

Caracterización espectral de la  
combustión flash a nivel de laboratorio  
de especies mineralógicas individuales y  
un concentrado real.

**RAMÓN NACIM BANDAK RAMÍREZ**

Informe de Memoria de Título

Para optar al título de

Ingeniero Civil Metalúrgico

## Resumen

En esta Memoria de Título se presentan los resultados de un estudio experimental para la caracterización espectral de la combustión de un concentrado de cobre y de especies mineralógicas puras presentes en este, en un horno que simula la zona de reacción de un horno flash a escala de laboratorio. Se realizó un monitoreo en tiempo real de la radiación espectral emitida por la nube de combustión de estos materiales utilizando un espectrómetro USB4000 OceanOptics® y una sonda de fibra óptica Avantes® para alta temperatura.

De esta forma, este trabajo se basó en la obtención de espectros de un concentrado de cobre real de razón S/Cu 1.20 y especies mineralógicas puras que son calcopirita, pirita, bornita y azufre a diferentes temperaturas y distintas concentraciones de oxígeno en gas de proceso en un horno droptube.

Los resultados mostraron que según se aumentó el porcentaje de oxígeno, aumentó también la intensidad del espectro promedio y la temperatura promedio de la nube de reacción, y que cuando se aumentó de temperatura de operación provocó asimismo un aumento general de intensidad en el espectro promedio junto con la temperatura promedio de la nube de reacción.

Las temperaturas promedio en la nube de reacción para las pruebas con concentrado real variaron entre 1240 °C y 1400 °C. Para las pruebas con especies mineralógicas puras la temperatura promedio varió entre 1200 °C y 1950 °C.

En los espectros se encontraron tres discontinuidades en 588.4 nm, 765.6 nm y 769.0 nm que de acuerdo a la literatura corresponden a sodio y potasio, los cuales fueron encontrados en los espectros de combustión del concentrado real, pirita, y azufre, en este último se registraron con mayor intensidad. Lo anterior no se observó durante la ignición de calcopirita y solo la discontinuidad ubicada en 588.4 nm fue registrada en la combustión de bornita.

De este modo, la información entregada en este documento representa un avance en investigación de la espectrometría en la fusión flash de concentrados de cobre.

## Abstract

In this report, the results of spectral characterization of the combustion of a copper concentrate and pure mineralogical species found in it in a furnace that simulates the reaction zone of a flash furnace at a laboratory scale, are presented. A real-time monitoring of the spectral radiation emitted by the combustion cloud of these species was carried out using a USB4000 OceanOptics® spectrometer and an Avantes® fiber optic probe for high temperature.

In this way, this work was based on the obtaining of spectra of a real copper concentrate of ratio S/Cu 1.20 and pure mineralogical species that are chalcopyrite, pyrite, bornite and sulfur at different temperatures and at different concentrations of oxygen in process gas in a droptube furnace.

The results showed that as the percentage of oxygen was increased, the intensity of the average spectrum and the average temperature of the reaction cloud also increased, and that when the operating temperature was increased, it also causes a general increase in the intensity of the average spectrum together with the average temperature of the reaction cloud.

The average temperatures in the reaction cloud for tests with real concentrate varied between 1240 °C and 1400 °C. And for pure mineralogical species tests the average temperature was between 1200 °C and 1950 °C.

In the spectra, three discontinuities were found in 588.4 nm, 765.6 nm and 769.0 nm that according to the literature correspond to sodium and potassium which were found in the combustion spectra of the real concentrate, pyrite, and sulfur, in the latter were recorded with greater intensity. Those were not appreciated in the ignition of chalcopyrite and only the discontinuity located at 588.4 nm was registered in the combustion of bornite.

In this way, the information given in this document gives rise to the advance in research of copper flash fusion spectrometry.

## Índice

<b>RESUMEN .....</b>	<b>I</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>II</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS.....</b>	<b>V</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>VI</b>
<b>NOMENCLATURA .....</b>	<b>IX</b>
<b>CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
OBJETIVOS .....	2
<i>Objetivo general</i> .....	2
<i>Objetivos específicos</i> .....	2
<b>CAPÍTULO 2.- ANTECEDENTES TEÓRICOS.....</b>	<b>3</b>
FUSIÓN FLASH .....	3
<i>Reacciones</i> .....	6
TEMPERATURA DE COMBUSTIÓN.....	7
PIROMETRÍA .....	9
<i>Cuerpo negro</i> .....	9
<i>Ley de Planck</i> .....	10
<i>Emisividad</i> .....	10
<i>Pirometría de dos colores</i> .....	11
<i>Trabajo previo</i> .....	12
<b>CAPÍTULO 3.- DESARROLLO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>13</b>
DROPTUBE .....	13
MONTAJE EXPERIMENTAL.....	13
PREPARACIÓN DE MUESTRAS.....	18
PROCEDIMIENTO PARA EFECTUAR LAS PRUEBAS .....	18
CALIBRACIÓN DE ESPECTROS .....	20

<b>CAPÍTULO 4.- RESULTADOS Y DISCUSIONES .....</b>	<b>23</b>
<b>CAPÍTULO 5.- CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO .....</b>	<b>34</b>
CONCLUSIONES .....	34
TRABAJO FUTURO Y RECOMENDACIONES .....	35
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>36</b>
<b>ANEXO A.- PERFIL DE TEMPERATURA DE LA ZONA DE REACCIÓN.....</b>	<b>38</b>
<b>ANEXO B.- ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA, MINERALÓGICA Y GRANULOMÉTRICA DEL CONCENTRADO.....</b>	<b>39</b>
<b>ANEXO C.- PROBLEMA DE BLOQUEO DE FIBRA ÓPTICA .....</b>	<b>41</b>
<b>ANEXO D.- ESPECTROS NO CALIBRADOS DEL CONCENTRADO REAL .....</b>	<b>42</b>
<b>ANEXO E.- ESPECTROS INDIVIDUALES PARA CADA UNA DE LAS PRUEBAS.....</b>	<b>43</b>



## Índice de Tablas

Tabla 1: Temperaturas aproximadas de ignición para minerales en presencia de aire.....	8
Tabla 2: Franjas espectrales en el rango óptico. ....	9
Tabla 3: Resumen de parámetros experimentales.....	22
Tabla 4: Temperatura promedio estimada y tiempo de integración para cada prueba. ....	33
Tabla 5: Tasa de alimentación promedio medida para cada prueba. ....	33
Tabla 6: Composición elemental del concentrado real en porcentaje de masa. ....	39
Tabla 7: Composición mineralógica del concentrado real en porcentaje de masa. ....	39
Tabla 8: Análisis granulométrico del concentrado real (Razón S/Cu Baja). ....	40



## Índice de Figuras

Figura 1: Horno de fusión flash Outokumpu .....	5
Figura 2: Espectro de radiación de un cuerpo negro a diferentes temperaturas. ....	10
Figura 3: Esquema tridimensional del montaje del horno droptube y sistema de espectrometría. ....	15
Figura 4: Montaje experimental de horno droptube para combustión de concentrados. ....	15
Figura 5: Controlador de temperatura para horno de resistencias. ....	16
Figura 6: Horno droptube con lanza y receptáculo colector de calcina. ....	16
Figura 7: Montaje del alimentador vibratorio de laboratorio FRITSCH® con canaleta tipo V en entrada de lanza de alimentación. ....	17
Figura 8: Sonda de fibra óptica Avantes para VIS-NIR. ....	17
Figura 9: Montaje espectrómetro Ocean Optics USB4000. ....	17
Figura 10: Montaje computador con software LabView. ....	18
Figura 12: Fuente de luz halógena HL-2000 CAL de OceanOptics® para calibrar espectrómetro. ....	21
Figura 13: Ejemplo de espectro no calibrado y espectro calibrado. ....	21
Figura 14: Espectros calibrados para concentrado real (Razón S/Cu Baja) con temperatura de control a 900 °C y a diferente porcentaje de oxígeno. ....	24
Figura 15: Temperatura estimada y desviación estándar en el tiempo para los espectros de concentrado real a 900 °C y diferentes concentraciones de oxígeno. ....	24
Figura 16: Espectros calibrados para concentrado real (Razón S/Cu Baja) con temperatura de control a 950 °C y a diferente porcentaje de oxígeno. ....	25
Figura 17: Temperatura estimada y desviación estándar en el tiempo para los espectros de concentrado real a 950 °C y diferentes concentraciones de oxígeno. ....	25
Figura 18: Espectros calibrados para concentrado real (Razón S/Cu Baja) con temperatura de control a 1000 °C y a diferente porcentaje de oxígeno. ....	26
Figura 19: Temperatura estimada y desviación estándar en el tiempo para los espectros de concentrado real a 1000 °C y diferentes concentraciones de oxígeno. ....	27

Figura 20: Espectros calibrados para concentrado real (Razón S/Cu Baja) con 30 % de oxígeno y a diferentes temperaturas. ....	27
Figura 21: Espectros calibrados para concentrado real (Razón S/Cu Baja) con 50 % de oxígeno y a diferentes temperaturas. ....	28
Figura 22: Espectros calibrados para concentrado real (Razón S/Cu Baja) con 80 % de oxígeno y a diferentes temperaturas. ....	28
Figura 23: Comparación de espectros: concentrado real – calcopirita – bornita – pirita a 1000 °C y 80 % de oxígeno. ....	29
Figura 24: Espectro de azufre en horno droptube a 950 °C. ....	30
Figura 25: Discontinuidades correspondientes al espectro de emisión del azufre a 950 °C. ...	31
Figura 26: Espectros de concentrado simulado y concentrado real a 1000 °C y 80 % O <sub>2</sub> . ....	31
Figura 27: Discontinuidades de emisión en concentrado real a 1000 °C y 80 % de oxígeno. ...	32
Figura 27. Perfil de temperatura cotejado con modelo de zona de reacción de horno Droptube. ....	38
Figura 28: Problema de obstrucción de la fibra óptica. (1): Fibra óptica completamente obstruida; (2): Fibra óptica limpia, sin obstrucciones. ....	41
Figura 30: Espectros no calibrados para concentrado real (Razón S/Cu Baja) con temperatura de control a 900 °C y a diferente porcentaje de oxígeno. ....	42
Figura 31: Espectros no calibrados para concentrado real (Razón S/Cu Baja) con temperatura de control a 950 °C y a diferente porcentaje de oxígeno. ....	42
Figura 32: Espectros no calibrados para concentrado real (Razón S/Cu Baja) con temperatura de control a 1000 °C y a diferente porcentaje de oxígeno. ....	42
Figura 33: Espectro para concentrado real a 900 °C y 30 % O <sub>2</sub> . ....	43
Figura 34: Espectro para concentrado real a 900 °C y 50 % O <sub>2</sub> . ....	43
Figura 35: Espectro para concentrado real a 900 °C y 80 % O <sub>2</sub> . ....	43
Figura 36: Espectro para concentrado real a 950 °C y 30 % O <sub>2</sub> . ....	43
Figura 37: Espectro para concentrado real a 950 °C y 50 % O <sub>2</sub> . ....	43
Figura 38: Espectro para concentrado real a 950 °C y 80 % O <sub>2</sub> . ....	43



Figura 39: Espectro para concentrado real a 1000 °C y 30 % O <sub>2</sub> .....	44
Figura 40: Espectro para concentrado real a 1000 °C y 50 % O <sub>2</sub> .....	44
Figura 41: Espectro para concentrado real a 1000 °C y 80 % O <sub>2</sub> .....	44
Figura 42: Espectro para calcopirita a 1000 °C y 80 % O <sub>2</sub> .....	44
Figura 43: Espectro para bornita a 1000 °C y 80 % O <sub>2</sub> .....	44
Figura 44: Espectro para pirita a 1000 °C y 80 % O <sub>2</sub> .....	44
Figura 45: Espectro para concentrado simulado a 1000 °C y 80 % O <sub>2</sub> .....	45



## Nomenclatura

$A_c$	Sección transversal de la fibra óptica usada
$c$	Velocidad de la luz
$E(\lambda)$	Radianza
$E_{BB}(\lambda)$	Radianza de un cuerpo negro
$h$	Constante de Boltzmann
$I_{cal}$	Intensidad calibrada
$I_{raw}$	Intensidad sin calibrar
$t_{int}$	Tiempo de integración
$k$	Constante de Planck
$K(\lambda)$	Constante de calibración dependiente de la longitud de onda
$T$	Temperatura
$\varepsilon$	Emisividad espectral
$\lambda$	Longitud de onda

## Capítulo 1.- Introducción

La pirometalurgia, rama de la metalurgia extractiva, está dividida en dos grandes grupos, el primero de estos es la siderurgia y el segundo el grupo conformado por los procesos no ferrosos, entre los que están comprendidos los siguientes metales: cobre, níquel, zinc, aluminio y plomo, entre otros. La mayor diferencia de estos dos grandes grupos es su antigüedad, ya que la siderurgia como tal, tiene muchos más años desde su creación y a través de la historia se le ha dado más importancia a la utilización del hierro y acero como materia prima. Es por esto que esta industria posee una ventaja considerable en comparación a los procesos no ferrosos, teniendo sus procesos más perfeccionados y contando mayor información en línea para su control. Este último es uno de los aspectos claves en la producción actual en la industria no ferrosa, ya que todavía no se cuenta con herramientas suficientes o comparables a las de la industria siderúrgica para el monitoreo instantáneo y en línea, lo que se traduce en una tardanza en la toma de decisiones.

La tecnología de fundición de cobre más utilizada en el mundo corresponde a la fusión flash con un 43 % de la producción mundial (Cochilco, 2015). Dentro de esta tecnología, el proceso de fusión flash Outokumpu de Outotec® es el de mayor uso para el cobre. En nuestro país existen dos reactores del tipo flash Outokumpu. Uno perteneciente a la empresa Codelco en su División Chuquicamata, y el otro a la empresa Anglo-American en su División Chagres (González, 2014).

En particular en la zona de reacción del horno de fusión flash se carece de sensores que den mayor información de lo que sucede en la nube de combustión, y es que en el mercado no existen sensores diseñados para monitorear en ambientes hostiles como este.

Es por esto que se vislumbra una oportunidad de desarrollo en el ámbito espectral de la fusión flash de concentrados de cobre con el cual se busca relacionar la temperatura de operación, concentraciones de oxígeno en el interior del horno, composición mineralógica del concentrado, tasa de alimentación del concentrado y tamaño de partículas, con la intensidad de los espectros obtenidos con herramientas de optoelectrónica.

## Objetivos

### Objetivo general

Caracterizar mediante espectrometría la zona de reacción de fusión flash en un horno droptube para experimentos de oxidación con un concentrado real de cobre y especies mineralógicas puras.

### Objetivos específicos

- Realizar la combustión de un concentrado de cobre en un reactor droptube, en condiciones controladas de tasa de alimentación, aire (mezcla de  $N_2$  y  $O_2$ ) y temperatura.
- Desarrollar experimentos de combustión de especies minerales puras (presentes en los concentrados) en un reactor droptube, en condiciones controladas de tasa de alimentación, aire (mezcla de  $N_2$  y  $O_2$ ) y temperatura.
- Realizar la combustión de un concentrado simulado de cobre en base a especies minerales puras en un reactor droptube, en condiciones controladas de tasa de alimentación, aire (mezcla de  $N_2$  y  $O_2$ ) y temperatura.
- Determinar la temperatura de la llama de combustión de concentrado por el método de pirometría de dos colores.
- Interpretar mediciones de espectrometría en la combustión de concentrados de cobre.

## Capítulo 2.- Antecedentes Teóricos

### Fusión Flash

El proceso metalúrgico de fusión flash consiste en oxidar concentrado seco de cobre compuesto principalmente de Cu-Fe-S (cobre, hierro y azufre), con un 20 - 35 % Cu, y proveniente de las etapas de flotación y secado. Este concentrado se inyecta a través de quemadores junto con fundente ( $\text{SiO}_2$ ) y aire enriquecido con oxígeno para que se produzca la oxidación. A medida que el mineral alimentado se oxida, combustiona dentro del horno de fusión, lo que se produce a una temperatura entre 470 y 900 °C (Thomas, 1999) y aporta temperatura al sistema para seguir calentándose hasta que se funde y se deposite en el fondo del reactor donde se alcanzan los 1250 °C. Los minerales presentes dependen de la mineralogía del yacimiento, pero en general en Chile se encuentra calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), pirita ( $\text{FeS}_2$ ), bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) y sílice ( $\text{SiO}_2$ ).

Una vez fundido, el concentrado que ahora pasa a ser fases fundidas se separan en eje, escoria y gases, siendo las dos primeras fases inmiscibles entre ellas, quedando la escoria sobre el material valioso del proceso en el settler (asentamiento) del horno mientras el gas escapa por la salida superior que va a recuperación de suspensiones. El eje o mata está compuesto principalmente por pirrotina ( $\text{FeS}$ ), calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) y covelina ( $\text{CuS}$ ); la escoria, de wustita ( $\text{FeO}$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), sílice ( $\text{SiO}_2$ ) y óxidos de fundente; mientras que los gases tienen una composición de dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ), nitrógeno del aire ( $\text{N}_2$ ), vapor de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y polvos en suspensión.

En resumen, los productos de la fusión instantánea son:

- a. Mata fundida con 55 - 65 % Cu.
- b. Escoria de hierro-silicato con 1 - 3 % Cu.
- c. Gases con polvos arrastrados 10 - 70 %  $\text{SO}_2$ .

### *Horno de fusión flash Outokumpu*

El proceso de fusión instantánea de Outotec combina las operaciones convencionales de tostación, fusión y conversión en un solo proceso. Este reactor se caracteriza por tener una zona de reacción cilíndrica vertical que es alimentada por la parte central superior, con aire enriquecido precalentado, concentrado seco, fundente y combustible si fuese necesario dados

los requerimientos de operación. El gasto de combustible proviene del secado del concentrado siendo un gasto ínfimo de unos ocho kilogramos de petróleo por tonelada de concentrado, esto implica que la fusión podría ser autógena si el aire utilizado es siempre precalentado, enriquecido u oxígeno puro.

En la zona de asentamiento se produce un efecto favorable para la operación: la escoria queda sobre el eje, tapándolo y haciendo imposible que el contacto con los gases genere óxidos de cobre, evitando que el material valioso se quede en la escoria.

El cobre restante en la escoria es recuperado en una etapa de limpieza y recirculado a la operación, mientras que la escoria libre de cobre se deposita en un escorial. Por otro lado, el eje o mata pasa a la siguiente etapa de conversión convencional para obtener cobre blíster. En la etapa de limpieza se recupera el cobre hasta dejar las escorias con porcentajes menores al 0.6 % de cobre, para luego ser descartadas.

En la salida de gases se recupera calor,  $\text{SO}_2$  para producción de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y polvos; siendo estos últimos recirculados al horno. De todo el azufre que entra en el concentrado se recupera entre un 50 y 80 % de este para generar ácido sulfúrico, evitando así que el  $\text{SO}_2$  formado en el horno sea emitido al ambiente.

Este reactor tiene una caja rectangular, donde se asienta el material fundido y se separan las fases, y sobre la cual se emplazan dos torres cilíndricas, una llamada zona de reacción y la otra, zona de salida de gases. Sus dimensiones típicas son: siete metros de ancho, veinte de largo, altura en la zona del crisol de tres metros, la zona de reacción entre tres y seis metros de altura con seis metros de diámetro y en la zona de salida de gases la misma altura que la zona de reacción y aproximadamente la mitad del diámetro como se puede apreciar en la Figura 1.

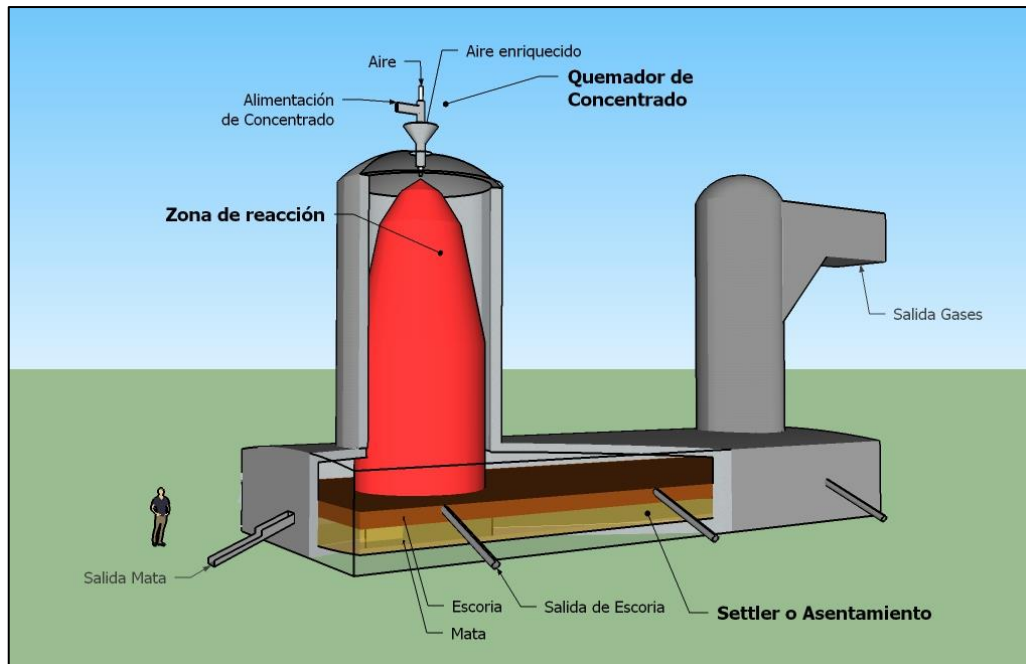


Figura 1: Horno de fusión flash Outokumpu

Los flujos de entrada son: concentrado seco, combustible, energía eléctrica, aire enriquecido u oxígeno puro, carga fría, recirculación de limpieza de escoria y polvos, y fundente silíceo. Mientras que los flujos de salida son: mata de cobre (55 - 65 % Cu), escoria (1 - 3 % Cu), gases (10 - 70 % SO<sub>2</sub>) y polvos de concentrado (6 - 7 % de la alimentación).

Los parámetros de operación son:

1. Tasa de alimentación de concentrado.
2. Tasa de alimentación de fundente.
3. Tasa de inyección de soplado.
4. Porcentaje de oxígeno en el aire.
5. Tasa de combustible fósil.

En 1990 se encontró que la mejor manera de operar un horno de fusión flash Outokumpu es mantener la ley de eje entre 60 y 65 % Cu, suficiente enriquecimiento de oxígeno para que la operación sea autógena, sabiendo que una ley de mata de 60 a 65 % Cu requiere un enriquecimiento de oxígeno de 45 a 80 % O<sub>2</sub> para ser auto térmica.

Para que se cree la nube de reacción, el concentrado debe entrar lo más seco posible, alcanzando valores de entre 0.1 a 0.2 % en peso de agua. Durante la caída de la mezcla mineral-aire se produce la descomposición de sulfuros, oxidación de azufre molecular y parte de las

reacciones de escorificación. En este proceso también se funde el mineral y se deposita en el baño del horno.

El consumo de energía del horno instantáneo de Outotec equivale a un 20 – 30 % de un horno convencional.

Las principales ventajas del proceso de fusión flash Outokumpu son:

1. Alta recuperación de azufre.
2. Eficiente utilización de la energía.
3. Flexibilidad del proceso en términos de aceptar variedad de materiales de alimentación.

La producción del proceso desarrollado por Outotec es de mil a dos mil quinientas toneladas de concentrado por día.

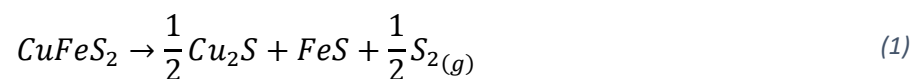
El revestimiento interior de un horno de fusión flash Outokumpu se caracteriza por ser protegido con ladrillos refractarios de cromo-magnesia ( $MgO-Cr_2O_3$ , los cuales tienen un punto de fusión a los 2000 °C), luego viene un recubrimiento de chaquetas de agua para la refrigeración en las zonas de mayor desgaste y finalmente una cubierta de acero que normalmente tiene un centímetro de espesor, a excepción del techo de la zona de reacción y la cubierta superior de la zona de salida de gases que están formados principalmente de ladrillos de cromo-magnesia suspendidos en barras de acero.

Una de las metas que tiene el horno de fusión flash Outokumpu es mantener una composición y una temperatura constante en la mata para enviar al convertidor Pierce-Smith.

#### Reacciones

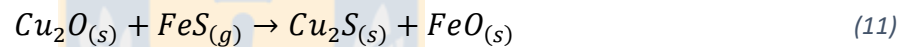
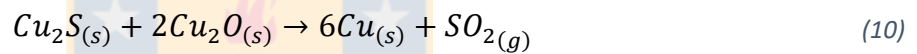
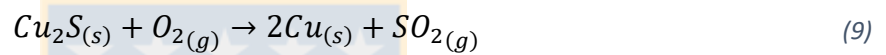
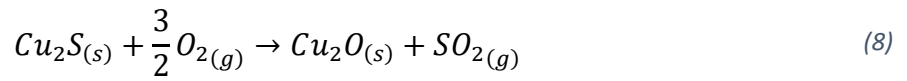
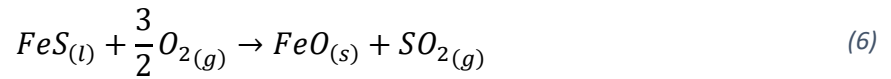
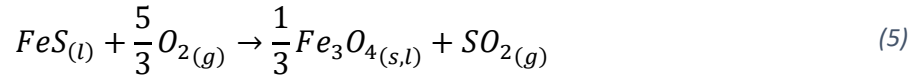
Las principales reacciones que ocurren en la fusión de concentrados de cobre son las que siguen:

Reacciones de disociación:





Reacciones de oxidación:



Cuando se funde el concentrado, se descompone endotérmicamente de acuerdo a las Reacciones (1), (2) y (3) y el azufre liberado (azufre pirítico) se quema espontáneamente como se ve en la reacción (4). Luego, el FeS se oxida primero y produce FeO y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Reacciones (5) y (6)). El fundente o sílice reacciona con FeO según la reacción (7) para producir fayalita (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>). Si cierto Cu<sub>2</sub>S reacciona para formar Cu<sub>2</sub>O, el exceso de FeS reduce el Cu<sub>2</sub>O para formar Cu<sub>2</sub>S nuevamente (Reacción (11)). Así es como el Cu<sub>2</sub>S no es oxidado hasta que todo el FeS se oxide. Luego de que ocurra esto, el Cu<sub>2</sub>S reacciona con oxígeno para producir Cu<sub>2</sub>O y Cu. El Cu<sub>2</sub>O formado, sin embargo, reacciona con el Cu<sub>2</sub>S para formar Cu (Reacciones (8) y (9)) (Thomas, 1999).

### Temperatura de combustión

En la pirometalurgia las reacciones de ignición de sólidos tienen una importancia esencial, teniendo en cuenta que en los procesos de fusión flash son esas las reacciones que dan vida al proceso industrial. Los fenómenos de combustión pueden tener lugar incluso en menos de un segundo (Jorgensen, y otros, 2001), normalmente generando calor y aportándolo al sistema.

Para que sucedan dichas reacciones deben cumplirse ciertas condiciones, entre estas: el tamaño pequeño de partícula para maximizar la superficie, el calentamiento muy rápido o instantáneo del material, la presencia de un ambiente oxidante y la baja humedad en el material. Los elementos que tienen incidencia en la combustión de sulfuros específicamente son: la temperatura del ambiente en que se desarrolla la ignición, el tiempo de residencia en la zona de alta temperatura, el tamaño de partícula, la concentración de oxígeno y la composición mineralógica del concentrado. Lo anterior también tiene incidencia en el tiempo de ignición de las partículas (Jorgensen, y otros, 2001).

Dentro del estudio de las reacciones de ignición hay dos conceptos fundamentales que son la temperatura de combustión y el grado de oxidación total. El primer concepto se define como la temperatura mínima requerida para que se inicie una reacción de ignición, siendo esta la temperatura más pequeña a la que se genera un gradiente de calentamiento que sirve para que la reacción comience. Este valor no es una constante termodinámica pues varía con las condiciones experimentales. Y el segundo, se puede entender como el porcentaje reaccionado de la partícula según la temperatura de trabajo.

La oxidación de la calcopirita y de la pirita, que son los principales minerales en los concentrados de cobre, son fuertemente influenciados por las transformaciones estructurales. En el caso de la calcopirita, ésta se transforma en una solución sólida intermedia y en el caso de la pirita se transforma en pirrotina, con una estructura porosa que permite el acceso de oxígeno llevando el concentrado a ignición (Thomas, 1999).

En la Tabla 1 se muestra la temperatura aproximada de ignición de minerales de interés en presencia de aire (Thomas, 1999).

*Tabla 1: Temperaturas aproximadas de ignición para minerales en presencia de aire.*

<b>Mineral</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Temperatura de ignición [°C]</b>
<b>Calcopirita</b>	$\text{CuFeS}_2$	470-500
<b>Pirita</b>	$\text{FeS}_2$	530-600
<b>Pirrotina</b>	$\text{Fe}_{0.9}\text{S}$	600-800
<b>Calcosina</b>	$\text{Cu}_2\text{S}$	800-900
<b>Matas de cobre</b>	$\text{Cu}_2\text{S-FeS}$	800-900

## Pirometría

La radiometría es una ciencia que se ocupa de las mediciones de los fenómenos de transferencia de energía por radiación desde una fuente a un detector en diferentes rangos espectrales, Tabla 2. 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.

*Tabla 2: Franjas espectrales en el rango óptico.*

<b>Nombre</b>	<b>Rango de longitudes de onda [nm]</b>
<b>UV-C</b>	100-280
<b>UV-B</b>	280-315
<b>UV-A</b>	315-400
<b>VIS (Visible)</b>	360-400 hasta 760-800
<b>IR-A (NIR o Infrarrojo cercano)</b>	780-1400
<b>IR-B</b>	1400-3000
<b>IR-C</b>	3000-10000

## Cuerpo negro

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 se puede ver la emisión espectral de un cuerpo negro a diferentes temperaturas (Ramos, 2016).

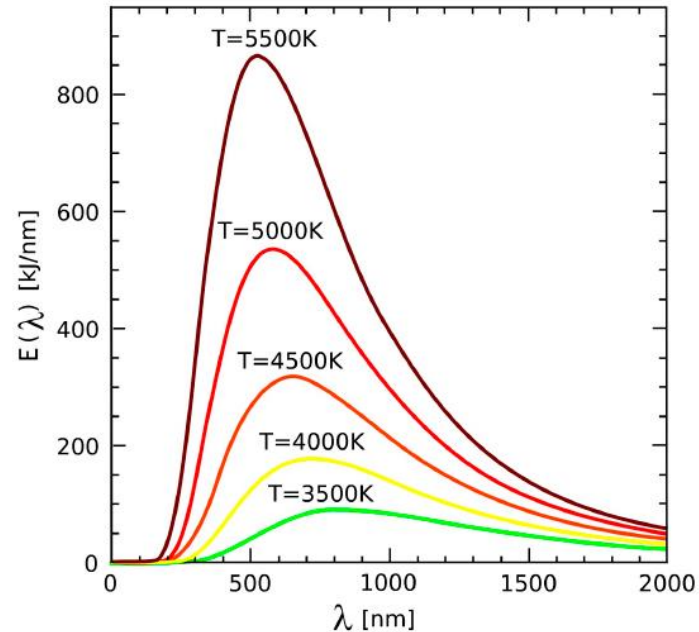


Figura 2: Espectro de radiación de un cuerpo negro a diferentes temperaturas.

### Ley de Planck

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 (12).

$$E(\lambda, T) = \frac{c_1}{\lambda^5 \cdot \left[ \exp\left(\frac{c_2}{\lambda \cdot T}\right) - 1 \right]} \left[ \frac{\mu W}{cm^2 \cdot nm} \right] \quad (12)$$

Donde  $c_1 = 8\pi hc^2 = 1.498 \cdot 10^{-15} [Wm^2]$ ,  $c_2 = \frac{hc}{k} = 1.4385 \cdot 10^{-2} [mK]$ ,  $h$  es la constante de Planck,  $c$  es la velocidad de la luz,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $\lambda$  es la longitud de onda y  $T$  es la temperatura del cuerpo negro (Ramos, 2016).

### Emisividad

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 muestra en la Ecuación (13).

$$\varepsilon(\lambda) = \frac{E(\lambda)}{E_{BB}(\lambda)} \quad (13)$$

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.

#### Pirometría de dos colores

La pirometría de dos colores es una técnica que ha sido utilizada para medir temperatura a distancia, la cual requiere la elección de dos longitudes de onda o “colores” diferentes. En la literatura se encuentran varios ejemplos de estos pirómetros, por ejemplo, Jorgensen y Zuiderwyk en 1985, propusieron un pirómetro de dos colores para medir la temperatura de combustión de partículas individuales de minerales sulfurados entre 1200 °C y 2500 °C y, para llevar a cabo la medición, las longitudes de onda seleccionadas fueron 545 nm y 581 nm (Jorgensen, y otros, 1985). Tuffrey, Richards y Brimacombe en 1995, propusieron las longitudes de onda 710 nm y 810 nm para medir la temperatura de combustión de galena y concentrados de plomo (Tuffrey, y otros, 1995). En el 2005 Laurila junto a algunos colaboradores, utilizaron las longitudes de onda 997.5 nm y 1608 nm para medir temperatura de combustión y tamaño para partículas individuales de calcopirita (Laurila, y otros, 2005).

Para calcular la temperatura por este método de dos colores o dos longitudes de onda se utiliza la Ecuación (14).

$$T = \frac{c_2 \cdot \left( \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right)}{\ln(R) + 5 \ln \left( \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right) - \ln \left( \frac{\varepsilon(\lambda_1, T)}{\varepsilon(\lambda_2, T)} \right)} \quad (14)$$

Donde  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  (en metros) son dos las longitudes de onda elegidas para utilizar el método,  $R = \frac{I_1(\lambda_1)}{I_2(\lambda_2)}$ , donde  $I_1$  e  $I_2$  son intensidades en  $\left[ \frac{\mu\text{W}}{\text{cm}^2\text{nm}} \right]$  que dependen de las longitudes de onda elegidas y  $\varepsilon$  es la emisividad espectral que depende de la longitud de onda y la temperatura de cuerpo negro.

Para utilizar este método se deben hacer las siguientes consideraciones:

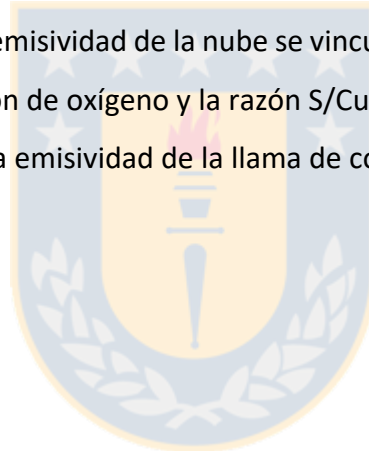
1. Se debe trabajar con espectros calibrados, con unidades de medida radiométricas.
2. Las longitudes de onda seleccionadas no deben corresponder a una línea de emisión o absorción.

3. Las longitudes escogidas deben tener una emisividad similar, por lo que se recomiendan sean cercanas.
4. El SNR del espectro debe ser alto, sobre todo en las vecindades a las longitudes de onda escogidas.

Bajo estos criterios se eligieron las longitudes de onda 650 nm y 750nm.

#### Trabajo previo

El concepto de estudiar la información espectral de los procesos de combustión, históricamente ha sido llevado a cabo con éxito en la combustión de líquidos o gases (Romero, y otros, 2005), en mezclas pirotécnicas (Gillard, y otros, 2002) y en combustión de combustibles fósiles (Arias, 2011). Además, recientemente se vinculó la emisión espectral a nivel de laboratorio en procesos de fusión flash y conversión de minerales de cobre, en aquel estudio se concluyó que la emisividad de la nube se vincula estrechamente con la composición del mineral, la concentración de oxígeno y la razón S/Cu. Cuando la concentración de oxígeno o la razón S/Cu aumentan la emisividad de la llama de combustión es mayor (Piceros, 2016).



## Capítulo 3.- Desarrollo Experimental

### Droptube

El horno droptube es una técnica bien establecida y comúnmente utilizada para estudiar o caracterizar el comportamiento de la oxidación de sulfuros metálicos bajo condiciones de fusión flash. Este se compone de un cilindro vertical que opera comúnmente en condiciones de flujo laminar con un quemador de concentrado en la parte superior, que en el caso del reactor droptube corresponde a una lanza refrigerada por la cual se alimenta el concentrado.

En este caso, el calentamiento del reactor para simular la temperatura de un horno flash se realiza con un horno eléctrico de dos resistencias que tiene una temperatura máxima de 1200 °C, este posee un controlador de temperatura que va midiendo con una termocupla la temperatura interna y que se ubica en la superficie de la zona de reacción.

La entrada de aire es alimentada con oxígeno y nitrógeno técnico, para el cual se usan bombonas y flujómetros para tener un control preciso sobre la cantidad de aire y el porcentaje de enriquecimiento de este mismo.

La lanza se diseñó y fabricó con una camisa de agua para que las temperaturas de ignición no se alcanzaran antes de que el concentrado hiciera la entrada a la zona de reacción. Esta parte del horno droptube está provista de una entrada para el aire (mezcla N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>), la entrada y salida del agua de refrigeración para la camisa de agua, la entrada del concentrado, una apertura para el ingreso de la sonda de espectrometría (fibra óptica) y un agujero por el cual se puede insertar una termocupla para mediciones de temperatura en la zona de medición espectrométrica.

Al final de la zona de reacción se adjuntó una zona de asentamiento del mineral ya reaccionado que cuenta también con una refrigeración en forma de camisa de agua. En este punto, además, se instala la salida de los gases que salen por succión.

### Montaje experimental

El montaje experimental está compuesto por un horno eléctrico (Figura 6) de dos resistencias que puede alcanzar los 1200°C. Éste cuenta con un interior cilíndrico con aislante térmico y en el centro frontal interior se ubica una termocupla tipo K conectada al controlador para medir la temperatura de operación. En el montaje también existe una zona de reacción de acero

inoxidable cilíndrica con una lanza refrigerada con camisa de agua en su parte superior, y en la parte inferior una camisa de agua cilíndrica y una base de acero con la salida de gases de 1", tal como se muestra en la Figura 6.

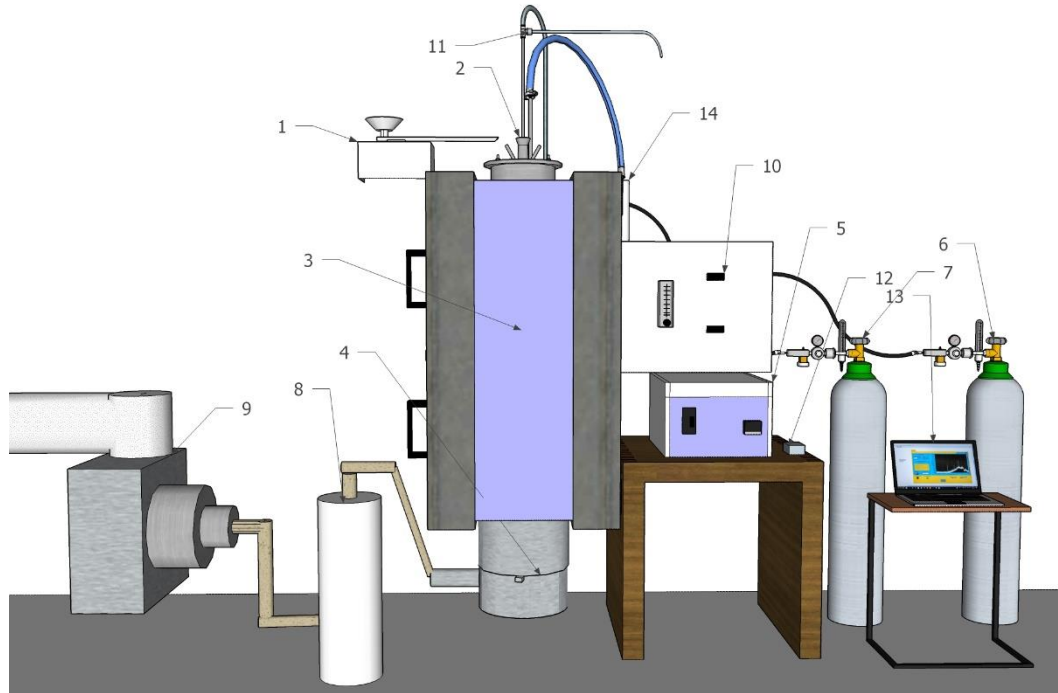
La operación del horno se realizó inyectando una mezcla de nitrógeno y oxígeno según el porcentaje de enriquecimiento de aire requerido para las pruebas, para esto existen dos bombonas de gas, una de nitrógeno y otra de oxígeno, las cuales están conectadas a sus respectivos flujómetros electrónicos máscicos y luego a un mezclador, para luego entrar juntos como aire enriquecido a la zona de reacción, esto se puede ver en la Figura 4. La de los gases al horno se realiza por una tubería circular concéntrica a la entrada de concentrado que tiene agujeros hacia abajo, la cual está instalada en la lanza.

Sobre la lanza se posicionó la salida de un alimentador vibratorio FRITSCH® tipo V con cono de alimentación como el que se observa en la Figura 7.

Luego, el receptáculo colector de material reaccionado se conectó un lavador de gases que contaba con una bomba peristáltica "Easy-load Masterflex I/P". La salida de gases del lavador se conectó con una bomba extractora.

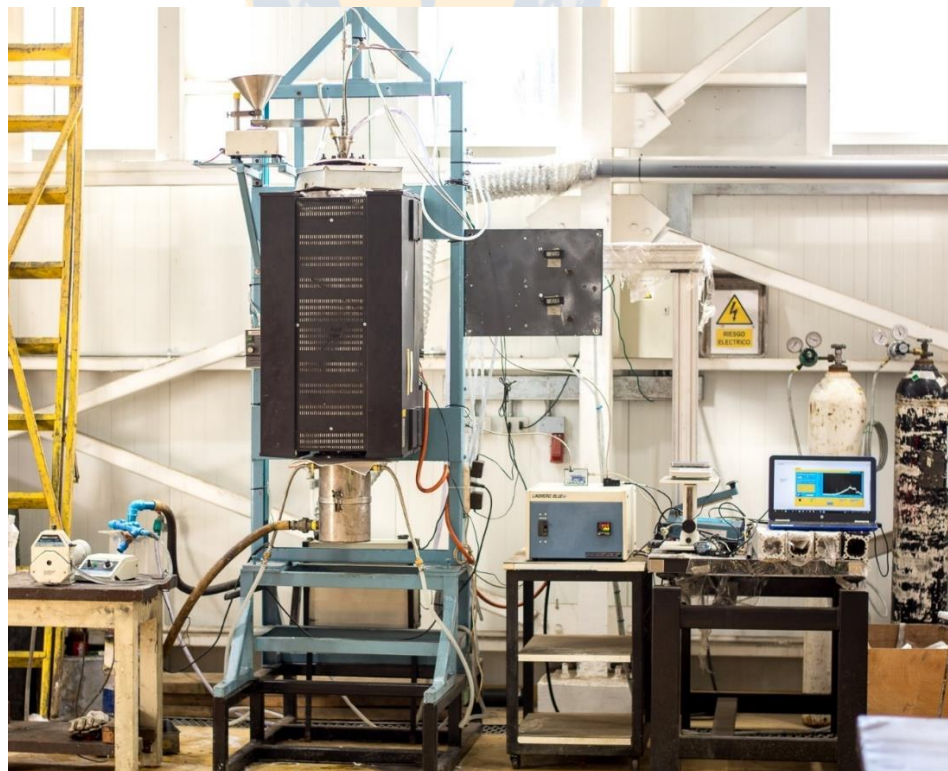
Para realizar las mediciones espectrales se montó en la lanza la sonda Avantes (Figura 8), la cual consiste de una fibra óptica recubierta con un material resistente al calor y con una entrada de refrigeración por nitrógeno, y que transmite la radiación en el rango espectral visible e infrarrojo cercano. Esta sonda se conectó al espectrómetro OceanOptics® USB4000, dicho espectrómetro está compuesto de un detector lineal de silicio de 3648 longitudes de onda en el rango VIS-NIR 344 nm a 1034 nm (visible e infrarrojo cercano), este espectrómetro se conectó a un computador a través de USB con un software programado por Carlos Toro en LabView para captar los espectros en estas pruebas, el cual cuenta con tres modos de adquisición de datos y características de corrección de ruido de fondo (dark noise), Figura 10.





*Figura 3: Esquema tridimensional del montaje del horno droptube y sistema de espectrometría.*

1: Alimentador de concentrado; 2: Lanza de alimentación con sistema de refrigeración por agua; 3: Horno eléctrico y zona de reacción; 4: Receptáculo de calcina; 5: Controlador de temperatura del horno; 6: Bombona de N<sub>2</sub>; 7: Bombona de O<sub>2</sub>; 8: Lavador de gases; 9: Extracción para succión de gases lavados; 10: Flujómetros máscicos de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>; 11: Sonda de fibra óptica; 12: Espectrómetro; 13: Computador con software especializado para espectrometría; 14: Mezclador de gases.



*Figura 4: Montaje experimental de horno droptube para combustión de concentrados.*

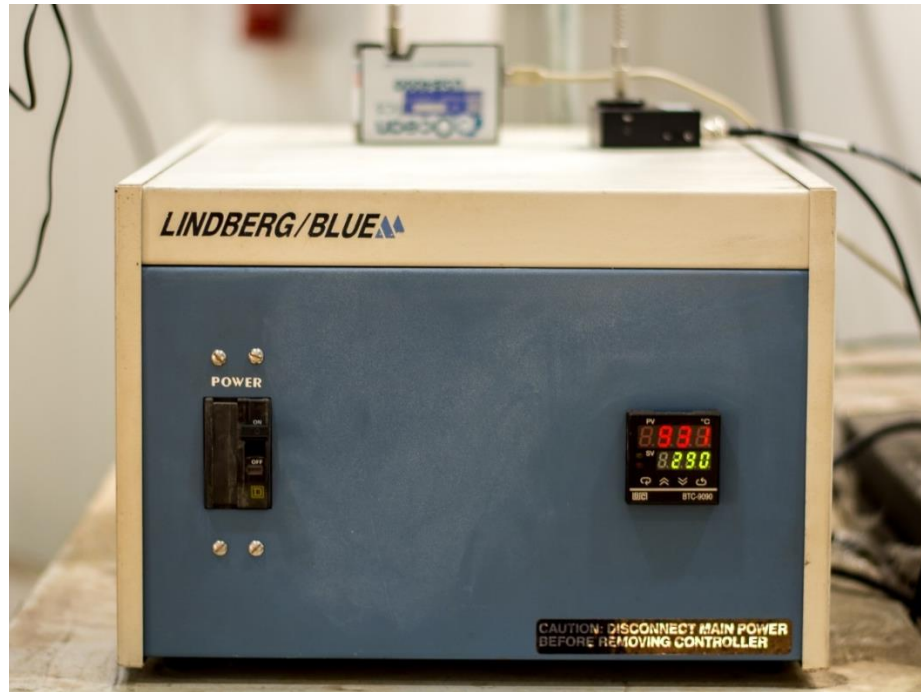


Figura 5: Controlador de temperatura para horno de resistencias.

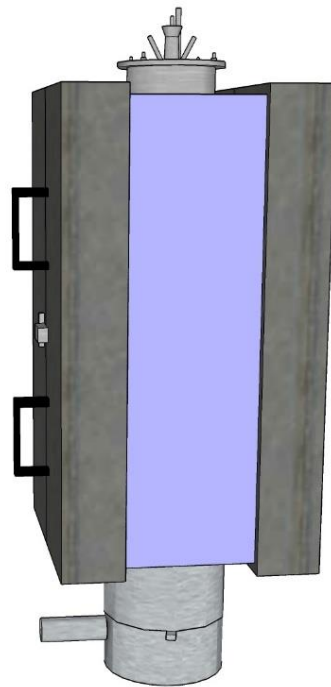


Figura 6: Horno droptube con lanza y receptáculo colector de calcina.



Figura 7: Montaje del alimentador vibratorio de laboratorio FRITSCH® con canaleta tipo V en entrada de lanza de alimentación.



Figura 8: Sonda de fibra óptica Avantes para VIS-NIR.



Figura 9: Montaje espectrómetro Ocean Optics USB4000.

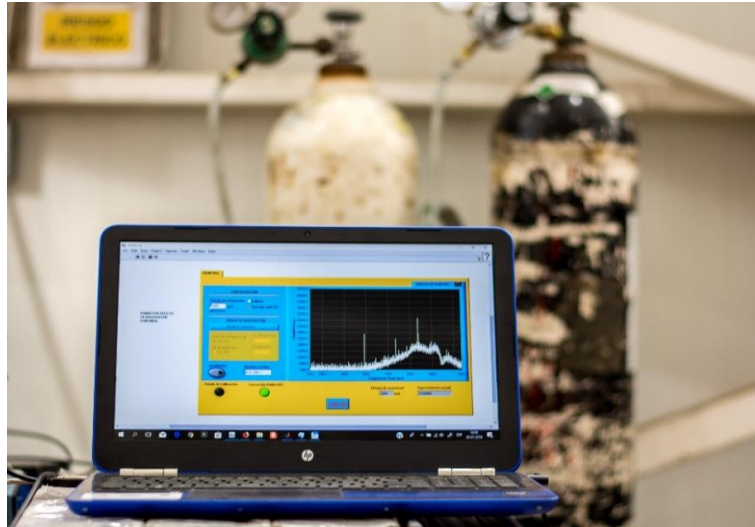


Figura 10: Montaje computador con software LabView.

### Preparación de muestras

El concentrado proveniente de Las Tórtolas - Angloamerican® fue secado y luego tamizado bajo malla 100 ya que la granulometría del mineral correspondía a esa especificación y con el fin de romper agregados del concentrado. Mediante roleo y cuarteo se prepararon muestras para análisis químico, granulométrico y mineralógico.

### Procedimiento para efectuar las pruebas

1. Para abordar las pruebas se comenzó con la instalación de los equipos, teniendo como base el horno eléctrico que calienta la zona de reacción. Este se conectó al controlador de energía y a su respectiva termocupla de control.
2. Se instaló la lanza al cilindro de acero, comprobando previamente que no existan fugas de agua para posteriormente poner en su lugar el cilindro, que es la zona de reacción cuando se efectúan las pruebas dentro del horno. Se ajustó la camisa de agua apernándola al cilindro por su parte inferior bajo la cual se instaló un receptáculo para captar el material reaccionado con aproximadamente 0.5 L de agua que sirve para que la calcina no siga reaccionando.
3. Luego, se conectó el sistema de lavado de gases a la base antes mencionada y por la salida a un extractor que funciona como succión de gases. El lavador de gases se llenó con una solución compuesta por 15.4 g de NaOH y 3 L de H<sub>2</sub>O para 4 minutos de operación y se conectó una manguera desde la entrada superior a la salida inferior (para recircular la solución) que va también en una bomba peristáltica.

4. Se colocaron las mangueras de entrada y salida de agua a la lanza y a la camisa de agua inferior, ya que ambos tienen refrigeración en forma de camisa de agua.
5. Se conectaron las bombonas de oxígeno y nitrógeno técnico a los flujómetros respectivos y a la salida de ellos se conectaron al mezclador de gases, el cual tiene una salida que se posiciona en la entrada de gases de la zona de reacción, para luego abrir las válvulas de las bombonas de gas.
6. Se instaló el alimentador vibratorio (Figura 7) sobre la entrada de la lanza.
7. Posteriormente se instaló el computador y el espectrofotómetro, para luego conectar la refrigeración de  $N_2$  a la sonda de medición la cual se posicionó en la entrada central de la lanza.
8. Además, se preparó una zona para filtrar el material reaccionado que consta de un matraz Erlenmeyer, un embudo normal, un matraz Kitasato con tapón horadado y embudo Buchner sujetos en un soporte universal, mangueras y trompa de vacío por agua.
9. Luego de que el horno alcanzó la temperatura de 900 °C, 950 °C o 1000 °C, se colocaron entre 200 y 250 g de concentrado previamente secado y masado en el alimentador, se ajustaron los parámetros de gases ( $O_2$  y  $N_2$ ) para alcanzar la atmósfera controlada dentro de la zona de reacción, teniendo así 30 %, 50 % u 80 % de  $O_2$  en la mezcla, considerando también la refrigeración de la sonda de fibra óptica ( $N_2$ ). Un resumen de las variables se presenta en la Tabla 3.
10. Al momento en que el concentrado comenzaba a caer desde el alimentador se comenzó a tomar el tiempo con un cronómetro con el fin de medir la alimentación promedio de cada una de las pruebas. Luego de que se estabiliza la alimentación se comenzaron las pruebas optoelectrónicas. Primero se definió el tiempo de integración para la captación de datos, que puede tomar los valores desde los 0.01 ms hasta los 4000 ms (milisegundos), siendo para el concentrado real 100 ms configurado según el espectro que se esperaba de mayor intensidad, el cual es a 1000 °C y 80 % de oxígeno (Píceros, 2016).



11. Luego de la experimentación se recuperó el material colectado en el receptáculo con agua, filtrándolo con un embudo Buchner equipado con un filtro circular en un matraz Kitasato provisto de un tapón horadado y succión mediante trompa de vacío por agua.
12. El material filtrado se puso en un horno de secado, luego se masó, se guardó al vacío y se etiquetó para analizar posteriormente su composición química y mineralógica. Por otra parte, se midió el volumen de la solución sin sólidos, para posteriormente tomar una muestra y etiquetarla debidamente para analizar esta solución y conocer así la concentración de Cu que quedó en la solución (a la fecha no se han obtenido resultados químicos o mineralógicos de tales muestras).

### Calibración de espectros

Los espectros adquiridos con el software de medición deben ser calibrados según el sistema óptico que se utilice, puesto que la interferencia que genera alguna sonda o lente por el que se recibe la información electro-óptica debe ser corregida en la medición. Para esto se utiliza una fuente de luz calibrada, que en este caso corresponde a una del mismo fabricante que el espectrómetro, la fuente HL-2000 CAL (OceanOptics®), Figura 11, junto con el software entregado por OceanOptics®. Esta calibración entrega un archivo con coeficientes de calibración  $K(\lambda)$  en unidades de  $\mu\text{J}/\text{cuentas}$  los cuales sirven para aplicar la ecuación de transformación de intensidad de cuentas a intensidad en ( $\mu\text{W}/\text{cm}^2\text{nm}$ ), Ecuación (15).

$$I_{cal}(\lambda) = \frac{(I_{raw}(\lambda)[\text{cuentas}] - I_{dark}(\lambda)[\text{cuentas}]) \cdot K(\lambda) \left[ \frac{\mu\text{J}}{\text{cuentas}} \right]}{t_{int}[s] \cdot A_c[\text{cm}^2] \cdot \Delta\lambda[\text{nm}]} \quad (15)$$

En la Ecuación (15),  $I_{cal}$  es la intensidad ya calibrada,  $I_{raw}$  es la señal sin calibrar,  $I_{dark}$  es una referencia oscura captada con el mismo tiempo de integración  $t_{int}$ ,  $A_c$  es la sección transversal de la fibra óptica utilizada y  $\Delta\lambda \approx \frac{\lambda_{p+1} - \lambda_{p-1}}{2} \approx (\lambda_{p+1} - \lambda_p)$ , una medida de dispersión que indica cuántos nanómetros representa cada pixel del detector del espectrómetro, valores que conocidos y suministrados por el fabricante de la sonda. En la Figura 12 se muestra un espectro no calibrado y uno ya calibrado.



Figura 11: Fuente de luz halógena HL-2000 CAL de OceanOptics® para calibrar espectrómetro.

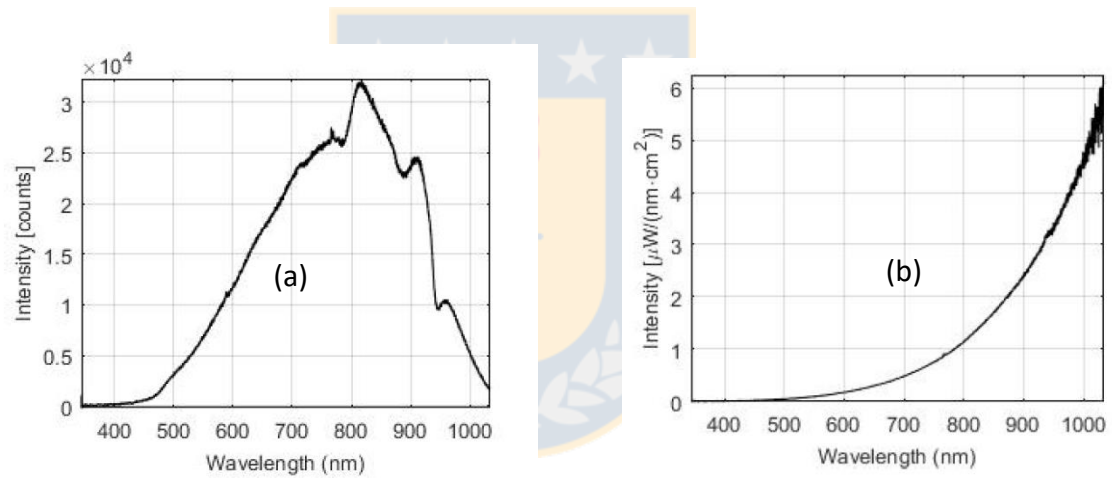


Figura 12: Ejemplo de espectro no calibrado y espectro calibrado.

(a): Espectro no calibrado; (b): Espectro calibrado

Tabla 3: Resumen de parámetros experimentales.

Parámetro/Variable	Valor
Material a reaccionar	- Concentrado de razón S/Cu 1.2
	- Calcopirita
	- Pirita
	- Bornita
	- Azufre
Temperatura de control [°C]	- Concentrado simulado (73% Calcopirita, 9% Bornita y 18% Pirita)
	- 900
	- 950
	- 1000
Porcentaje de O <sub>2</sub> en el gas de proceso	- 30
	- 50
	- 80





## Capítulo 4.- Resultados y Discusiones

A continuación, se detallan los resultados de las mediciones espectrométricas para experimentos de combustión de un concentrado real de razón S/Cu 1.20, especies mineralógicas puras (calcopirita, pirita, bornita, azufre) y mezclas de minerales simulando el concentrado real (73 % Calcopirita, 9 % Bornita y 18 % Pirita). Estos espectros fueron calibrados mediante la Ecuación (15) y son además un promedio de los espectros obtenidos durante el tiempo transcurrido para cada medición. Cabe señalar que, para el concentrado real, estas curvas se obtuvieron con un tiempo de integración (tiempo en el cual se capturan datos para un gráfico espectral) de 100 ms, lo que quiere decir que aproximadamente se captaron 10 gráficos espectrales por segundo de prueba optoelectrónica. Esto se traduce en que emisiones puntuales (discontinuas) no sean tan marcadas, sino que prevalezca lo que se mantuvo en el tiempo, como lo es la emisión continua de la nube de combustión.

En la Figura 13 se presentan las pruebas realizadas a 900°C para el concentrado real que tiene razón S/Cu 1.20, en esta figura se puede notar que el espectro de menor intensidad corresponde a la menor concentración de oxígeno, lo que es esperable ya que la presencia de oxígeno es fundamental para que el concentrado reaccione, y existan mayor cantidad de igniciones de partículas individuales lo que genera una emisión mayor. Pero se muestra algo no esperado, que tiene relación con que a 50 % de O<sub>2</sub> la intensidad del espectro fue mayor desde los 650 nm en adelante, sin embargo, esto se puede deber a la diferencia de tasa de alimentación que se muestra en la Tabla 5, que dice que a 50 % de O<sub>2</sub> la tasa fue de 6.4 [g/min] y a 80 % de O<sub>2</sub> de 6.2 [g/min].

En la Figura 14 se muestra mucha variación en la temperatura de la nube de combustión, esto tiene relación con la variabilidad de alimentación que presentó al calibrar el alimentador vibratorio. De hecho, se pueden notar mínimos de temperatura que para el gráfico (a) llegan hasta los 860 °C aproximadamente, lo cual es cercano a la temperatura ambiente del horno cuando la temperatura de control es 900 °C según se muestra en la Figura 27 que se encuentra en el Anexo A.

Para la Figura 15 se puede notar el aumento gradual en la intensidad del espectro según se aumenta el porcentaje de O<sub>2</sub> en la mezcla O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>.

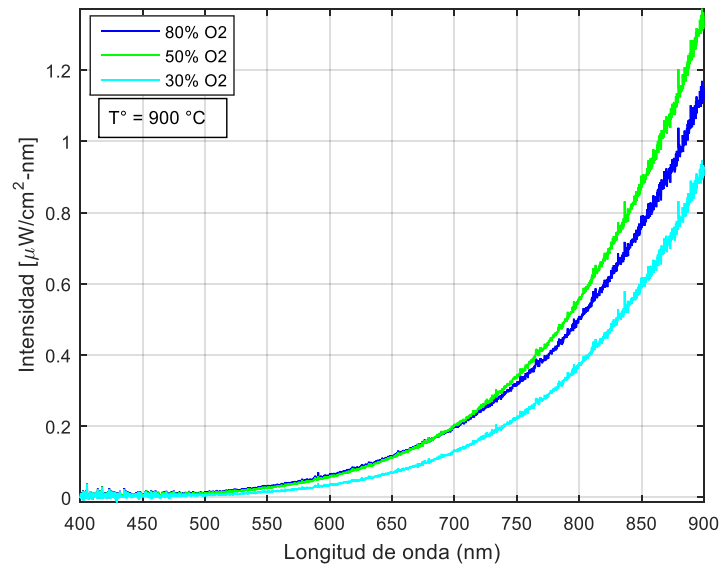


Figura 13: Espectros calibrados para concentrado real (Razón S/Cu Baja) con temperatura de control a 900 °C y a diferente porcentaje de oxígeno.

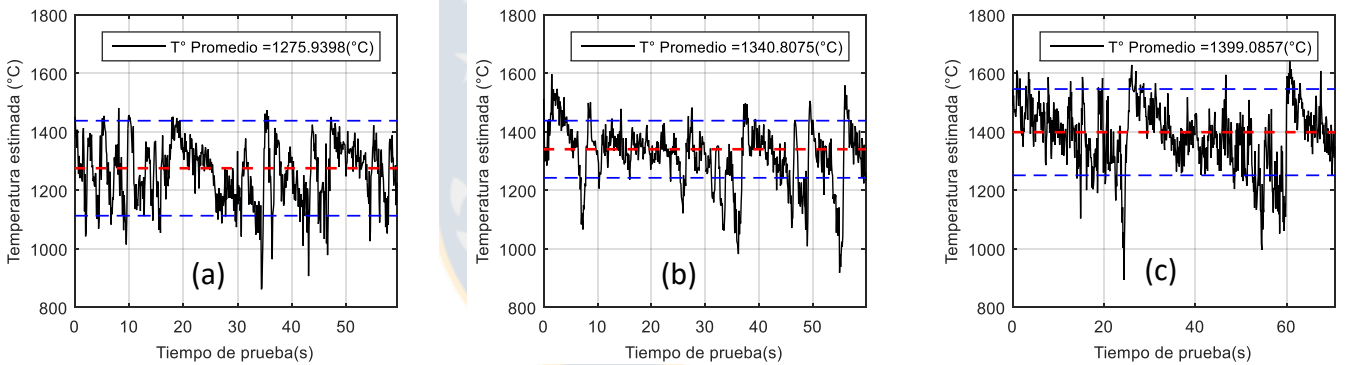


Figura 14: Temperatura estimada y desviación estándar en el tiempo para los espectros de concentrado real a 900 °C y diferentes concentraciones de oxígeno.

(a): Concentrado a 900 °C y 30 % O<sub>2</sub>; (b): Concentrado a 900 °C y 50 % O<sub>2</sub>; (c): Concentrado a 900 °C y 80 % O<sub>2</sub>.

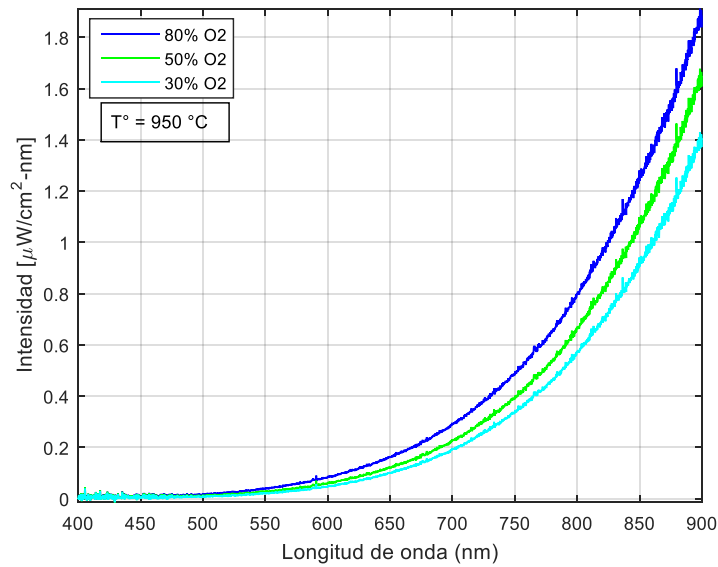


Figura 15: Espectros calibrados para concentrado real (Razón S/Cu Baja) con temperatura de control a 950 °C y a diferente porcentaje de oxígeno.

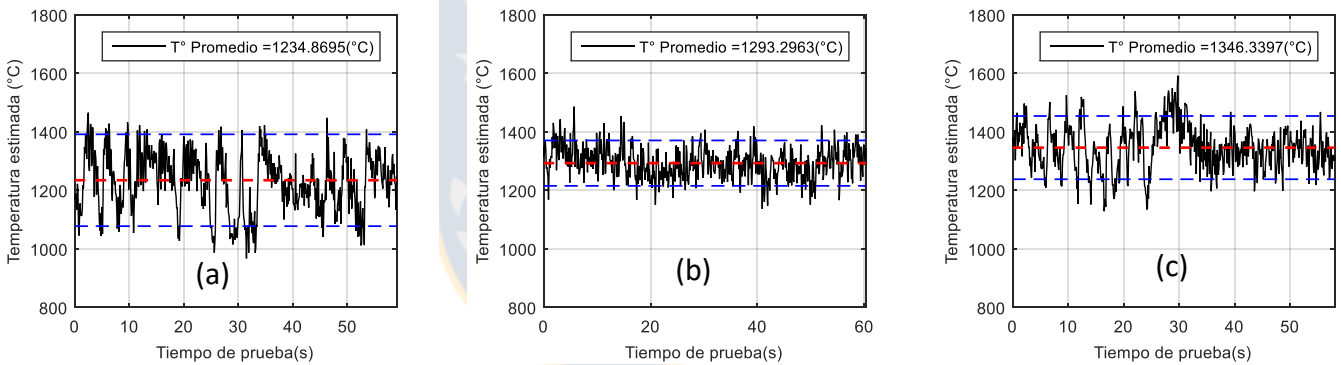


Figura 16: Temperatura estimada y desviación estándar en el tiempo para los espectros de concentrado real a 950 °C y diferentes concentraciones de oxígeno.

(a): Concentrado a 950 °C y 30 % O<sub>2</sub>; (b): Concentrado a 950 °C y 50 % O<sub>2</sub>; (c): Concentrado a 950 °C y 80 % O<sub>2</sub>.

Al ver la Figura 16 se destaca la diferencia de variabilidad que existe entre una prueba y otra, a pesar de que se puede asumir normal que la temperatura de la nube sea variable en cierto nivel por sí misma ya que está conformada por muchas igniciones particulares y de muy corta duración. Se puede notar que en los gráficos (a), (b) y (c) existen valores máximos de temperatura que sobrepasan la desviación estándar y se mantienen un par de segundos, lo cual se puede explicar de manera que en el valle justo antes del valor máximo se acumuló material en la canaleta del alimentador y al entrar en la zona de reacción, se generó una gran reacción en cadena haciendo que la temperatura de la llama fuera mayor, junto con el

porcentaje de oxígeno puede haber causado que alcanzara los 1592 °C en su punto más alto para el gráfico (c).

De la Figura 17 se puede notar además que el espectro con mayor intensidad, a 80 % de oxígeno, presenta discontinuidades, también presentes en otros espectros. Estas son 4 discontinuidades que se pueden ver en diferentes longitudes de onda. La primera se puede ver entre 550 nm y 600 nm, otras dos juntas entre 750 nm y 800 nm y la última entre 850 nm y 900 nm. Además, se da cuenta de una separación mayor entre las curvas de 50 % y 80 % de oxígeno.

Según lo que muestra la Figura 18, la temperatura promedio de la medición espectral es más alta cuando el porcentaje de oxígeno en el ambiente de la zona de reacción es mayor, a pesar de que el promedio de temperatura en el gráfico (c) tenga los valores mínimos de temperatura entre los tres gráficos mostrados en la Figura 18.

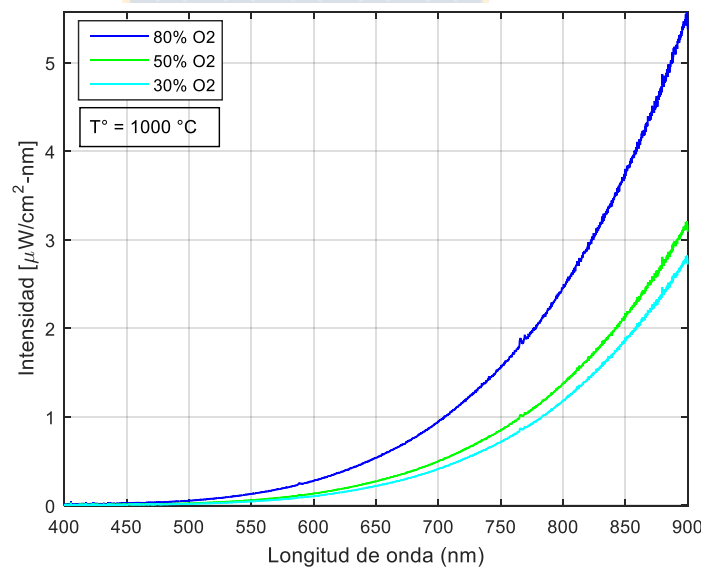


Figura 17: Espectros calibrados para concentrado real (Razón S/Cu Baja) con temperatura de control a 1000 °C y a diferente porcentaje de oxígeno.

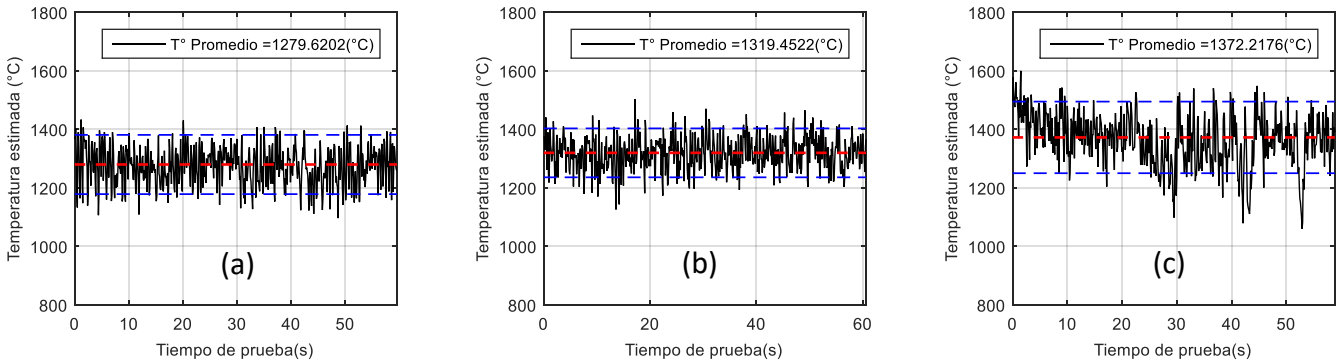


Figura 18: Temperatura estimada y desviación estándar en el tiempo para los espectros de concentrado real a 1000 °C y diferentes concentraciones de oxígeno.

(a): Concentrado a 1000 °C y 30 % O<sub>2</sub>; (b): Concentrado a 1000 °C y 50 % O<sub>2</sub>; (c): Concentrado a 1000 °C y 80 % O<sub>2</sub>.

Cuando se varía la temperatura de operación y se conserva la proporción de oxígeno, se ve un incremento de la intensidad general del espectro con una diferencia considerable entre ellas. Sin embargo, a 80 % de oxígeno se ve una diferencia de intensidad mayor que la dada entre 30 % y 50 %. Podemos ver que para la Figura 19 la diferencia entre 50 % y 80 % O<sub>2</sub> es aproximadamente un punto en intensidad (en 900 nm) al igual que para la Figura 20, pero en la Figura 21 se salta a una diferencia de aproximadamente 3.5 puntos de intensidad.

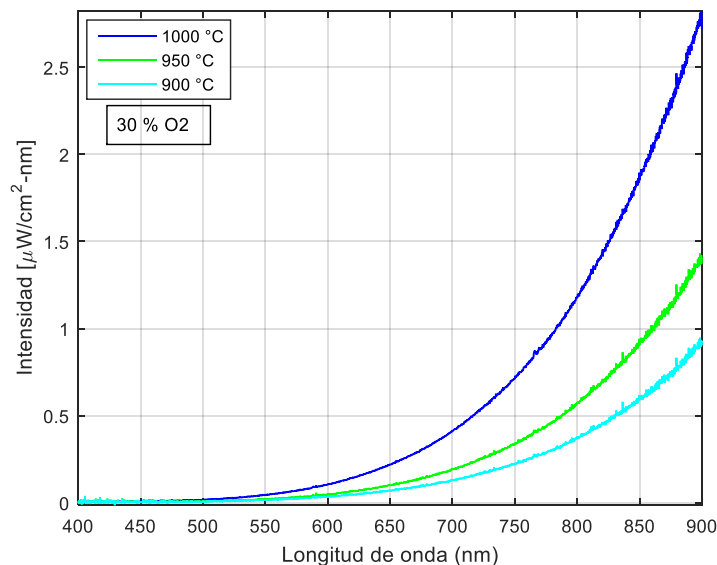


Figura 19: Espectros calibrados para concentrado real (Razón S/Cu Baja) con 30 % de oxígeno y a diferentes temperaturas.

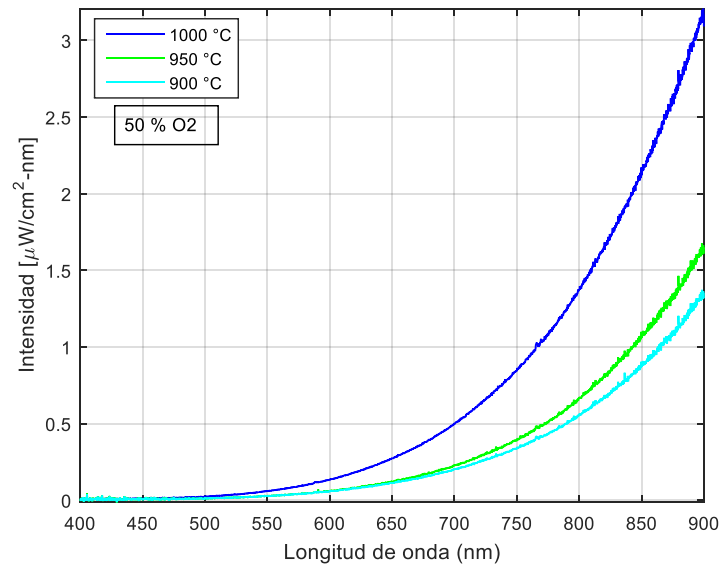


Figura 20: Espectros calibrados para concentrado real (Razón S/Cu Baja) con 50 % de oxígeno y a diferentes temperaturas.

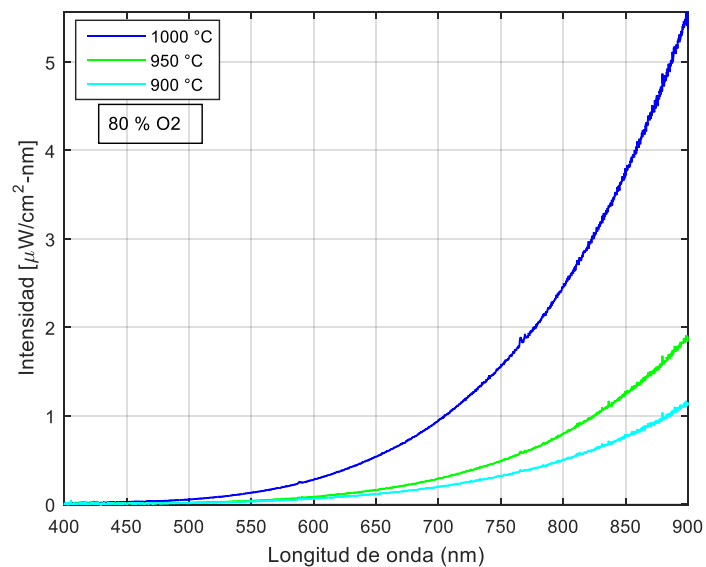


Figura 21: Espectros calibrados para concentrado real (Razón S/Cu Baja) con 80 % de oxígeno y a diferentes temperaturas.

En la Figura 22 se puede ver la comparación entre espectros que se obtuvieron de especies puras. Podemos notar las diferencias entre las curvas de intensidad, se aprecia un cambio de pendiente entre cada una de ellas. Para el concentrado real, la curva crece mucho más rápido desde los 700 nm, mostrando un comportamiento exponencial de incremento mayor. Y al observar el comportamiento de la pirita en el espectro, son claros las discontinuidades antes descritas, al menos las tres primeras.

En la Figura 23 se pueden ver claramente las tres primeras discontinuidades, desde este gráfico es posible determinar que estas discontinuidades presentadas son exactamente en 588.4 nm, 756.6 nm y 769.0 nm. Se destaca la intensidad alcanzada de estas discontinuidades, 23.93 [ $\mu\text{W}/\text{cm}^2\text{-nm}$ ] la primera, la tercera 34.26 [ $\mu\text{W}/\text{cm}^2\text{-nm}$ ] y la segunda 46.98 [ $\mu\text{W}/\text{cm}^2\text{-nm}$ ] lo que se puede ver en la Figura 24. Mucho mayor que la intensidad máxima alcanzada por cualquiera de los otros espectros, que para el concentrado real no superó los 6 [ $\mu\text{W}/\text{cm}^2\text{-nm}$ ], como se muestra en la Figura 21. Esto pudo ser causado por la reacción violenta de combustión de azufre esto genera excitación en cualquier átomo que esté en el ambiente y con ello discontinuidades de alta intensidad.

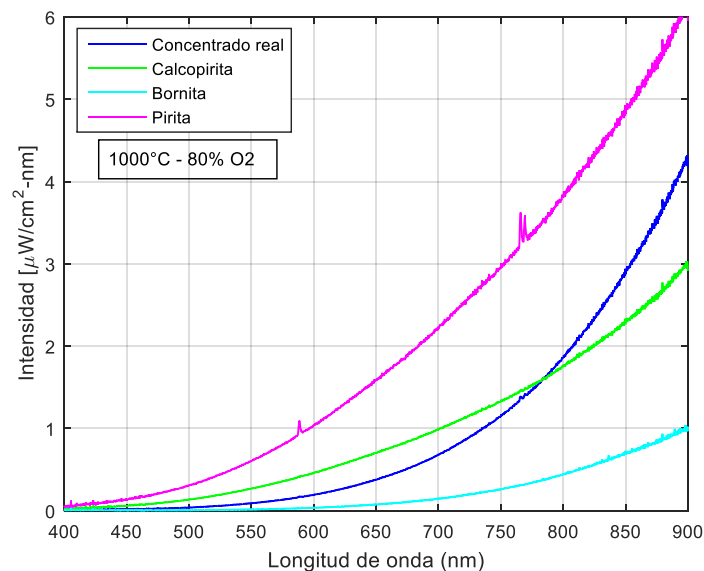


Figura 22: Comparación de espectros: concentrado real – calcopirita – bornita – pirita a 1000 °C y 80 % de oxígeno.

En cuanto a la simulación del concentrado, se hizo con un 73 % de calcopirita (32 g), 9 % de bornita (4 g) y 18 % de pirita (8 g).

En cuanto a las discontinuidades mostradas en la Figura 24 se puede ver en la literatura que en la zona en que se sitúa el primero, 588.4 nm, es ampliamente conocido que se encuentran dos discontinuidades de sodio, ubicadas en 588.99 nm y 589.59 nm (Pomfrey, 2007). Para las otras dos discontinuidades, 756.6 nm y 769.0 nm, también hay cierta cercanía con lo conocido en espectrometría, atribuyéndose a dos discontinuidades de potasio que se encuentran en 766.491 nm y 769.897 nm (Sturman, y otros, 2005). Todo esto teniendo en cuenta que el

espectrómetro utilizado tiene una resolución máxima de 0.3 nm lo que podría haber inducido un error en la ubicación de estas discontinuidades.

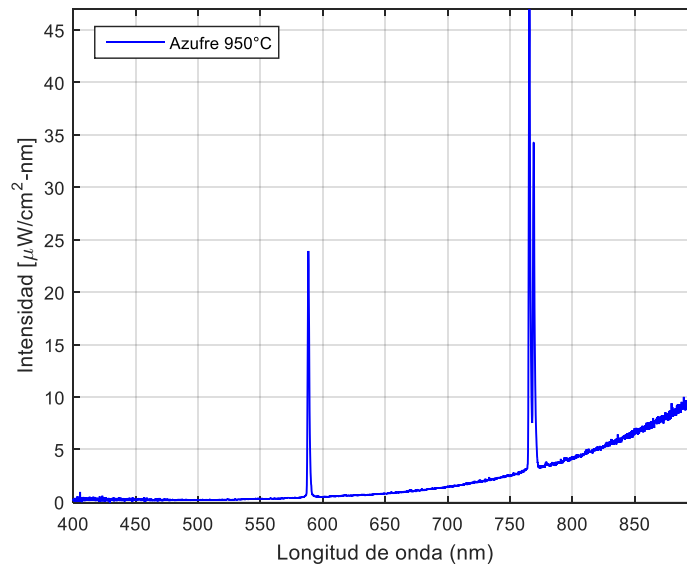


Figura 23: Espectro de azufre en horno droptube a 950 °C.

En la Figura 25 se da cuenta de la diferencia notable de intensidad entre los espectros calibrados de concentrado real y concentrado simulado a partir de las especies puras ya que la temperatura que se alcanzó en la nube es también mucho mayor de acuerdo a la Tabla 4 donde se aprecia que en esta prueba en específico la diferencia de temperatura es de 535 °C, siendo mayor la temperatura alcanzada por la nube de ignición del concentrado simulado y debida posiblemente a la ausencia de ganga, la cual, en el caso del concentrado real, se lleva parte del calor.



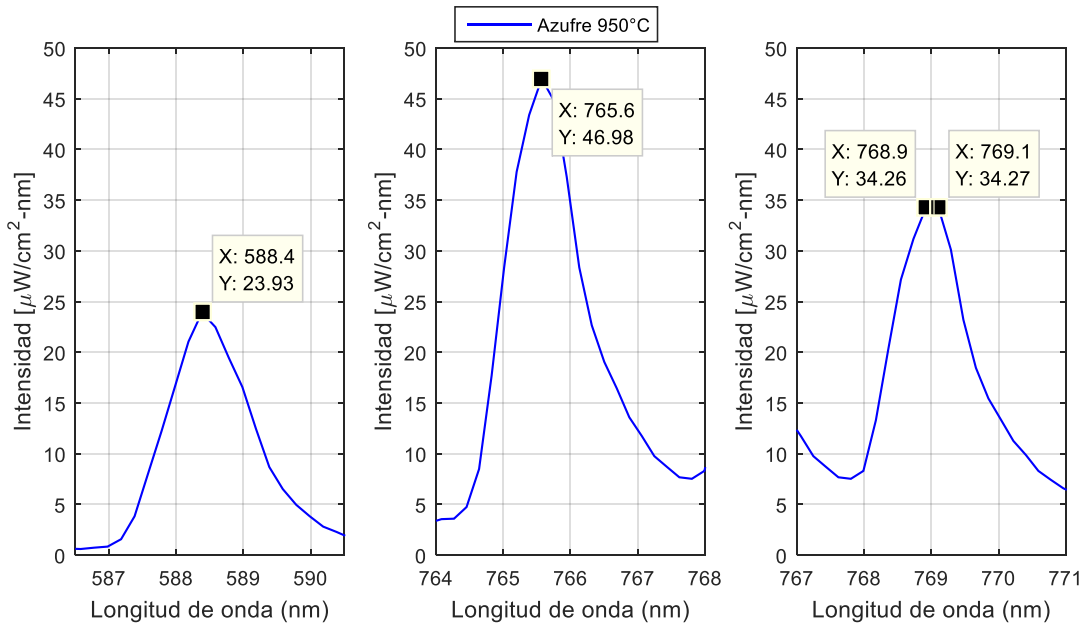


Figura 24: Discontinuidades correspondientes al espectro de emisión del azufre a 950 °C.

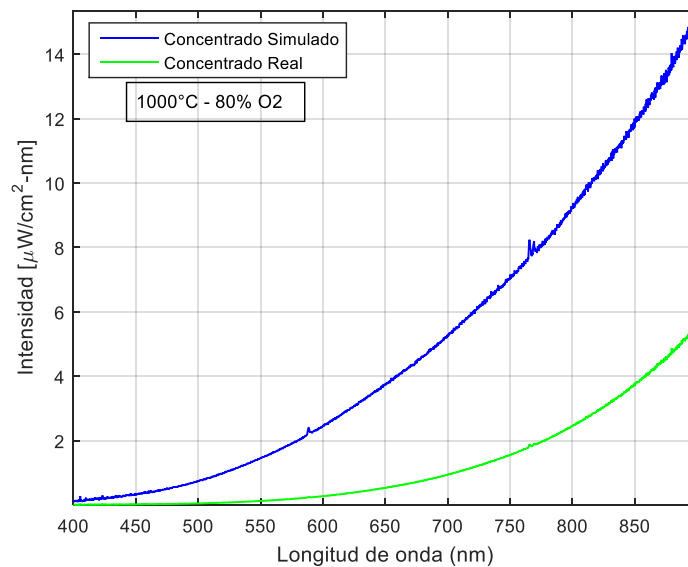


Figura 25: Espectros de concentrado simulado y concentrado real a 1000 °C y 80 % O<sub>2</sub>.

Al ver uno a uno todos los espectros mostrados en este documento, se aprecian dos discontinuidades en 405.5 nm y 879.5 nm que se repiten en todas las experiencias (Figura 26), lo que induce a pensar que son parte del ruido del equipo utilizado ya que su intensidad con respecto al ruido no parece tener variación.

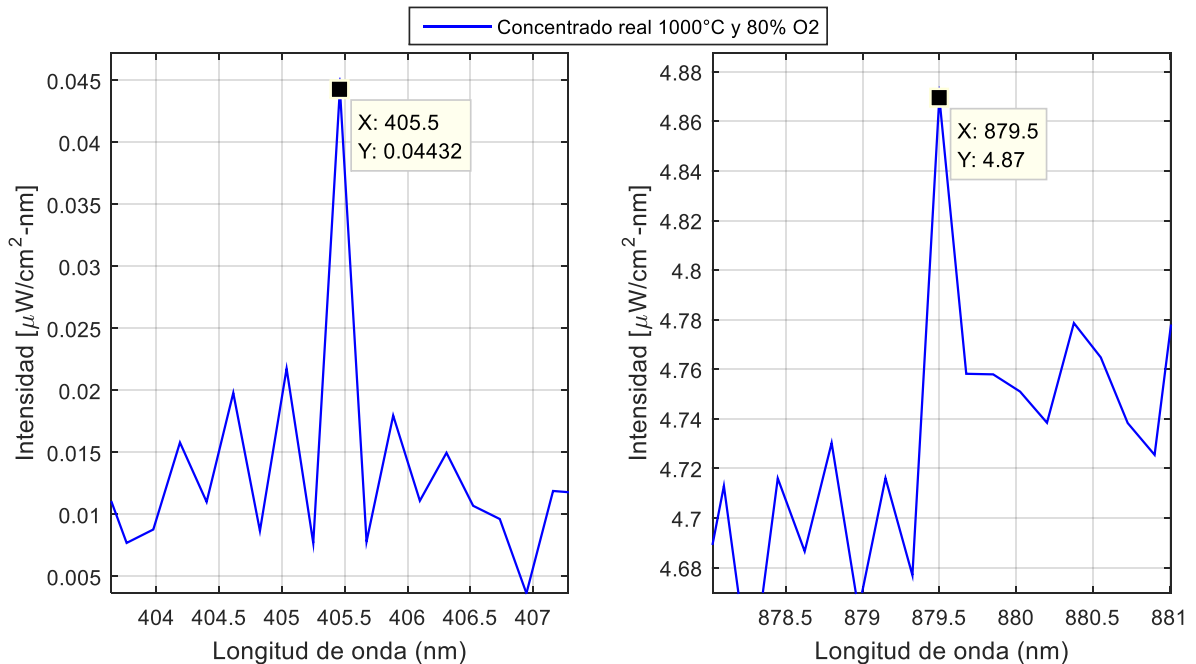


Figura 26: Discontinuidades de emisión en concentrado real a 1000 °C y 80 % de oxígeno.

En la Tabla 4 se aprecia la diferencia entre las temperaturas de la nube de combustión para cada una de las pruebas. Siendo la prueba con bornita, la más baja, aunque siempre sobre la temperatura de control del hornodroptube. También en esta tabla se aprecia el tiempo de integración para obtener los datos de los espectros. Se procuró mantener un mismo tiempo de integración en las pruebas del concentrado real para minimizar la variación del ruido, sin embargo, para las pruebas de especies minerales puras no se pudo conservar el mismo tiempo de integración ya que la intensidad que generaban algunas de ellas producían una saturación en el espectro continuo. Siendo la prueba del azufre con menor tiempo de integración (0.5 ms) y la experimentación con bornita la que requirió el mayor (500 ms). Esto concuerda con la intensidad a la que llegaron las discontinuidades al experimentar con azufre.

Sabiendo que el tiempo de integración fue diferente para algunas experiencias (Tabla 4) se podría pensar que los espectros no son comparables, pero, los gráficos que se han mostrado en este capítulo fueron calibrados, y en esto el tiempo de integración aparece normalizando dichas curvas.

Tabla 4: Temperatura promedio estimada y tiempo de integración para cada prueba.

Prueba	Temperatura estimada	Tiempo de integración
	[°C]	[ms]
Concentrado Real 900 °C – 30 % O <sub>2</sub>	1276	100
Concentrado Real 900 °C – 50 % O <sub>2</sub>	1341	100
Concentrado Real 900 °C – 80 % O <sub>2</sub>	1399	100
Concentrado Real 950 °C – 30 % O <sub>2</sub>	1235	100
Concentrado Real 950 °C – 50 % O <sub>2</sub>	1293	100
Concentrado Real 950 °C – 80 % O <sub>2</sub>	1346	100
Concentrado Real 1000 °C – 30 % O <sub>2</sub>	1280	100
Concentrado Real 1000 °C – 50 % O <sub>2</sub>	1319	100
Concentrado Real 1000 °C – 80 % O <sub>2</sub>	1372	100
Calcopirita 1000 °C – 30 % O <sub>2</sub>	1797	50
Calcopirita 1000 °C – 50 % O <sub>2</sub>	1954	50
Calcopirita 1000 °C – 80 % O <sub>2</sub>	1912	50
Bornita 1000 °C – 80 % O <sub>2</sub>	1201	500
Pirita 1000 °C – 80 % O <sub>2</sub>	1935	20
Concentrado Simulado 1000 °C – 80 % O <sub>2</sub>	1907	20
Azufre a 950 °C	1263	0.5

Tabla 5: Tasa de alimentación promedio medida para cada prueba.

Prueba	Tasa de alimentación promedio
	[g/min]
Concentrado Real 900°C – 30% O <sub>2</sub>	6.0
Concentrado Real 900°C – 50% O <sub>2</sub>	6.4
Concentrado Real 900°C – 80% O <sub>2</sub>	6.2
Concentrado Real 950°C – 30% O <sub>2</sub>	7.2
Concentrado Real 950°C – 50% O <sub>2</sub>	9.8
Concentrado Real 950°C – 80% O <sub>2</sub>	7.6
Concentrado Real 1000°C – 30% O <sub>2</sub>	7.4
Concentrado Real 1000°C – 50% O <sub>2</sub>	6.6
Concentrado Real 1000°C – 80% O <sub>2</sub>	6.8
Calcopirita 1000°C - 30% O <sub>2</sub>	7.8
Calcopirita 1000°C - 50% O <sub>2</sub>	4.8
Calcopirita 1000°C - 80% O <sub>2</sub>	6.7
Bornita 1000°C - 80% O <sub>2</sub>	2.3
Pirita 1000°C - 80% O <sub>2</sub>	9.5
Concentrado simulado 1000°C - 80% O <sub>2</sub>	4.4

## Capítulo 5.- Conclusiones y Trabajo Futuro

### Conclusiones

En un horno de flujo laminar, droptube, se realizó la combustión de un concentrado de cobre proveniente de Las Tórtolas con una razón S/Cu de 1.20, a 900 °C, 950 °C y 1000 °C de temperatura de control. En las pruebas, las temperaturas medias de la nube de combustión variaron entre 1230 °C y 1400 °C.

Para este concentrado se llevaron a cabo tres pruebas por cada una de las temperaturas de operación por cada concentración de oxígeno en nitrógeno, conteniendo un 30 %, 50 % y 80 %, para generar un ambiente oxidante.

Además, se realizaron pruebas con especies minerales puras con calcopirita, bornita, pirita y azufre. En las cuales la temperatura media de combustión de la nube fue de 1200 °C y 1960 °C.

Se realizaron mediciones espectrales en el intervalo visible e infrarrojo cercano para la caracterización de la combustión de concentrados de cobre y especies puras.

Para estimar la temperatura se utilizó el método de pirometría de dos colores, utilizando las longitudes de onda 650 nm y 750 nm. Las máximas temperaturas para la combustión de concentrado se registraron a 80 % de oxígeno en la atmósfera interna del horno.

La mayoría de las pruebas del concentrado real presentaron discontinuidades definidas en 588.4 nm, 765.6 nm y 769.0 nm; los cuales son atribuibles al sodio y potasio según la literatura.

Se puede ver en el espectro de emisión del azufre que tales discontinuidades fueron muy marcadas, las cuales se consiguen distinguir también en la ignición de pirita y el concentrado real, pero estos no se aprecian en la combustión de calcopirita y solo uno de ellos (588.4 nm) en la combustión de bornita.

Finalmente se concluye que es posible determinar la temperatura de una nube de reacción a alta temperatura y no solo de partículas individuales.

## Trabajo futuro y recomendaciones

Realizar pruebas a diferentes tamaños de partículas, para ver su relación con los espectros de emisión.

Efectuar experiencias similares con otras especies mineralógicas puras.

Realizar las mismas pruebas con una zona de reacción de un material diferente para conocer y documentar la diferencia entre los espectros.

Efectuar pruebas a diferentes tasas de alimentación.

Ejecutar ensayos en el rango ultra violeta e infrarrojo en búsqueda de particularidades en el espectro, ya que para el Cu se pueden encontrar discontinuidades en el rango ultravioleta.

Considerar el uso de un alimentador que entregue una alimentación más homogénea.

Agregar funciones al programa de obtención de datos tales como: la calibración del espectro, obtención de temperatura y su desviación estándar.

Buscar una forma de fijar la sonda de fibra óptica que no genere mucha presión sobre la misma puesto que puede romperse internamente (lo cual sucedió mientras se realizaban las pruebas).

Realizar una limpieza sobre la superficie de la fibra óptica entre cada prueba espectrométrica.

Si se utiliza un horno usado (como fue el caso de esta memoria), revisar las conexiones internas cada vez que se opere y de ser necesario cambiar cables que estén dañados cuidando de que los terminales eléctricos no queden con óxido o quemaduras (ya que esto fue frecuente).

En caso de que el controlador de temperatura del horno no funcione, realizar una inspección de fusibles.

## Bibliografía

- Arias, L. 2011.** *On the spectral bands measurements for combustion monitoring. Combustion and Flame.* 2011.
- Cochilco. 2015.** *Tecnologías en fundiciones de cobre.* 2015.
- Gillard, P. and Roux, M. 2002.** *Study of the Radiation Emitted During the Combustion of Pyrotechnic Charges.* 2002.
- González, Francisco. 2014.** *Análisis valor estratégico de las fundiciones chilenas.* Santiago : Universidad de Chile, 2014.
- Jorgensen, F. R. A. and Zuiderwyk, M. 1985.** *Two-Colour Pyrometer Measurement of the Temperature of Individual Combusting particles.* s.l. : Journal of Physics E: Scientific Instrument, 1985.
- Jorgensen, F.R.A. and Koh, P.T.L. 2001.** *Combustion in Flash Smelting.* Melbourne : s.n., 2001.
- Laurila, T., et al. 2005.** *Pyrometric Temperature and Size Measurements of Chalcopyrite Particles during Flash Oxidation in a Laminar Flow Reactor.* 2005.
- Piceros, Eder. 2016.** *Caracterización espectral de reacciones a alta temperatura de intereses en la pirometalurgia del cobre.* Concepción : Universidad de Concepción, 2016.
- Pomfrey, Luke. 2007.** *Determination of the wavelengths of the Sodium doublet lines and the measurement of the thickness of a thin transparent film using a Michelson interferometer.* 2007.
- Ramos, Francisco. 2016.** *Modelo matemático de Componentes Principales de Espectros de un Cuerpo Negro para el Estudio y Diseño de Canales Ópticos.* Concepción : Universidad de Concepción, 2016.
- Romero, C., et al. 2005.** *Spectrometer-based combustion monitoring for flame stoichiometry and temperature control.* 2005.
- Sturman, B. T. and L., Kosanke K. 2005.** *Thermodynamic and Spectroscopic Analysis of a Simple Lilac Flame Composition.* Whitewater : s.n., 2005.
- Thomas, Anabel. 1999.** *Combustion of particles of copper concentrate in a stagnant gas furnace.* s.l. : The University of British Columbia, 1999.

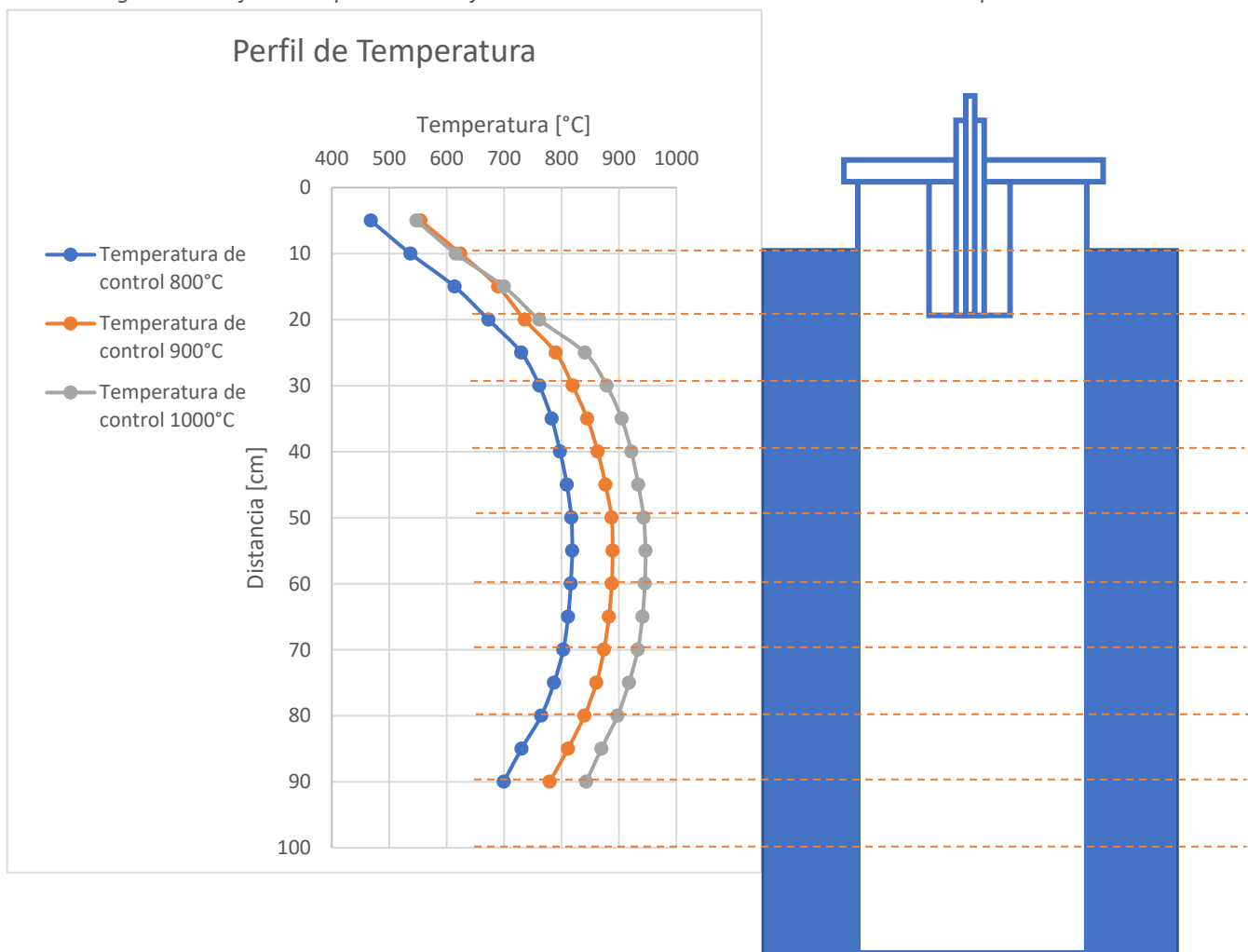
**Tuffrey, N., Richards, G. and Brimacombe, J. 1995.** *Two-Wavelength Pyrometry Study of the Combustion of Sulfide Minerals: Part II. Galena and Commercial Lead Concentrates.* 1995.



## Anexo A.- Perfil de temperatura de la zona de reacción

Para caracterizar el perfil de temperatura al interior de la cámara de reacción se introdujo una termocupla tipo K por un puesto destinado para tal fin en la parte superior del droptube. Esta termocupla fue previamente marcada cada 10 cm para medir la temperatura gradualmente en el interior. Por cada altura, se esperó a que la temperatura se estabilizara para luego ser registrada. En este perfil se puede apreciar el efecto de refrigeración de la lanza y la succión realizada por la parte inferior de la zona de reacción. El comportamiento es muy similar en las temperaturas medidas como se puede apreciar en la Figura 27.

Figura 27. Perfil de temperatura cotejado con modelo de zona de reacción de horno Droptube.





## Anexo B.- Análisis de composición química, mineralógica y granulométrica del concentrado

El concentrado a utilizar fue enviado a la empresa SEMMA® para analizarlo química, mineralógica y granulométricamente.

*Tabla 6: Composición elemental del concentrado real en porcentaje de masa.*

Elemento	Porcentaje de masa
S	34.65
Fe	29.51
Cu	28.98
O	3.36
Si	1.93
Otros	1.57
<b>Total</b>	<b>100</b>

En estos resultados podemos ver que la mayor parte del concentrado estaba compuesto principalmente de azufre (S), hierro (Fe) y cobre (Cu). Teniendo una razón S/Cu de 1.20, la cual es una razón baja de S/Cu, lo que indica que es un mineral con bajo contenido en pirita con respecto a otros concentrados de Las Tórtolas.

*Tabla 7: Composición mineralógica del concentrado real en porcentaje de masa.*

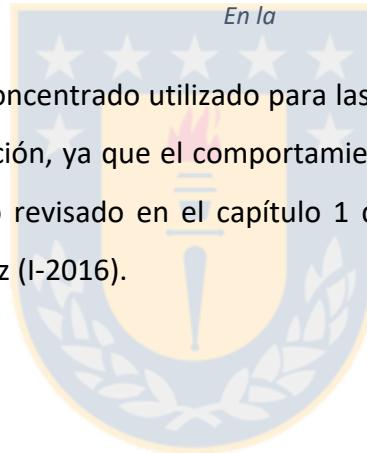
Especie Mineral	Porcentaje de masa
Calcopirita	66.7
Pirita	16.52
Bornita	8.35
Cuarzo	1.78
Otros	6.65
<b>Total</b>	<b>100</b>

Lo anterior se comprueba en estos resultados mineralógicos, mostrándonos que el mineral de mayor proporción en el concentrado es la calcopirita. Lo cual es bueno, en la medida que se tiene mayor contenido de cobre, que es la especie que se quiere recuperar. Pero también implica que no exista tanto aporte de calor al sistema como en un concentrado con mayor presencia de pirita, puesto que el azufre pirítico es combustible para la fusión flash.

Tabla 8: Análisis granulométrico del concentrado real (Razón S/Cu Baja).

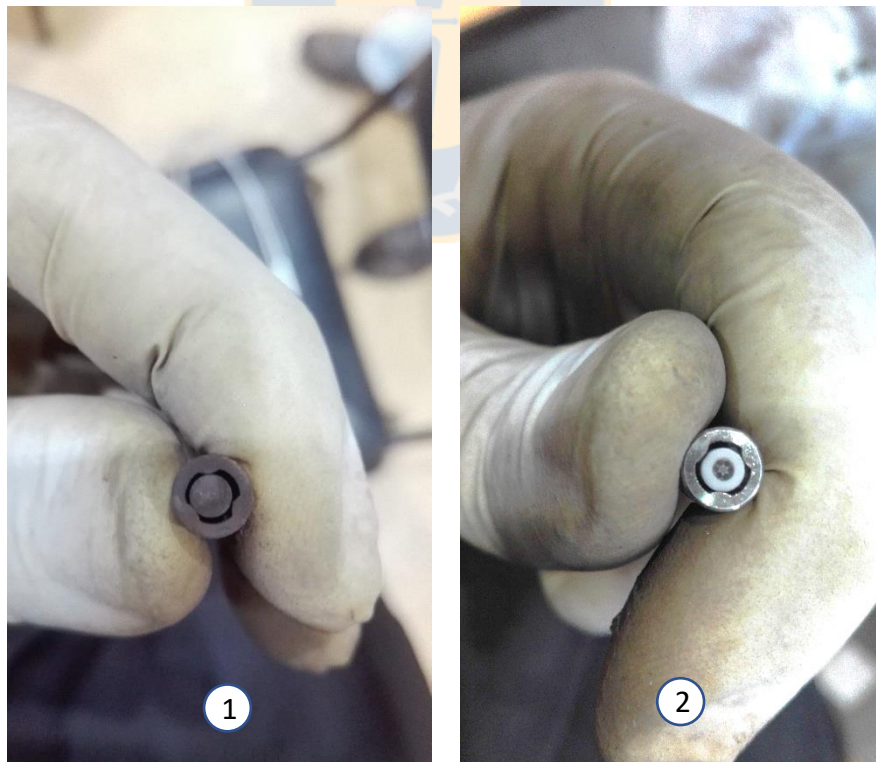
Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )	Concentrado real (%)
$\geq 212$	0
$\geq 150$	0
$\geq 106$	0
$\geq 75$	1.39
$\geq 53$	11.64
$\geq 45$	9.78
$\geq 38$	13.3
$\geq 12$	51.04
< 12	12.85
<b>Total</b>	<b>100</b>
<b>P80</b>	<b>47</b>

Tabla 8 se aprecia que el concentrado utilizado para las pruebas es muy fino. Siendo esto un problema para la alimentación, ya que el comportamiento de este no es predecible como si fuera más grueso según lo revisado en el capítulo 1 del curso de flotación dictado por el profesor Leopoldo Gutiérrez (I-2016).



## Anexo C.- Problema de bloqueo de fibra óptica

En las pruebas espectrométricas se presentó un problema de bloqueo de la fibra óptica (Figura 28), esto pudo deberse a las causas posibles siguientes: uno de los motivos fue la granulometría del concentrado, puesto que al tener una granulometría muy fina el material es más liviano y por lo tanto parte del concentrado puede mantenerse en suspensión y así tapar la fibra. Otro de los motivos pudo ser que los productos de la ignición hayan sido impulsados hacia la sonda por combustión que ocurre bajo ellos. A pesar de que se intentó minimizar la turbulencia en la entrada de gases (En la entrada circunferencial y a través de refrigeración de la sonda) es posible que aun así existiera turbulencia debido a factores de la nube de combustión que junto con los gases de entrada produjeran la obstrucción de la fibra óptica en la se puede ver el problema que ocurría. Se tomaron las medidas para intentar solucionarlo, pero también luego de cada prueba se retiraba la sonda óptica de la lanza y se limpiaba su superficie, para continuar con las pruebas.



*Figura 28: Problema de obstrucción de la fibra óptica.  
(1): Fibra óptica completamente obstruida; (2): Fibra óptica limpia, sin obstrucciones.*

## Anexo D.- Espectros no calibrados del concentrado real

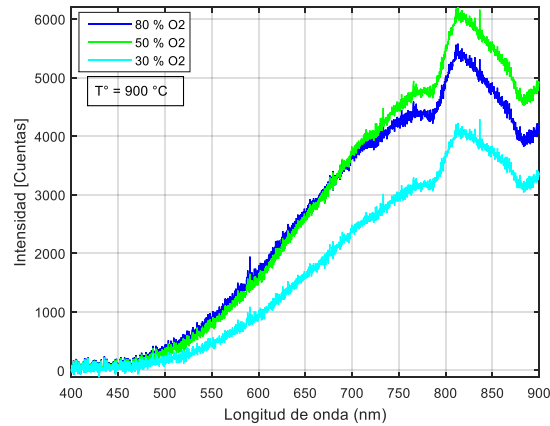


Figura 29: Espectros no calibrados para concentrado real (Razón S/Cu Baja) con temperatura de control a 900 °C y a diferente porcentaje de oxígeno.

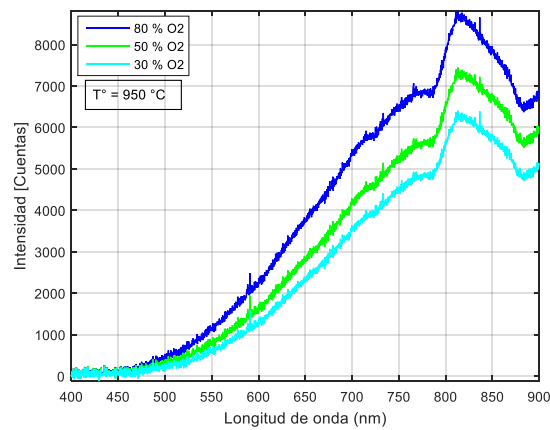


Figura 30: Espectros no calibrados para concentrado real (Razón S/Cu Baja) con temperatura de control a 950 °C y a diferente porcentaje de oxígeno.

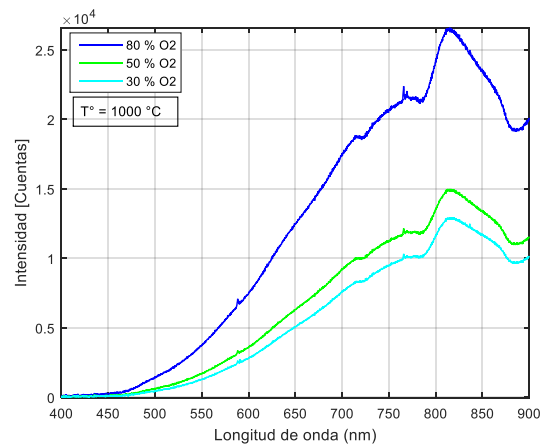


Figura 31: Espectros no calibrados para concentrado real (Razón S/Cu Baja) con temperatura de control a 1000 °C y a diferente porcentaje de oxígeno.

Anexo E.- Espectros individuales para cada una de las pruebas

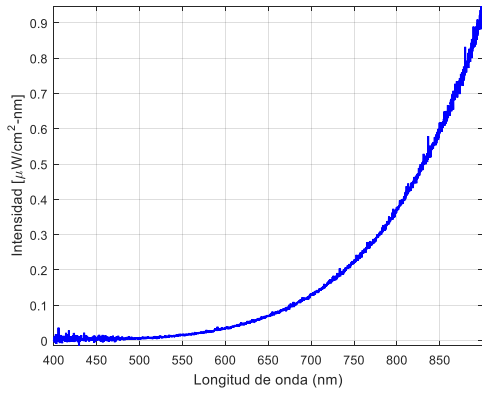


Figura 32: Espectro para concentrado real a 900 °C y 30 % O<sub>2</sub>.

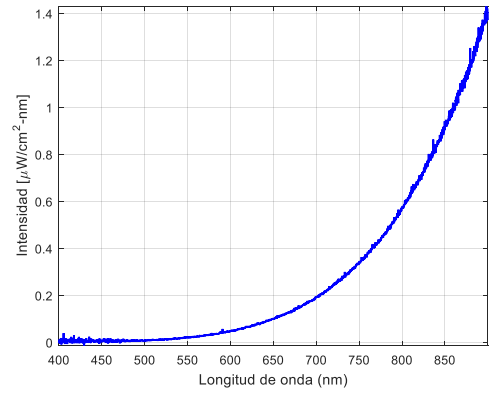


Figura 35: Espectro para concentrado real a 950 °C y 30 % O<sub>2</sub>.

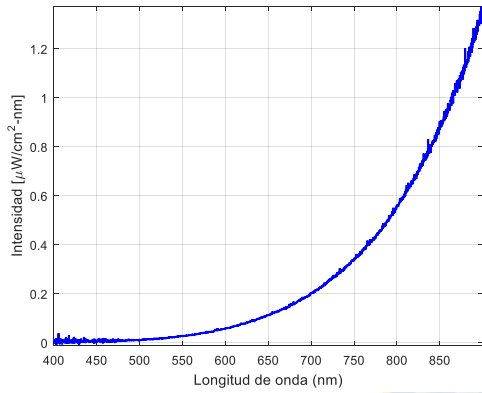


Figura 33: Espectro para concentrado real a 900 °C y 50 % O<sub>2</sub>.

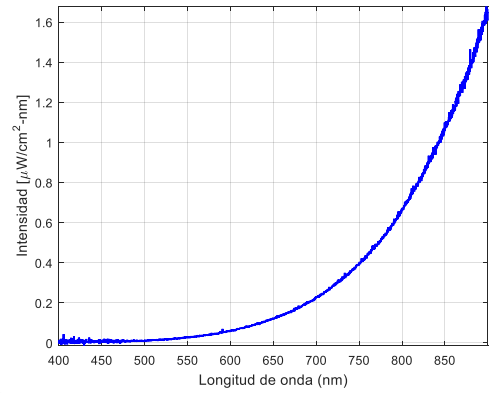


Figura 36: Espectro para concentrado real a 950 °C y 50 % O<sub>2</sub>.

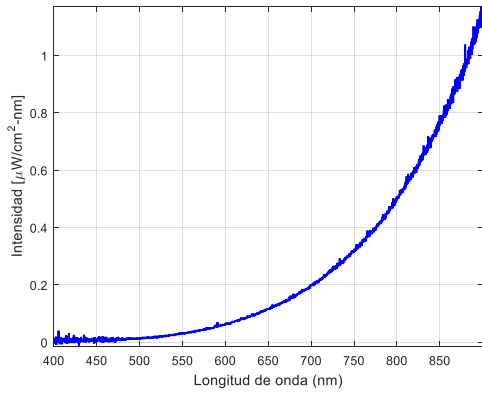


Figura 34: Espectro para concentrado real a 900 °C y 80 % O<sub>2</sub>.

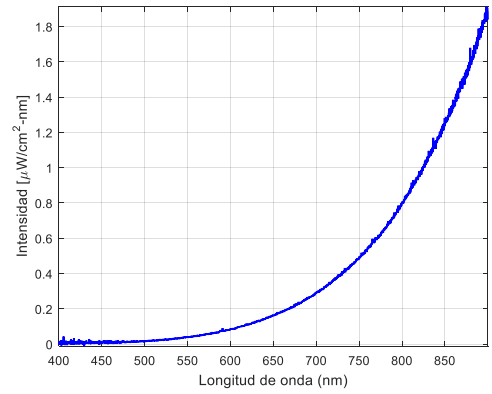


Figura 37: Espectro para concentrado real a 950 °C y 80 % O<sub>2</sub>.

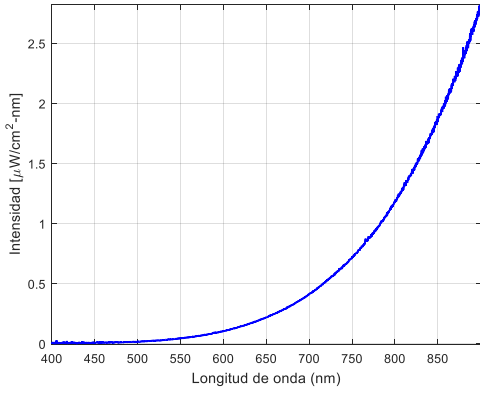


Figura 38: Espectro para concentrado real a 1000 °C y 30 % O<sub>2</sub>.

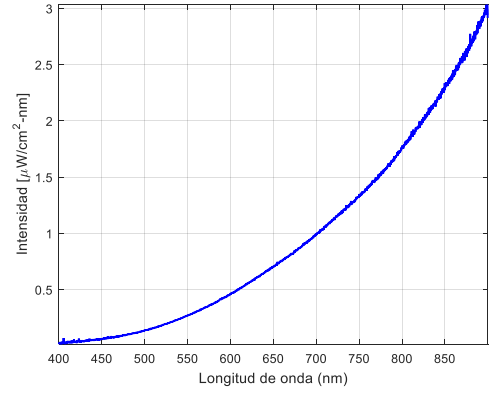


Figura 41: Espectro para calcopirita a 1000 °C y 80 % O<sub>2</sub>.

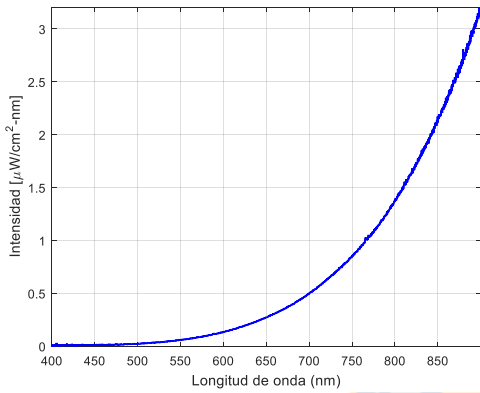


Figura 39: Espectro para concentrado real a 1000 °C y 50 % O<sub>2</sub>.

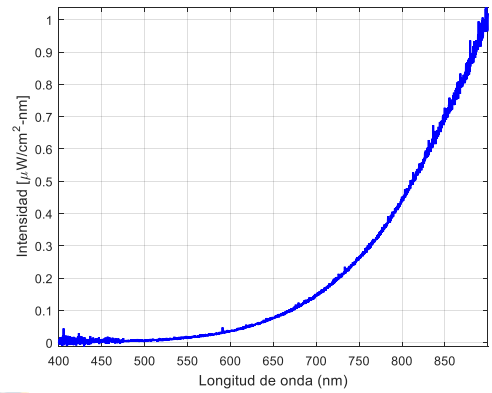


Figura 42: Espectro para bornita a 1000 °C y 80 % O<sub>2</sub>.

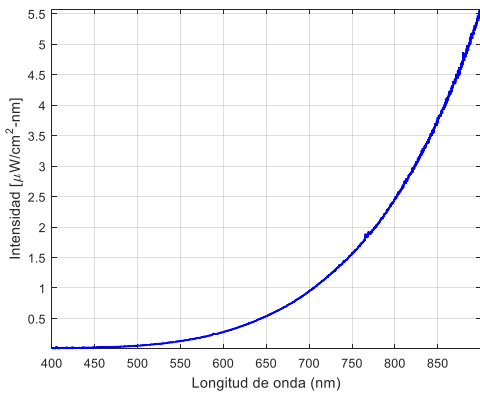


Figura 40: Espectro para concentrado real a 1000 °C y 80 % O<sub>2</sub>.

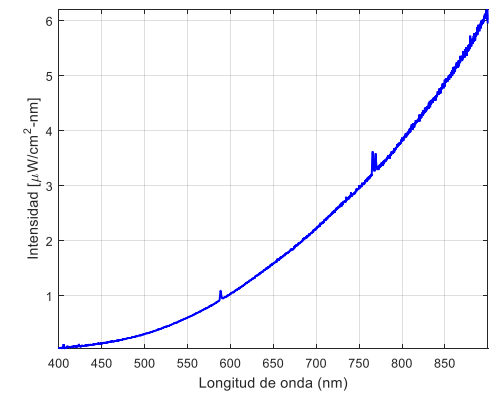


Figura 43: Espectro para pirita a 1000 °C y 80 % O<sub>2</sub>.

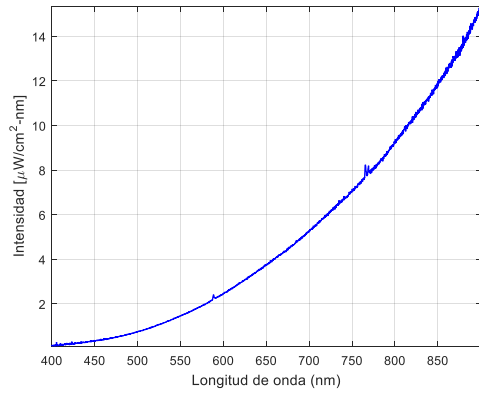


Figura 44: Espectro para concentrado simulado a 1000 °C y 80 %  $\text{O}_2$ .



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN – FACULTAD DE INGENIERÍA**

Departamento de Ingeniería Metalúrgica

**Hoja Resumen Memoria de Título**

**Título:** Caracterización espectral de la combustión flash a nivel de laboratorio de especies mineralógicas individuales y un concentrado real.

**Nombre Memorista:** Ramón Nacim Bandak Ramírez

<b>Modalidad</b>		<b>Profesores Patrocinantes</b>	
<b>Concepto</b>			
<b>Calificación</b>			
<b>Fecha</b>		<b>Dr. Roberto A. Parra Figueroa</b>	<b>Dr. Carlos A. Toro Navarrete</b>
<b>Dra. Eugenia Araneda H.</b>		<b>Institución:</b> Universidad de Concepción Departamento de Ingeniería Metalúrgica	

**Comisión (Nombre y Firma)**

**Dr. Víctor Roberto Parra Sánchez**

**Resumen**

En este trabajo se realizaron pruebas de combustión de un concentrado de cobre y especies mineralógicas puras en un horno droptube a diferentes temperaturas de operación y distintas concentraciones de oxígeno en el gas del proceso. De las pruebas se observaron variaciones que muestran una relación directamente proporcional entre la intensidad del espectro emitido, la temperatura de operación y el porcentaje de oxígeno en la atmósfera del horno. En los espectros se encontraron discontinuidades de emisión en 588.4 nm, 765.6 nm y 769.0 nm, las cuales se manifestaron en las pruebas con concentrado real, pirita y azufre, los que no se apreciaron en los espectros de calcopirita y solo la discontinuidad ubicada en 588.4 nm fue registrada en la combustión de bornita. Se calculó la temperatura promedio por medio de la técnica pirometría de dos colores obteniendo temperaturas medias entre 1240 °C y 1400 °C para el concentrado y entre 1200 °C y 1950°C para las especies puras. Aportando con este trabajo a la investigación de la espectrometría en fusión flash de cobre.



