



Universidad de Concepción

Dirección de Postgrado

Facultad de Ingeniería - Programa de Magister en Ingeniería Metalúrgica

ANÁLISIS ESPECTRAL DE LA COMBUSTIÓN DE SULFUROS DE INTERÉS EN LA FUNDICIÓN FLASH DE CONCENTRADOS DE COBRE

Tesis para optar al grado de Magister en Ingeniería Metalúrgica



WALTER JUAN RAMÓN DÍAZ PÉREZ

CONCEPCIÓN - CHILE

2019

Profesor Guía: Dr. Eduardo Balladares Varela

Profesor Co-Guía: Dr. Carlos Toro Navarrete

Dpto. de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería

Universidad de Concepción

Autor:

Walter Juan Ramón Díaz Pérez

Profesor Guía:

Dr. Eduardo Balladares Varela

Profesor Co-Guía:

Dr. Carlos Toro Navarrete

Director Programa:

Dr. Eduardo Balladares Varela

Esta tesis ha sido revisada por los señores:

Dr. Eduardo Balladares Varela, Profesor Guía

Dpto. de Ingeniería Metalúrgica - Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción

Dr. Carlos Toro Navarrete, Profesor Co-Guía

Universidad Tecnológica de Chile
INACAP

Dr. Roberto Parra Figueroa

Dpto. de Ingeniería Metalúrgica - Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción

Dr Luis Arias Parada

Dpto. de Ingeniería Eléctrica- Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción

y ha sido

Resumen

En la presente tesis se expone un trabajo experimental a escala de laboratorio, en el cual se estudió la combustión de sulfuros de Cu y Fe que son de interés en la fusión de concentrados de cobre, para esto se tuvo como soporte técnicas de procesamiento de datos, que permitieron obtener información relevante a partir de la radiación espectral emitida por las partículas durante su combustión.

El uso de técnicas quimiométricas como análisis de componentes principales (PCA) permite encontrar patrones que no se observan directamente en los datos originales, en nuestro caso el uso de la técnica permitió identificar peaks en 606 y 616 *nm* que no eran visible en el espectro calibrado de la calcopirita. Por su parte, durante la combustión de pirita y *FeS* se detectaron peaks en 779 y 794 *nm*, los cuales no habían sido reportados anteriormente en la literatura.

Los PCA scores de los espectros de las diferentes mezclas de pirita-calcopirita permitió identificar el carácter o el componente mayoritario de la mezcla, a su vez los PCA loadings evidenció que un aumento en la temperatura en la nube de combustión permite apreciar los peaks que inicialmente están ocultos.

Por último, se evaluó el efecto del tamaño de partícula sobre los espectros de emisión, donde se encontró que la combustión de ciertos tamaños de partículas permite una mayor adquisición de información de la especie mineral que está reaccionando y la fase que se está formando. Un ejemplo de ello ha sido encontrar a través de la técnica de PCA un perfil espectral, el cual debido a las condiciones experimentales y a la temperatura alcanzada por la llama se puede asociar a la formación de magnetita.

Agradecimientos

Agradezco enormemente la oportunidad que Dios me dio de llegar a este gran país y ser un alumno de la Universidad de Concepción.

A mi familia. Mi compañera Laura y mi amado hijo Mateo, por su paciente espera y por su gran amor que siempre me mantiene en pie y me motiva a ser mejor. A don Walter y doña Feli por ser unos padres amorosos, quienes junto a Cathy, mi hermana, siempre tuvieron palabras de cariño y aliento.

En especial, quiero agradecer a mis guías los profesores Eduardo Balladares y Carlos Toro por haberme apoyado a lo largo de mi proceso de formación y por su disposición a escucharme y aconsejarme ante cualquier situación. Por confiar en mí, siempre les estaré agradecido.

Quiero agradecer al personal académico, administrativo y auxiliar del Departamento de Ingeniería Metalúrgica. En particular a la señora Teresa porque siempre tuvo un consejo para mí y estuvo dispuesta a ayudarme.

A Milton, Alejandro, Gonzalo, Christian, Darwin, Andrés, Juan, Dennis, Rodrigo, Madrioly y demás buenos amigos del DIMET, quienes hicieron posible el desarrollo de esta tesis con sus sugerencias y apoyo permanente que llevó a la realización de este proyecto.

Mis agradecimientos también se dirigen al proyecto FONDEF “*Validación de un Sistema Optoelectrónico para el Monitoreo y Control de la Operación de Hornos de Fusión y Conversión Instantánea en la Pirometalurgia no Ferrosa*” y al grupo humano que lo conforma, les agradezco por la beca recibida en estos años, la cual permitió desarrollar y finalizar mi tesis.

Índice general

Resumen	II
Agradecimientos	III
Lista de tablas	V
Lista de figuras	VI
Lista de abreviaturas	VII
Lista de símbolos	VIII
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Fusión flash de concentrados de cobre	1
1.1.1 Control operacional del horno de fusión flash	2
1.1.2 Reacciones químicas	3
1.2 Monitoreo de procesos pirometalúrgicos	4
1.3 Objetivo General	5
1.4 Objetivos específicos	5
2. REVISIÓN BIBLIOGRAFICA	6
2.1 Oxidación de partículas de sulfuros a altas temperaturas	6
2.2 Ignición de sulfuros	7
2.2.1 Pirita	8
2.2.2 Calcopirita	9
2.2.3 Distribución de tamaño de partícula y enriquecimiento de oxígeno	10
2.3 Evaluación de oxidación a nivel de laboratorio	10
2.3.1 Reactor de flujo laminar	10
2.3.2 Medición de la temperatura	11
2.4 Pirometría	12
2.4.1 Radiación térmica	13
2.4.2 Radiación de cuerpo negro y ley de Planck	13
2.4.3 Emisividad	14
2.5 Mediciones radiométricas y aplicaciones en procesos de combustión	15
2.6 Estimación de temperatura y procesamiento de señales	18

2.6.1	Determinación de la temperatura por el método de dos colores	18
2.6.2	Corrección de Línea base	19
2.6.3	Análisis multivariado	20
	Preprocesamiento de datos	21
	Reconocimiento de patrones mediante análisis de componentes principales	22
3.	MÉTODO EXPERIMENTAL	24
3.1	Montaje experimental	24
	Horno drop-Tube	24
	Lanza de inyección	25
	Sonda de alta temperatura	25
	Espectrómetro - recopilación de datos	26
	Sistema de alimentación	26
	Equipos complementarios	27
3.2	Plan experimental	27
	Grupo 1: Especies puras	27
	Grupo 2: Mezcla binarias	28
	Grupo 3: Diferentes tamaños	28
3.3	Caracterización de los sulfuros y sus productos de combustión	28
	Clasificación	28
	Caracterización de las muestras	29
	Caracterización de los productos	29
4.	RESULTADOS	30
4.1	Espectros de especies puras	30
4.2	Estimación de la temperatura	32
4.3	Análisis de la data espectral de especies puras	33
	4.3.1 Análisis de componentes principales	33
	Scores	34
	Loadings	35
4.4	Mezclas de pirita - calcopirita	37
	4.4.1 Análisis de componentes principales	38
4.5	Análisis de especies a diferentes tamaños	40

4.5.1 Pirita	40
4.5.2 Calcopirita	44
CONCLUSIONES	49
Conclusiones	49
Trabajos futuros	50
REFERENCIAS	51



Lista de tablas

Tabla		Página
3.1.	Condiciones de prueba de Marín-Bandak(2018)	27
3.2.	Condiciones experimentales de las pruebas de este trabajo	27
3.3.	Set de pruebas de mezclas binarias	28
3.4.	Set de pruebas de diferentes tamaños	28
3.5.	Resultados cualitativos de la composición de los sulfuros mediante difracción de rayos X	29
4.1.	Resultados del análisis mineralógico de las calcinas via QEMSCAN	31
4.2.	Reacciones de descomposición y oxidación de sulfuros (Fuente: Elaboración propia).	32
4.3.	Temperatura promedio de la llama (Fuente: Elaboración propia).	33
4.4.	Temperatura de la nube de combustión para diferentes mezclas de pirita-calcopirita (Fuente: Elaboración propia).	38
4.5.	Temperatura, tamaño medio de partículas pirita y calcinas (Fuente: Elaboración propia).	41
4.6.	Composición mineralógica de las calcinas producto de la oxidación de pirita (Fuente: Elaboración propia).	41
4.7.	Temperatura, tamaño medio de partículas calcopirita y calcinas (Fuente: Elaboración propia).	45
4.8.	Composición mineralógica de las calcinas producto de la oxidación de calcopirita (Fuente: Elaboración propia).	45

Lista de figuras

Figura	Página
1.1. Horno de fusión flash con sus principales secciones y flujos de material . . .	2
2.1. Secuencia de las transformaciones físicas, fisicoquímicas y químicas que se desarrollan en una partícula a) (Fuente : Kim y Themelis, 1986) y b) (Fuente : Perez Tello et al. 2001)	7
2.2. Diagrama esquemático del mecanismo de combustión de pirita / pirrotina (Fuente: Tuffrey et al. 1995).	8
2.3. Efecto del tamaño de partícula en la oxidación del concentrado de calcopirita en aire a 700°C (Fuente: Jorgensen et al. 1983).	9
2.4. Diagrama esquemático de reactor de flujo laminar - Pirómetro de dos colores (Fuente: Jorgensen y Zuiderwyk, 1985)	12
2.5. Espectro de radiación de un cuerpo negro a diferentes temperaturas	13
2.6. Emisión de un cuerpo negro, un cuerpo gris y uno real	15
2.7. Espectro emitido en el proceso de fusión flash de una planta industrial a) Sin calibrar y b) Calibrado (Fuente: Arias et al. 2018)	17
2.8. a) Espectro de una llama de gas natural y b) Espectro discontinuo (Fuente: Arias et al. 2012)	19
2.9. Esquema de análisis multivariado (Fuente: Porízka et al. 2018).	21
2.10. Esquema de obtención de componentes principales (PC's) (Fuente: Elaboración propia).	22
3.1. Montaje en la planta piloto "Dr. Igor Wilkomirsky UdeC.	25
3.2. a) Sonda de alta temperatura. b) espectrómetro USB4000. c) Dosificador Doser (Fuente: Elaboración propia)	26

4.1. Espectros de emisión de sulfuros a 1000 °C (Fuente: Elaboración propia). . .	30
4.2. Histograma de temperaturas calculadas por el método de dos colores para partículas de a) Pirita y b) Calcopirita bajo un tamaño menor a 38 μm (Fuente: Elaboración propia).	33
4.3. Gráfico de scores de los diferentes minerales en el plano PC1-PC2 (Fuente: Elaboración propia).	34
4.4. Gráfico de scores de sulfuros y el background (Fuente: Elaboración propia). .	35
4.5. Gráfico de los 4 primeros loadings (Fuente: Elaboración propia).	36
4.6. Loadings de emisión de sulfuros minerales (Fuente: Elaboración propia). . . .	36
4.7. Espectros de combustión de mezclas de calcopirita y pirita (Fuente: Elaboración propia).	37
4.8. Gráfico de scores calcopirita y pirita (Fuente: Elaboración propia).	38
4.9. Gráficos de loadings de las diferentes mezclas de pirita-calcopirita (Fuente: Elaboración propia).	39
4.10. Gráfico de loadings de las mezclas (a) P30C70 y (b) P70C30 (Fuente: Elaboración propia).	40
4.11. Análisis APM parcial de la calcina producto de la combustión de pirita (Fuente: Elaboración propia).	42
4.12. Espectros de emisión de pirita a diferentes tamaños de partículas (Fuente: Elaboración propia).	43
4.13. (a) Gráfico de loadings de la muestra Cpy-325+400 y (b) Loading PC2 – Perfil FeO referencia (Fuente: Elaboración propia).	43
4.14. Diagrama de fases Fe-O (Fuente: Factsage).	44
4.15. Análisis APM parcial de la calcina producto de la combustión de calcopirita (Fuente: Elaboración propia).	46

4.16. Análisis APM a diferentes tamaños de la calcina producto de la combustión de calcopirita (Fuente: Elaboración propia). 46

4.17. Espectros de emisión de calcopirita a diferentes tamaños de partículas (Fuente: Elaboración propia). 47

4.18. Gráfico de loadings de la muestra Cpy-325+400 (Fuente: Elaboración propia). 48



Lista de abreviaturas

Abreviaturas

PCA	P rincipal C omponents A nalysis (análisis de componentes principales)
PC	P rincipal C omponent (componente principal)
QEMSCAN	Q uantitative E valuation of M inerals by S CANning electron microscopy
DRX	D ifracción de R ayos X
NIR	Near-InfraRed (infrarrojo cercano)
VIS	VISible (visible)
UV	UltraViolet (ultravioleta)
Bn	Bornita
Cpy	Calcopirita
Cs	Calcosina
Cv	Covelina
Enr	Enargita
Mt	Magnetita
Po	Pirrotina
Py	Pirita
Qtz	Cuarzo



Lista de símbolos

símbolos

$E(\lambda)$	Radianza en una longitud de onda determinada
$E_{BB}(\lambda)$	Radianza de un cuerpo negro en una longitud de onda determinada
C_1, C_2	Constantes
d_{50}	Tamaño medio
d_{80}	Diámetro bajo el cual se encuentra el 80 % de la masa
ΔH	Entalpia de reacción
λ	Longitud de onda
T	Temperatura
U	Matriz de scores
V	Matriz de loadings
X	Matriz de datos original



CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

En la actualidad muchos de los equipos que se usan en la industria metalúrgica tienen su origen hace más de 50 años, y aun a la fecha estos son una opción a utilizar en nuevos proyectos metalúrgicos. Esta situación se debe en gran parte a las mejoras que han experimentado dichos reactores y al conocimiento que han adquirido los operadores sobre el control de los procesos metalúrgicos. Uno de estos casos tiene como protagonista al horno flash, el cual desde su implementación comercial a finales de la década de 1940, ha demostrado ser uno de los métodos más limpios y eficientes para producir cobre, llegando a ser el responsable de fundir el 50 % del concentrado de cobre del mundo. Aun con todo ello este reactor no está exento de tener necesidades para optimizar su operación, una de ellas es el uso de instrumentación capaz de monitorear al interior del horno, específicamente la llama de combustión de concentrados; superar esta necesidad permitiría implementar estrategias de control automático en tiempo real.

1.1 Fusión flash de concentrados de cobre

A partir de su creación, el proceso de fusión flash ha experimentado mejoras en su eficiencia. La alta eficiencia del proceso recae en la interacción entre el concentrado de cobre, el fundente y el oxígeno, la cual ocurre en los quemadores de concentrado. Antes de la inyección del concentrado y el fundente en la parte alta de la torre de reacción, estos se mezclan para garantizar la homogeneidad de las reacciones a lo largo del reactor y se utiliza aire enriquecido con oxígeno para mejorar la cinética de la reacción

En el quemador de concentrados las reacciones tienen lugar rápidamente y producen una cantidad sustancial de calor que conduce a la fusión de las partículas del concentrado. Las gotas de fundidos caen desde la parte superior de la zona de reacción hasta el sedimentador, creando dos capas inmiscibles de mata y escoria, como se muestra en la Figura 1.1. Estas fases de escoria y mata se descargan periódicamente a través de orificios separados. El gas residual, que consiste principalmente en SO_2 y N_2 , fluye a través de la caldera, para recuperar el calor generado en las reacciones. Debido que las partículas experimentan fragmentación se produce material muy fino [1], lo que representa alrededor del 5 % de arrastre respecto de la carga alimentada, lo que ha llevado al uso de precipitadores electrostáticos para recuperar dichos polvos y reciclarlos de nuevo al sistema de alimentación del horno, o bien tratarlos para remover elementos contaminantes y también valorizar otros elementos

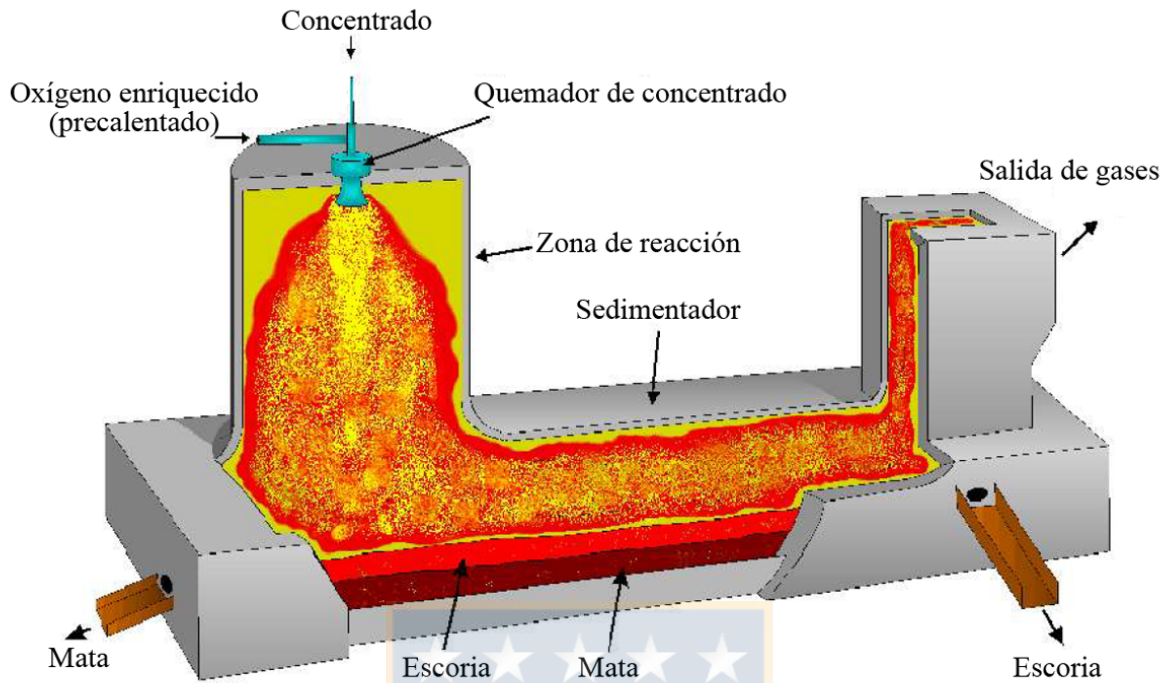


Figura 1.1: Horno de fusión flash con sus principales secciones y flujos de material

metálicos, principalmente Cu.

1.1.1 Control operacional del horno de fusión flash

El control operacional del horno de fusión flash, se realiza en base al análisis químico del concentrado, a partir del cual se determina el balance de masa y energía, este último define los parámetros de coeficiente de oxígeno y de enriquecimiento[2].

La operación del horno de fusión flash tiene como objetivos lograr una mata con determinada ley de cobre y controlar la temperatura de las fases fundidas. Para lograr esto se basa en los siguientes parámetros:

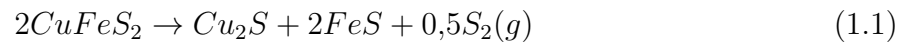
- La tasa de alimentación de la carga seca destinada al quemador de concentrados, la cual es necesaria para producir una cantidad determinada de mata por unidad de tiempo.
- El coeficiente de oxígeno que indica la cantidad de oxígeno por tonelada de concentrado necesaria para producir la extracción del hierro y azufre, y producir una mata con cierta ley.
- El enriquecimiento de oxígeno, es la cantidad de oxígeno en el aire enriquecido, considerando la adición de nitrógeno para obtener una determinada temperatura de mata y escoria.

- La tasa de adición de fundente, tiene por objetivo dosificar SiO_2 , controlando la razón Fe/SiO_2 en la escoria final y la cantidad de magnetita formada.

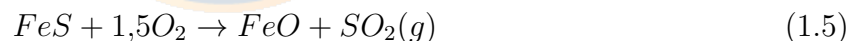
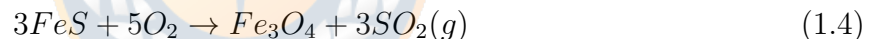
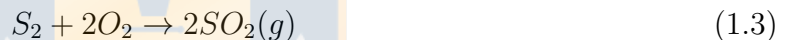
1.1.2 Reacciones químicas

Una fracción significativa de los concentrados de cobre comerciales están compuestos principalmente de $CuFeS_2$ y FeS_2 , es por ello que se han realizado varios estudios sobre las reacciones que tienen lugar en la zona de reacción.

El concentrado de cobre se descompone endotérmicamente de acuerdo con las siguientes reacciones:



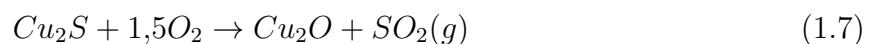
Posteriormente el azufre liberado (azufre pirítico) se quema espontáneamente, así mismo FeS se oxida primero produciendo FeO y Fe_3O_4 .

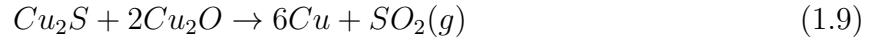


Junto con el concentrado, la sílice reacciona con el FeO para producir fayalita (Fe_2SiO_4).



Si algo de Cu_2S reacciona a Cu_2O , el exceso de FeS reduce el Cu_2O formado a Cu_2S . De esta manera, el Cu_2S no se oxida hasta que se completa la oxidación de FeS . Luego, el Cu_2S reacciona con el oxígeno para producir Cu_2O y Cu de acuerdo a las reacciones siguientes:





El Cu_2O formado, sin embargo, reacciona con el Cu_2S para formar Cu .



1.2 Monitoreo de procesos pirometalúrgicos

Una de las etapas clave en cualquier industria y en especial en la minero-metalúrgica es el monitoreo del proceso, el que permite medir variables de proceso relacionadas con la capacidad y eficiencia de producción, por lo cual estas variables pueden ser controladas permitiendo optimizar el proceso, detectar fallas, reducir pérdidas, realizar mantenimiento preventivo o predictivo, entre otras. Dentro de las categorías de sensores que permiten realizar estas tareas, encontramos los basados en tecnologías optoelectrónicas, capaces de medir la variable de interés en forma remota y sin contacto directo.

Un ejemplo claro de los avances tecnológicos en el monitoreo de procesos a alta temperatura, es el caso de la implementación del OPC[®] de Semtech en la etapa de conversión de mata a blíster, el cual ha logrado un control continuo y preciso de los procesos a través del análisis en línea del gas de proceso usando espectroscopia óptica. La viabilidad de la tecnología se ha demostrado en un gran número de pruebas a gran escala en plantas de producción y en varias instalaciones comerciales, esto ha generado considerables beneficios económicos para la eficiencia de las plantas y la vida útil de los activos [3].

La industria del acero actualmente cuenta con instrumentos de detección en línea de escoria, como es el Slag Detection Systems de AMETEK [4], el cual tiene su aplicación en la acería al oxígeno. Este instrumento mide la radiación infrarroja en la banda de $0.7-20\mu m$ y funciona en modo online analizando el metal fundido durante la colada, de esta forma se detecta el porcentaje de escoria que pueda contener el metal fundido.

El horno de fusión flash aun siendo un reactor estable requiere de instrumentación que le permita conocer la temperatura de la llama y las principales fases que se forman. Una de estas fases es la magnetita, la cual tiende a formarse en las llamas altamente oxidantes[5], al precipitar en la escoria como una fase sólida, y sí la cantidad formada es excesiva, la viscosidad de la escoria aumenta rápidamente generando ineficiencias en la separación de fases [6] [7] [8], así como también pérdidas por arrastre mecánico del cobre en la escoria.

En base a lo mencionado, este trabajo busca encontrar patrones característicos de los espectros emitidos en el rango VIS-NIR durante la combustión de sulfuros en un horno drop-tube de laboratorio. Los resultados obtenidos pueden dar paso a futuras investigaciones que terminen en un sistema de monitoreo con capacidad de implementarse a nivel industrial.

1.3 Objetivo General

Este trabajo de investigación tiene como objetivo principal identificar las especies minerales y fases que estén presentes durante la combustión de sulfuros de cobre y hierro en un horno drop-tube de laboratorio. Como soporte en este proceso de caracterización se hará uso de espectrometría óptica de emisión y análisis multivariado.

1.4 Objetivos específicos

- Realizar la combustión de sulfuros ($CuFeS_2$, FeS_2 , Cu_2S y FeS) en un reactor drop-tube en condiciones controladas de tasa de alimentación, mezcla de gas comburente y temperatura.
- Realizar mediciones espectrales en el rango visible e infrarrojo cercano (VIS-NIR), durante la combustión de los sulfuros.
- Caracterizar los espectros emitidos en la combustión de partículas de sulfuros de Cu y Fe.
- Determinar la temperatura de la nube de combustión de los sulfuros por el método de pirometría de dos colores.
- Aplicar análisis multivariado para la clasificación espectral de los sulfuros que reaccionan en la nube de combustión.
- Comparar peaks o perfiles espectrales reportados en la literatura con los espectros obtenidos de cada prueba.
- Evaluar el efecto de la granulometría de los sulfuros en el espectro de emisión de la nube de combustión de calcopirita y pirita.
- Analizar los espectros de emisión obtenidos durante la combustión de mezclas binarias de calcopirita-pirita.

CAPITULO 2

REVISIÓN BIBLIOGRAFICA

2.1 Oxidación de partículas de sulfuros a altas temperaturas

La comprensión de la oxidación de sulfuros minerales a altas temperaturas es de gran interés tanto en la fusión flash de concentrados de cobre [9] como en la conversión flash de matas de cobre. Las partículas de concentrado de cobre que están compuestas principalmente por sulfuros de cobre y de hierro se oxidan a altas temperaturas en una atmósfera enriquecida con oxígeno, por lo que una optimización de los procesos de fusión y de conversión depende en gran medida del conocimiento del comportamiento de oxidación de las partículas que se alimentan al reactor.

La oxidación de sulfuros a altas temperaturas ha sido expuesta en la literatura a través de estudios realizados con partículas de concentrados de cobre así como de especies minerales puras, principalmente de calcopirita, pirita o calcosina. Además, estas evaluaciones fueron llevadas a cabo en ambientes controlados y por medio de técnicas de oxidación en reactores de flujo laminar [10] [11] [12] [13] [14] o de análisis termogravimétrico que se han utilizado para ese propósito [15] [16] [17] [18] [17] [19].

Kim y Themelis [1], desarrollaron el primer modelo cualitativo sobre la oxidación de sulfuros basados en información disponible en la literatura y obtenida en experimentos en planta piloto. Este modelo se presenta esquemáticamente en la Figura 2.1a. Estos autores sugirieron que la oxidación comienza en la superficie de la partícula, la cual al entrar en ignición lleva a que el núcleo del sulfuro se funda, mientras que la superficie se convierte en una mezcla sólida porosa de óxidos y sulfuros, esto conduce a la existencia de dos mecanismos responsables de la fragmentación de las partículas, los cuales son la presión interna generada por la formación de gases al interior de la partícula y el otro la formación de cenosferas.

Por su parte, los modelos desarrollados por Jokilaakso y Perez Tello consideraron dos mecanismos adicionales a los de Kim y Themelis. El primer mecanismo considera que si las reacciones de oxidación son muy intensas, la partícula puede fundirse completamente sin previa formación de una corteza de óxidos, para posteriormente desintegrarse en pequeñas gotas, mientras que el segundo considera la explosión de la corteza en pedazos y del núcleo fundido en pequeñas gotas, tal como se observa en la Figura 2.1b [12] [20].

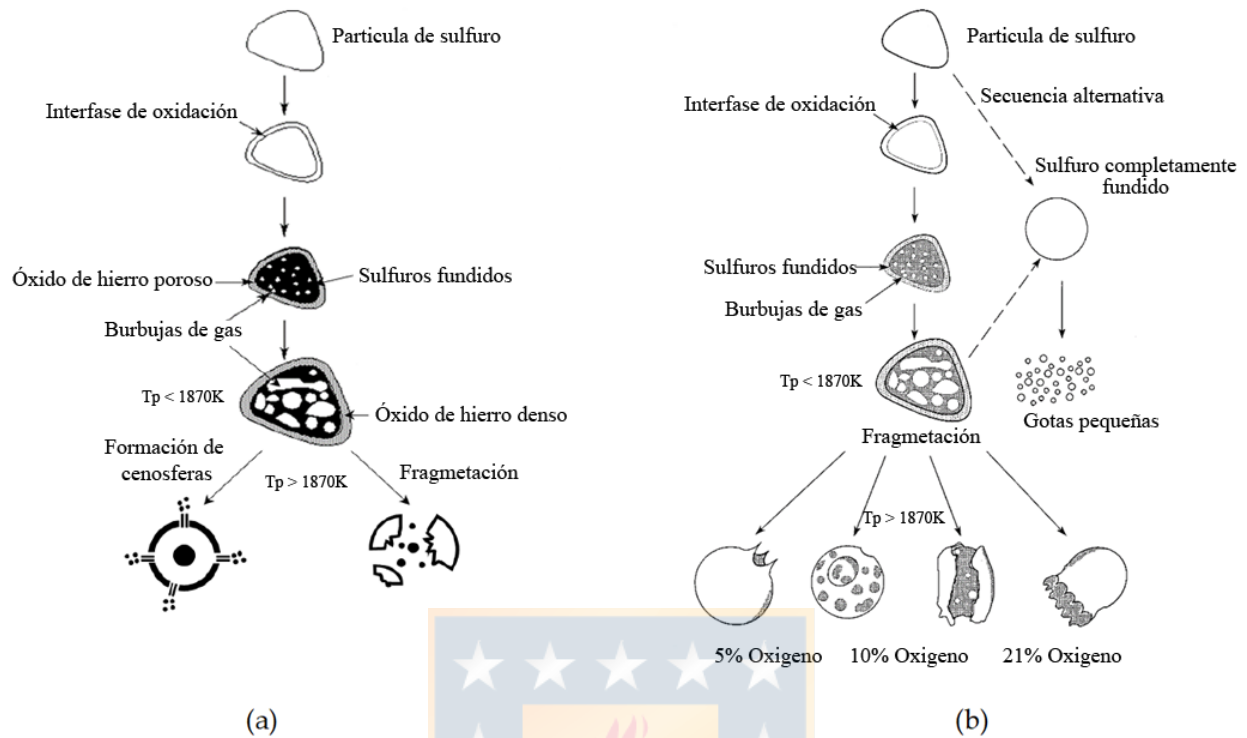


Figura 2.1: Secuencia de las transformaciones físicas, fisicoquímicas y químicas que se desarrollan en una partícula a) (Fuente : Kim y Themelis, 1986) y b) (Fuente : Perez Tello et al. 2001)

2.2 Ignición de sulfuros

Para causar la ignición de los sulfuros, es necesario calentar el mineral a una gran velocidad, del orden de miles de grados Celsius por segundo. Se considera que los sulfuros reaccionan de acuerdo con el siguiente proceso: Las partículas de sulfuros se introducen en un reactor a alta temperatura, estas se calientan por varios mecanismos como son: por convección del gas circundante, por la radiación de las paredes del reactor y de las partículas y la materia gaseosa en la llama formada por la reacción. Una vez que la partícula de sulfuro eleva su temperatura lo suficiente para experimentar descomposición térmica, el azufre que se libera emana de la superficie de la partícula y reacciona con el oxígeno. La reacción es altamente exotérmica y el calor generado se transfiere a las partículas circundantes por convección y radiación. Estas partículas responden al aumento de su temperatura provocando una aceleración de la descomposición térmica y liberación de azufre. La intensidad del proceso aumenta a medida que se libera más azufre llegando a la ignición. La reacción continúa rápidamente hasta que se haya consumido el azufre u oxígeno disponible.

2.2.1 Pirita

Jorgensen, en la década de 1980, determinó que para lograr la ignición de partículas de pirita deben calentarse entre 500 a 600 °C. En el caso de la descomposición de pirita (FeS_2) a FeS , esta se presenta a los 700 °C, durante la cual el azufre desprendido se “quema” en la superficie de la partícula; posteriormente la oxidación da como resultado a la formación de fundidos de Fe-S-O y a un aumento de la temperatura de las partículas, lo que a su vez da paso a la formación de magnetita por encima de 1600 °C [21].

Tuffrey, a partir de sus experiencias en laboratorio, indica que la concentración de oxígeno en el gas tiene una fuerte influencia en la combustión de la pirita, como ejemplo entre 10 y 40 %, la temperatura de la partícula aumenta linealmente de aproximadamente 1700 a más de 2700 °C, mientras que a concentraciones intermedias entre 40 y 80 %, la reacción parece ser independiente de la concentración de oxígeno, con temperaturas de 2700 a 3100 °C, mientras que superiores al 80 %, se midieron mayores tasas de calentamiento, pero las temperaturas máximas se limitaron a 2900 a 3200 °C [22]. El mecanismo de combustión descrito por este autor se observa en la Figura 2.2.

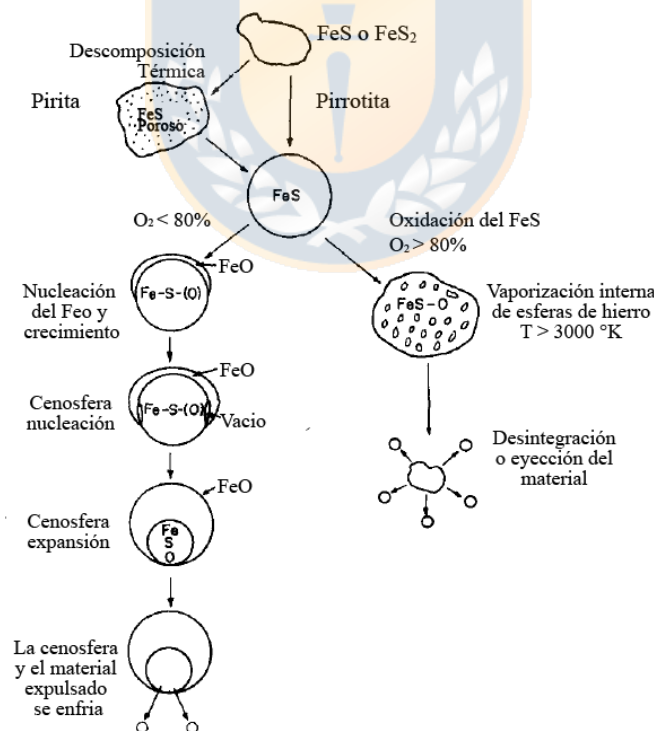


Figura 2.2: Diagrama esquemático del mecanismo de combustión de pirita / pirrotina (Fuente: Tuffrey et al. 1995).

2.2.2 Calcopirita

Se consideró inicialmente que las partículas de calcopirita experimentan tres etapas diferentes durante el proceso de fusión flash [23], la cual parte con la descomposición térmica de calcopirita y la disociación de azufre lábil, para posteriormente darse la oxidación en fase gaseosa del azufre y por último la oxidación de los sulfuros descompuestos resultantes por reacción gas-sólido y/o gas-líquido.

Por su parte, Jorgensen concluyó que la ignición de la calcopirita se presenta aproximadamente a 480 °C, y que esta se desencadena por la descomposición de una solución sólida intermedia, la cual libera azufre y produce una capa porosa sobre la partícula, lo que permite el ingreso de oxígeno [24]. Asimismo, el tamaño de partícula influye en el tiempo que se requiere para alcanzar la ignición y la cantidad final de azufre residual, por lo que para el mismo tiempo de residencia en un reactor, las partículas gruesas tienen un mayor porcentaje de azufre que las más pequeñas al salir del reactor (Figura 2.3).

La reacción adicional a solución sólida intermedia y la liberación de una pequeña cantidad de azufre, produce una solución sólida de bornita. La solución sólida intermedia y la bornita son las fases comúnmente evidentes en las texturas de exsolución. La producción de bornita provoca la liberación de hierro que reacciona para formar magnetita [25] [26].

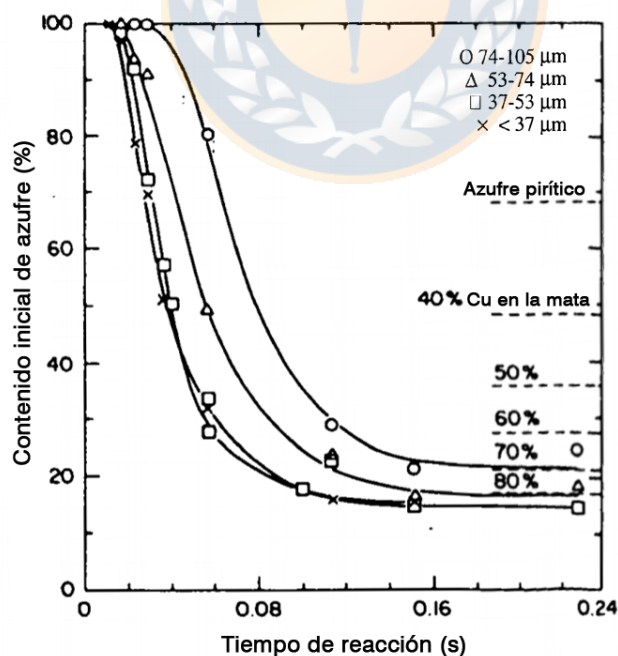


Figura 2.3: Efecto del tamaño de partícula en la oxidación del concentrado de calcopirita en aire a 700°C (Fuente: Jorgensen et al. 1983).

2.2.3 Distribución de tamaño de partícula y enriquecimiento de oxígeno

El tamaño de partícula es una variable muy importante en el proceso de fusión flash. Una reducción en la distribución del tamaño de partícula de un concentrado aumentará el área superficial disponible generando una mayor velocidad de reacción [27], esto a su vez afecta el tiempo que tarda una partícula en entrar en ignición, donde las partículas más grandes requieren más tiempo para alcanzar la temperatura de ignición [28].

Los estudios sobre la ignición de concentrados en condiciones simuladas de fusión flash han demostrado que aumentar el contenido de oxígeno del gas de proceso de 21 a 100 % causa un aumento en la velocidad de reacción, pero tiene un efecto insignificante en la temperatura a la que ocurre la ignición [29] [27].

Esta observación fue apoyada por Munroe [30] quien fundió concentrados de cobre utilizando un horno flash piloto (7 a 12 kg/h de alimentación de concentrado), e informó que el grado general de eliminación de azufre no se vio afectado significativamente por el enriquecimiento de oxígeno, aunque la velocidad de reacción se incrementó notablemente. Se encontró que a un nivel de 50 % de enriquecimiento de oxígeno, el 75 % de la eliminación de azufre se produjo a los 0.8 m desde el punto de entrada del concentrado. Al 21 % de oxígeno no se alcanzó el mismo nivel de eliminación de azufre hasta que se alcanzó en un punto a 2 m por debajo del punto de alimentación. Estos hallazgos fueron consistentes con la evidencia obtenida a partir de estudios de modelos matemáticos del proceso de fusión flash [31] [32] [33].

2.3 Evaluación de oxidación a nivel de laboratorio

Se pueden considerar que los hornos de fusión flash están conformados por dos zonas principales, que son la torre o zona de reacción donde se lleva a cabo la oxidación del concentrado de cobre en conjunto con la sílice y el gas oxidante (aire enriquecido con oxígeno) y el sedimentador en el cual se da la separación entre la mata y la escoria. Para comprender mejor la reacción de oxidación de las partículas de concentrado de cobre, se han realizado experimentos a escala piloto y de laboratorio con hornos de flujo laminar y mediante muestreo en la zona de reacción. Adicionalmente, en años recientes se está haciendo uso de la técnica Hot-Thermocouple Method (HTC) para observar los procesos de reacción en el quemador de concentrado [34].

2.3.1 Reactor de flujo laminar

Este reactor a escala de laboratorio es esencialmente un tubo vertical rodeado por un elemento de calentamiento, en el cual las partículas y el gas ingresan por la parte superior

del horno a través de un tubo alimentador para luego fluir hacia abajo en flujo laminar. Esta técnica se empleó originalmente en el estudio de la descomposición de combustible pulverizado [35], pero desde entonces se ha aplicado a los estudios de sulfuros minerales [10], estando Jorgensen y Otsuka entre los primeros [36] [37] que estudiaron la ignición de sulfuros en condiciones simuladas de fusión flash.

Aunque las condiciones dentro de un horno de flujo laminar no se parece a la naturaleza turbulenta del flujo al interior de un horno de fusión flash, los estudios en un sistema similar, como el de combustibles de carbón pulverizado, han demostrado que la escala mínima de un remolino turbulento es 10-100 veces el diámetro de las partículas [11]. Por lo tanto, dentro de esta dimensión, se puede considerar que el flujo de gas es “no turbulento”, y los datos generados por estos experimentos se pueden usar para determinar algunos de los factores que afectan el proceso de ignición.

Por su parte, Hahn consideró que en el horno de flujo laminar las condiciones serán más oxidantes que las del horno flash debido al exceso de oxígeno disponible. Por lo tanto, los productos de reacción procedieron al estado de oxidación más alto. También sugirió que las temperaturas de partículas registradas fueron más altas que las esperadas en el sistema industrial[38].

En los últimos 5 años se ha presentado una “nueva ola” de investigaciones sobre la combustión de sulfuros minerales y de concentrados de cobre, estas han sido desarrolladas haciendo uso de reactores drop-tube y principalmente por el grupo de investigación del DIMET-UdeC. Estas experiencias realizadas han dado el paso desde el análisis de la combustión de partículas individuales al estudio de una nube de combustión de partículas [39] [40] [41] [42] [43].

2.3.2 Medición de la temperatura

Jorgensen en 1981 [11] midió la temperatura de partículas de pirita en el interior de un reactor flujo laminar como el que se observa en Figura 2.4, este se encontraba equipado con puertos de visualización, por los cuales la energía emitida por las partículas individuales era captada por el pirómetro de dos colores. Los filtros ópticos de paso de banda estrechos utilizados en este trabajo tenían longitudes de onda de paso de banda central de 540 y 580 *nm*, respectivamente.

El pasar de los años llevó, a la mejora de la técnica como se puede apreciar en el trabajo de Tuffrey et al [14], quien también midió la temperatura de la pirita y registró valores mucho más altos (máximo 3127 °C) a las reportadas por Jorgensen, lo cual se atribuyó a una velocidad más rápida del sistema de adquisición de datos del pirómetro utilizado por Tuffrey. Posteriormente muchos estudios sobre la cinética de combustión, mecanismos de

reacción, medición de tamaño de partículas, entre otros, han aplicado la pirometría de dos colores como soporte en sus experiencias [44] [45] [46] [47].

Los últimos trabajos reportados han sido realizados por parte del DIMET-UdeC, los cuales han hecho uso de un espectrómetro OceanOptics4000® para determinar la temperatura por el método de dos colores usando diferentes rangos espectrales de toda la radiación captada, para esto usaron una fibra óptica aislada de alta temperatura [40] [43].

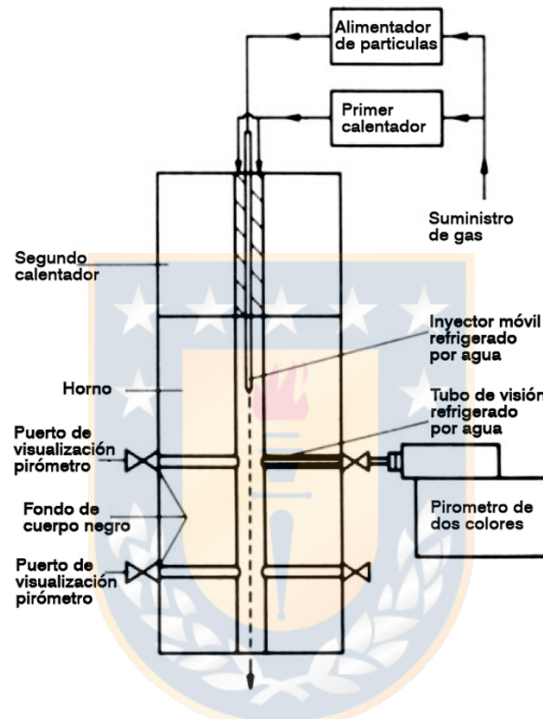


Figura 2.4: Diagrama esquemático de reactor de flujo laminar - Pirómetro de dos colores
(Fuente: Jorgensen y Zuiderwyk, 1985)

2.4 Pirometría

La radiometría es una ciencia que se ocupa de la medición de los fenómenos de transferencia de energía por radiación desde una fuente a un detector en diferentes rangos espectrales. Cuando esta transferencia de energía se normaliza a la respuesta espectral del ojo de un observador humano, se denomina fotometría. Al trabajar lo anterior en el monitoreo de procesos a alta temperatura, entonces se le llama pirometría. En el caso de objetos de estudio que están siendo iluminados por fuentes naturales o artificiales, y que afectan además al fondo de la imagen, los elementos de interés pueden ser detectados únicamente cuando poseen diferencias de reflectancia con su entorno. En el caso de este trabajo este no será un problema

ya que es el proceso en sí mismo el que está emitiendo la radiación.

2.4.1 Radiación térmica

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

La parte visible del espectro electromagnético, denominada luz, se encuentra entre 0.4 y $0.76\mu\text{m}$. Las regiones infrarroja y ultravioleta son más extensas cubriendo desde los 0.76 a $100\mu\text{m}$ y 0.01 a $0.4\mu\text{m}$. La radiación está siendo absorbida o transmitida en toda la extensión del volumen de la materia, por lo que la radiación es un fenómeno volumétrico, sin embargo en sólidos no transparentes como metales y rocas, se considera que la radiación es un fenómeno superficial.

2.4.2 Radiación de cuerpo negro y ley de Planck

Un cuerpo negro es un objeto que absorbe toda la energía irradiada en su superficie, lo que implica que no refleja nada de esta radiación. Además, el cuerpo negro emite radiación en forma uniforme en toda su superficie, la cual se llama radiación de cuerpo negro. Los cuerpos no emiten radiación en la misma intensidad en todas las longitudes de onda, sino que siguen un comportamiento definido por la ley de Planck. En la Figura 2.5 se puede ver la emisión espectral de un cuerpo negro a diferentes temperaturas.

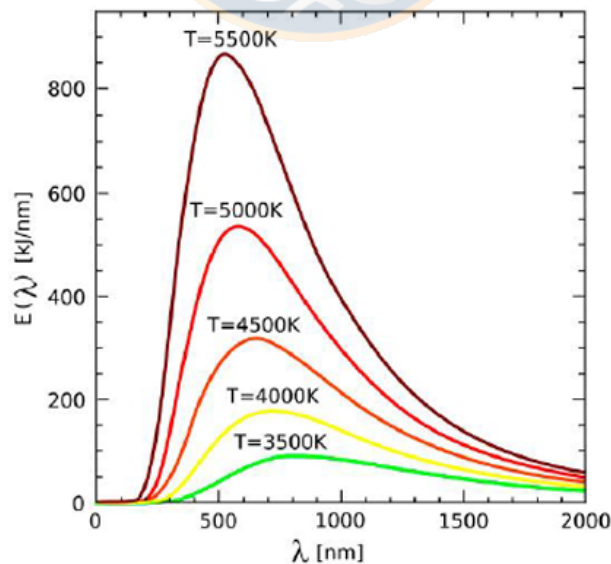


Figura 2.5: Espectro de radiación de un cuerpo negro a diferentes temperaturas

Se define un cuerpo negro como un emisor absorbedor perfecto de la radiación. A una determinada temperatura T y una longitud de onda específica λ_i , ninguna superficie puede emitir más energía que un cuerpo negro. Un cuerpo negro absorbe toda la radiación incidente, en todas las longitudes de onda. La radiación emitida de un cuerpo negro, es la cantidad de energía emitida a una determinada temperatura, por unidad de tiempo, por unidad de área superficial, está dada por la ley de Stefan-Boltzmann[48]:

$$E(T) = \sigma T^4 \quad (2.1)$$

Donde $\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$ es la constante de Stefan-Boltzmann

La radiación emitida por todo cuerpo sobre el cero absoluto es función de la temperatura y de la longitud de onda. Planck formuló la distribución de la radiación espectral emitida $E(\lambda, T)$ (radianza) por un cuerpo negro a una temperatura T como se muestra en la Ecuación (2.2).

La ley de Planck y la aproximación de la ley de Wein relacionan la intensidad de emisión ($E(\lambda, T)$) de un cuerpo negro con la temperatura absoluta (T) y la longitud de onda (λ). La ley de Wein puede ser declarada[48].

$$E(\lambda, T) = \frac{C_1}{\lambda^5 \cdot \left[\exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1 \right]} \quad (2.2)$$

Donde $c_1 = 8\pi hc^2 = 1,498 \times 10^{-15} [\text{Wm}^2]$, $c_2 = \frac{hc}{k} = 1,4385 \times 10^{-2} [\text{mK}]$, h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz, k es la constante de Boltzmann, λ es la longitud de onda y T es la temperatura del cuerpo negro.

2.4.3 Emisividad

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

La emisividad es una razón entre la radianza de un cuerpo real y un cuerpo negro (ideal) el cual es considerado como un objeto con radianza perfecta. Esta se puede calcular como se

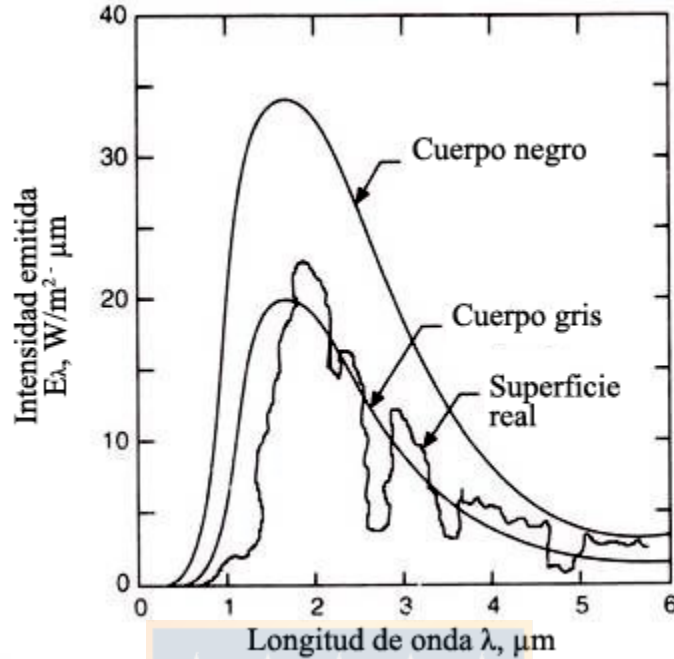


Figura 2.6: Emisión de un cuerpo negro, un cuerpo gris y uno real

muestra en la Ecuación (2.3).

$$\varepsilon(\lambda) = \frac{E(\lambda)}{E_{BB}(\lambda)} \quad (2.3)$$

Donde $E(\lambda)$ es la radianza de un cuerpo real para una longitud de onda determinada y $E_{BB}(\lambda)$ es la radianza asociada a un cuerpo negro para la misma longitud de onda.

En el caso de radiación con emisividad constante en algún rango de longitud de onda, se le denomina cuerpo gris. Muchos cuerpos negros comerciales poseen radiación de cuerpo gris en ciertos intervalos de longitudes de onda, siendo sus emisividades cercanas a 1 o mayores a 0.9.

2.5 Mediciones radiométricas y aplicaciones en procesos de combustión

Muchos estudios han aplicado las mediciones radiométricas en los estudios de combustión de partículas de carbón, combustibles fósiles y en menor medida de sulfuros minerales. A partir del pirómetro de Jorgensen, que se enfocaba en la medición de la temperatura de partículas individuales, se ha pasado a la determinación de la distribución de tamaños de un conjunto de partículas como citan Joutsenoja y Laurila, quienes se basaron en la proporcionalidad del flujo de radiación medido y el área de la sección transversal de una partícula

a una temperatura conocida [11] [49] [46].

Los autores citados anteriormente y otros más han presentado similitudes en sus experiencias durante el uso de pirómetros ópticos, los cuales están ubicados de forma lateral en los reactores (horno drop-tube) y en su mayoría usaban únicamente dos longitudes de ondas para determinar la temperatura. Estas condiciones permitieron evaluar la combustión de partículas individuales y ser la base para estudiar nubes de combustión de partículas, claro está que en este último caso, se usó sensores capaces de medir en un rango amplio de longitud de onda (VIS-NIR) y fibras ópticas que resistan altas temperaturas.

En los últimos años los espectrómetros han permitido obtener espectros de radiación en un amplio rango de longitudes de ondas, esto debido a que la radiación incidente es difractada hacia una agrupación lineal de detectores, los cuales están asociados a una longitud de onda específica. Keyvan et al. [50] [51] determinaron la temperatura de la llama en hornos a gas natural por medio del método de dos colores, esto último en el rango espectral VIS-NIR, el cual era proporcionado por un espectrómetro Ocean Optics S2000[®].

Por su parte Romero et al. utilizaron un espectrómetro cuyo rango espectral estaba entre 200 y 850 *nm*, con el que proporcionaron la estequiometría de la llama en tiempo real, y asimismo monitorear la temperatura, todo esto realizado un horno de combustión a gas natural para producir vidrio [52]. Un caso similar es el de Cai et al., quienes utilizaron el ajuste por mínimos cuadrados de la emisión de llamas de carbón a una emisión de cuerpo gris teórica, para ello contaron con la temperatura y la emisividad como parámetros de ajuste, con lo cual compararon la curva de ajuste con la curva medida para verificar la suposición de cuerpo gris en función de la calidad del ajuste [53].

Los investigadores de la UdeC han reportado mediciones espectrales de la combustión de sulfuros en pruebas de laboratorio, estas se llevaron a cabo usando un espectrómetro Ocean Optics USB4000[®] para clasificar por longitud de onda toda la radiación captada por una fibra óptica de alta temperatura, esto permitió obtener el valor de la temperatura de la nube de combustión; lo diferente de estas mediciones con las anteriores radica en captar la radiación emitida desde la parte superior del horno drop-tube donde se realizaron las pruebas [40].

La literatura sobre aplicaciones de la espectroscopia a nivel industrial es escasa, uno de los pocos ejemplos es el mencionado por Sun et al., quienes realizaron mediciones sobre la llama de una caldera de carbón de combustión de 420 *ton/h*, para lo cual contaron con ocho puntos de medición, los que se habilitaron en las esquinas del horno para cada uno de los quemadores, con ello se llegó a analizar la información espectral y calcular de la temperatura y emisividad. El rango de longitud de onda entre 500 y 900 *nm* se selecciona como el rango apropiado para los cálculos de temperatura [54].

Desde el año 1994 la Scandinavian Emissions Technology (Semtech) ha desarrollado e industrializado una tecnología de detección remota, basada en la óptica y espectroscopia, para el monitoreo continuo de procesos de conversión de matas de cobre. El sensor OPC[®] consiste en una fibra óptica y un espectrómetro, que capta la luz emitida por los gases de salida del proceso de conversión a altas temperaturas. La señal consiste en un continuo de radiación del cuerpo negro que está superpuesta con líneas discretas de emisión atómica y molecular, como la señal que se adquiere en la investigación actual. Las líneas de emisión molecular de las especies de plomo *PbS*, *PbO* y *CuOH* resultaron ser buenos indicadores del estado de oxidación del proceso, la composición promedio de la fase gaseosa permite inferir el estado promedio de la masa fundida. La radiación que emiten los gases se muestra en longitudes de onda bien definidas, que son características para cada átomo y molécula, con intensidades que dependen de la concentración de la fase gaseosa [55] [56] [57] [58] [59].

Las investigaciones experimentales realizadas por el equipo de la UdeC, llevaron a realizar mediciones en el horno flash de la fundición de Chagres, lo que permitió capturar los espectros de emisión, por medio de una fibra óptica protegida por una sonda de acero refrigerada con nitrógeno, esta sonda se introdujo a través de una de las mirillas situadas en el techo de la torre de reacción del horno, lo que permitió que la fibra se enfocara directamente hacia la llama [43] obteniendo espectros como los presentados en la Figura 2.7; la mayoría de los espectros presentó un comportamiento idéntico a los obtenidos en pruebas de laboratorio usando un horno drop-tube.

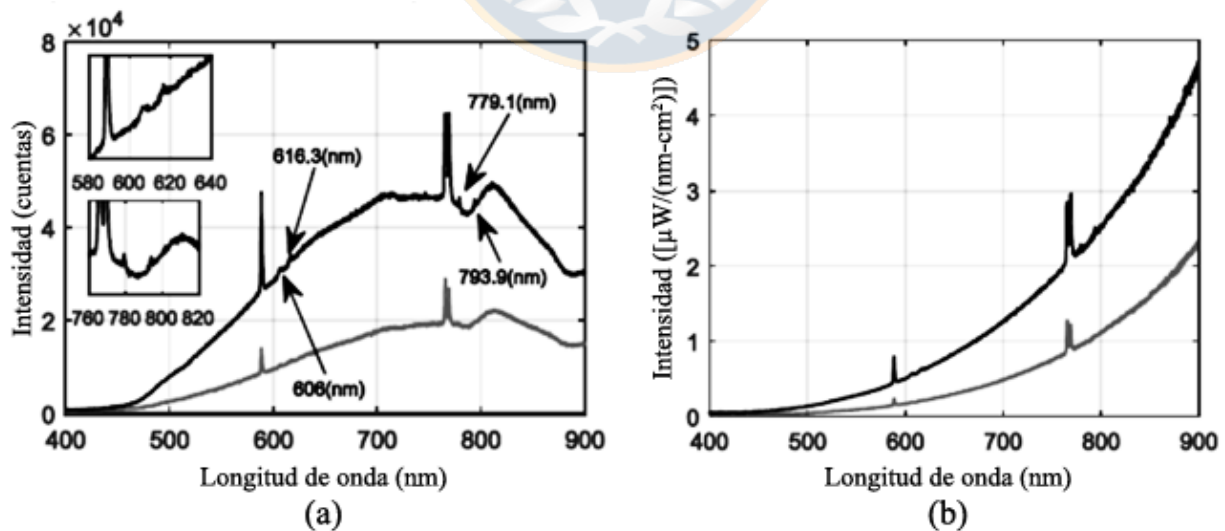


Figura 2.7: Espectro emitido en el proceso de fusión flash de una planta industrial a) Sin calibrar y b) Calibrado (Fuente: Arias et al. 2018)

2.6 Estimación de temperatura y procesamiento de señales

2.6.1 Determinación de la temperatura por el método de dos colores

El principio del método de dos colores junto con una descripción detallada del cálculo de la temperatura ha sido ampliamente documentado [60] [61]. Para longitudes de onda cortas, es decir, $\lambda \ll C_2/T$ y las temperaturas por debajo de 2700°C, la función de Planck se puede reemplazar por la aproximación de Wien:

$$\left(\frac{C_2}{\lambda T} - 1\right)^{-1} \approx \left(\frac{C_2}{\lambda T}\right)^{-1} \quad (2.4)$$

Para intensidades de emisión $E_{\lambda_A}(T)$ y $E_{\lambda_B}(T)$ que se calculan simultáneamente en las longitudes de onda λ_A y λ_B , la razón entre ellas puede expresarse por la siguiente ecuación.

$$R = \frac{E_{\lambda_A}(T)}{E_{\lambda_B}(T)} = \frac{\varepsilon_A}{\varepsilon_B} \frac{\Delta\lambda_A}{\Delta\lambda_B} \frac{\lambda_B^5}{\lambda_A^5} \exp - \frac{C_2}{T} \left(\frac{1}{\lambda_A} - \frac{1}{\lambda_B}\right) \quad (2.5)$$

Por lo tanto de la ecuación 2.5 se puede obtener la temperatura T .

$$T = \frac{C_2 \left[\frac{1}{\lambda_B} - \frac{1}{\lambda_A}\right]}{\ln \left[\frac{\varepsilon_B E_A}{\varepsilon_A E_B} \left(\frac{\lambda_A}{\lambda_B}\right)^5\right]} \quad (2.6)$$

Realizando la suposición de cuerpo gris $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$, se obtiene la temperatura aparente T^* , esta temperatura aparente desprecia el aporte de la emisividad en el cálculo.

$$T^* = \frac{C_2 \left[\frac{1}{\lambda_B} - \frac{1}{\lambda_A}\right]}{\ln \left[\frac{E_A}{E_B} \left(\frac{\lambda_A}{\lambda_B}\right)^5\right]} \quad (2.7)$$

Dependiendo del instrumento y/o sistema con que se capte las emisiones se puede considerar un factor de corrección; por lo tanto la temperatura determinada por este método sería a través de la ecuación 2.8. El factor de corrección se puede determinar mediante un procedimiento de calibración que utiliza una fuente de temperatura conocida, como es el caso de una lámpara de tungsteno como fuente de temperatura estándar para la calibración [62] [63].

$$T^* = \frac{C_2 \left[\frac{1}{\lambda_B} - \frac{1}{\lambda_A}\right]}{\ln \left[S \frac{E_A}{E_B} \left(\frac{\lambda_A}{\lambda_B}\right)^5\right]} \quad (2.8)$$

Donde S es el factor de corrección, y que es influenciado por muchos factores como la sensibilidad espectral, siendo esta última la eficiencia relativa de detección, de luz u otra señal, como una función de la longitud de onda de la señal.

2.6.2 Corrección de Línea base

El espectro de emisión espontánea de la llama puede ser considerada como la adición entre un espectro continuo (o línea de base) y espectro discontinuo.

$$I_m(\lambda_i, T) = I_c(\lambda_i, T) + I_d(\lambda_i, T) \quad (2.9)$$

Donde $i = 1, 2, \dots, N$ y $\lambda_i \in [\lambda_{min}, \lambda_{max}]$ para todo i .

El espectro continuo se caracteriza porque la energía emitida o absorbida se distribuye en un espectro continuo no discreto en una amplia región de longitudes de onda y generalmente presenta una intensidad máxima (o mínima) sobre las bandas espectrales de interés. El espectro discontinuo se caracteriza porque la energía emitida o absorbida es principalmente concentrada en una estrecha banda del espectro. Generalmente, un espectro continuo exhibe componentes de baja frecuencia mientras que la emisión discontinua se caracteriza por componentes de alta frecuencia tal cual se puede observar en la Figura 2.8 [64][65].

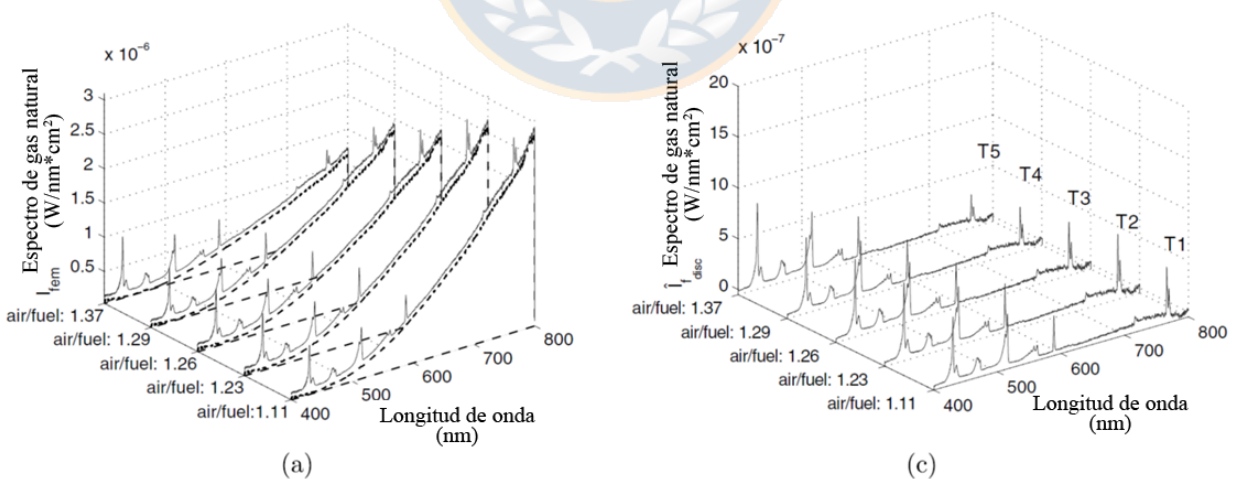


Figura 2.8: a) Espectro de una llama de gas natural y b) Espectro discontinuo (Fuente: Arias et al. 2012)

Como se indica líneas arribas un espectro de emisión se puede caracterizar como un vec-

tor $y = \{y_1, y_2, \dots, y_i\}$ donde i representa la longitud de onda. Las intensidades del espectro pueden ser modeladas como la suma del espectro ideal s con el ruido de fondo b , convolucionado con la función de transferencia del sensor p , con el ruido n agregado de forma aditiva al resultado. [66]

$$y = (s + b) * p + n \quad (2.10)$$

La función de transferencia es un modelo matemático que a través de un cociente relaciona la respuesta de un sistema (modelada o señal de salida) con una señal de entrada o excitación (también modelada). Schulze et al. indicaron que el ruido puede ser modelado como Gaussiano, y algunos componentes de este pueden ser considerados como contribuyentes a la línea de base durante la estimación. Entonces, de acuerdo al modelo de señal planteado en la ecuación (20), se busca recuperar la señal s :

$$s = (y - n) * p^{-1} - b \quad (2.11)$$

Donde p^{-1} representa la inversa de la función de transferencia.

2.6.3 Análisis multivariado

El análisis multivariado es una herramienta útil para encontrar similitudes o diferencias entre elementos que conforman un conjunto. Estos conjuntos se pueden analizar mediante técnicas supervisadas y no supervisadas (Figura 2.9).

Los métodos no supervisados, como el análisis de componentes principales (PCA) permiten la agrupación o separación de los elementos sin ningún conocimiento previo de la clase a la que pertenecen dichos elementos, esto permite identificar patrones ocultos que estén asociados a estas clases desconocidas.

Los métodos supervisados de clasificación o regresión, requieren de un conjunto o matriz de entrenamiento el cual está conformado por elementos de clase conocida. Este conjunto tiene como finalidad entrenar el algoritmo que se va usar para clasificar o cuantificar los elementos desconocidos de un conjunto, llamado conjunto o matriz de predicción.

Los métodos supervisados de clasificación tienen por objetivo clasificar los elementos en diferentes grupos, dentro de los algoritmos más usados se encuentran el Soft Independent Modeling of Class Analogies (SIMCA) y de los k -vecinos más cercanos (KNN). Por su parte los métodos supervisados de regresión tiene como objetivo cuantificar los elementos de una matriz de predicción, dentro de los algoritmos más usados se tiene la regresión lineal múltiple

(MLR), la regresión del componente principal (PCR) y los mínimos cuadrados parciales (PLS).

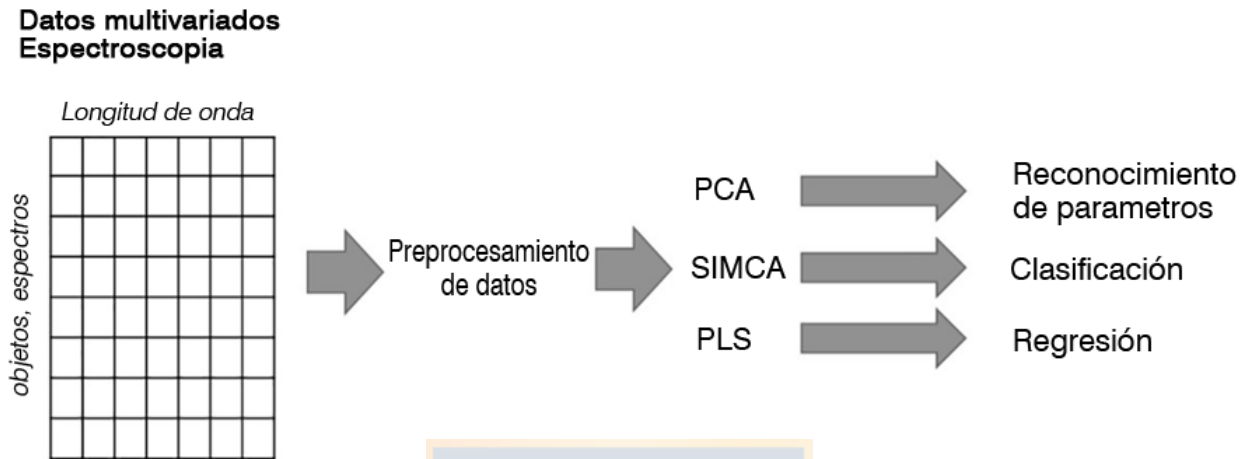


Figura 2.9: Esquema de análisis multivariado (Fuente: Poríзка et al. 2018).

Preprocesamiento de datos

Consiste en la preparación previa de los datos originales antes de aplicar algún método multivariado. Con estos tratamientos se intenta transformar matemáticamente los datos a la forma más adecuada que permita la comparación entre ellos. Dentro de los mtodos más comunes se encuentran el autoescalado y el centrado a la media.

El centrado a la media permite establecer el centro de coordenadas en el espacio de todas las variables originales, para esto se resta a cada observación el promedio de todas las observaciones para cada variable,

$$x_{ij(\text{centrado})} = x_{ij} - \bar{x}_j \quad (2.12)$$

Donde x_{ij} es el valor original, \bar{x}_j es el promedio de los datos de una columna.

El autoescalado consiste en centrar los datos para cada variable con el fin de que los valores sean comparativos. Se resta a cada observación el promedio de todas las observaciones para cada variable, de forma que la media de todas las variables es 0. De esta forma, centrar consiste simplemente en cambiar la escala de la variable, pero lo que no cambia es la distancia entre las puntuaciones de la variable.

$$x_{ij}(\text{autoescalado}) = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{S_j} \quad (2.13)$$

Donde S_j es la desviación estándar de los datos de una columna.

Reconocimiento de patrones mediante análisis de componentes principales

El análisis de componentes principales (PCA) es un método que permite reducir la dimensionalidad de los datos perdiendo la menor cantidad de información, y obteniendo así nuevas variables ortogonales (no correlacionadas) que son combinación lineal de las variables originales, e independientes entre sí.

Las nuevas variables ortogonales explican la máxima variabilidad de las muestras y las utiliza como nuevos ejes de coordenadas, llamados componentes principales (PC's). El primer componente principal es la dirección que explica la máxima variabilidad; el segundo se escoge de tal forma que sea perpendicular al primero y que explique la máxima variabilidad una vez extraída la explicada por el primer componente principal, y así sucesivamente (Figura 2.10)

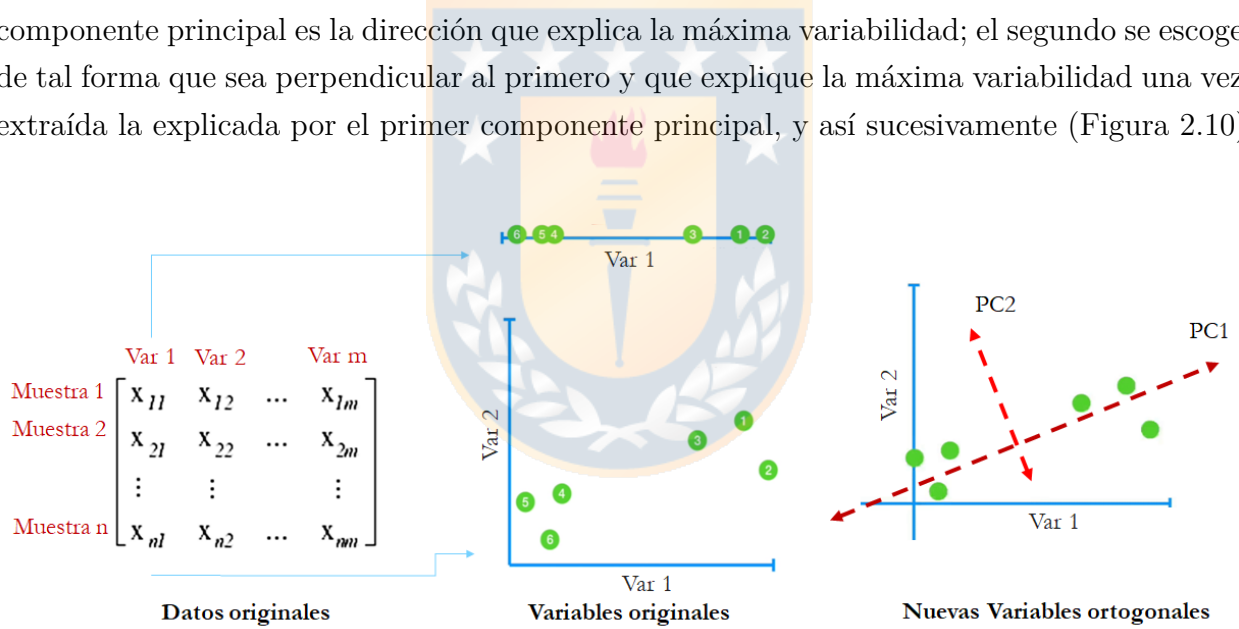


Figura 2.10: Esquema de obtención de componentes principales (PC's) (Fuente: Elaboración propia).

La idea del PCA es matemáticamente aproximar la matriz X original por un producto de dos matrices: las matrices de loadings (puntajes) y scores (cargas), de acuerdo con:

$$X = U * V^T \quad (2.14)$$

Donde X es la matriz de datos original que consta de n filas (objetos) y p columnas

(características); U es la matriz de scores con n filas y columnas d (número de componentes principales) y V^T es la matriz de loadings transpuesta con d columnas y p filas.

La matriz de scores contienen la información de cómo las muestras están relacionadas unas con otras además, mientras que la matriz de loadings reflejan el peso o relevancia de las variables originales sobre las componentes principales.

El algoritmo de análisis de componentes principales cumple con las cualidades de ser rápido, robusto y efectivo. Por lo tanto, PCA se utiliza a menudo para el procesamiento de la señal multivariada detectada (espectros característicos). El interés en PCA no se debe solo a la necesidad básica de obtener una visualización rápida de los datos en una escala dimensional más baja, sino a inspeccionar las variables más importantes [67] [68].



CAPITULO 3

MÉTODO EXPERIMENTAL

El trabajo experimental desarrollado en esta investigación ha tenido como base el “know how” adquirido de las diferentes pruebas de combustión que ha realizado el equipo del DIMET-UdeC, asimismo gran parte de los equipos que conforman el set-up experimental han sido usados nuevamente en esta investigación.

3.1 Montaje experimental

En cada una de las pruebas realizadas se buscó obtener un espectro de emisión para cada sulfuro estudiado. Por lo tanto para realizar la medición espectral, se tuvo que calentar el horno hasta la temperatura de 1000 °C, seguido a ello se conectó la sonda al sistema de refrigeración de nitrógeno y luego se introdujo a la lanza inyectora del horno, mientras que el otro extremo de la sonda se conecta al espectrómetro y este a su vez al computador en que se almacena la data espectral. El siguiente paso fue inyectar oxígeno y nitrógeno por medio de la lanza hacia el interior del horno, en este caso el caudal de los gases es controlado por unos flujómetros máscicos electrónicos. Por último, las partículas de sulfuros son adicionadas a través de alimentador rotatorio a razón de $5 \frac{g}{min}$, el cual deja caer las partículas en la parte superior de la lanza, con lo cual estas terminan ingresando al horno, donde a medida que van cayendo se calientan y combustionan debido a la alta temperatura y a la presencia del oxígeno, es en este periodo de tiempo donde la radiación emitida por las partículas es captada con la sonda para luego ser registrada. Todas las partículas que terminan saliendo por la parte baja del horno son captadas en un receptáculo con agua para su posterior análisis, mientras que los gases son succionados por el sistema de lavado para su neutralización (Figura 3.1).

Horno drop-Tube

Las pruebas contaron con un horno de calentamiento periférico por medio de resistencias recubiertas con un aislante térmico, esto le permite alcanzar una temperatura máxima de 1200°C, la cual se controla por medio de un sistema electrónico acoplado a una termocupla interna. En la sección cilíndrica hueca del horno se acopla la zona de reacción que está formada por un tubo de acero inoxidable, el cual permite ser conectado en la parte superior con una lanza refrigerada con agua para insertar la sonda, mientras que en la parte inferior se conecta una brida hueca refrigerada con agua por la cual se evacua los gases calientes y

recuperar las partículas.

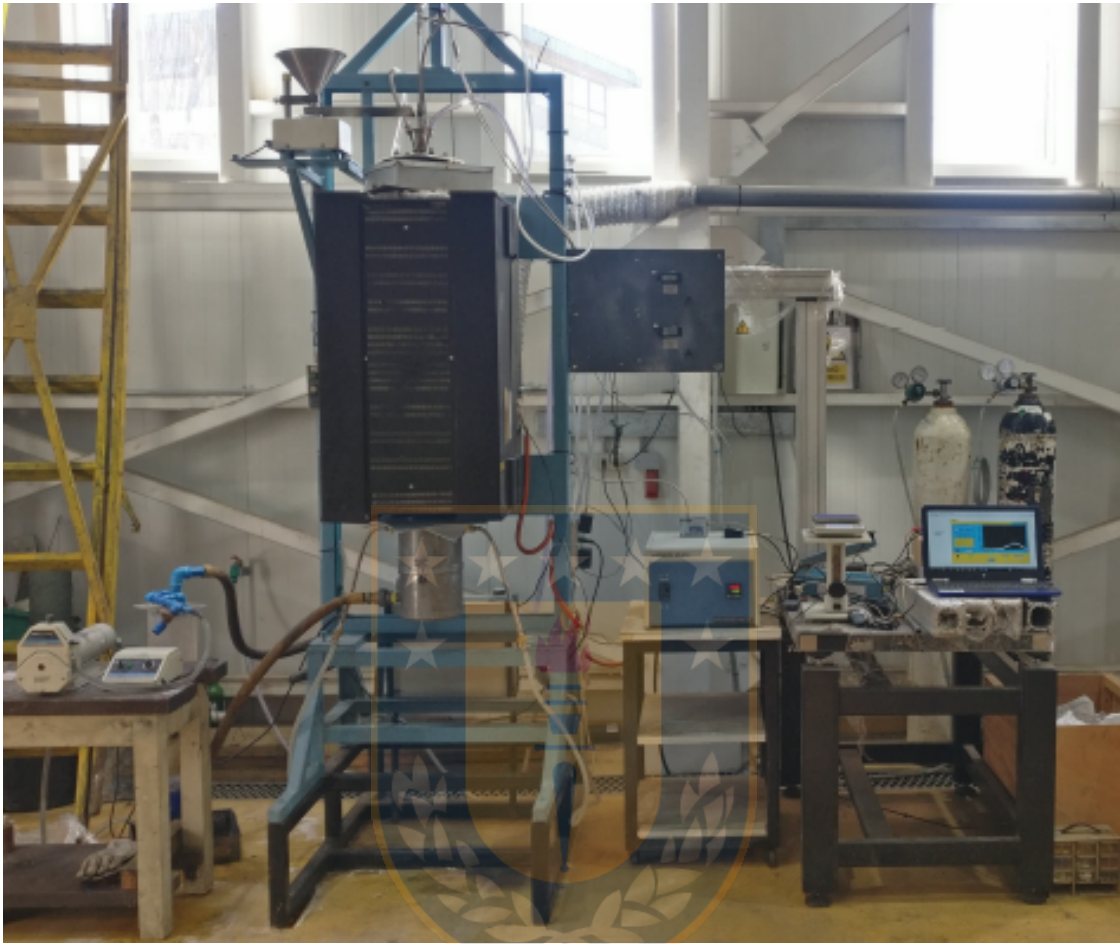


Figura 3.1: Montaje en la planta piloto "Dr. Igor Wilkomirsky" UdeC.

Lanza de inyección

Esta estructura cilíndrica de acero está compuesta por una cavidad interna por la que fluye agua a fin de refrigerar la sonda, la cual se inserta en la parte central. Además, se acopla al sistema de inyección de oxígeno y nitrógeno, lo que permite la mezcla de los gases en el interior de la lanza, para finalmente pasar a la zona de reacción por medio de un anillo perforado.

Sonda de alta temperatura

El sistema de captación de espectros cuenta con una sonda de alta temperatura diseñada por Avantes Inc., la que tiene como función captar la energía irradiada por las partículas

de sulfuros al interior del horno drop-Tube. Para cumplir esto la sonda está compuesta por una fibra óptica (VIS-NIR) que está recubierta por un tubing de acero inoxidable, y entre las paredes de ambos se puede hacer fluir nitrógeno gaseoso para mantener la sonda a una temperatura menor a los 250 °C, debido que es la máxima temperatura de servicio de la fibra (Figura 3.2).

Espectrómetro - recopilación de datos

En este trabajo se ha utilizado el espectrómetro USB4000[®] diseñado por Ocean Optics Inc., el cual puede medir intensidades de hasta 65000 cuentas digitales, en el rango espectral efectivo de 344-1034 nm (visible e infrarrojo cercano). El USB4000[®] consta de 3648 sensores de silicio en línea con resolución 0.02 nm (Figura 3.2).

La recopilación de los datos espectrales se hizo mediante la aplicación elaborada en LabView por el Dr. Carlos Toro. Mientras que el análisis se llevó a cabo usando Matlab de Mathworks Inc. y PLS_toolbox de Eigenvector Research Inc.

Sistema de alimentación

La alimentación de las partículas se llevó a cabo usando un alimentador de polvos DOSER-0.2L[®] de Lambda Instruments Inc. el cual cuenta con un sistema rotatorio acoplado aun variador electrónico que permite controlar la velocidad de alimentación bajo un rango de frecuencia de 0 a 900. Antes de realizar cada prueba se determinó la frecuencia de alimentación para mantener una taza de 5g/min (Figura 3.2).

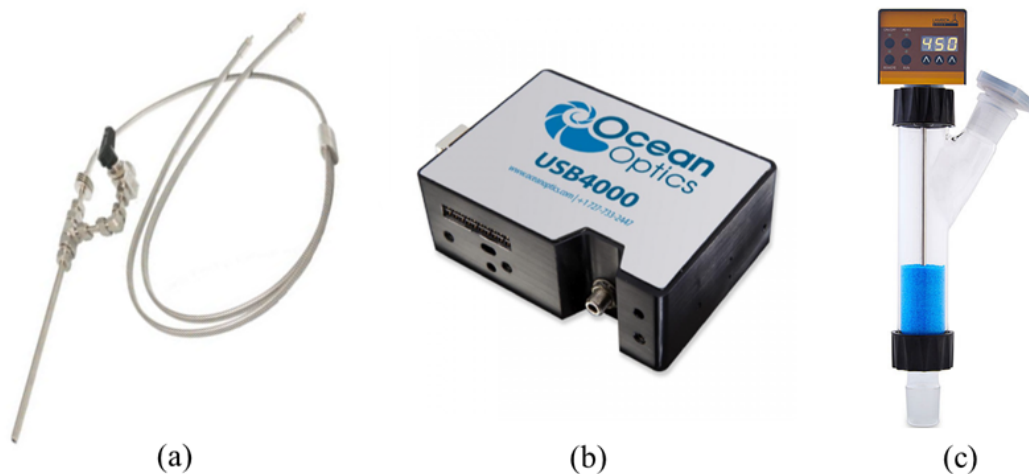


Figura 3.2: a) Sonda de alta temperatura. b) espectrómetro USB4000. c) Dosificador Doser (Fuente: Elaboración propia)

Equipos complementarios

Adicional a los equipos mencionados líneas arriba el montaje experimental incluye 3 flujómetros, de los cuales 2 son destinados al nitrógeno (electrónico y mecánico) y 1 al oxígeno (electrónico).

3.2 Plan experimental

A partir de las pruebas realizadas con Marín y Bandak [69] [70] se pudo definir las condiciones de oxidación para este trabajo (Tabla 3.1), estas fueron seleccionadas con la intención de garantizar la mayor probabilidad de oxidación de las partículas, así como también generar una mayor emisión de radiación por parte de las partículas al alcanzar la combustión.

Tabla 3.1: Condiciones de prueba de Marín-Bandak(2018)

Temperatura (°C)	Porcentaje de O_2	Alimentación (g/min)
900-950-1000	30-50-80	5

Este trabajo experimental se dividió en 3 sets de pruebas, las cuales se realizaron bajo las mismas condiciones experimentales de temperatura, porcentaje de oxígeno y flujo de alimentación de partículas (Tabla 3.2).

Tabla 3.2: Condiciones experimentales de las pruebas de este trabajo

Temperatura (°C)	Porcentaje de O_2	Alimentación (g/min)
1000	80	5

Grupo 1: Especies puras

Este trabajo inicia con las pruebas de combustión de sulfuros minerales que son la piritita (FeS_2) y calcopiritita ($CuFeS_2$) y de sulfuros sintéticos (FeS y Cu_2S), para ello se utilizó 30g de cada especie en cada prueba, por lo que a fin de mantener un estándar, todas las muestras se encontraron por debajo de -400 malla.

Grupo 2: Mezcla binarias

Como segunda etapa se realizaron pruebas de combustión con mezclas binarias como se indica en la Tabla 3.3, al igual que el set de pruebas anterior el tamaño de las partículas fue menor a $38\mu m$ (400 malla).

Tabla 3.3: Set de pruebas de mezclas binarias

Mezcla	Porcentaje de las especies en la mezcla	
	pirita	Calcopirita
P50C50	50	50
P30C70	30	70
P70C30	70	30
P60C40	60	40
P40C60	40	60

Grupo 3: Diferentes tamaños

EL último set de pruebas consistió en la realizar la combustión de partículas de pirita y calcopirita en los rangos de tamaños que se detallan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4: Set de pruebas de diferentes tamaños

Mineral	Tamaño de partícula asociadas a las mallas Tyler que lo contienen					
	-100+150	-150+200	-200+270	-270+325	-325+400	-400
Pirita	*	*	*	*	*	*
Calcopirita	*	*	*	*	*	*

3.3 Caracterización de los sulfuros y sus productos de combustión

Clasificación

Las muestras fueron adquiridas de WardScience, Northern Geological Supplies y Sigma Aldrich, en algunos casos las muestras presentaron asociaciones con otros minerales por lo que se procedió inicialmente con un reconocimiento en muestra de mano, luego se fragmentó la muestra a tamaños menores a 5 milímetros y se realizó una clasificación manual de las partículas según sus propiedades ópticas. Posterior a esto las muestras fueron molidas en un

mortero hasta un tamaño menor a $150 \mu m$, seguido se separó las partículas de óxidos de hierro mediante un separador magnético de alta intensidad.

Caracterización de las muestras

Las especies puras en esta investigación fueron analizadas por la técnica de difracción de rayos X (DRX) para determinar su composición y por técnica de difracción laser para determinar la distribución de tamaños.

Tabla 3.5: Resultados cualitativos de la composición de los sulfuros mediante difracción de rayos X

Muestra	Composición mineralógica						
	Cpy	Py	Bn	Cs	Po	Mt	Qtz
Calcopirita	***	Tr	Tr	*	-	-	-
Pirita	-	***	-	-	-	Tr?	-
Cu ₂ S	-	-	-	***	-	-	-
FeS	-	*	-	-	***	-	-

Note:

*** = Fase muy abundante, ** = Fase abundante

* = Fase minoritaria, Tr = Fase traza

? = Fase dudosa

Caracterización de los productos

La composición mineralógica de las calcinas generadas fueron determinadas vía QEMSCAN[®], esta técnica proporcionó las concentraciones de las diferentes fases producidas así como los residuos que no reaccionaron, además la técnica permitió conocer las asociaciones entre las fases, la distribución granulométrica y la geometría de las partículas.

CAPITULO 4 RESULTADOS

En este capítulo se detallan los resultados obtenidos en cada una de las experiencias, se analiza la temperatura de la nube de reacción de cada sulfuro, y se analiza el volumen de datos adquiridos a través de análisis de componentes principales, lo que ha permitido reconocer patrones que ayudan a diferenciar las especies en forma individual o en grupos.

4.1 Espectros de especies puras

Cada especie evaluada presentó un espectro promedio distinto, como se observa en la Figura 4.1, en caso de la pirita se tiene un peak pronunciado en 588 nm y un doblete en $765.8\text{-}769.3 \text{ nm}$. Por otro lado estos peaks son ligeramente perceptibles en el espectro de la calcopirita y el FeS , mientras que en el Cu_2S no se aprecian.

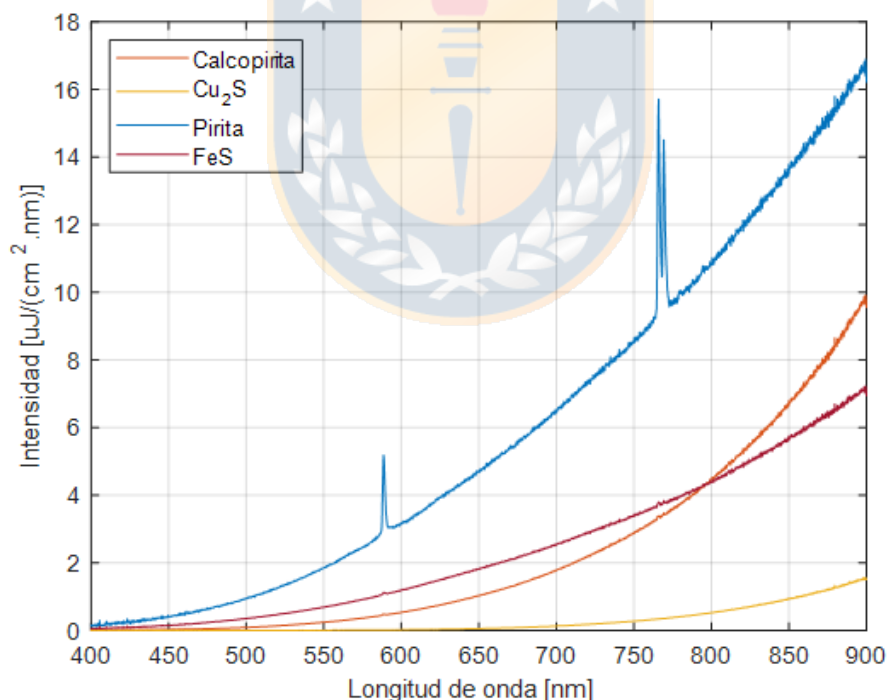


Figura 4.1: Espectros de emisión de sulfuros a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (Fuente: Elaboración propia).

La intensidad promedio mostrada por cada especie es una respuesta al calentamiento que experimentan las partículas y al calor liberado de las diferentes reacciones que se dan al interior del horno (exactamente en la zona superior), siendo la oxidación de la pirita una de

las reacciones más exotérmicas que se ha reportado anteriormente en la literatura[42].

Gran parte de la radiación captada por el sistema optoeléctrico proviene de especies intermedias que se forman o de productos completamente oxidados mientras que la otra parte de la radiación se asocia a partículas que no han reaccionado y que solo han experimentado un incremento en su temperatura.

La Tabla 4.1 presenta la composición mineralógica de los productos generados a partir de la combustión de los diferentes sulfuros. Se puede observar que algunas fases son denominadas como FeO_x o $FeO_x + Cu$, y otras con el prefijo “pseudo”, esto indica que su composición química es similar a la de minerales o fases conocidas. Por lo general esto último se da cuando no es posible identificar las fases usando la base de datos del QEMSCAN®, y la única opción es determinar una composición a partir del contenido elemental obtenido por el equipo. Para el caso de esta investigación las “pseudo” fases se han asociado a partículas que han reaccionado de forma parcial.

Tabla 4.1: Resultados del análisis mineralógico de las calcinas via QEMSCAN

Fases (% masa)	Calcina de diferentes sulfuros			
	Calcopirita	Pirita	Cu ₂ S	FeS
Delafosita	33.70	0.04	0.36	0.02
Hematita/Magnetita	18.60	41.37	0.23	17.44
Pseudo-calcosina	2.50	0.00	63.54	0.00
Cuprita	1.43	0.00	15.68	0.00
Calcosina/Digenita	0.02	0.00	19.73	0.00
FeO _x Impure	0.25	30.75	0.09	76.84
Bornita	1.13	0.03	0.02	0.00
Pseudo-calcopirita	28.78	0.40	0.01	0.02
Pirrotina	0.00	7.70	0.00	2.91
FeO _x +Cu	4.05	0.13	0.23	0.05
Covelina	0.01	0.00	0.05	0.00
Pirita	0.04	17.77	0.00	0.06
Pseudo-bornita	6.67	0.00	0.00	0.00
Calcopirita	1.41	0.07	0.00	0.00
Pseudo-calcopirita 2	0.65	0.00	0.00	0.01
Otros	0.76	1.72	0.06	2.65
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

En todas las pruebas realizadas se observó que la oxidación fue parcial, como ejemplo para el caso de la pirita se obtuvo un 17.77% en masa sin reaccionar en la calcina, mientras que el FeS presentó un 2.91% sin de la masa sin reaccionar, esto se entiende por el hecho que la oxidación de la primera involucra una descomposición térmica antes de reaccionar con el oxígeno, mientras que la segunda simplemente experimenta directamente la oxidación, esto se representa en la serie de reacciones presentada en la Tabla 4.2, en ella se aprecia que la reacción de descomposición de la pirita es endotérmica, mientras que la oxidación del FeS y el $S_2(g)$ son exotérmicas, lo que explica que la temperatura en la nube de combustión para ambas especies supere los $2000^\circ C$. Al oxidarse el FeS , el hierro puede presentarse como FeO , Fe_3O_4 y en menor medida Fe_2O_3 .

En el caso del Cu_2S , los estudios realizados con mata indican que se requiere calentar la partícula por encima de los $900^\circ C$ para que entre en ignición, además se necesita una presión de oxígeno 2 a 4 veces la requerida por la calcopirita para alcanzar la ignición [71], esto explica porque el Cu_2S no ha reaccionado en su totalidad para formar óxidos de cobre, siendo este último solo un 15.68% en masa de la calcina.

Tabla 4.2: Reacciones de descomposición y oxidación de sulfuros (Fuente: Elaboración propia).

Reacciones	$\Delta H_{1000^\circ C}^\circ [Kcal/mol]$
$CuFeS_2 \rightarrow 1/2Cu_2S + FeS + 1/2S_2(g)$	12.192
$FeS_2 \rightarrow FeS + 1/2S_2(g)$	34.79
$S_2(g) + 2O_2(g) \rightarrow 2SO_2(g)$	-172.52
$FeS + 3/2O_2 \rightarrow FeO + SO_2$	-112.62
$Cu_2S + 1,5O_2(g) \rightarrow Cu_2O + SO_2(g)$	-96.19
$FeS + 5/3O_2(g) \rightarrow 1/3Fe_3O_4 + SO_2(g)$	-135.52
$FeO + 1/4O_2(g) \rightarrow 1/2Fe_2O_3$	-33.76
$Cu_2O + Fe_2O_3 \rightarrow 2CuFeO_2$	-11.95

4.2 Estimación de la temperatura

Por medio del método de dos colores se calculó la temperatura para cada medición espectral, para lo cual se utilizaron longitudes de onda particulares, las cuales fueron 650 y 750 nm [43]. Los valores presentados en la Tabla 4.3 reportan las temperaturas promedio de la llama para cada sulfuro, las cuales tienen una correlación con el contenido de azufre de cada una, especies como la pirita y el FeS presentan las mayores temperaturas alcanzadas en el interior del reactor.

Tabla 4.3: Temperatura promedio de la llama (Fuente: Elaboración propia).

Sulfuro	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Desviación estandar ($^{\circ}\text{C}$)
Pirita	2055	187
Calcopirita	1586	145
FeS	1887	220
Cu_2S	939	37

La temperatura media calculada para la combustión de calcopirita mantienen la coherencia con los reportados por Sohn y Chaubal[72], en los cuales se obtienen valores máximos cercanos a los 1627°C , asimismo presenta valores altos de desviación estandar al igual que la pirita, como se observa en la Figura 4.2. Valores bajos de temperatura pueden estar asociado a la medición de la radiación emitida por las paredes del horno en momentos en que no existió partículas en la zona de reacción.

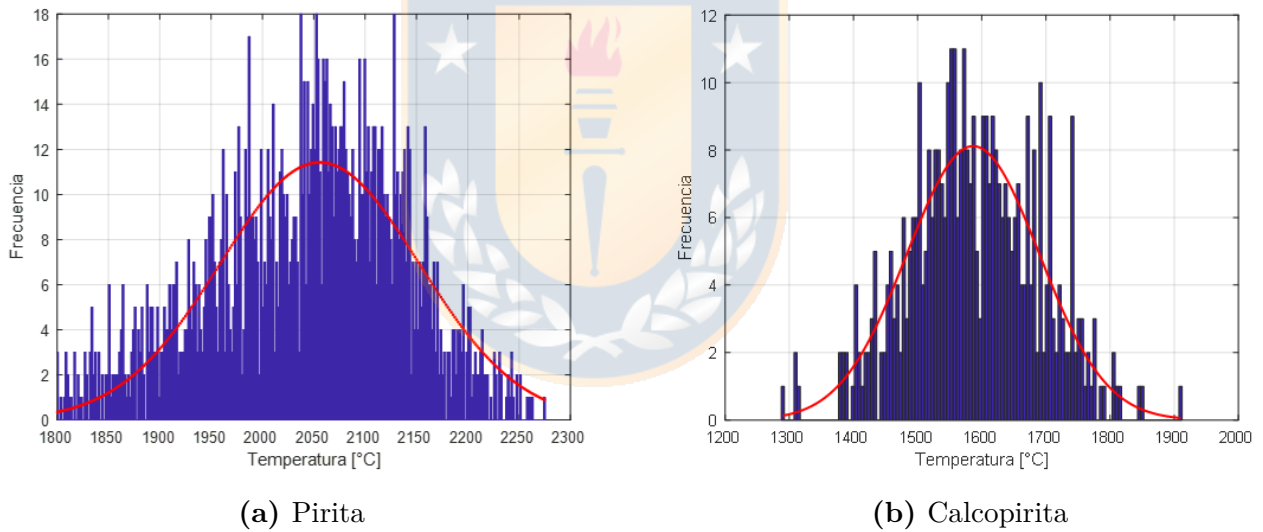


Figura 4.2: Histograma de temperaturas calculadas por el método de dos colores para partículas de a) Pirita y b) Calcopirita bajo un tamaño menor a $38\ \mu\text{m}$ (Fuente: Elaboración propia).

4.3 Análisis de la data espectral de especies puras

4.3.1 Análisis de componentes principales

De la data espectral obtenida para cada especie pura, se agrupó todos los espectros en una sola matriz que los contenga. Posteriormente se procedió al preprocesamiento de estos datos, debido a que los datos son espectros de emisión, se considero no autoescalarlos, ya

que al autoescalar se dará igual importancia a las variables (longitud de onda) con baja intensidad, las que principalmente tienen ruido, que a los de máxima intensidad o peaks, por lo que solo se procedió aplicar un centrado a la media a todos los datos de la matriz de espectros. Por último se aplicó la técnica de análisis de componentes principales (PCA) con lo cual se buscó la diferenciación entre los espectros de los sulfuros utilizados en las pruebas.

Scores

Parte de los resultados del PCA, se obtienen mediante la interpretación de los scores, los cuales contienen la información de cómo los espectros están relacionados unos con otros. Debido a que los componentes principales (PC's) se ordenan en función del grado de varianza que explica el conjunto de datos, se consideró solo evaluar los scores de los 2 primeros PC's ya que contienen la mayor varianza entre ambos. La Figura 4.3 muestra los scores del primer componente principal respecto del segundo, en ella se observa 2 grupos muy marcados que fueron el de calcopirita y pirita, un tercer grupo fue el de los scores de la FeS , los cuales se ubican entre los scores de calcopirita y pirita, lo que en cierta manera se explica porque a temperaturas superiores a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ se produce la descomposición térmica de la calcopirita y pirita dando como resultado la formación de FeS [13].

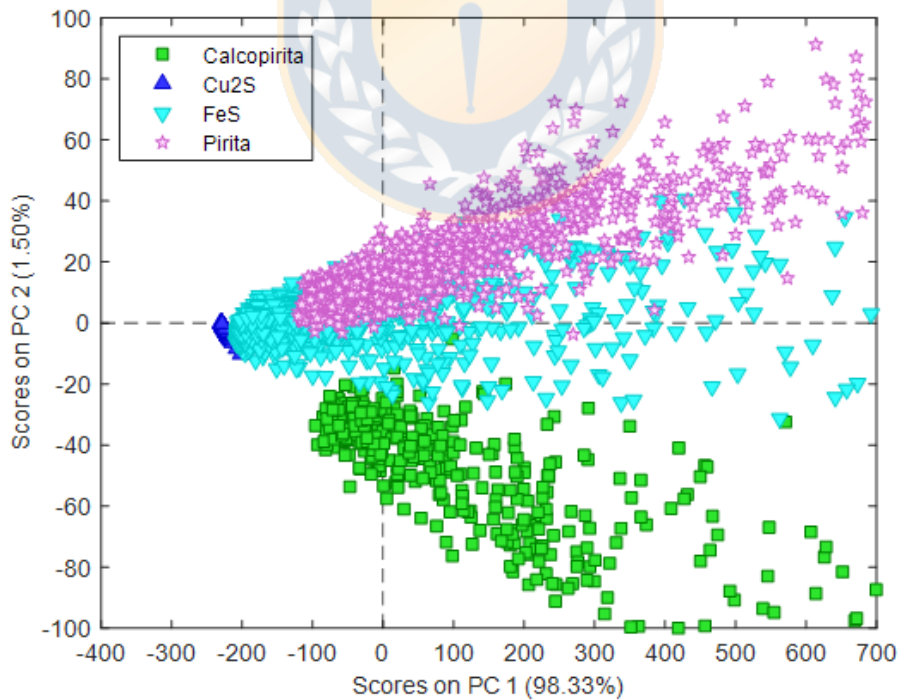


Figura 4.3: Gráfico de scores de los diferentes minerales en el plano PC1-PC2 (Fuente: Elaboración propia).

Para el caso del Cu_2S , los scores se concentran en un extremo, esto se debe a la nula reacción que experimentaron estas partículas, esto representó que la radiación emitida por las paredes del horno fuera superior a la emitida por la nube de partículas, llevando a que el espectro capturado de este sulfuro estuviera más influenciado por los espectros de las paredes del horno. Cuando se compara los scores de combustión de los sulfuros con los del background (paredes del horno), se observa que todos los scores de este último se superponen formando una pequeña nube de puntos como se muestra en la Figura 4.4. Además, de todos los scores de sulfuros, solo los scores del Cu_2S son los más cercanos a esta nube de puntos y presentan cierta alineación entre ambos.

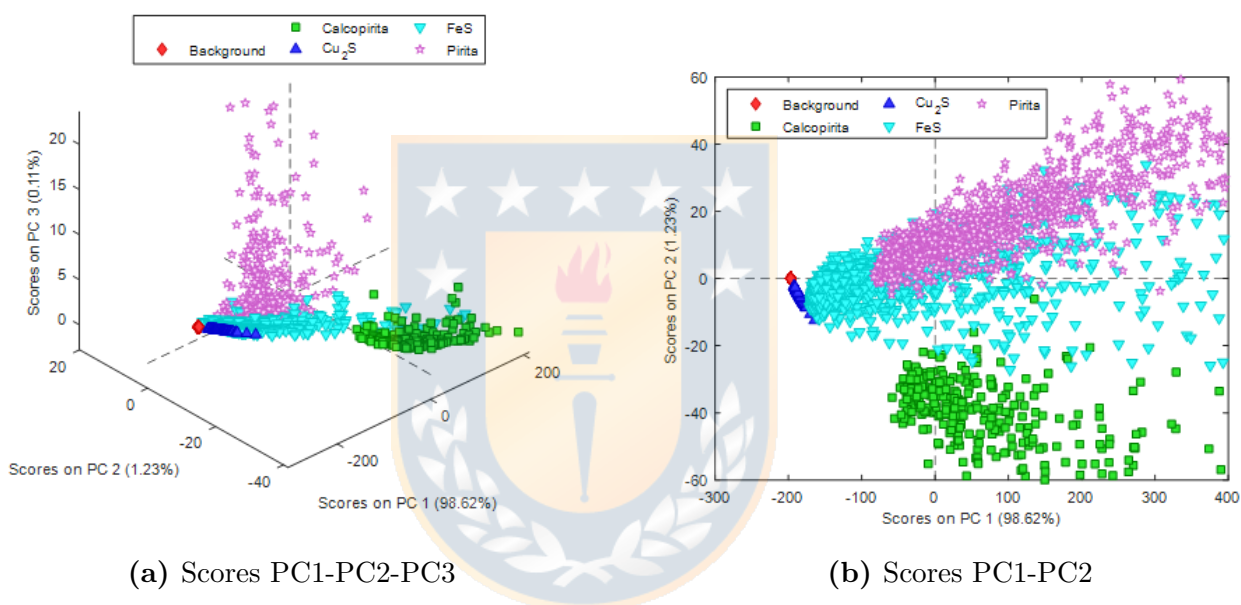


Figura 4.4: Gráfico de scores de sulfuros y el background (Fuente: Elaboración propia).

Loadings

La segunda matriz que se obtiene del método PCA es la matriz de loadings que representa la combinación lineal de las variables que proporcionan los componentes principales. Como se observa en la Figura 4.5 cada uno de los loadings aportan información sobre el espectro original, siendo el loading del primer componente (PC1) similar en forma y sentido que el espectro original, por su parte el loading del segundo y tercer componente reportan peaks en 588 nm y un doblete en 765.8 - 769.3 nm los cuales son asociados al sodio y potasio respectivamente, mientras que solo en el tercer componente (PC3) se observan peaks en 779 y 794 nm. Por su parte el loading del cuarto componente (PC4) no aporta nueva información y por el contrario aumenta el ruido en los rangos del 400 - 500 nm y 750 - 900 nm.

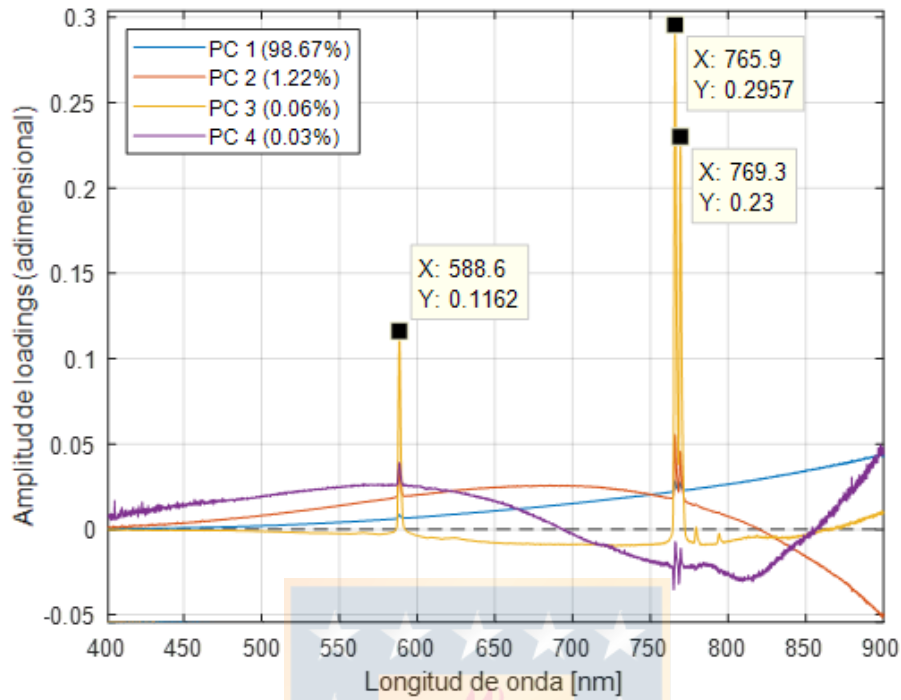
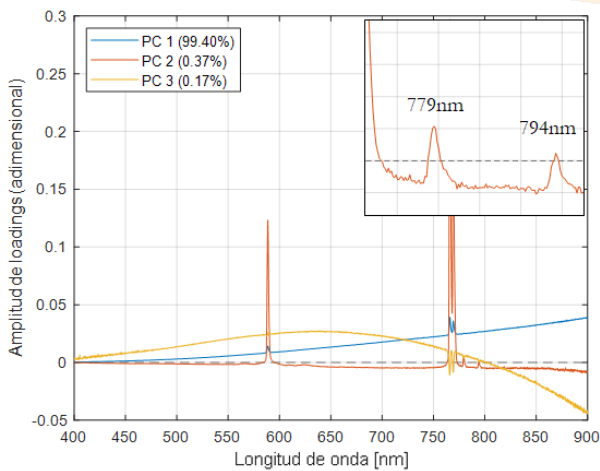
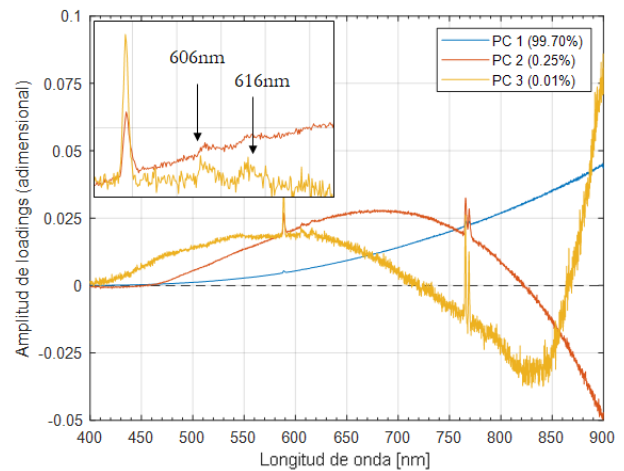


Figura 4.5: Gráfico de los 4 primeros loadings (Fuente: Elaboración propia).

A fin de asociar los peaks en 779 y 794 nm con la combustión de algún sulfuro mineral, se procede a aplicar PCA a los espectros de emisión de calcopirita y pirita, y posteriormente analizar sus respectivos loadings. En el de la pirita el loading del PC2 presenta los peaks en cuestión, algo que no se observa en ninguno de los loadings de la calcopirita.



(a) Loadings de pirita



(b) Loadings de calcopirita

Figura 4.6: Loadings de emisión de sulfuros minerales (Fuente: Elaboración propia).

Por último, se encontraron peaks en 606 y 616 nm en los loadings de PC2 y PC3 de la calcopirita, estos peaks han sido reportados anteriormente como especies de CuO_x [73].

4.4 Mezclas de pirita - calcopirita

Como se observa en secciones anteriores de este capítulo los espectros de calcopirita y pirita han presentado información relevante en comparación con los otros sulfuros, esto ha permitido identificar la presencia de calcopirita y pirita en una mezcla de minerales o concentrados. Considerando todo esto se procedió analizar la interacción de los espectros asociados a ambas especies, esto se realizó por medio de análisis de componentes principales para ver el cambio sobre los patrones determinados anteriormente. Para realizar estas pruebas de combustión se preparó 5 mezclas binarias de pirita-calcopirita como se ha descrito en la sección 3.2.

La Figura 4.7 muestra los espectros captados durante la combustión de las diferentes mezclas realizadas, en ella que se puede observar que el contenido de pirita en la mezcla influye ligeramente sobre la intensidad de la radiación emitida, un ejemplo claro son los espectros de las mezclas P60C40 y P70C30, donde ambos tienen intensidades similares en casi todo el rango espectral de estudio.

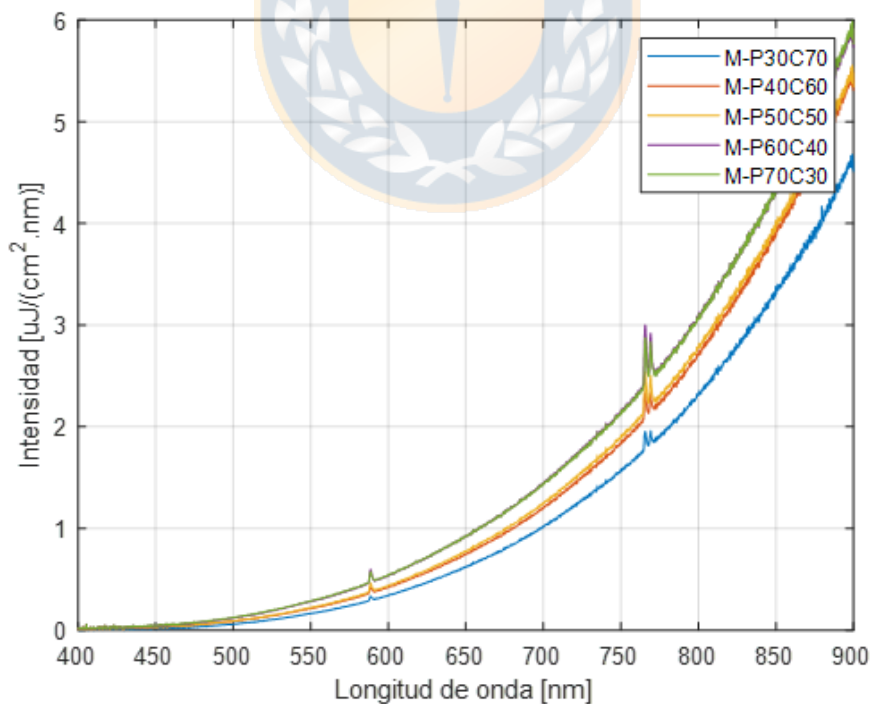


Figura 4.7: Espectros de combustión de mezclas de calcopirita y pirita (Fuente: Elaboración propia).

Por su parte la temperatura de la nube de combustión de todas las mezclas varía entre 1524 y 1699°C, como se esperaba la mayoría de estos valores se encuentran entre las temperaturas de combustión de calcopirita (1586°C) y pirita (2055°C) (Tabla 4.4).

Tabla 4.4: Temperatura de la nube de combustión para diferentes mezclas de pirita-calcopirita (Fuente: Elaboración propia).

	Temp.promedio (°C)	Desv. estandar (°C)
P30C70	1524	100
P40C60	1492	168
P50C50	1567	123
P60C40	1647	139
P70C30	1699	178

4.4.1 Análisis de componentes principales

Inicialmente se analizó los scores de un PCA aplicado a los espectros de calcopirita y pirita. Se observó que en el plano PC1-PC2 los scores de pirita se ubican en el lado positivo del PC2, mientras que los de calcopirita en el lado negativo (Figura 4.8).

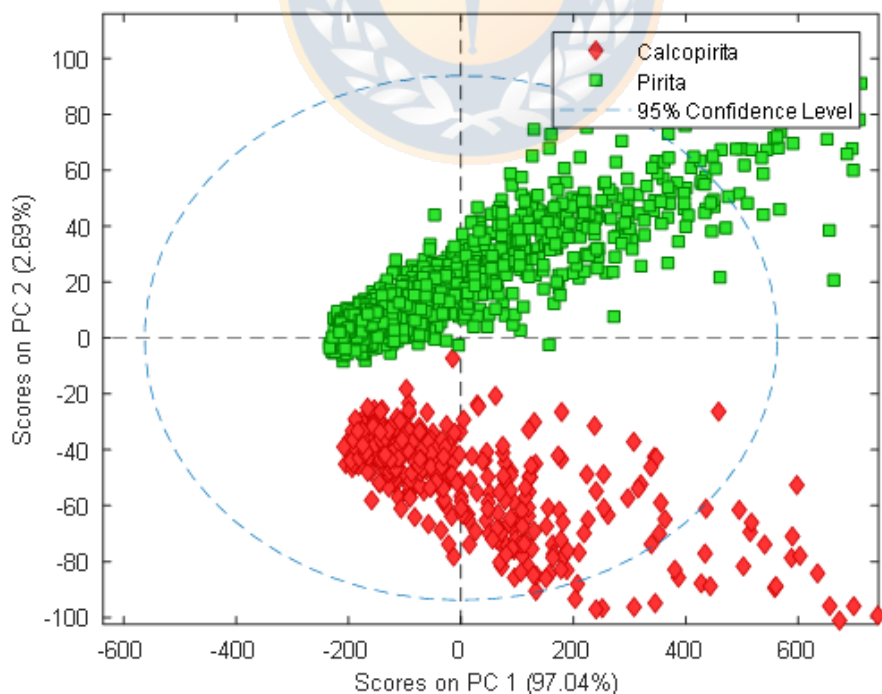


Figura 4.8: Gráfico de scores calcopirita y pirita (Fuente: Elaboración propia).

Comparando la figura anterior con lo presentado en la Figura 4.3, se deduce que la disposición de los scores de pirita y calcopirita en el plano del PC1-PC2 no varía si se considera o no otros sulfuros (Cu_2S o FeS) para el PCA.

Al aplicar PCA a los espectros de las mezclas, los scores presentaron un comportamiento de dispersión en diferentes direcciones como se observa en la Figura 4.9. En base a lo expuesto se puede deducir que un aumento de pirita en la mezcla desplaza la nube de puntos en dirección del lado positivo del PC2. Algo similar ocurre con el contenido de calcopirita, pero en este caso, los puntos se desplazan al lado negativo del PC2.

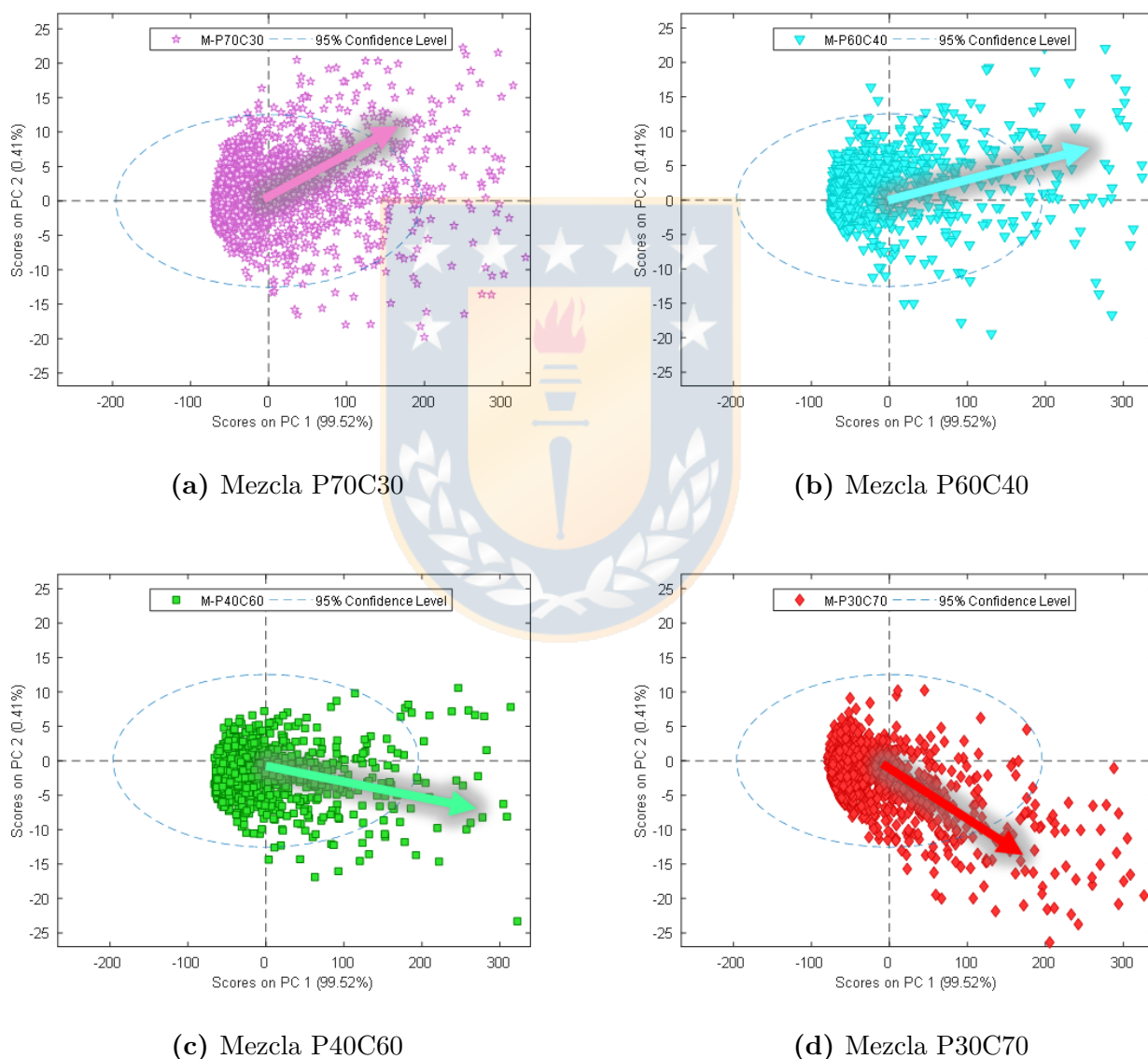


Figura 4.9: Gráficos de loadings de las diferentes mezclas de pirita-calcopirita (Fuente: Elaboración propia).

Por su parte al igual que los loadings de la pirita o calcopirita, los espectros de las mezclas presentan peaks característicos, los cuales se pueden apreciar al graficar el loading del tercer componente respecto de las longitudes de onda. En este caso se observa que conforme se aumenta el contenido de pirita la presencia de 2 pares de peaks es más notoria en el loading. En las longitudes de onda de 779 y 794nm se observa los 2 peaks que anteriormente se ha mencionado como indicador de hierro, por su parte en 606 y 616nm se ubican los que están asociados a óxidos de cobre. Para ambos pares de peaks estos son visibles a partir de la mezcla de 50 % de pirita y 50 % de calcopirita, lo que se justifica en el hecho que un aumento de la temperatura de las partículas permite una mayor intensidad por longitud de onda (Figura 4.10).

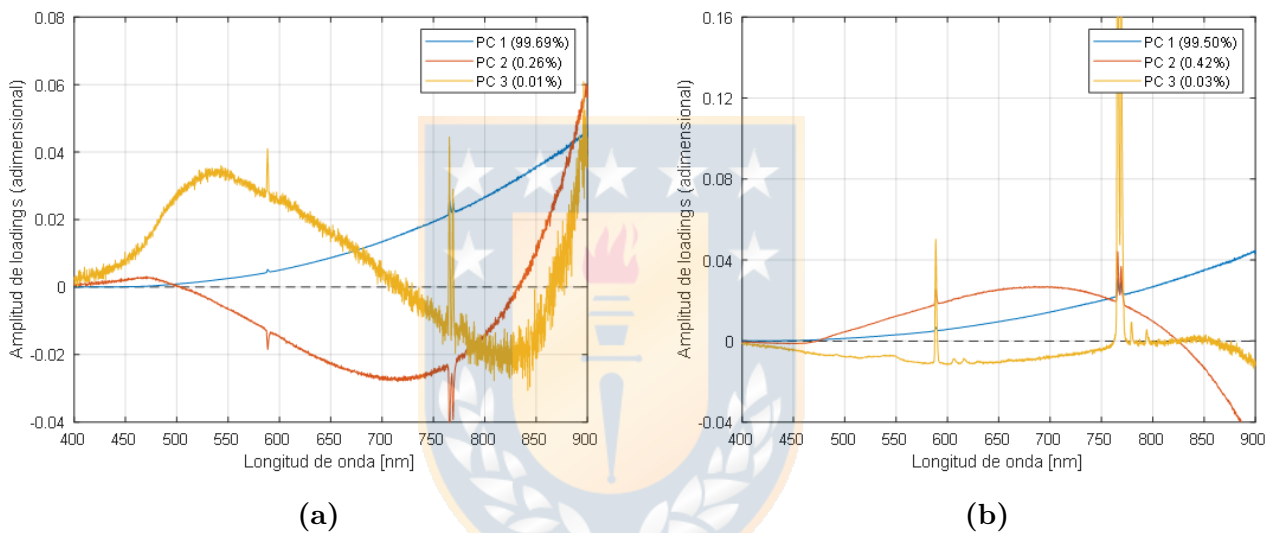


Figura 4.10: Gráfico de loadings de las mezclas (a) P30C70 y (b) P70C30 (Fuente: Elaboración propia).

4.5 Análisis de especies a diferentes tamaños

4.5.1 Pirita

Partiendo del hecho que en los primeros ensayos se observó que las partículas usadas no reaccionaron en su totalidad (Tabla 4.1), y además que la mayoría de estas especies presentaban un tamaño medio o d_{50} menor a 25 μm y un d_{80} menor a 40 μm , se decidió evaluar el efecto del tamaño de las partículas sobre los espectros emitidos, para llevar a cabo esto se utilizó diferentes muestras de pirita y calcopirita. En la Tabla 4.5 se presenta los valores de temperatura y tamaño medio de los productos.

Tabla 4.5: Temperatura, tamaño medio de partículas pirita y calcinas (Fuente: Elaboración propia).

	Temp. promedio (°C)	Desv. estandar (°C)	Tamaño medio inicial	Tamaño medio calcina
Py -100+140	1713	137	162	72
Py -140+200	1808	214	114	55
Py -200+270	1793	155	87	47
Py -270+325	1817	165	69	47
Py -325+400	1855	177	54	37
Py -400	2055	205	18	52

Las calcinas producto de la combustión de la pirita se analizaron y son reportadas en la Tabla 4.6, en esta se observa que partículas de tamaños por encima de -400 malla presentan una reducción de su tamaño, siendo las partículas más gruesas (Py-100+140) las que experimentan una pérdida de tamaño del 50 %, la que va reduciéndose conforme el tamaño de la partícula original es similar al de las partículas más fina (Py-400), siendo estas últimas las que experimentan un aumento del tamaño. Algunos autores sugieren que las colisiones de partículas fundidas durante su descenso en el interior del horno fueron las principales responsables del aumento de tamaño [12] [28] [25] [74].

Tabla 4.6: Composición mineralógica de las calcinas producto de la oxidación de pirita (Fuente: Elaboración propia).

Muestra	Hematita	Magnetita	FeOx.Impure	Pirita	Pirrotina
Py -100+140	54.12	38.0	0.24	0.00	0.02
Py -140+200	48.47	38.1	0.73	2.46	2.90
Py -200+270	57.16	36.0	0.64	0.40	0.02
Py -270+325	66.52	27.3	0.67	1.30	0.29
Py -325+400	57.49	30.5	2.14	2.96	2.20
Py -400	9.35	29.8	30.75	17.77	7.70

La calcina generada a partir de pirita con tamaño -400 malla presenta una oxidación parcial, en la cual la presencia de pirita y pirrotita (FeS) es 25.4 % en masa, esta es una diferencia muy marcada con las calcinas de piritas de mayor tamaño, estas se oxidaron completamente. Este hecho se explica por medio de la teoría del grupo de combustión, en

ella se indica que una gran cantidad de partículas finas genera una alta densidad de partículas en la nube de combustión, lo que provoca una “competencia” por el oxígeno disponible y por el calor cedido tanto por el horno como por las partículas que están reaccionando, finalmente esto se traduce en partículas que no llegan a oxidarse [75] [2].

Mediante el análisis de partículas minerales (APM) se observa que la pirita y la pirrotita se presentan en formas angulares, mientras que las especies oxidadas de hierro presentes tienen en su mayoría formas esféricas. En el caso de estas últimas se ve que partículas más pequeñas se han adherido en su superficie, como así también se observa que las partículas de óxidos fundidos se han adherido en la superficie de algunos sulfuros (Figura 4.11).

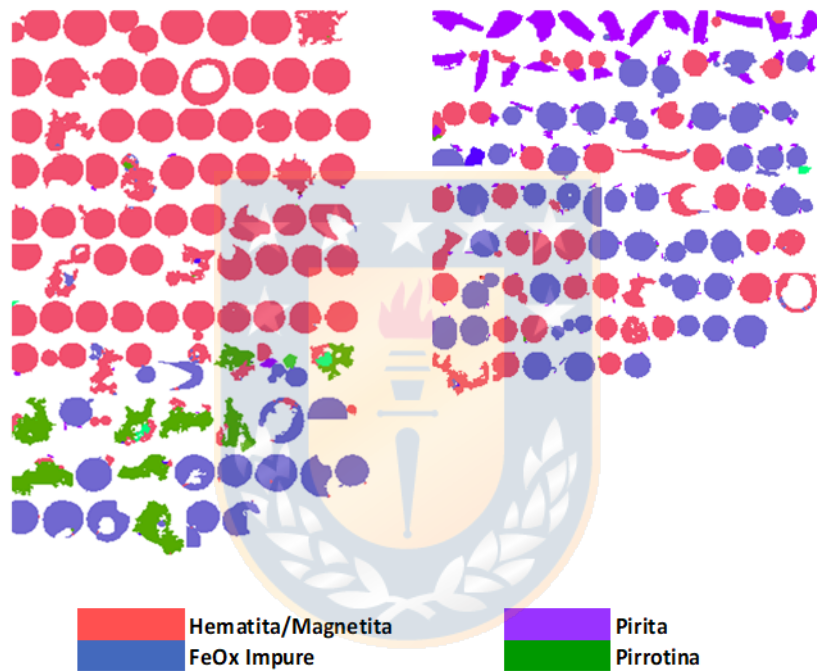


Figura 4.11: Análisis APM parcial de la calcina producto de la combustión de pirita (Fuente: Elaboración propia).

Los espectros que se obtuvieron en las diferentes pruebas con pirita mostraron que el tamaño de partícula afecta la intensidad con que emiten las especies. La Figura 4.12 presenta los espectros de emisión de los 6 tamaños evaluados, siendo las muestras Py-325+400 y Py-400 las que presentaron una mayor intensidad. Además, estas muestras presentaron las temperaturas más altas en la nube de combustión cuando se utilizó el método de pirometría de dos colores. Por último se puede observar que los espectros Py-200+325 y Py-325+400 presentan peaks que no se observaron en las pruebas que se realizaron con Py-400.

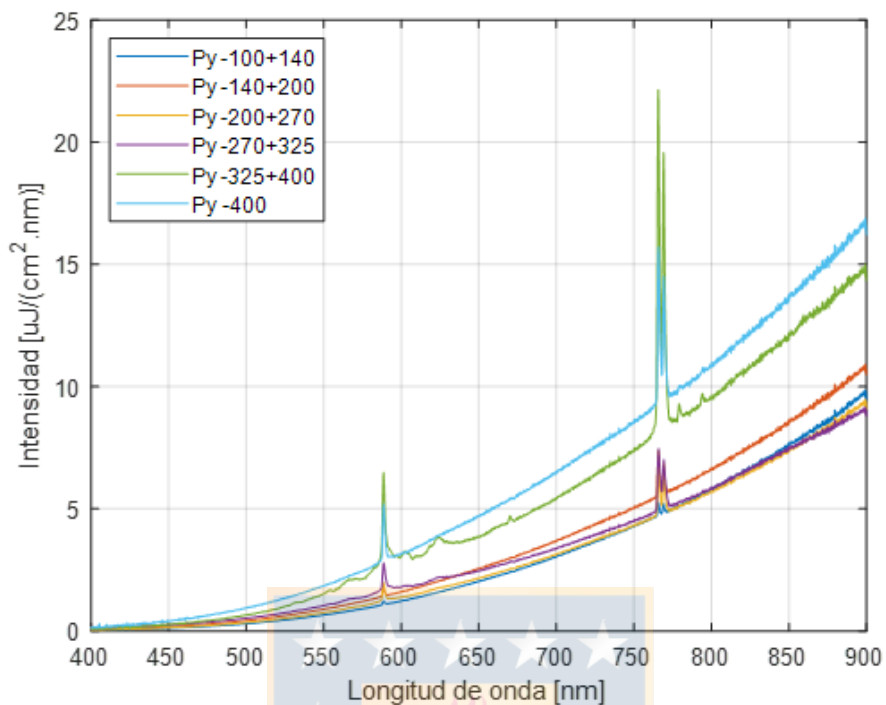


Figura 4.12: Espectros de emisión de pirita a diferentes tamaños de partículas (Fuente: Elaboración propia).

Por medio de PCA se obtuvo los tres primeros loadings de cada uno de los espectros. En el loading del PC2 del espectro de pirita -325+400 malla (rango de 550 a 650nm), se observa una similitud con el perfil del FeO que fue reportado por West y Brioda. [76].

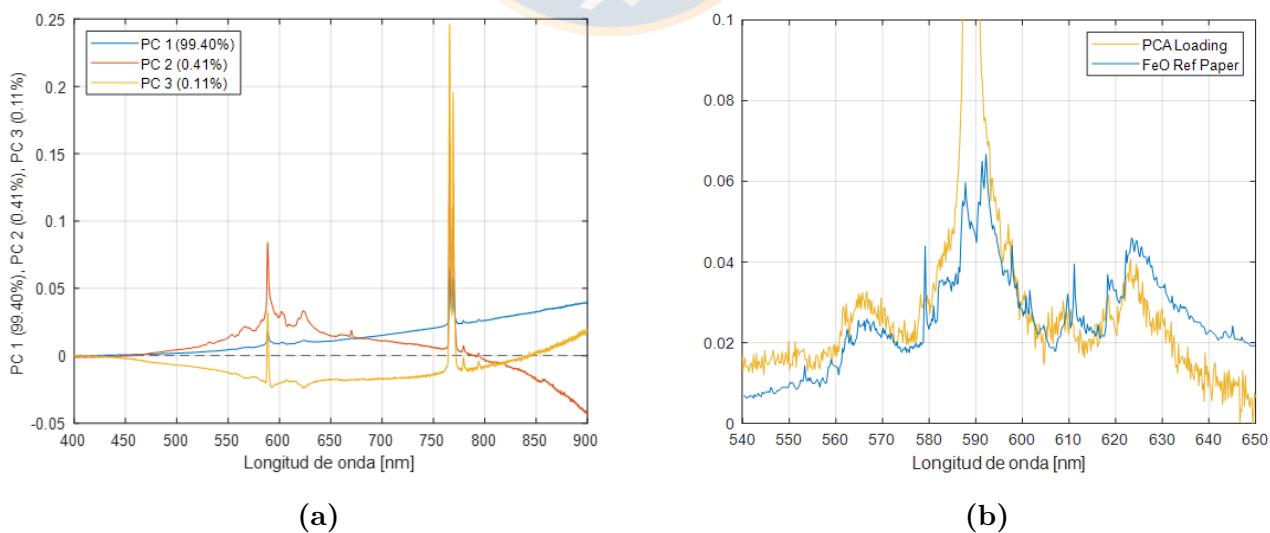


Figura 4.13: (a) Gráfico de loadings de la muestra Cpy-325+400 y (b) Loading PC2 – Perfil FeO referencia (Fuente: Elaboración propia).

El perfil espectral que se encontró entre 550 y 650 nm , se puede considerar como un indicador de la formación de magnetita, esto se basa en la composición mineralógica de las calcinas, así como la temperatura promedio que se alcanza en la nube de combustión ($\approx 1900^{\circ}C$). En la Figura 4.14 presenta el diagrama de fases Fe-O, en el se puede observar que a una temperatura superior a los $1850^{\circ}C$ y en un ambiente muy oxidante el hierro se encuentra bajo la forma de magnetita.

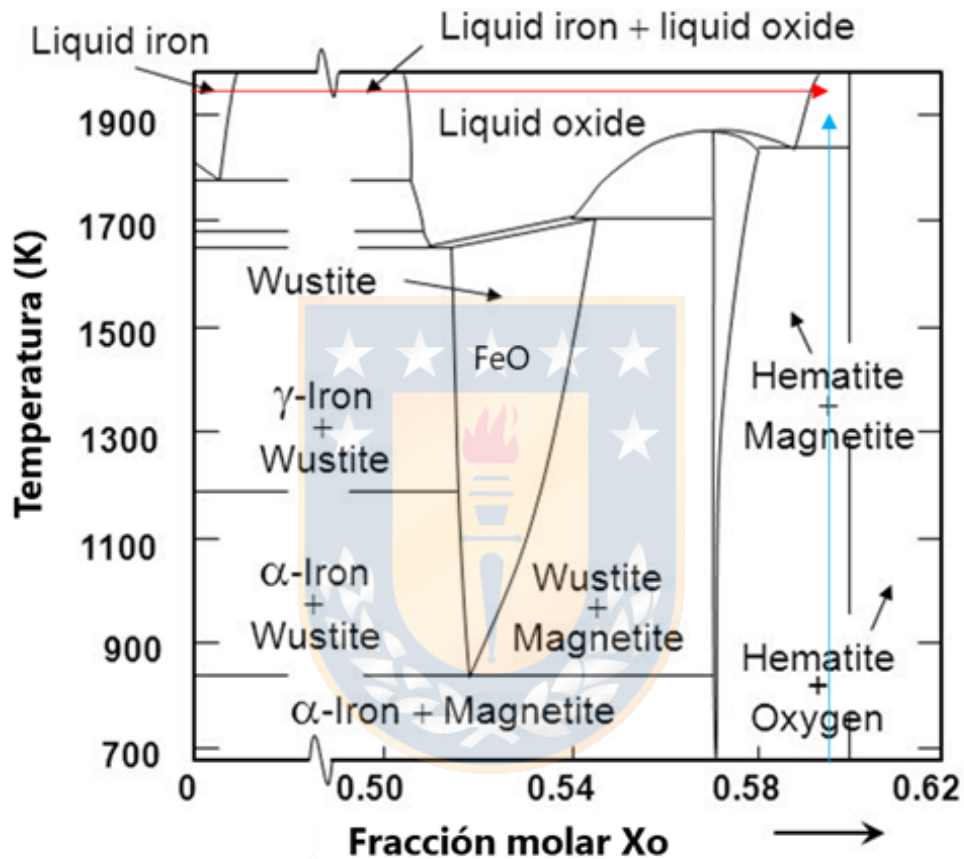


Figura 4.14: Diagrama de fases Fe-O (Fuente: Factsage).

4.5.2 Calcopirita

En la Tabla 4.7 se observa que todas las muestras de calcopirita analizadas salvo la Cpy-400 presentan una reducción del tamaño de partículas. Al igual que las muestras de pirita, las muestras de calcopirita cuyos tamaños son los más grandes experimentan mayor fragmentación llegando a tener valores de 41 μm como diámetro medio. Por su parte las partículas de la muestra Cpy-400 incrementan ligeramente su tamaño. Tal como se ha mencionado para el caso de la pirita esto puede deberse a las colisiones que experimentan las partículas entre sí a medida que descienden en la cámara de reacción (drop-tube).

Tabla 4.7: Temperatura, tamaño medio de partículas calcopirita y calcinas (Fuente: Elaboración propia).

	Temp. promedio (°C)	Desv. estandar (°C)	Tamaño medio inicial	Tamaño medio calcina
Cpy -100+140	1329	155	158	41
Cpy -140+200	1489	132	114	49
Cpy -200+270	1315	195	88	49
Cpy -270+325	1359	147	67	41
Cpy -325+400	1373	190	59	36
Cpy -400	1481	227	22	37

Los análisis QEMSCAN[®] de las calcinas de calcopirita presentan a la delafosita ($CuFeO_2$) como fase mayoritaria (Tabla 4.8), esta especie ha sido reportada por diferentes autores, quienes proponen que esta fase es producto de la reacción entre Cu_2O y Fe_2O_3 en una atmósfera con SO_2 y O_2 , por lo cual se puede considerar que las condiciones de sobre oxidación de las partículas de calcopirita, llevaron primero a la descomposición térmica generando Cu_2S y FeS , y posteriormente estas fases se oxidaron generando Cu_2O y Fe_2O_3 [10] [25] [77] [78].

Tabla 4.8: Composición mineralógica de las calcinas producto de la oxidación de calcopirita (Fuente: Elaboración propia).

	Delafosita	Hematita Magnetita	Cuprita	Pseudo Calcopirita	FeOx+Cu	Pseudo Bornita
Cpy -100+140	73.88	15.37	2.02	2.50	1.23	0.65
Cpy -140+200	83.26	10.51	2.64	0.05	0.65	0.06
Cpy -200+270	77.17	11.35	7.86	0.01	0.56	0.11
Cpy -270+325	74.81	15.81	6.33	0.03	0.95	0.13
Cpy -325+400	76.75	14.62	7.10	0.01	0.61	0.02
Cpy -400	33.70	18.60	1.43	28.78	4.05	6.67

La Figura 4.15 muestra partículas de $CuFeO_2$ y Cu_2O liberadas así como partículas mixtas en las que se observa la formación de una capa de Cu_2O sobre Fe_2O_3/Fe_3O_4 .

En la muestra Cpy-400 se aprecia un 28.78 % de pseudo-calcopirita presente en la calcina. Esta fase es un posible indicador de la oxidación parcial que experimenta la calcopirita. Por otro lado, sí se observan formas angulares de esta fase, con lo que se puede inferir que la

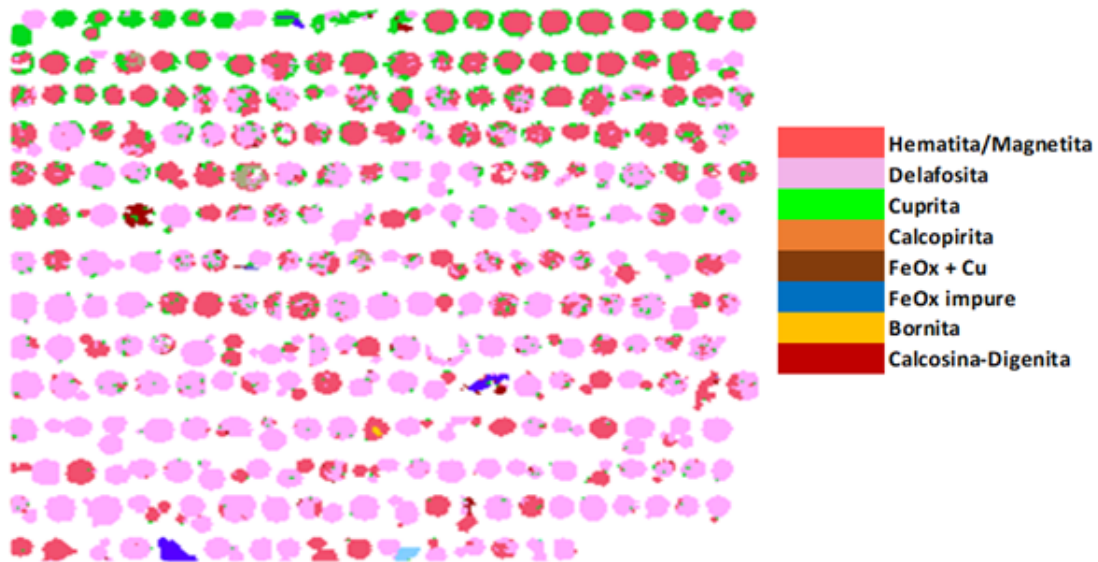


Figura 4.15: Análisis APM parcial de la calcina producto de la combustión de calcopirita (Fuente: Elaboración propia).

especie no ha experimentado fusión, de lo contrario la forma de la partícula sería más bien esférica, como es el caso de las partículas de delafosita (Figura 4.16).

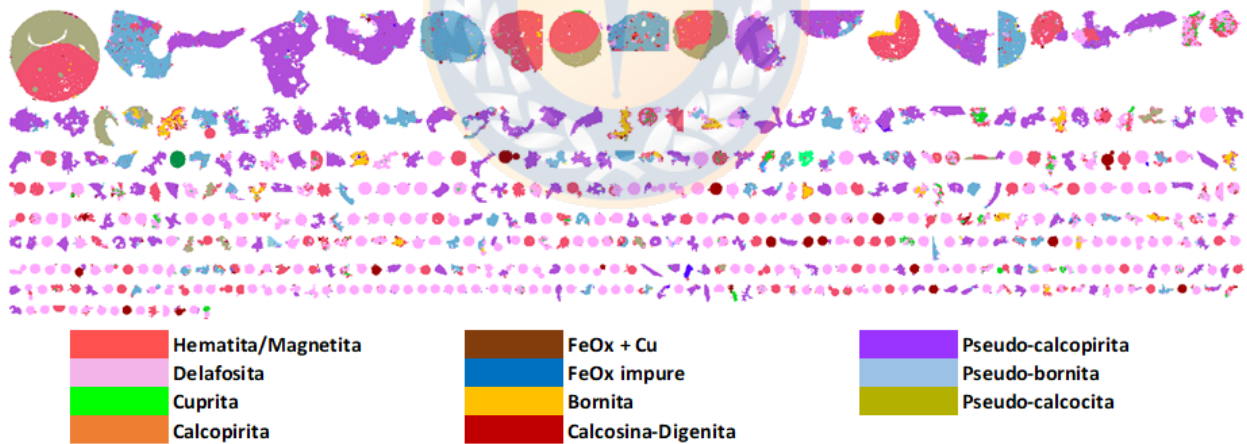


Figura 4.16: Análisis APM a diferentes tamaños de la calcina producto de la combustión de calcopirita (Fuente: Elaboración propia).

A diferencia de la pirita, la calcopirita presenta espectros menos intensos (Figura 4.17), por lo tanto los peaks que se evidencian se ubican en 588 nm y un doblete en $765.8\text{-}769.3 \text{ nm}$, lo que ya han sido mencionados al inicio de este capítulo como indicadores de sodio y potasio. Debido a esto se procedió al análisis de componentes principales para los espectros de cada tamaño (Figura 4.18), con lo que se logró observar que ciertos peaks presentes eran

difusos, siendo el loading del PC3 de la muestra Cpy-325+400 los que evidencian los peaks en 606 y 616 nm, los cuales pertenecen a los óxidos de cobre [73], por otro lado si se compara estos loadings con los evidenciados en la mezcla 70 %Py-30 %Cpy (Figura 4.10b), se puede apreciar que los peaks presentados son más notorios, esto se debe en parte a que la mezcla alcanza una mayor temperatura (1593 °C) en comparación con la calcopirita pura (1373 °C), por lo mismo la intensidad del espectro de la mezcla también será mayor al de la especie pura.

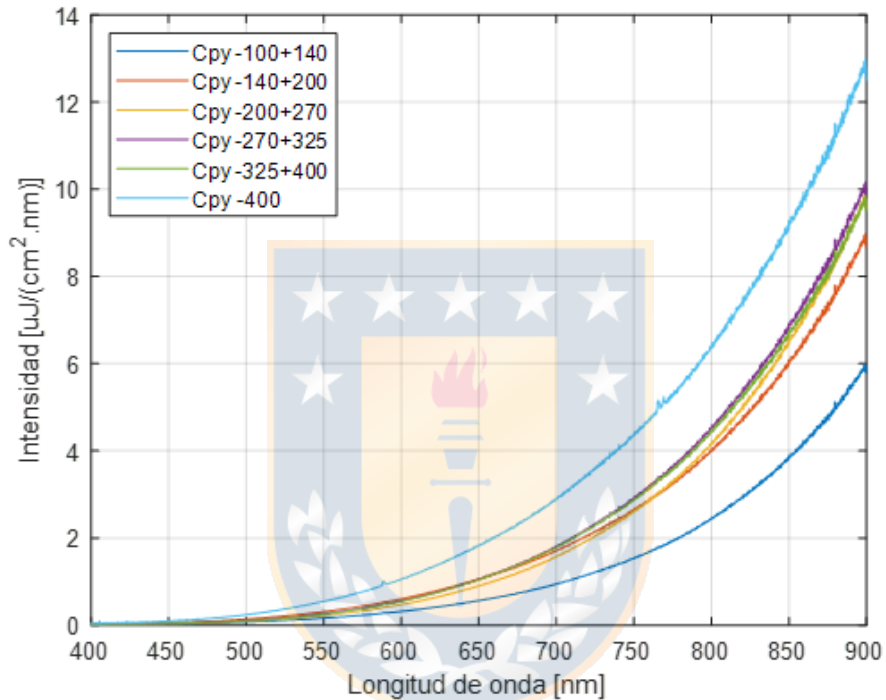


Figura 4.17: Espectros de emisión de calcopirita a diferentes tamaños de partículas (Fuente: Elaboración propia).

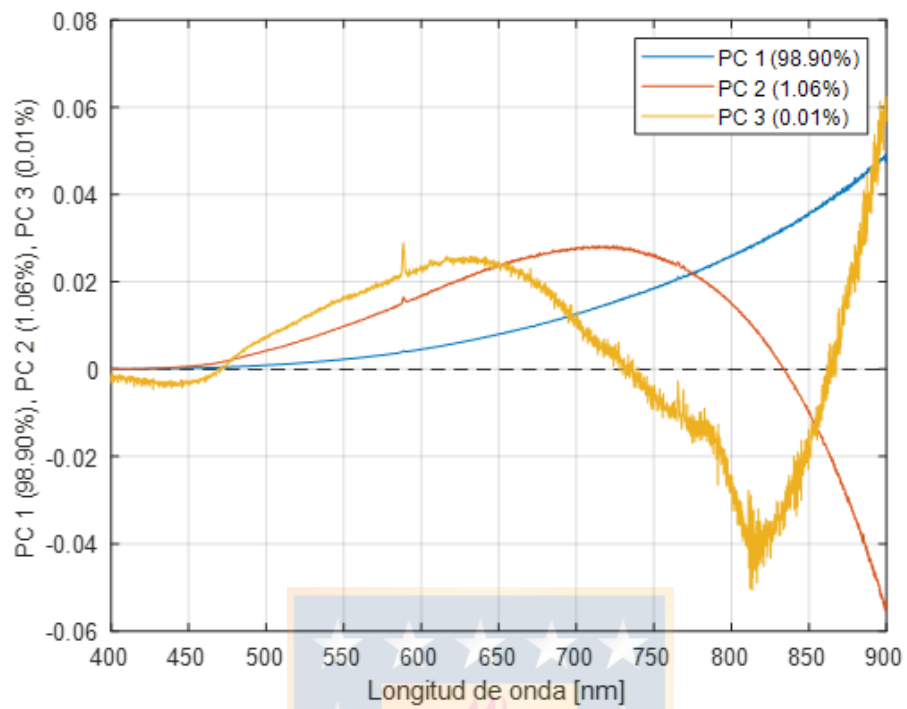


Figura 4.18: Gráfico de loadings de la muestra Cpy-325+400 (Fuente: Elaboración propia).

CONCLUSIONES

En esta sección, son presentadas y detalladas las conclusiones derivadas del proyecto de tesis. Asimismo entregan algunas posibles líneas de trabajo futuro.

Conclusiones

El setup experimental y la metodología empleada permiten estimar la temperatura en la nube de partículas durante la combustión de diferentes sulfuros, dado que la radiación emitida entre 400 y 900 nm se comporta como una distribución de Planck.

Especies como pirita y FeS presentaron nubes de combustión con máximos de temperatura superior a los 2000 $^{\circ}C$, mientras que la calcopirita alcanzo valores por encima de los 1600 $^{\circ}C$ llegando a coincidir con lo reportado en la literatura, esto último debe considerarse como un caso aislado, debido a que las mediciones reportadas en la literatura se hicieron para partículas individuales, mientras lo realizado en este estudio es para una nube de partículas, y donde además se puede tener factores que afecten las mediciones, como lo es la variabilidad del flujo alimentación de partículas.

Los espectros de emisión contienen información que es útil para identificar fases, pero esto en muchos casos se encuentran oculto en el gran volumen de datos espectrales que se adquieren, para esta situación la técnica de análisis de componentes principales (PCA) permite a través de la interpretación de los loadings identificar peaks ocultos, como ha sido el caso del óxido de cobre (606 y 616 nm), y así también se pudo evidenciar peaks en 779 y 794 nm , los cuales se pueden asociar a fases de Fe .

El análisis de los scores de PCA nos permite diferenciar los espectros de emisión de los sulfuros, siendo los espectros de pirita y calcopirita los que presentan una mejor discriminación de sus datos, esto último ha sido aplicado para inferir el carácter de una mezcla de sulfuros, llegando a indicar si la mezcla tiene un carácter pirítico o calcopirítico.

Mediante los loadings de PCA aplicado al espectro de emisión de pirita -325+400, se evidenció un perfil espectral entre 550 y 650 nm el cual tiene una forma similar al reportado como FeO , pero debido a las condiciones experimentales, temperatura de la nube y la composición de la calcina, se puede concluir que el perfil encontrado se asocia la formación

de magnetita (Fe_3O_4).

La combustión de partículas gruesas de pirita y calcopirita ($d_{50} > 21 \mu m$) generaron progenies de partículas más pequeñas que se tradujo en una calcina con un d_{50} menor. Por su parte las partículas con tamaños iniciales muy finos ($d_{50} < 21 \mu m$) presentaron partículas más gruesas en las calcinas generadas, esto se debió a la coalescencia entre partículas reaccionadas y sin reaccionar.

Las pruebas de combustión con partículas finas de pirita y calcopirita ($d_{50} < 21 \mu m$) presentaron oxidación parcial, este hecho se debió al aumento de la densidad de partículas en la nube de combustión lo que llevo a una competencia por oxígeno y calor entre todas las partículas, y esto finalmente llevo a que muchas de ellas no lleguen a reaccionar completamente.

Trabajos futuros

- Realizar pruebas de combustión con especies puras como bornita o pirrotina a diferentes tamaños de partículas, esto con el objeto de evidenciar posibles peaks ocultos como lo sucedido con la pirita y calcopirita.
- Desarrollar un set experimental para realizar pruebas con pirita y calcopirita al interior de un crisol, en un ambiente neutro y altas temperaturas, a fin de captar peaks relacionados a la descomposición térmica de las especies minerales.
- Llevar a cabo pruebas de combustión con la adición de azufre en polvo a fin de elevar la temperatura de la nube y poder captar peaks que pueden pasar desapercibidos a temperaturas menores a $1500 \text{ }^\circ C$.
- Evaluar métodos multivariados de clasificación o regresión que puedan aplicarse a la data espectral, con el fin de clasificar y semicuantificar mezclas de sulfuros y concentrados de cobre.

REFERENCIAS

- [1] Y. H. Kim and N. Themelis, “Effect of Phase Transformation and Particle Fragmentation on the Flash Reaction of Complex Metal Sulfides,” in *The Reinhardt Schuhmann International Symposium on Innovative Technology and Reactor Design in Extraction Metallurgy*, 1986, pp. 349–369.
- [2] R. Parada, “Combustión de concentrados de cobre en hornos de fusión flash,” Ph.D. Thesis, Universidad de Oviedo, 2016.
- [3] R. W. Leaning, “Improved Pyrometallurgical Control Through On-Line Spectroscopy,” in *Metallurgical Plant Design and Operating Strategies (MetPlant)*, 2002.
- [4] P. Patra, A. Sarkar, and A. Tiwari, “Infrared-based slag monitoring and detection system based on computer vision for basic oxygen furnace,” *Ironmaking & Steelmaking*, pp. 1–6, May 2018.
- [5] M. E. Schlesinger, M. J. King, K. C. Sole, and W. G. Davenport, *Extractive Metallurgy of Copper*. Elsevier, 2011.
- [6] R. Higgins and T. J. B. Jones, “Viscosity characteristics of Rhodesian copper smelting slags,” *Institution of Mining and Metallurgy – Transactions*, vol. 72, no. Part 12, pp. p 825–864, 1962.
- [7] I. Imris, M. Sánchez, and G. Achurra, “Copper losses to slags obtained from the El Teniente process,” in *VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts*, 2004, vol. 114, pp. 135–140.
- [8] A. Kondratiev, E. Jak, and P. C. Hayes, “Predicting slag viscosities in metallurgical systems,” *JOM*, vol. 54, no. 11, pp. 41–45, 2002.
- [9] F. R. A. Jorgensen and P. T. L. Koh, “Combustion in flash smelting furnaces,” *JOM*, vol. 53, no. 5, pp. 16–20, May 2001.
- [10] F. R. A. Jorgensen and E. R. Segnit, “Copper flash smelting simulation experiments,” 1977.
- [11] F. R. A. Jorgensen, “Combustion of pyrite concentrate under simulated flash-smelting conditions,” 1981.
- [12] A. Jokilaakso, R. Suominen, T. Pekka, and K. Lilius, “Oxidation of chalcopyrite in sim-

- ulated suspension smelting conditions,” *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C: Extractive Metallurgy*, vol. 100, pp. 79–80, Jan. 1991.
- [13] P. C. Chaubal and H. Y. Sohn, “Intrinsic kinetics of the oxidation of chalcopyrite particles under isothermal and nonisothermal conditions,” *Metallurgical Transactions B*, vol. 17, no. 1, pp. 51–60, Jan. 1986.
- [14] N. E. Tuffrey, G. G. Richards, and J. K. Brimacombe, “Two-wavelength pyrometry study of the combustion of sulfide minerals: Part I. Apparatus and general observations,” *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 26, no. 5, pp. 929–942, Oct. 1995.
- [15] V. R. Ramakrishna Rao and K. P. Abraham, “Kinetics of oxidation of copper sulfide,” *Metallurgical Transactions*, vol. 2, no. 9, pp. 2463–2470, Sep. 1971.
- [16] J. Dunn and S. Jayaweera, “Applications of thermoanalytical methods to studies of flash smelting reactions,” *Thermochimica Acta*, vol. 85, pp. 115–118, Apr. 1985.
- [17] J. Dunn, “Applications of thermal methods of analysis to raw and processed minerals,” *Thermochimica Acta*, vol. 324, nos. 1-2, pp. 59–66, Dec. 1998.
- [18] M. Pérez-Tello, 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*, vol. 16, no. 2, pp. 1–7, May 1999.
- [19] J. Dunn and C. Muzenda, “Thermal oxidation of covellite (CuS),” *Thermochimica Acta*, vol. 369, nos. 1-2, pp. 117–123, Mar. 2001.
- [20] M. Pérez-Tello *et al.*, “Evolution of Size and Chemical Composition of Copper Concentrate Particles Oxidized Under Simulated Flash Smelting Conditions,” *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 49, no. 2, pp. 627–643, Apr. 2018.
- [21] F. R. A. Jorgensen and M. Zuiderwyk, “Two-colour pyrometer measurement of the temperature of individual combusting particles,” *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, vol. 18, no. 6, p. 486, 1985.
- [22] N. E. Tuffrey, G. G. Richards, and J. K. Brimacombe, “Two-wavelength pyrometry study of the combustion of sulfide minerals: Part III. The influence of oxygen concentration on pyrite combustion,” *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 26, no. 5, pp. 959–970, Oct. 1995.
- [23] Y. H. Kim and N. J. Themelis, “Rate Phenomena in the Oxidation of Zinc, Iron and Copper Sulfide Pellets,” *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 26, no. 4, pp. 341–349,

- Oct. 1987.
- [24] F. R. A. Jorgensen, F. J. Moyle, and M. W. Wadsley, "Structural changes associated with the ignition of pyrite and chalcopyrite during flash smelting," 1989.
- [25] R. D. Hagni, C. B. Vierrether, and H. Y. Sohn, "Process mineralogy of suspended particles from a simulated commercial flash smelter," *Metallurgical Transactions B*, vol. 19, no. 5, pp. 719–729, Oct. 1988.
- [26] R. D. Hagni and C. B. Vierrether, "Sulfide and Oxide Mineralogy, Textures, and Reactions in Suspended Particles from Experimental and Production Flash Furnace Reaction Shafts," *Flash Reaction Processes, Salt Lake City*, pp. 245–262, 1988.
- [27] F. R. A. Jorgensen, "Ignition temperature of a nickel concentrate from Kambalda under simulated flash smelting conditions," *Proceedings of the Australasian Institute of Mining and Metallurgy*, vol. 268, pp. 47–55, 1978.
- [28] F. R. A. Jorgensen, "Single-particle combustion of chalcopyrite," *Proceedings of the Australasian Institute of Mining and Metallurgy*, pp. 37–46, 1983.
- [29] V. K. Condina, F. R. A. Jorgensen, F. J. Moyle, and T. M. Turner, "Combustion behaviour of Kambalda nickel concentrate and Collie coal," 1982.
- [30] N. D. H. Munroe, "Simulation of Flash Smelting Phenomena in a Laboratory Reactor," PhD thesis, Columbia University, 1987.
- [31] P. C. Chaubal, "The Reaction of Chalcopyrite Concentrate Particles in a Flash Furnace Shaft," Ph.D. Thesis, University of Utah, 1986.
- [32] Y. B. Hahn and H. Y. Sohn, "Mathematical modeling of sulfide flash smelting process: Part II. Quantitative analysis of radiative heat transfer," *Metallurgical Transactions B*, vol. 21, no. 6, pp. 959–966, Dec. 1990.
- [33] Y. H. Kim, "Studies of the rate phenomena in particulate flash reaction systems: Oxidation of metal sulfides," PhD thesis, Columbia University, 1987.
- [34] H. Takebe, Y. Takahashi, and T. Okura, "Evaluation of Oxidation Reaction of Copper Concentrate Mixed with Silica Sand by Hot-Thermocouple Method," *Journal of Sustainable Metallurgy*, Jan. 2019.
- [35] R. B. Sainsbury, P. C. Yellow, P.G.W. Hawksley, and S. Badzioch, "Thermal Decomposition of Pulverised-Fuel Particles, Part I: Apparatus and Experimental Procedure," *The British Coal Utilisation Research Association*, vol. 309, 1966.
- [36] K. Otsuka and T. Soma, "Suspension roasting of pyrite and copper concentrate," *Symposia*

- Series - Australasian Institute of Mining and Metallurgy*, pp. 233–243, 1980.
- [37] F. R. A. Jorgensen, “On maximum temperatures attained during single-particle combustion of pyrite,” 1981.
- [38] Y. B. Hahn and H. Y. Sohn, “Mathematical modeling of the combined turbulent transport phenomena, chemical reactions, and thermal radiation in a flash-furnace shaft,” *Math Model Mater Process Oper*, pp. 799–834, 1987.
- [39] E. C. Piceros, “Caracterización espectral de reacciones a alta temperatura de intereses en la pirometalurgia del cobre,” MSc. Thesis, Universidad de Concepción, 2016.
- [40] R. A. Parra *et al.*, “Online temperature measurements during copper concentrate flash combustion at laboratory scale by a spectral technique,” in *Copper 2016*, 2016, p. 12.
- [41] C. M. Villagrán, “Aplicación de las mediciones espectrales al monitoreo de variables críticas en la pirometalurgia del Cu,” Master Thesis, Universidad de Concepción, 2017.
- [42] C. A. Loeza, “Caracterización espectral de la combustión flash de sulfuros de Cu,” Master Thesis, Universidad de Concepción, 2017.
- [43] L. Arias *et al.*, “Flash Smelting Copper Concentrates Spectral Emission Measurements.” *Sensors (Basel, Switzerland)*, vol. 18, no. 7, Jun. 2018.
- [44] J. Vaarno, J. Järvi, T. Ahokainen, T. Laurila, and P. Taskinen, “Development of a mathematical model of flash smelting and converting processes,” 2003.
- [45] G. J. Morgan and J. K. Brimacombe, “Kinetics of the flash converting of MK (chalcocite) concentrate,” *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 27, no. 2, pp. 163–175, Apr. 1996.
- [46] T. Laurila *et al.*, “Pyrometric temperature and size measurements of chalcopyrite particles during flash oxidation in a laminar flow reactor,” *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 36, no. 2, pp. 201–208, Apr. 2005.
- [47] I. Wilkomirsky, A. Otero, and E. Balladares, “Kinetics and Reaction Mechanisms of High-Temperature Flash Oxidation of Molybdenite,” *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 41B, pp. 63–73, 2010.
- [48] C. L. Wyatt, “CHAPTER IV - Blackbody Radiation,” in *Radiometric Calibration: Theory and Methods*, C. L. Wyatt, Ed. Academic Press, 1978, pp. 29–37.
- [49] T. Joutsenoja and R. Hernberg, “Pyrometric sizing of high-temperature particles in flow reactors,” *Applied Optics*, vol. 37, no. 16, p. 3487, Jun. 1998.

- [50] S. Keyvan, R. Rossow, C. Romero, and X. Li, "Comparison between visible and near-IR flame spectra from natural gas-fired furnace for blackbody temperature measurements," *Fuel*, vol. 83, no. 9, pp. 1175–1181, 2004.
- [51] S. Keyvan, R. Rossow, and C. Romero, "Blackbody-based calibration for temperature calculations in the visible and near-IR spectral ranges using a spectrometer," *Fuel*, vol. 85, no. 5, pp. 796–802, Mar. 2006.
- [52] C. Romero, X. Li, S. Keyvan, and R. Rossow, "Spectrometer-based combustion monitoring for flame stoichiometry and temperature control," *Applied Thermal Engineering*, vol. 25, nos. 5-6, pp. 659–676, Apr. 2005.
- [53] X. Cai, Z. Cheng, and S. Wang, "Flame Measurement and Combustion Diagnoses with Spectrum Analysis," in *AIP Conference Proceedings*, 2007, vol. 914, pp. 60–66.
- [54] Y. Sun, C. Lou, and H. Zhou, "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*, vol. 33, no. 1, pp. 735–741, Jan. 2011.
- [55] W. Wendt, M. Aldén, B. Björkman, T. Lehner, and W. Persson, "Controlling Copper Conversion via Optical Spectroscopy," *JOM*, vol. 39, no. 10, pp. 17–17, Oct. 1987.
- [56] W. Wendt, M. Aldén, and W. Persson, "Application of Emission and Absorption Spectroscopy for Characterization of a Copper Converting Process," *Applied Spectroscopy*, vol. 42, no. 1, pp. 128–133, Jan. 1988.
- [57] W. Persson, W. Wendt, and S. J. Demetrio, "Use of optical on-line production control in copper smelters," *4th International Conference COPPER 99-COBRE 99*, vol. 5, pp. 491–503, Jan. 1999.
- [58] W. Persson and W. Went, "Optical Spectroscopy for Process Monitoring and Production Control in Ferrous and Non-Ferrous Industry," in *Modeling, Control, and Optimization in Ferrous and Non-Ferrous Industry as held at the Materials Science & Technology 2003 Conference*, 2003, pp. 177–191.
- [59] T. Prietl, A. Filzwieser, and S. Wallner, "Productivity Increase in a Peirce-Smith Converter Using the COP KIN and OPC System," p. 14, 2005.
- [60] A. F. Gibson, "A two-colour infra-red radiation pyrometer," *Journal of Scientific Instruments*, vol. 28, no. 5, pp. 153–155, May 1951.
- [61] Y. Matsui, T. Kamimoto, and S. Matsuoka, "A Study on the Application the Two-Color

- Method to the,” p. 16.
- [62] H. Zhao and N. Ladommatos, “Optical diagnostics for soot and temperature measurement in diesel engines,” *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 24, no. 3, pp. 221–255, Jan. 1998.
- [63] G. Lu, H. C. Bheemul, and G. Riley, “Concurrent measurement of temperature and soot concentration of pulverized coal flames,” *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 51, no. 5, pp. 990–995, Oct. 2002.
- [64] G. Zizak, “Flame Emission Spectroscopy : Fundamentals and Applications,” 2002.
- [65] L. Arias, D. Sbarbaro, and S. Torres, “Removing baseline flame’s spectrum by using advanced recovering spectrum techniques,” *Applied Optics*, vol. 51, no. 25, p. 6111, Sep. 2012.
- [66] G. Schulze, A. Jirasek, M. M. L. Yu, A. Lim, R. F. B. Turner, and M. W. Blades, “Investigation of Selected Baseline Removal Techniques as Candidates for Automated Implementation,” *Applied Spectroscopy*, vol. 59, no. 5, pp. 545–574, May 2005.
- [67] M. Otto, *Chemometrics: Statistics and computer application in analytical chemistry*. John Wiley & Sons, 2016.
- [68] P. Pořízka, J. Klus, E. Képeš, D. Prochazka, D. W. Hahn, and J. Kaiser, “On the utilization of principal component analysis in laser-induced breakdown spectroscopy data analysis, a review,” *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 148, pp. 65–82, Oct. 2018.
- [69] M. F. Marín, “Análisis espectral de emisión de concentrado de cobre a altas temperaturas,” Thesis, Universidad de Concepción, 2018.
- [70] R. Bandak, “Caracterización espectral de la combustión flash a nivel de laboratorio de especies mineralógicas individuales y un concentrado real,” Thesis, Universidad de Concepción, 2018.
- [71] R. Suominen, A. Jokilaakso, P. Taskinen, and K. Lilius, “Behaviour of copper mattes in simulated flash converting conditions,” 1990.
- [72] H. Y. Sohn and P. C. Chaubal, “The ignition and combustion of chalcopyrite concentrate particles under suspension-smelting conditions,” *Metallurgical Transactions B*, vol. 24, no. 6, pp. 975–985, Dec. 1993.
- [73] J. L. Gole, “Toward the Modeling of the Oxidation of Small Metal and Metalloid Molecules,” in *Gas Phase Metal Reactions*, Elsevier, 1992, pp. 573–604.

- [74] M. Perez, H. Sohn, K. St. Marie, and A. Jokilaakso, “Experimental investigation and three-dimensional computational fluid-dynamics modeling of the flash-converting furnace shaft: Part I. Experimental observation of copper converting reactions in terms of converting rate, converting quality, changes in particle size, morphology, and mineralogy,” *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 32, no. 5, pp. 847–868, Oct. 2001.
- [75] G. A. Caffery, “Analysis of transport phenomena in a combusting sulfide particle cloud : With implications to the flash smelting of high-grade copper concentrates,” PhD thesis, University of British Columbia, 2002.
- [76] J. B. West and H. P. Broida, “Chemiluminescence and photoluminescence of diatomic iron oxide,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 62, no. 7, pp. 2566–2574, Apr. 1975.
- [77] R. Barany, L. B. Pankratz, and W. W. Weller, *Thermodynamic properties of cuprous and cupric ferrites*, vol. 6513. US Dept. of the Interior, Bureau of Mines, 1964.
- [78] D. Shishin, T. Hidayat, E. Jak, and S. A. Decterov, “Critical assessment and thermodynamic modeling of the CuFeO system,” *Calphad*, vol. 41, pp. 160–179, Jun. 2013.

