformada de Fourier sobre la radiación espectral secciones de la campaña del 20/09/2019.

A diferencia del análisis en el tiempo y frecuencia sobre un segmento amplio de la señal de radiación que no nos informa nada sobre los eventos de inestabilidad que han sido identificados anteriormente, realizando una derivación de la transformada de Fourier denominada transformada corta de Fourier, STFT

por sus siglas en inglés<sup>18</sup>, es posible determinar y observar los cambios frecuenciales de la señal tiempo a tiempo en un espectrograma. En palabras más simple con la STFT se divide la señal en pequeñas ventanas de igual tamaño y se aplica la FT separadamente para cada uno de los segmentos.

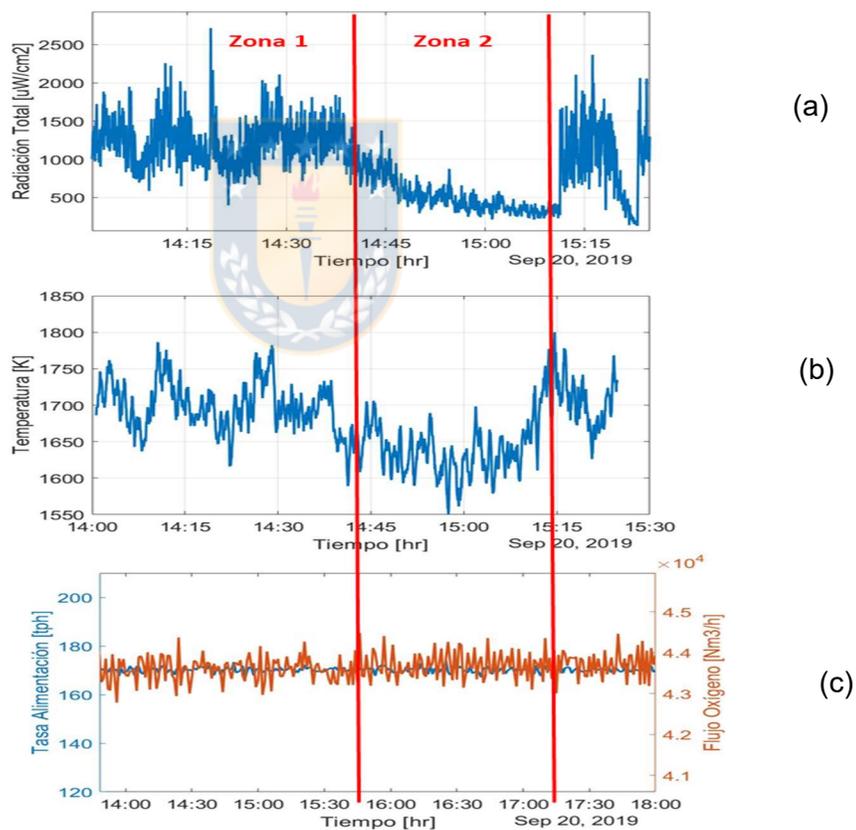


Figura 88. Identificación de zona estable e inestable.

<sup>18</sup> Short time Fourier transform

En la Figura 88 se muestra el segmento de la campaña del 20/09/2019 que se aplicara la STFT. Podemos observar que la operación (Figura 88-c) se encuentra estable, a una tasa de alimentación relativamente constante de  $170 \pm 18$  tph y la inyección de oxígeno de  $4.36 \times 10^4 \pm 328.8$  Nm<sup>3</sup>/hr mientras que los parámetros radiométricos (radiación total y temperatura) sufren una condición de inestabilidad que dura un poco más de 15 min (zona 2). La Figura 88-a muestra la radiación total de la llama en donde la zona 1 muestra una condición estable, con la señal fluctuando sobre un umbral de control ( $>600$  uW/cm<sup>2</sup>) y la zona 2 señala el comienzo de un evento de combustión deficiente donde se observa una clara disminución de la señal. Lo mismo para la Figura 88-b que muestra que la temperatura de la llama en la zona 2 posee un claro perfil de disminución que, en promedio, significa al menos 100 grados por debajo de la temperatura promedio en la zona de estabilidad (zona1).

Identificadas las dos zonas de análisis se aplicó la STFT sobre la señal, en este caso la radiación total, con el objetivo de buscar las diferencias que puedan existir, en cuanto a sus componentes frecuenciales y transiciones de energía, entre la zona 1 y la zona 2. Además, se calculó el flicker de la señal tiempo a tiempo.

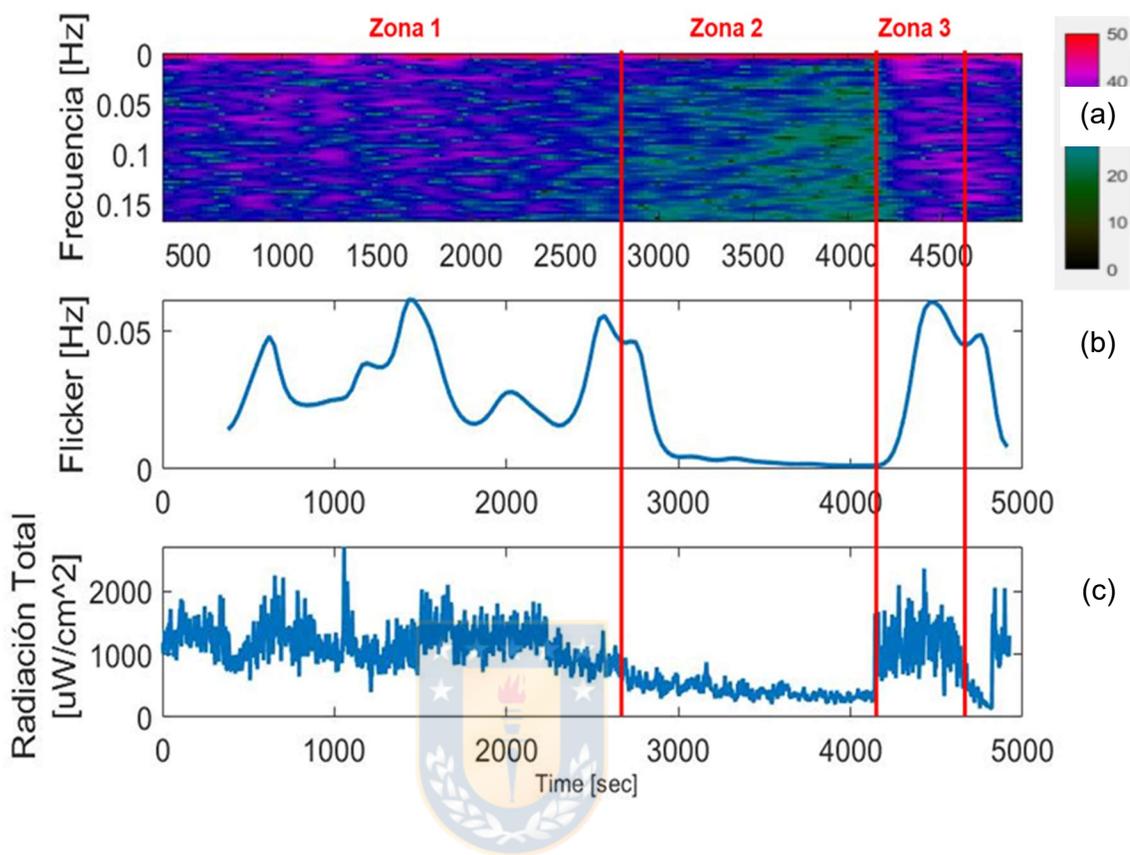


Figura 89. Análisis de Frecuencias sobre zonas de interés. (a) Espectrograma, (b) Flicker y (c) señal.

El espectrograma de la Figura 89-a nos muestra la energía del contenido frecuencial de la señal analizada en el tiempo, representando tiempo y frecuencia. La paleta de colores a la derecha representa la energía de la señal en dB, con valores donde la mayor energía es representada con niveles más claros, y aquellos valores donde la energía es pequeño nula con unos niveles

más oscuros. En el intervalo de tiempo analizado es posible identificar que existe una frecuencia característica, en rangos muy bajos, la cual se mantiene en el tiempo. La zona 1, de estabilidad, está compuesta de señales sinusoidales que abarcan desde 0 a 0.15 Hz, las de baja energía aparecen y desaparecen de forma periódica y por cortos instantes de tiempo. Al analizar la zona 2 podemos observar que cuando la señal comienza a disminuir y entra en una zona de inestabilidad se traduce en señales frecuenciales de baja o nula energía y ya no se observan de forma esporádica, desapareciendo por completo las componentes que definen a la señal estable (zona 1). Lo anterior se traduce en que en ese instante la llama está experimentando algún evento de combustión deficiente ya que la radiación que está recibiendo la sonda es casi inexistente.

La dinámica del flicker (Figura 89-b) en la zona 1 se puede traducir en un comportamiento pulsante y oscilante de la llama. Las fluctuaciones de la llama se aceleran y desaceleran con un periodo de 1000 s indicando una condición de oscilación intrínseca de la llama. En la zona 2, la característica oscilante de la llama se pierde, debido a la disminución de la señal. El flicker es cercano a cero lo que significa que la sonda no está observando la llama debido a una desviación considerable o directamente se producen eventos de no ignición.

Cabe destacar que para un análisis más preciso del verdadero flicker de la llama es fundamental realizar un muestreo de espectros mucho mayor que el establecido en esta investigación que fue de un espectro cada tres segundos, tal como lo dicta el teorema de muestreo de Nyquist que establece como condición

necesaria y suficiente para la reconstrucción, en el dominio temporal, de una señal adquirida la frecuencia de muestreo debe ser al menos dos veces mayor que la frecuencia más alta de la señal original, por lo tanto parece que lo mejor es adquirir una señal con la mayor frecuencia de muestreo posible y con el mayor número de datos [71] [72].

Muestrear la llama a una tasa de 1 espectro cada 3 segundos, significa que nuestra interpretación es solo válida para procesos cuya dinámica no sean más rápidas que 0.166 Hz. Si esto no es respetado, se observará un fenómeno denominado "aliasing" o interferencia espectral en la representación en el dominio de frecuencia, lo que resultará en una interpretación errónea de la dinámica del proceso. Según la literatura de estudios de llama de hidrocarburos [15, 18, 41, 43, 45], el flicker normalmente son superiores a 10 Hz. Por lo tanto, una explicación inicial y adecuada de la dinámica de una llama que se forma en un quemador de concentrados de cobre debería considerar al menos una frecuencia de  $10 * 2$  Hz.

El análisis planteado anteriormente demuestra que el seguimiento del flicker o del contenido frecuencial de una señal, como la radiación total, permitiría identificar efectivamente cuando el quemador se encuentra en una condición de inestabilidad, aun cuando por el momento la condición de flickering no está siendo identificada de forma precisa, lo que nos indica una posibilidad de mejora en la toma de muestra de la señal e incluso en la posibilidad de pensar en más zonas de medición.

## **6.9 Resultado 6: Identificación y transición de mezclas usando técnicas de análisis multivariable**

Según lo expuesto por [6, 7] y en el capítulo V de esta tesis, la aplicación de técnicas de análisis multivariable como PCA, ha sido de gran ayuda para identificar las características químicas de la combustión de especies sulfuradas y concentrados en condiciones de fusión flash. Estos análisis exploratorios han ayudado a esclarecer el comportamiento fisicoquímico de este tipo de sistemas.

La información espectral recopilada de las pruebas industriales se analizó mediante PCA en búsqueda de identificar el comportamiento fisicoquímico del concentrado y así determinar si la aplicación de este tipo de técnicas de análisis multivariante pueda ser aplicado en sistemas industriales para el control del proceso.

la Figura 90 muestra el gráfico de scores sobre 3 tipo de concentrados de cobre, de los cuales se tiene su información espectral durante su combustión en el horno flash industrial durante las campañas de medición.

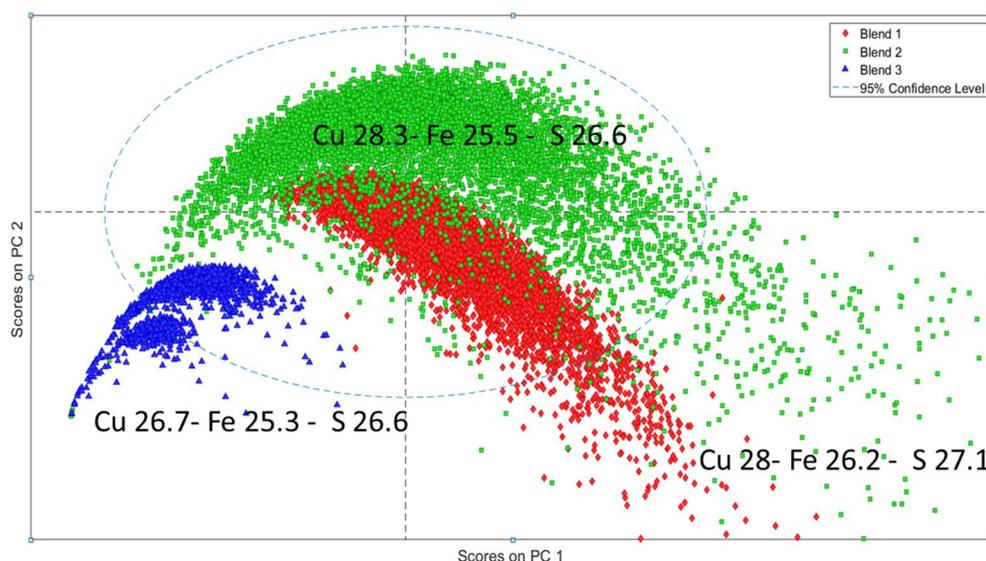


Figura 90. Gráfico de scores concentrados industriales.



Se observa claramente que debido a su composición química cada concentrado forma clúster o agrupaciones debido a su comportamiento espectral en la nube de combustión, por lo que es posible identificar y diferenciar el tipo de mezcla. Cada uno de estos concentrados fueron alimentados en días diferentes de operación por lo que a continuación se analizan los scores en un día de operación el cual posee cuatro cambios de mezclas para así dilucidar la posibilidad de estudiar la transición que existe entre una mezcla a otra durante un día de operación. La Tabla 16 resume la composición química de cada mezcla

alimentada durante la campaña de medición del 20/09/2019, mientras que la Figura 91 muestra el gráfico de scores de los espectros de la misma campaña.

Tabla 16. Composición química mezclas alimentadas campaña 08/08/2019.

<b>Mezcla</b>	<b>Cu [wt%]</b>	<b>Fe [wt%]</b>	<b>S [wt%]</b>
1	21.03	26.28	29.20
2	22.14	25.12	28.60
3	21.56	24.63	27.8
4	22.60	25.29	28.49
5	22.70	25.41	27.18

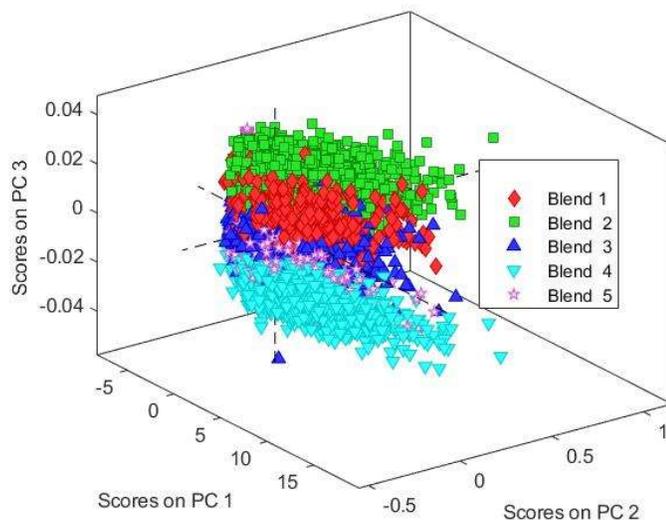


Figura 91. Scores para cada concentrado alimentado la campaña del 8/08/2019.

Al analizar el comportamiento de los scores en la Figura 91, se puede observar que existe una agrupación clara de cada concentrado según su información espectral dependiendo de contenido elemental. También es válido decir que, aun existiendo la formación de clúster, cada concentrado comparte información espectral con al menos otro concentrado, lo que es lógico ya que existen especies que se forman en la llama similares como  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}$ .

Como lo que se quiere analizar es la posibilidad de estudiar la transición de un concentrado a otro solo analizando el espectro de emisión, se analizan por separado cada una de las transiciones que se muestran en la Figura 92.

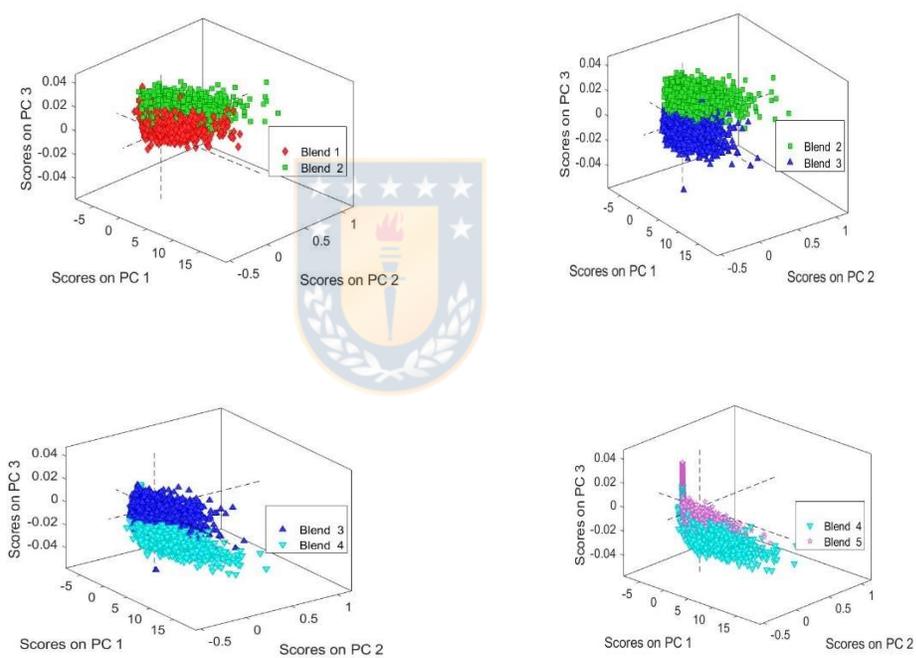


Figura 92. Scores según transición de concentrado campaña 8/08/2019.

De la Figura 92 se puede concluir que existe un comportamiento espectral diferente entre cada concentrado que comparten la transición, al menos en las tres primeras transiciones. La cuarta transición es un poco más difícil de diferenciar, el concentrado cuatro comparte bastante información espectral con el concentrado cinco, esto puede deberse a su composición elemental muy similar en Cu y Fe.

De los resultados del análisis anterior nace la idea de identificar las características espectrales de dos concentrados que compartan una transición (blend 1 a blend 2) y realizar un estudio del tiempo en que demora pasar de un concentrado a otro y compararlo con el tiempo informado por la operación cuando existió el cambio. Recordar que en operación el cambio de mezcla o concentrado que se alimenta al reactor no está automatizado y los concentrados se cargan por estratos al bin de alimentación, por lo que los operadores comparando la tasa de alimentación y el peso del bin estiman a priori el cambio de mezcla.

Para una campaña de medición en particular se analizó la transición de la mezcla 1 a la mezcla 2. En la data operacional este cambio es informado a las 8 am (Figura 93), mientras que según el análisis con técnicas multivariantes sobre los espectros de cada concentrado podemos ver que la transición recién comienza cerca de 11 min después de las 8am y dura cerca de 8 min (Figura 94).

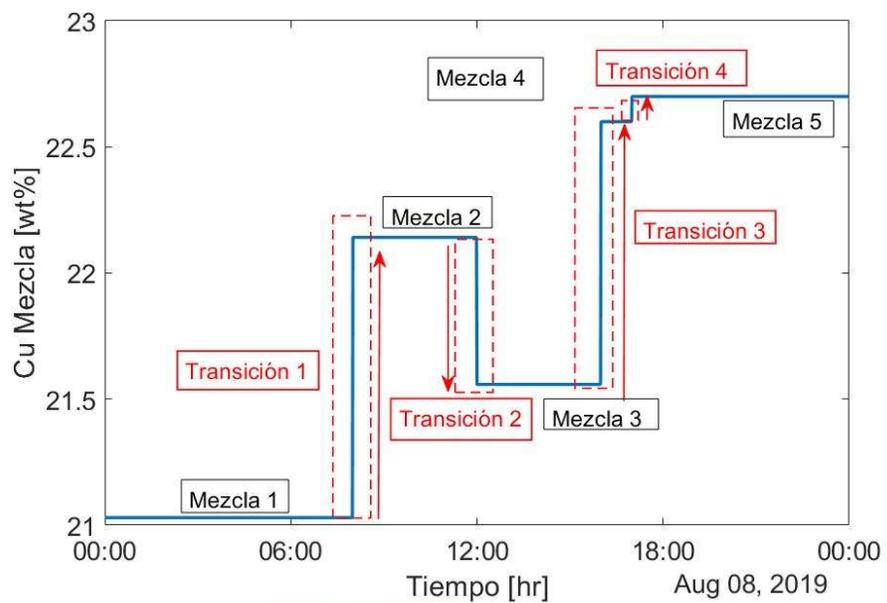


Figura 93. Secuencia de Transición operación industrial siguiendo el contenido de Cu en la mezcla.

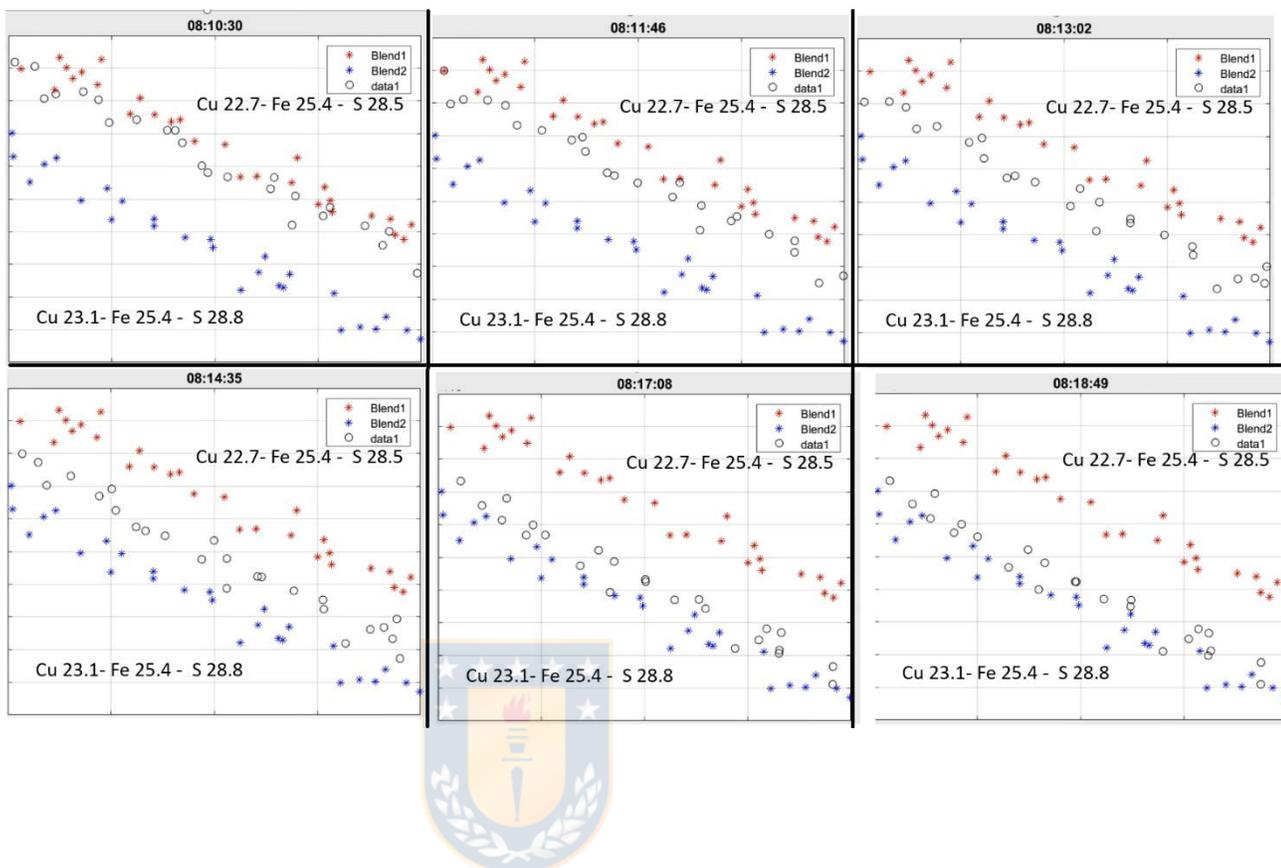


Figura 94. Transición del concentrado 1 al concentrado 2 campaña 8/08/2019.

La Tabla 17 resume el tiempo de transición de mezcla de otras campañas de medición.

Tabla 17. Resumen de transiciones para campañas de medición.

Campaña	Transición de Mezcla	Transición PI [hr]	Transición PCA
9/08/2019	B4 a B5	20:00	20:14
9/08/2019	B1 a B2	08:00	08:12
8/08/2019	B3 a B4	16:00	16:20
8/08/2019	B4 a B5	20:00	20:16
20/09/2019	B4 A B5	20:00	20:15
25/09/2019	B2 a B3	12:00	12:26

La importancia de este análisis de transición efectiva recae en la posibilidad de identificar oportunamente la mezcla alimentada para ajustar los parámetros operacionales en el momento preciso. Si el control posee un retraso considerable, se tendrá un espacio de tiempo en el cual las condiciones operacionales no son las óptimas para el tipo de concentrado, existiendo un desajuste en las variables de operación como flujo de aire de oxidación o tasa de alimentación. Lo anterior genera un efecto sobre la eficiencia del proceso, un aumento de la tasa de generación de polvos, condiciones de sobre oxidación en la llama o incluso un desajuste en el balance térmico.

### **6.10 Resultado 7: Identificación de emisiones de óxidos importantes en el proceso de combustión flash usando técnicas de análisis multivariable**

En relación al estudio del comportamiento de la intensidad de radiación de la llama del quemador industrial, contrario a los que se esperaba, los espectros captados en condiciones industriales no muestran peaks de emisiones o una banda de emisión molecular como los que fueron captados en el laboratorio sin la necesidad de la aplicación de técnicas matemáticas de análisis, aun así muestran la misma curva de emisión, demostrando al menos que la sonda en un ambiente industrial es capaz de “observar” la llama desarrollada en el quemador de un Horno Flash (Figura 95).



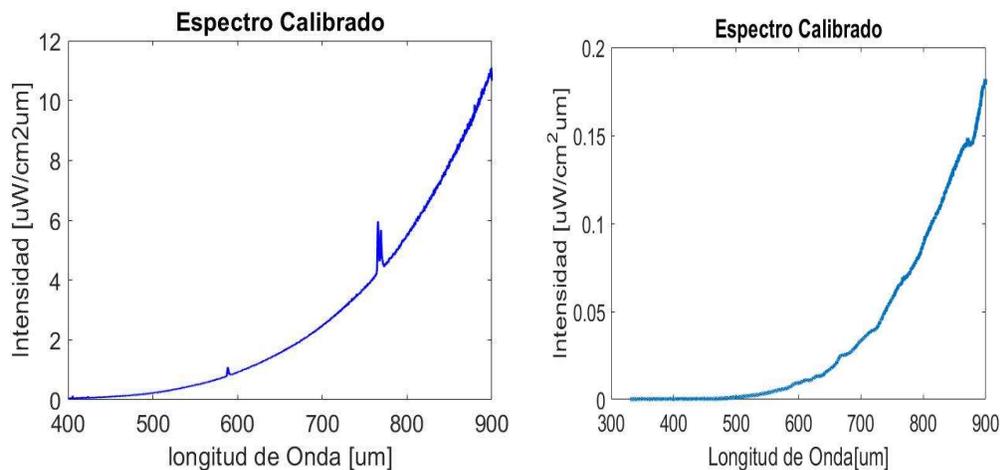


Figura 95. Espectro de combustión calibrado: Laboratorio (izquierda) e Industrial (Derecha).



A raíz de no obtener una información a simple vista de peaks de emisiones o bandas de emisión molecular en el espectro de combustión, se aplicó un análisis multivariable sobre la matriz de intensidades de los espectros industriales, los cuales mostraron en sus “loadings” el mismo comportamiento de laboratorio logrando identificar bandas y peaks de emisión de óxidos importantes

### 1. Identificación de CuO<sub>x</sub>

En el capítulo V se identificaron los peaks de emisión de óxidos de cobre en espectros de laboratorio. Estos peaks representativos de la molécula de CuO<sub>x</sub> en

606.3 y 616.2 nm fueron encontrados en los espectros industriales (Figura 96).

También se identificó el peak de Na en 588 y 590 nm.

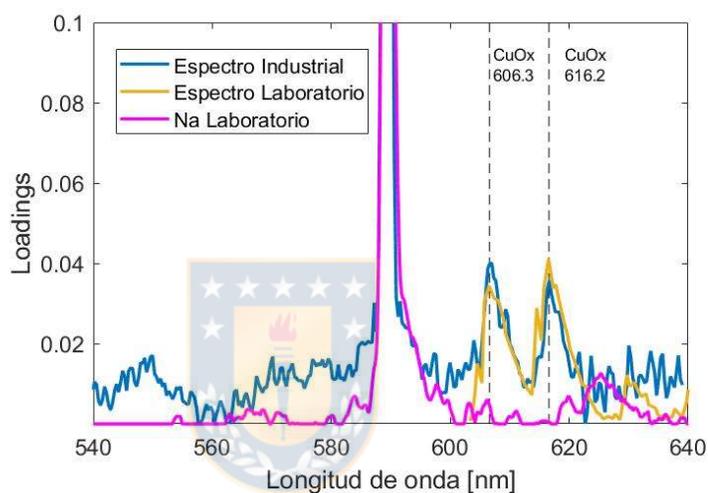


Figura 96. Peaks de emisión CuO<sub>x</sub> espectros de laboratorio e industrial.

## 2. Identificación de FeO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Con respecto al perfil de FeO y emisiones de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> reportados por [6] [73], no fue posible encontrarlos en los espectros de emisión de concentrados industriales incluso luego de la aplicación de técnicas de análisis multivariable.

Contrario a lo esperado, ya que la energía que libera una llama de combustión industrial debiera ser posible observar el perfil de estas especies pero debido a la medición y al poco control que se tiene de la calibración del sistema óptico es posible que la información molecular se encuentre en el ruido de la medición por lo que es necesario explorar nuevas técnicas de análisis mucho más potentes que PCA como MCR-ALS<sup>19</sup> o PLS<sup>20</sup>. Aun así, al comparar el perfil espectral obtenido por West and Broida [70] (Figura 97), podemos observar la similitud que existe entre este perfil y el perfil obtenido desde los espectros industriales en el rango 540-640 nm luego de la aplicación de PCA (Figura 98).



---

<sup>19</sup> Método de resolución de curvas multivariante alternando mínimos cuadrados

<sup>20</sup> Mínimos cuadrados parciales

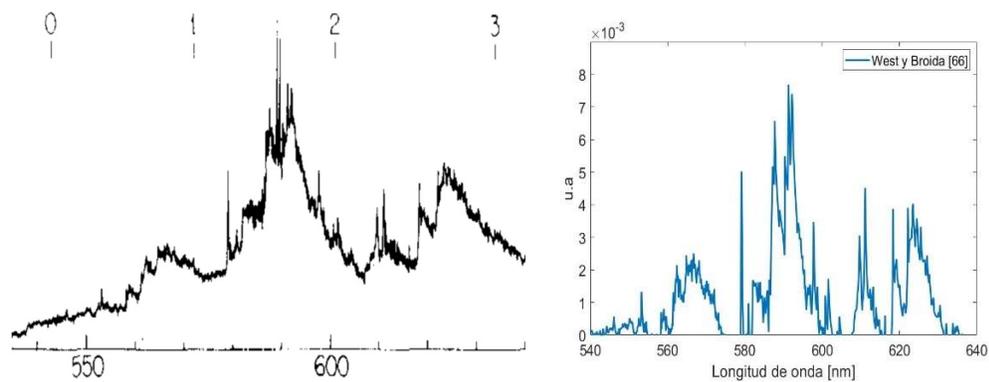


Figura 97. Perfil espectral molécula de FeO. West y Broida (izquierda) y Perfil Digitalizado (derecha).

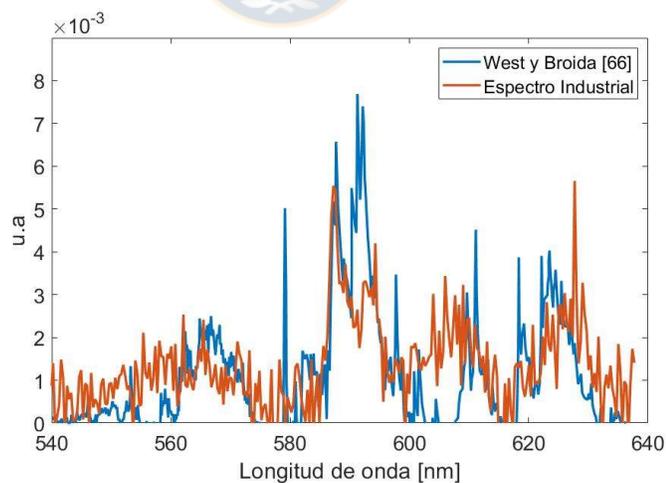


Figura 98. Perfil espectral de FeO West y Broida comparado con perfil espectral de FeO industrial.

En la Figura 98 se puede observar que alrededor de los 590 nm el perfil de referencia y el perfil industrial no coinciden, esto se puede deber a la influencia de un peak de sodio el cual es mucho más energético y podría estar solapando la emisión de FeO en esa zona. Lo mismo sucede en el rango de 600 a 620 nm, en donde el perfil de magnética reportado en [6] estaría influenciando energéticamente el perfil de FeO industrial.

En la Figura 99 se identifican diferentes peaks de emisión encontrados en los espectros industriales luego de un análisis PCA, los cuales están asociados a emisiones elementales de Fe II y Fe III <sup>21</sup>; 609, 630.7 y 597.3 respectivamente.



---

<sup>21</sup> Fuente: <https://physics.nist.gov/>. Atomic Spectra Database Lines Form

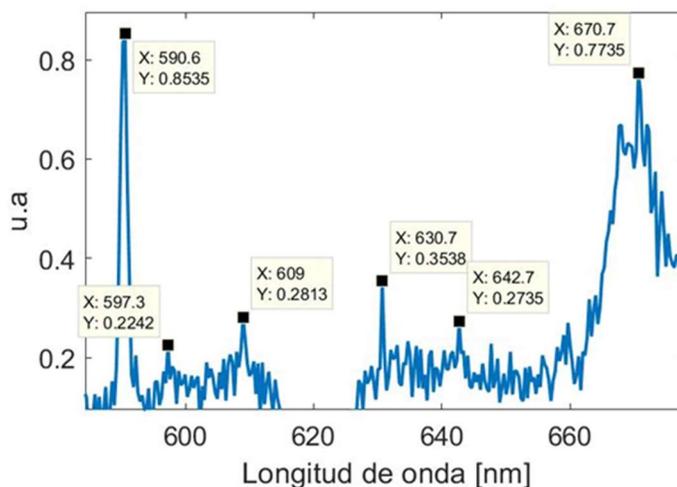


Figura 99. Emisiones elementales encontradas en espectros industriales luego de análisis PCA.



## 7 Análisis y Discusión resultados industriales

En el capítulo VI se ha expuesto el sistema óptico instalado en una planta industrial con el objetivo de medir espectros de combustión de concentrados de cobre en un Horno Flash.

El análisis de los espectros de emisión de concentrados de cobre bajo condición de fusión flash han sido utilizados para validar esta instrumentación óptica en función del estudio de la dinámica de variables como la temperatura y

la radiación total, así como en la relación o el efecto que puedan tener estas variables radiométricas en parámetros importantes de control de proceso.

Se ha relacionado el espectro de emisión con parámetros de control como la ley de cobre y el contenido de magnetita en la escoria mediante modelos matemáticos de ajuste de curvas y redes neuronales los cuales relacionan las variables de proceso con variables radiométricas. Además, el estudio sobre radiación total ha dado como resultado un índice de inestabilidad, el cual podría estar relacionado con el comportamiento dinámico de la llama que se forma en el quemador de concentrados. Este índice cuantifica posibles fenómenos que podrían ocurrir durante la combustión como: no ignición, llama subdesarrollada o fluctuaciones. La cantidad de estos fenómenos durante el día afecta negativamente sobre parámetros de calidad como es el contenido de cobre en el mate o de magnetita en la escoria. El control de este índice ayudaría a mejorar el control predictivo del proceso mejorando indudablemente la optimización de acciones durante la operación diaria.

La temperatura de llama calculada mediante técnicas radiométricas se encuentra dentro de ordenes de magnitud razonables a una combustión que involucra la oxidación de concentrados sulfurados. Esta temperatura sigue un comportamiento similar a la de una temperatura pseudo adiabática determinada por un balance de energía. El comportamiento de la temperatura radiométrica se ve afectado por los cambios de mezcla alimentada, así como las variables de

proceso: tasa de alimentación, enriquecimiento de oxígeno y flujo de aire de proceso.

El análisis de frecuencia realizado sobre la radiación total arrojó características interesantes relacionadas a las zonas en donde la señal disminuye considerablemente. Se pudo identificar que cuando la señal comienza a ser inestable y posibles eventos de combustión deficientes están ocurriendo, las componentes sinusoidales de baja energía de la señal representan la señal por completo indicando que la sonda posiblemente está recibiendo menos radiación producto de una desviación notoria de la llama o eventos de no ignición. La llama posee una dinámica pulsante y oscilante, esto fue observado tanto en el espectro de Fourier como en el flicker. Los espectros de Fourier muestran que el movimiento principal de la llama (componentes de mayor magnitud) es de baja frecuencia es decir, la llama posee un movimiento lento en el tiempo. El flicker evidencia que la llama, en una zona de estabilidad operacional, no es constante, si no que por el contrario, acelera y desacelera de forma periódica. Este periodo es cercano a 1000 segundos y hace que el la magnitud del flicker aumente casi al doble. Estas observaciones están sujetas a la frecuencia de muestreo establecida en la investigación por lo que deben validadas a tasas de muestreo mayores acorde a estos resultados preliminares.

El análisis multivariante mediante la técnica de componentes principales sobre los espectros de emisión permitió diferenciar concentrados en función de su característica espectral y la radiación que emiten durante la combustión donde

fue posible identificar cualitativamente la formación de óxidos importante en el proceso de combustión. Con este resultado exploratorio fue posible visualizar el cambio de una mezcla alimentada a otra durante algunas campañas de medición, mostrando el tiempo al cual la transición de una mezcla a otra es efectiva. Se cuantificaron retrasos de hasta 20 minutos al comparar este tiempo de transición con el tiempo informado por el operador en la plataforma de control del proceso. Además, la identificación cualitativa de óxidos de cobre y hierro abre las puertas en aplicar técnicas multivariantes más sofisticadas que permitan la determinar el contenido de estas especies en la nube de combustión.

Este sistema optoelectrónico logro ser estable por más de 24hr, siendo utilizado de forma continua por casi 2 meses, midiendo en tiempo real la temperatura y la radiación total de una llama de concentrados de cobre.

## CAPÍTULO VII: CONCLUSIONES GENERALES

El prototipo desarrollado a escala de laboratorio y validado a escala industrial entregó parámetros radiométricos como la radiación total de la llama y su temperatura. Estos han sido utilizados para evaluar la dinámica de la combustión permitiendo, entre otros:

1- La detección de eventos de combustión deficiente de la llama del quemador del horno flash: Actualmente, cuando existen eventos de “mala” combustión como no ignición del concentrado o desviación de la llama del centro del quemador, al no ser detectado por el operador se genera un déficit térmico en la torre de reacción y a una mayor generación de polvos arrastrado por la corriente de gases. La disponibilidad de esta herramienta permitiría que el operador pueda tomar acciones para ajustar el balance térmico (mejorando la eficiencia energética) disminuyendo, al mismo tiempo, la tasa de generación de polvos, principal causante de la disminución de la disponibilidad del horno de fusión flash.

2- La detección de cambios en la composición de la carga fundida: Dado que no existe el análisis mineralógico en línea, cualquier cambio en la composición de la carga implica un cambio en su poder energético/calorífico. De este modo, la detección de cambios en la energía liberada en la llama de

combustión puede emplearse como indicador de detección de cambio en las condiciones de alimentación y que alerta al operador para modificar variables de operación (coeficiente de oxígeno, tasa de fusión, otras).

3- La estimación de la temperatura de llama: Hoy en día la temperatura de la llama no se mide de manera directa. Esta, que está íntimamente relacionada con la calidad de la combustión y, por lo tanto, con la generación de polvos y magnetita, al ser monitoreada en línea facilitaría el ajuste de variables de operación, ya sea en modo manual o mediante lazos de control, mejorando la calidad de la combustión y manteniendo la operación más estable.

4- La determinación de condiciones de sobre-oxidación de la carga: La detección de la magnitud de la generación de especies oxidadas de hierro y cobre en la llama del quemador flash permitiría, al igual que en el caso anterior, apoyar al operador en la toma de decisiones relacionadas a disminuir la formación de magnetita (como estrategia adicional a la adición de sílice).

5- La estimación de parámetros de calidad: Utilizando modelos de ajuste no lineales y redes neuronales se logró predecir la ley de cobre y el contenido de magnetita en la escoria. Tanto la ley de cobre como el contenido de magnetita en la escoria son evaluados mediante técnicas de absorción atómica, esto provoca un retraso importante entre una descarga y otra, lo que demora las acciones de mejoramiento en las condiciones operacionales para lograr la calidad deseada. Poder determinar el contenido de cobre en el mate podría ayudar a

generar acciones preventivas sobre las condiciones de operación de forma eficiente y rápida.

Ninguna de estas herramientas diagnósticas está hoy en día disponible en ningún horno flash del mundo, por lo que este sistema integrado hardware-software ha demostrado tener la potencialidad de convertirse en un sensor no invasivo, robusto y de baja complejidad de instalación que ayudaría a estudiar el comportamiento de una llama de combustión de concentrados de cobre en un Horno de Fusión Flash y establecer un sistema de monitoreo para aportar información en línea y tiempo real para el beneficio en la toma de decisiones del operar, con un potencial desarrollo de sistemas de control automático.



## CAPÍTULO VIII: RECOMENDACIONES

Si bien la instalación industrial del prototipo de medición óptica ha demostrado ser una herramienta que permitió analizar el comportamiento del quemador de un Horno de Fusión Flash. Existen algunas condiciones y trabajos futuros que según la percepción personal del autor de este documento, debieran ser analizados para próximas pruebas en planta:

- Es fundamental contar con un sistema de medición lateral que complemente la información del sensor instalado en el centro del quemador. Esto permitiría verificar y complementar las condiciones de inestabilidad expuestas, las cuales podrían ser corroboradas.

- Para el caso del análisis de frecuencias se debería tener consideración medir una mayor cantidad de espectros por segundo al menos, el doble. Esto permitiría evaluar el flicker real de la llama permitiendo verificar las desviaciones que sufre durante la operación producto de las condiciones operacionales.

- Para mejorar validación del modelo de predicción de parámetros de calidad, es fundamental tener una matriz de datos mayor al que se obtuvo durante la realización de esta investigación. Esto permitiría entrenar de mejor forma al modelo planteado evitando caer en un sobre ajuste de los

parámetros radiométricos y operacionales utilizados para la construcción del modelo. Por lo tanto, resulta imperativo construir una base de datos de mayor data al menos de un mes de operación estable y continua, durante el cual se debiera contar por supuesto con una caracterización mineralógica de la carga alimentada al horno. Además, sería oportuno aplicar otro tipo de regresores lineales y no lineales que permitan un mejorar el ajuste.

- Hay que considerar un análisis multivariante sobre los espectros industriales mediante técnicas más robustas que PCA como MCR-ALS o PLS que permitan la disposición de la señal original en búsqueda de perfiles puros de composición y composiciones relativas de compuestos involucrados en el proceso.

- Del punto de vista del hardware, es fundamental considerar evaluar una dinámica de calibración del sistema. Idealmente un sistema óptico debería ser calibrado constantemente o antes de cada prueba, esto fue casi imposible para el sistema instalado en el centro del quemador producto de la poca versatilidad de su posición. La calibración constante toma más fuerza para un sistema lateral. Aun así, se debiera ver una solución que considera la posibilidad de calibrar cada cierto tiempo el sistema óptico. Posiblemente durante alguna detención programada del horno.

## REFERENCIAS

1. Prietl, T., A. Filzwieser, and S. Wallner, *Productivity increase in a Peirce-smith converter using the COP KIN and OPC system*. 2005: p. - 190.
2. Bryk, P., et al., *Flash Smelting Copper Concentrates*. The Minerals, Metals & Materials Society, 1958. - **10**: p. - 400.
3. T. Prietl, A.F.a.S.W. *Productivity Increase in a Peirce-Smith Converter using COP KIN and OPC System*. in *134th TMS Annual Meeting 2004*. San Francisco M.E Schlesinger.
4. R.A Parra, V.R.P., E.R Balladares, C.A Loeza and C.M Villagran, M. Perez, S. Torres, L. Arias and D. Sbarbaro. *Experimental Study of Molten Matte Spectrum and Its Relationship with Composition* 2016. Concepcion.
5. R.A Parra, V.R.P., E.R Balladares, C.A Loeza and C.M Villagran, M. Perez, S. Torres, L. Arias and D. Sbarbaro. *Online Temperature Measurements During Copper Concentrate Flash Combustion at Laboratory Scale by a Spectral Technique*. 2016.
6. Toro, C., et al., *On the Detection of Spectral Emissions of Iron Oxides in Combustion Experiments of Pyrite Concentrates*. *Sensors*, 2020. **20**(5): p. 15.
7. Diaz, W., et al., *Spectral Characterization of Copper and Iron Sulfide Combustion: A Multivariate Data Analysis Approach for Mineral Identification on the Blend*. *Metals*, 2019. **9**(9): p. 12.
8. Marín, M., et al., *Estimation of Spectral Emissivity and S/Cu Ratio From Emissions of Copper Concentrates at the Flash Smelting Process*. *IEEE Access*, 2019. **7**: p. 103346-103353.
9. Więcek, B., et al., *Multispectral system for measuring the radiation parameters of steel slag during the discharge of steelworks furnace*. *Quantitative InfraRed Thermography*, 2012.

10. M.Viale, O.M., F.Muratori, U.Bertezolo, J.Perez and J.Usart. *Application of On-line Infrared Thermography in Steel Making Industry*. 2007. Orlando.
11. Hongju, Z., *Cylinder sleeve workblank slag detection*. Chinese patent, 2014.
12. Strakowski, R., et al., *Radiative parameters of steel slag for FeO content estimation using multispectral thermography system*. Quantitative Infrared Thermography Journal, 2014. **11**(2): p. 222-232.
13. Wittchen, W., et al., *Multispectral Measuring System for Determination of Steel Slag Parameters During Steel Tapping from Metallurgical Furnace to Casting Ladle* 2015. - **67**: p. - 174.
14. Wenquan, X.Z., *Steel ladle roughing slag detection system and method*. Chinese patent, 2014.
15. Bejarano, P. and Y. Levendis, *Combustion of coal chars in oxygen-enriched atmospheres*. 2007. - **179**: p. - 1587.
16. Bejarano, P.A. and Y.A. Levendis, *Single-coal-particle combustion in O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> environments*. 2008. p. - 287.
17. Hamins, A., J.C. Yang, and T. Kashiwagi, *An experimental investigation of the pulsation frequency of flames*. Symposium (International) on Combustion, 1992. - **24**(- 1): p. - 1702.
18. Huang, Y.P., Yan, Y., Lu, G. and Reed, A., *On-line flicker measurement of gaseous flames by image processing and spectral analysis*. Measurement Science and Technology, 1999. **10**(8): p. 726-733.
19. Sun, D., et al., *Flame stability monitoring and characterization through digital imaging and spectral analysis*. Measurement Science and Technology, 2011. **22**(11): p. 9.
20. Jorgensen, F.R.A.a.S., E.R., *Copper flash smelting simulation experiments*. Proceedings of the Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 1977(261).
21. Jorgensen, F.R.A., *Combustion of Piryte Concentrate Under Simulated Flash-Smelting Conditions* Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy

- Section C-Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 1981. **90**(MAR): p. C1-C9.
22. A. Jokilaakso, R.S., T. Pekka, and K. Lilius, *Oxidation of chalcopyrite in simulated suspension smelting conditions*. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C: Extractive Metallurgy, 1991. **100**: p. 79-80.
  23. Chaubal, P.a.S.H., *Intrinsic Kinetics of The Oxidation of Chalcopyrite Particles Under Isothermal and Nonisothermal Conditions*. Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science. **17**(1): p. 51-60.
  24. Dunn, J.G. and C. Muzenda, *Thermal oxidation of covellite (CuS)*. Thermochemica Acta, 2001. **369**(1-2): p. 117-123.
  25. Dunn, J.G.J., S. A. A., *Applications of thermoanalytical methods to studies of flash smelting reactions*. Thermochemica Acta, 1985. - **85**: p. - 118.
  26. Pérez-Tello, M., H.Y. Sohn, and J. Löttiger, *Determination of the oxidation characteristics of solid copper matte particles by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis*. Mining, Metallurgy & Exploration, 1999. **16**(2): p. 1-7.
  27. Dunn, J., *Applications of thermal methods of analysis to raw and processed minerals*. Thermochemica Acta, 1998. **324**: p. 59-66.
  28. Romero, C., et al., *Spectrometer-based combustion monitoring for flame stoichiometry and temperature control*. Applied Thermal Engineering 2005. - **25**: p. - 676.
  29. Gillard, P., C. de Izarra, and M. Roux, *Study of the radiation emitted during the combustion of pyrotechnic charges. Part 11: Characterization by fast visualization and spectroscopic measurements*. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2002. **27**(2): p. 80-87.
  30. Weiser, V. and N. Eisenreich, *Fast emission spectroscopy for a better understanding of pyrotechnic combustion behavior*. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2005. **30**(1): p. 67-78.

31. Jorgensen, F.R.A.a.M., F. J., *Phases Formed During The Thermal Analysis of Pyrite in Air*. Journal of Thermal Analysis, 1982. **25**(2): p. 473-485.
32. Zuiderwyk, F.R.A.J.a.M., *Two-Colour Pyrometer Measurement of the Temperature of Individual Combusting particles*. 1985. **18**(6).
33. H.Y. Sohn, P.C.C., *The ignition and Combustion of Chalcopyrite Concentrate Particles under Suspension-Smelting Conditions*. 1993. **24B**(975).
34. N. Tuffrey, G.R., J. Brimacombe, *Two-Wavelength Pyrometry Study of the Combustion of Sulfide Minerals: Part II. Galena and Commercial Lead Concentrates*. 1995. **26B**.
35. Sjöblom, J., et al., *Studies on the reactivity of copper and nickel mattes under suspension smelting conditions*. 1999. - **4**: p. - 462.
36. Peuraniemi, E.J., J. Järvi, and A. Jokilaakso, *Behavior of copper matte particles in suspension oxidation*. 1999. - **4**: p. - 476.
37. T. Laurila, R.O., T. Joutsnoja, 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*. 2005. Metallurgical and materials Transactions B.
38. I. Wilkomirsky, A.O., E. Balladares., *Kinetics and Reactions Mechanisms of High-Temperature Flash Oxidation of Molybdenite*. 2010. **41B**(63).
39. Zimiao Zhang, Q.L.a.L.Y., *Slag Detection System Based on Infrared Thermography in Steelmaking Industry*. 2015(16-23).
40. R. Usamentiaga, J.M., D.F. Garcia, J.C. Granda, and J.L. Rendueles, *Temperature Measurement of Molten Pig Iron With Slag Characterization and Detection Using Infrared Computer Vision*. 2012. **61**(5).
41. Ballester, J. and T. Garcia-Armingol, *Diagnostic techniques for the monitoring and control of practical flames*. Progress in Energy and Combustion Science, 2010. **36**(4): p. 375-411.

42. Valliappan, P. and S. Wilcox, *Development of a flame monitoring and control system for oxy-coal flames*. International Conference on Mechatronics 2017: p. - 486.
43. Ballester, J., et al., *Detection and analysis of emitted radiation for advanced monitoring and control of combustors*. The International Society for Optical Engineering, 2005. - **5948**.
44. Huang, Y., et al., *On-line flicker measurement of gaseous flames by image processing and spectral analysis*. Measurement Science and Technology, 1999. **10**(8): p. 726-733.
45. Cetegen, B.M. and T.A. Ahmed, *Experiments on The Periodic Instability of Buoyant Plumes and Pool Fires*. Combustion and Flame, 1993. **93**(1-2): p. 157-184.
46. Zhao, B., Z. Cui, and Z. Wang, *A New Copper Smelting Technology - Bottom Blown Oxygen Furnace Developed at Dongying Fangyuan Nonferrous Metals*. 4th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing, 2013: p. 10.
47. M. E. Schlesinger, M.J.K., K. C. Sole, W. G. Davenport, *Extractive metallurgy of copper*. 5 ed. 2011.
48. J.P. Sancho, L.F.V.a.A.B., *Metalurgia Extractiva*. Vol. 2. 2000, Madrid, España.
49. Cardona, N., et al., *Optimizing Peirce–Smith Converters Using Thermodynamic Modeling and Plant Sampling*. JOM, 2012. **64**(5): p. 546-550.
50. Coursol, P., et al., *Minimization of Copper Losses in Copper Smelting Slag During Electric Furnace Treatment*. JOM, 2012. **64**(11): p. 1305-1313.
51. Ip, S.W.a.T., J. M., *Entrainment of matte in smelting and converting operations*. J.M. Toguri symposium on fundamentals of metallurgical processing, 2000: p. 291-302.
52. Sancho, J.M., *Curso EH2802*. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, 2015.

53. Magunov, A., *Spectral pyrometry (Review)*. Instruments and Experimental Techniques, 2009. **52**: p. 451-472.
54. Wolfe, W.L., *Introduction to Radiometry*. Tutorial Text in Optical Engineering.
55. Gibson, A.F., *A two-colour infra-red radiation pyrometer*. Journal of Scientific Instruments, 1951. **28**(5): p. 153-155.
56. Sun Yipeng, L.C., Zhou Huaichun, *A simple judgment method of gray property of flames based on spectral analysis and the two-color method for measurements of temperatures and emissivity*. Proceedings of the Combustion Institute, 2011.
57. Coates, P.B., *Multi-Wavelength Pyrometry*. Metrologia, 1981. **17**(3): p. 103-109.
58. Yazawa, A., *Thermodynamic Considerations Of Copper Smelting*. Canadian Metallurgical Quarterly, 1974: p. 443-453.
59. Mihovilovic, B., *Uso del Sistema Cu-Fe-S y Otros para beneficio de los minerales sulfurados de cobre chilenos*. Universidad de Chile, Departamento de Ingeniería Industrial, Santiago, Chile. , 1995.
60. Mihovilovic, B.a.K., P, *Descomposición Térmica para Beneficio de los Minerales Sulfurados*. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Ingeniería Industrial. Santiago, Chile. , 1996.
61. R. Padilla, Y.F., M. Sánchez and I. Wilkomirsky, *Arsenic volatilization from enargite concentrate*. The minerals, metals and Materials Society, 1997: p. 73-83.
62. R. Padilla, Y.F.a.I.W., *Decomposition of enargite in nitrogen atmosphere*. Canadian Metallurgical Quarterly 2001.
63. A.C. Secco, G.R.a.A.L., *Thermal decomposition of enargite and phase relations in the system Cu-As-S*. Copper, 1995: p. 225-235.
64. Goñi, C., *Estudio del efecto de la temperatura en Tostación-Lixiviación de ejes de cobre*. Tesis de Grado, Universidad de Concepción, Concepción, Chile. , 1998.

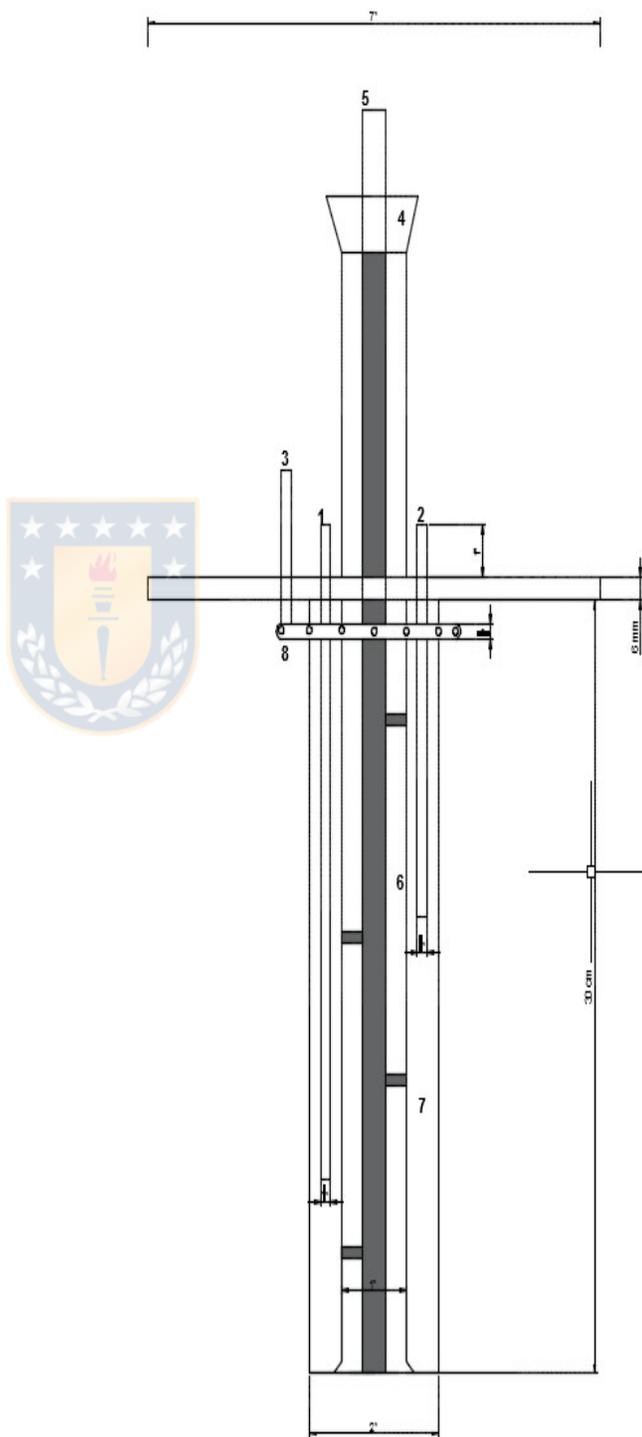
65. Wilkomirsky, I.P.R.P., F.; Balladares, E., *Mineralochemical characterization of calcines and flue dusts during Neutral roasting of arsenic copper concentrates in the pilot plant of University of Concepción*. Proceeding of Conference of Metallurgist, The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Canada, 2014.
66. Arias, L., D. Sbarbaro, and S. Torres, *Removing baseline flame spectrum by using advanced recovering spectrum techniques*. Applied Optics, 2012. **51**(25): p. 6111-6116.
67. Arias, L.B., E. Parra, R. Sbarbaro, D and Torres, S. , *Sensors and Process Control in Copper Smelters: A Review of Current System and Some Opportunities* Minerals, 2021.
68. Gole, J.L., *Toward the modeling of the oxidation of small metal and metalloid molecules in gas phase metal reaction*. Elsevier Science 1992: p. 573-604.
69. Knapp, S., et al., *Emission Spectroscopy of the Combustion Flame of Aluminium/Copper Oxide Thermite*. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2019. **44**(1): p. 9-17.
70. Broida, J.B.W.a.H.P., *Chemiluminescence and photoluminescence of diatomic iron oxide*. . The Journal of Chemical Physics, 1975: p. 2566-2574.
71. Bracewell, R.N., *The Fourier Transform and Its Applications* McGraw-Hill, 1978.
72. Cavicchi, T.J., *Digital Signal Processing*. J. Wiley, 2000.
73. Arias, L.P., R. Balladares, E. Torres, S. Toro, C. Loeza, C. Villagran, C. Coelho, P. , *Flash smelting copper concentrates spectral emission measurements*. Sensors, 2018.

## ANEXOS

### I.- Lanza de alimentación – Quemador de Concentrado.

#### LEYENDA

1. ENTRADA DE AGUA
2. SALIDA DE AGUA
3. ENTRADA GASES
4. BOQUILLA ALIMENTACIÓN
5. PROTECCIÓN SONDA
6. TUBO ALIMENTACIÓN
7. CAMISA DE AGUA
8. DISTRIBUIDOR DE GASES





### III.- Análisis Grados de Libertad

En el planteamiento de un balance de materia, los grados de libertad determinarán las restricciones faltantes para que el sistema planteado esté totalmente determinado. Es necesario tener igual número de variables que de restricciones para que exista solución única.

$$G.L. = \text{Variables} - \text{Restricciones}$$

Cuando:

- $G.L. > 0$ , existirían múltiples soluciones por lo tanto se debe plantear restricciones para poder resolver un balance que tenga solución única.
- $G.L. < 0$ , hay restricciones en exceso y estas pueden causar contradicciones entre sí. En este caso se requiere una revisión de las ecuaciones y supuestos planteados para que esto no suceda.
- $G.L. = 0$ , existe solución única al sistema de ecuaciones.



#### IV.- Mecanismo de solución Sistema de Ecuaciones

Todo sistema de ecuaciones se puede expresar de forma matricial:  $Ax=B$ , donde su expresión extendida es:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1m} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & \cdots & a_{nm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 \\ \vdots \\ b_2 \end{pmatrix}$$

Donde:

$x_i$ : Coeficientes del vector incógnita  $x_n$  (grado de avance de la reacción i)

$a_{nm}$ : Coeficientes de la matriz  $A_{n \times m}$ .

$b_n$ : Coeficientes del vector  $B_n$ .

si la matriz asociada A posee inversa y además el sistema es lineal, éste tendrá solución efectuando la siguiente operación:

$$x=A^{-1}B$$

si el sistema es no lineal, existen métodos y herramientas matemáticas computacionales que permiten resolverlo. Por ejemplo, el método del gradiente reducido generalizado (GRG Nonlinear), el cual es utilizado por la herramienta Solver de Excel.

### V.- Descripción Balance de masa y energía acoplado

De manera general la expresión que describe un balance de masa y energía acoplado para un sistema reactivo es el siguiente:

$$\sum_{i=1}^i n_j \Delta H_{R,j}^{T_{ref}} + q_{Horno} = \sum_{k=1}^{f+3} m_k C p_k(T) dT + \sigma \varepsilon A (T_{calculada}^4 - T_{pared}^4)$$

Donde:

$n_j$ : moles de la especie j que reaccionan acorde a la reacción i.

$m_k$ : moles de la especie mineralógica identificadas en la caracterización química.

$T_{ref}$ : temperatura de referencia para el cálculo de la entalpia de cada una de las reacciones químicas.

$\Delta H_{R,j}$ : entalpia de reacción i a la temperatura de referencia.

$C p_k$ : calor específico de la especie k.

$q_{Horno}$ : temperatura del horno.

$\varepsilon$ : emisividad de la llama, entendido como un sistema reactivo que considera gases y partículas condensadas.

A: área de la llama

$\sigma$ : constante de Stefan-Boltzmann.

$T_{pared}$ : temperatura de las paredes del horno.

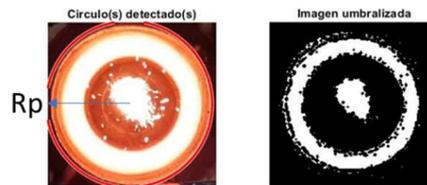
Esta expresión describe el comportamiento de i reacciones químicas que producen k especies, la cual se aplica en función del grado de avance de cada una de las reacciones. Notar que k varía desde 1 a f+3, donde 3 representa a las 3 especies gaseosas involucradas en el proceso:  $O_{2(g)}$ ,  $N_{2(g)}$  y  $SO_{2(g)}$ .

## VI.- Algoritmo para estimar área transversal de llama formada en Horno Drop Tube.

El algoritmo permite estimar el área en píxeles y luego convertirla a unidades de  $\text{cm}^2$  de la siguiente forma:

%% Estimación de áreas en píxeles

1. Área de la base del horno en píxeles



$R_p$  = DetectaCirculoBase(umbral)<sup>22</sup>; Permite determinar el radio de una circunferencia en píxeles

$$A_1 = \pi R_p^2 \text{ (área en píxeles de la base del drop-tube)}$$

2. Área de llama en píxeles



\*Recortamos una zona más pequeña donde se genera la llama para poder umbralizarla

LLmsk = LL(:, :, 3) > umbral; % zona de llama enmascarada

$A_2 = \text{sum}(\text{LLmsk}(:) == 1)$  (área de llama en píxeles)

3. Cálculo de área de llama en unidades reales

$\text{Area}_{\text{llama}} = (h \cdot A_2 / (H \cdot A_1)) \cdot A_1 [\text{cm}^2]$ ; donde H y h son la altura a la que se genera la llama y distancia desde la base a la altura donde se genera la llama.

<sup>22</sup> Función de Matlab®