



UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE INGENIERÍA

**Estudio Experimental y Modelación Matemática de la
Fragmentación de Partículas Sulfurosas de Concentrado de
Cobre en un Reactor de Flujo Laminar**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

PRESENTA:

Víctor Roberto Parra Sánchez

HERMOSILLO, SONORA

Junio 2015

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

RESUMEN

El presente trabajo muestra los resultados obtenidos a partir de un estudio teórico-experimental sobre la fragmentación de partículas de concentrado de cobre oxidadas en condiciones de fusión instantánea. Lo anterior se llevó a cabo con el fin de establecer los fenómenos controlantes de la fragmentación de las partículas sulfurosas de cobre cuando éstas son oxidadas a altas temperaturas. Se investigó el efecto del tamaño de partícula inicial y la concentración de oxígeno en el gas de proceso sobre el comportamiento de oxidación y la fragmentación de las partículas alimentadas. Los experimentos de oxidación se llevaron a cabo en un horno de flujo laminar a nivel laboratorio construido para este propósito.

El material fue clasificado de acuerdo a su tamaño para obtener seis fracciones distintas. Las fracciones obtenidas y el material original, fueron oxidados en presencia de un gas con 40 y 70% en volumen de oxígeno a una temperatura de 850 °C.

La composición del material alimentado fue fuertemente dependiente del tamaño de partícula inicial; la calcopirita (CuFeS_2) fue la especie mineralógica predominante en las fracciones de tamaño más pequeñas y la pirita (FeS_2) se concentró en mayor proporción en las fracciones más grandes.

Los datos experimentales indican que el tamaño de partícula y el tiempo de residencia fueron los factores más importantes sobre el comportamiento de oxidación, rapidez de reacción, distribución de tamaños y generación de polvo.

Se observó un consumo neto de polvo durante los experimentos realizados con la fracción $<45 \mu\text{m}$ y el material sin cribar, indicando que la expansión fue el fenómeno predominante en estos experimentos; durante la oxidación de las partículas de las fracciones 45-53 y 53-74 μm se registró un aumento del 26% del contenido de polvo, lo que indicó que la fragmentación fue el fenómeno responsable de los cambios de tamaño en estas fracciones.

Las fracciones más grandes alimentadas, 74-106 μm , 106-149 μm y $>150 \mu\text{m}$ no presentaron cambios significativos en el contenido de polvo tras su oxidación en el horno de flujo laminar.

Las predicciones del modelo de fragmentación concordaron razonablemente con los datos experimentales en términos de las distribuciones de tamaños en el receptáculo y la cantidad de polvo generado, calculando este último con un 9.7% de error respecto del experimental.

Los resultados del presente trabajo indican el uso potencial del modelo matemático para entender los mecanismos de fragmentación y de oxidación de partículas sulfurosas a altas temperaturas.

ABSTRACT

Experimental tests and mathematical modeling were conducted to elucidate the main features of the processes taking place in the shaft of the continuous flash smelting furnace for copper concentrates particles. The experiments were performed in a laboratory furnace constructed for this purpose. Input variables tested included oxygen concentration in the feed gas and particle size of the feed material. Output variables included size distribution, dust generation, mineralogy, morphology, fraction of sulfur removal in the particles, change in copper-to-iron atomic ratio of the reacted particles.

The material was sieved into six size fractions. The obtained fractions and the unsieved material were oxidized in an oxygen-enriched gas in the range of 40-70% at a temperature of 850 °C.

The composition of the feed material was found to be strongly dependent on the initial particle size; chalcopyrite (CuFeS_2) was the predominant mineralogical specie in the smallest size fractions, whereas pyrite (FeS_2) was concentrated in greater proportion in the biggest size fractions.

The experimental data indicate that particle size and residence time were the most important variables that influenced the oxidation behavior, reaction rate, size distribution and dust generation of the particles during the oxidation experiments.

During the experiments developed with the smallest size fraction, $<45 \mu\text{m}$, and the unsieved material, was observed a net dust consumption, indicating that expansion was the predominant phenomenon. The particle oxidation of the $45\text{-}53\mu\text{m}$ and $53\text{-}74 \mu\text{m}$ size fractions showed an increase of about 26% of the dust content, which suggested that the fragmentation was the responsible phenomenon of these size changes. The biggest fed size

fractions, 74-106 μm , 106-149 μm and >150 μm , did not present significant changes in the dust content after oxidation in the laminar flow furnace.

Overall, good agreement between the model predictions and the experimental data was obtained in terms of the size distributions of the population of particles in the receptacle, and the dust generation. The amount of dust in the receptacle samples was predicted to be within 9.7% error with respect to the experimental data.

The present work shows the potential use of the mathematical model to help understand the mechanisms governing the fragmentation and oxidation of sulfide particles at high temperatures.

CONTENIDO

		Página
I	RESUMEN.....	iv
II	ABSTRACT.....	vi
III	LISTA DE FIGURAS.....	x
IV	LISTA DE TABLAS.....	xix
V	NOMENCLATURA.....	xx
VI	AGRADECIMIENTOS.....	xxiii
1	INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
2	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	7
3	METODOLOGÍA.....	21
	3.1 Estudio Experimental.....	21
	3.1.2 Bases de la Experimentación.....	31
	3.1.3 Materia Prima.....	32
	3.1.4 Diseño Experimental.....	40
	3.1.5 Variables de Respuesta.....	40
	3.1.5.1 Azufre Eliminado.....	43
	3.1.5.2 Relación Atómica Cobre-Hierro.....	44
	3.1.6 Procedimiento Experimental.....	44
	3.1.7 Técnicas Analíticas.....	46
	3.2 Estudio Teórico.....	48
	3.2.1 Descripción del Modelo Matemático de Fragmentación..	49
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	52
	4.1 Discusión de los Datos Experimentales.....	52
	4.1.1 Evolución de las Distribuciones de Tamaño.....	53
	4.1.2 Generación de Polvo.....	67
	4.1.3 Tamaño Promedio.....	77

4.1.4 Morfología.....	84
4.1.5 Mineralogía.....	91
4.1.6 Azufre Eliminado.....	112
4.1.7 Relación Atómica Cobre-Hierro.....	115
4.2 Discusión de los Resultados Computacionales.....	119
4.2.1 Validación del Modelo.....	120
5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	141
5.1 Conclusiones.....	141
5.2 Recomendaciones.....	144
BIBLIOGRAFÍA.....	145
APÉNDICE A: Modelo de Fragmentación.....	151
APÉNDICE B: Datos Experimentales con 40% de O ₂	168
APÉNDICE C: Resultados del Modelo de Fragmentación.....	179

LISTA DE FIGURA

		Página
Figura 1.1	Proceso pirometalúrgico para la obtención de cobre metálico. (Adaptado de Sohn ^[2]).....	2
Figura 1.2	Proceso de fusión instantánea de concentrado de cobre. Adaptado de Davenport et al ^[4]	4
Figura 2.1	Mecanismo propuesto por Kim y Themelis para la oxidación y fragmentación de una partícula de calcopirita ^[5]	13
Figura 2.2	Modulo cualitativo de la fragmentación de partículas sulfurosas a altas temperaturas. Adaptado de Kim y Themelis ^[5]	16
Figura 3.1	Representación esquemática del sistema experimental.....	23
Figura 3.2	Diseño de lanza de alimentación de sólidos.....	24
Figura 3.3	Diseño del quemador. a) Vista superior; b) vista lateral.....	25
Figura 3.4	Dispositivo de alimentación de la mezcla gaseosa al reactor.....	27
Figura 3.5	Diagrama esquemático del receptáculo. (a) Sección de enfriamiento de partículas. (b) Recolector de muestras.....	28
Figura 3.6	Imagen del sistema experimental completo.....	30
Figura 3.7	Termograma típico de análisis térmico gravimétrico (TGA) de una muestra original de concentrado de cobre La Caridad. Condiciones experimentales: 5 °C/min, 23 mL/min de aire libre de humedad.....	33
Figura 3.8	Diagrama esquemático del modelo de fragmentación.....	50
Figura 4.1	Evolución de la función de densidad, $f_3(x_k)$, a lo largo de la cámara de reacción. Fracción <45 μm, 70 % de O ₂ en el gas de proceso.....	54
Figura 4.2	Evolución de la función de densidad, $f_3(x_k)$, a lo largo de la cámara de reacción. Fracción 45-53 μm, 70 % de O ₂ en el gas de proceso.....	55

Figura 4.3	Evolución de la función de densidad, $f_3(x_k)$, a lo largo de la cámara de reacción. Fracción 53-74 μm , 70 % de O_2 en el gas de proceso.....	56
Figura 4.4	Evolución de la función de densidad, $f_3(x_k)$, a lo largo de la cámara de reacción. Fracción 74-106 μm , 70 % de O_2 en el gas de proceso.....	57
Figura 4.5	Evolución de la función de densidad, $f_3(x_k)$, a lo largo de la cámara de reacción. Fracción 106-149 μm , 70 % de O_2 en el gas de proceso.....	58
Figura 4.6	Evolución de la función de densidad, $f_3(x_k)$, a lo largo de la cámara de reacción. Fracción >150 μm , 70 % de O_2 en el gas de proceso.....	59
Figura 4.7	Evolución de la función de densidad, $f_3(x_k)$, a lo largo de la cámara de reacción. Fracción sin cribar, 70 % de O_2 en el gas de proceso.....	60
Figura 4.8	Cambio en el contenido de polvo en las muestras oxidadas respecto del material alimentado. El valor entre paréntesis indica la fracción volumen de partículas de polvo (<20 μm) en la alimentación.....	70
Figura 4.9	Cambio en el contenido de polvo en las muestras oxidadas respecto del material alimentado. El valor entre paréntesis indica la fracción volumen de partículas de polvo (<20 μm) en la alimentación.....	71
Figura 4.10	Cambio en el contenido de polvo en las muestras oxidadas respecto del material alimentado. El valor entre paréntesis indica la fracción volumen de partículas de polvo (<20 μm) en la alimentación.....	73

Figura 4.11	Efecto de las variables de operación sobre la generación de polvo.....	74
Figura 4.12	Cambio en el tamaño promedio entre las muestras oxidadas y el material alimentado. El valor entre paréntesis indica el tamaño promedio de la alimentación, en μm	78
Figura 4.13	Cambio en el tamaño promedio entre las muestras oxidadas y el material alimentado. El valor entre paréntesis indica el tamaño promedio de la alimentación, en μm	79
Figura 4.14	Cambio en el tamaño promedio entre las muestras oxidadas y el material alimentado. El valor entre paréntesis indica el tamaño promedio de la alimentación, en μm	80
Figura 4.15	Comparación entre el cambio de la fracción volumen de polvo y el cambio del tamaño promedio para todos los experimentos de oxidación.....	83
Figura 4.16	Partículas de concentrado de cobre de la alimentación. Fracción <45 μm	85
Figura 4.17	Partículas de concentrado de cobre de la alimentación. Fracción >150 μm	86
Figura 4.18	Partículas oxidadas de concentrado de cobre. Fracción <45 μm . Recolectadas a 0.9 m de la punta de la lanza de alimentación, 70% de O_2 en el gas de proceso.....	87
Figura 4.19	Partículas oxidadas de concentrado de cobre. Fracción >150 μm . recolectadas a 0.9 m de la punta de la lanza de alimentación, 70% de O_2 en el gas de proceso.....	89
Figura 4.20	Difractogramas de rayos X de las fracciones de tamaño y material sin cribar en la alimentación. Py: pirita, Cp: calcopirita.....	92

Figura 4.21	Difractogramas de rayos X de la fracción <45 μm en la alimentación y de las muestras oxidadas. Py: pirita, Cp: calcopirita, Si: sílice, Mn: magnetita, Hm: hematita.....	94
Figura 4.22	Difractogramas de rayos X de la fracción 74-106 μm en la alimentación y de las muestras oxidadas. Py: pirita, Cp: calcopirita, Mn: magnetita.....	95
Figura 4.23	Difractogramas de rayos X del material sin cribar en la alimentación y de las muestras oxidadas. Py: pirita, Cp: calcopirita, Si: sílice, Mn: magnetita.....	96
Figura 4.24	Imágenes de falso color de las fracciones (a) <45 μm , (b) 45-53 μm , (c) 53-74 μm y (d) 74-106 μm en la alimentación. La lista de colores indica la especie mineralógica presente en la Muestra.....	99
Figura 4.25	Imágenes de falso color de las fracciones (a) 106-149 μm , y (b) >150 μm en la alimentación. La lista de colores indica la especie mineralógica presente en la muestra.....	100
Figura 4.26	Imágenes de falso color del material sin cribar en la alimentación. La lista de colores indica la especie mineralógica presente en la muestra.....	102
Figura 4.27	Imágenes de falso color de las muestras oxidadas de la fracción <45 μm y del material alimentado. Distancia recorrida en la cámara de reacción (a) $z = 0$ m, (b) 0.3 m, (c) 0.8 m y (d) 0.9 m. La lista de colores indica la especie mineralógica presente en la muestra.....	103
Figura 4.28	Imágenes de falso color de las muestras oxidadas de la fracción 45-53 μm y del material alimentado. Distancia recorrida en la cámara de reacción (a) $z = 0$ m, (b) 0.3 m, (c) 0.8 m y (d) 0.9 m. La lista de colores indica la especie mineralógica presente en la muestra.....	104

Figura 4.29	Imágenes de falso color de las muestras oxidadas de la fracción 74-106 μm y del material alimentado. Distancia recorrida en la cámara de reacción (a) $z = 0$ m, (b) 0.3 m, (c) 0.8 m y (d) 0.9 m. La lista de colores indica la especie mineralógica presente en la muestra.....	105
Figura 4.30	Imágenes de falso color de las muestras oxidadas y del material alimentado sin cribar. Distancia recorrida en la cámara de reacción (a) $z = 0$ m, (b) 0.3 m, (c) 0.8 m y (d) 0.9 m. La lista de colores indica la especie mineralógica presente en la muestra.....	111
Figura 4.31	Valores experimentales de la fracción de azufre eliminado a lo largo de la cámara de reacción.....	113
Figura 4.32	Valores experimentales de la relación atómica cobre-hierro para la alimentación y las muestras oxidadas a lo largo de la cámara de reacción.....	112
Figura 4.33	Funciones de densidad experimental y calculada en el receptáculo para el Experimento No. 2. Condiciones experimentales: $<45 \mu\text{m}$, 70% O_2 en gas de proceso. $r^2 = 0.88$	123
Figura 4.34	Funciones de densidad experimental y calculada para el Experimento No. 8. Condiciones experimentales: 74-106 μm , 70% O_2 en gas de proceso. $r^2 = 0.97$	124
Figura 4.35	Funciones de densidad experimental y calculada para el Experimento No. 12. Condiciones experimentales: $>150 \mu\text{m}$, 70% O_2 en gas de proceso. $r^2 = 0.97$	126
Figura 4.36	Comparación entre las fracciones de polvo calculadas y experimentales.....	128
Figura 4.37	Comparación entre los tamaños promedio calculados y experimentales.....	130

Figura 4.38	Predicción del modelo sobre la evolución de la función de densidad, $f_3(x_k)$, a lo largo de la cámara de reacción. Experimento No. 2: Fracción <45 μm , 70 % de O_2 en el gas de proceso.....	131
Figura 4.39	Predicción del modelo sobre la evolución de la función de densidad, $f_3(x_k)$, a lo largo de la cámara de reacción. Experimento No. 8: Fracción 74-106 μm , 70 % de O_2 en el gas de proceso.....	133
Figura 4.40	Predicción del modelo sobre la evolución de la función de densidad, $f_3(x_k)$, a lo largo de la cámara de reacción. Experimento No. 12: Fracción >150 μm , 70 % de O_2 en el gas de proceso.....	135
Figura B1	Evolución de la función de densidad, $f_3(x_k)$, a lo largo de la cámara de reacción. Fracción <45 μm , 40 % de O_2 en el gas de proceso.....	168
Figura B2	Evolución de la función de densidad, $f_3(x_k)$, a lo largo de la Cámara de reacción. Fracción 45-53 μm , 40 % de O_2 en el gas de proceso.....	169
Figura B3	Evolución de la función de densidad, $f_3(x_k)$, a lo largo de la cámara de reacción. Fracción 53-74 μm , 40 % de O_2 en el gas de proceso.....	170
Figura B4	Evolución de la función de densidad, $f_3(x_k)$, a lo largo de la cámara de reacción. Fracción 74-106 μm , 40 % de O_2 en el gas de proceso.....	171
Figura B5	Evolución de la función de densidad, $f_3(x_k)$, a lo largo de la cámara de reacción. Fracción 106-149 μm , 40 % de O_2 en el gas de proceso.....	172

Figura B6	Evolución de la función de densidad, $f_3(x_k)$, a lo largo de la cámara de reacción. Fracción $>150 \mu\text{m}$, 40 % de O_2 en el gas de proceso.....	173
Figura B7	Evolución de la función de densidad, $f_3(x_k)$, a lo largo de la cámara de reacción. Fracción sin cribar, 40 % de O_2 en el gas de proceso.....	174
Figura B8	Cambio en el contenido de polvo en las muestras oxidadas respecto del material alimentado. El valor entre paréntesis indica la fracción volumen de partículas de polvo ($<20 \mu\text{m}$) en la alimentación.....	175
Figura B9	Cambio en el contenido de polvo en las muestras oxidadas respecto del material alimentado. El valor entre paréntesis indica la fracción volumen de partículas de polvo ($<20 \mu\text{m}$) en la alimentación.....	176
Figura B10	Cambio en el tamaño promedio entre las muestras oxidadas y el material alimentado. El valor entre paréntesis indica el tamaño promedio de la alimentación, en μm	177
Figura B11	Cambio en el tamaño promedio entre las muestras oxidadas y el material alimentado. El valor entre paréntesis indica el tamaño promedio de la alimentación, en μm	178
Figura C1	Funciones de densidad experimental y calculada en el receptáculo para el Experimento No. 1. Condiciones experimentales: $<45 \mu\text{m}$, 40% O_2 en gas de proceso. $r^2 = 0.79$	179
Figura C2	Funciones de densidad experimental y calculada en el receptáculo para el Experimento No. 2. Condiciones experimentales: $<45 \mu\text{m}$, 70% O_2 en gas de proceso. $r^2 = 0.88$	180
Figura C3	Funciones de densidad experimental y calculada en el receptáculo para el Experimento No. 3. Condiciones experimentales: 45-53 μm , 40% O_2 en gas de proceso. $r^2 = 0.92$	181

Figura C4	Funciones de densidad experimental y calculada en el receptáculo para el Experimento No. 4. Condiciones experimentales: 45-53 μm , 70% O_2 en gas de proceso. $r^2 = 0.92$	182
Figura C5	Funciones de densidad experimental y calculada en el receptáculo para el Experimento No. 5. Condiciones experimentales: 53-74 μm , 40% O_2 en gas de proceso. $r^2 = 0.90$	183
Figura C6	Funciones de densidad experimental y calculada en el receptáculo para el Experimento No. 6. Condiciones experimentales: 53-74 μm , 70% O_2 en gas de proceso. $r^2 = 0.92$	184
Figura C7	Funciones de densidad experimental y calculada en el receptáculo para el Experimento No. 7. Condiciones experimentales: 74-106 μm , 40% O_2 en gas de proceso. $r^2 = 0.92$	185
Figura C8	Funciones de densidad experimental y calculada en el receptáculo para el Experimento No. 8. Condiciones experimentales: 74-106 μm , 70% O_2 en gas de proceso. $r^2 = 0.97$	186
Figura C9	Funciones de densidad experimental y calculada en el receptáculo para el Experimento No. 9. Condiciones experimentales: 106-149 μm , 40% O_2 en gas de proceso. $r^2 = 0.94$	187
Figura C10	Funciones de densidad experimental y calculada en el receptáculo para el Experimento No. 10. Condiciones experimentales: 106-149 μm , 70% O_2 en gas de proceso. $r^2 = 0.96$	188
Figura C11	Funciones de densidad experimental y calculada en el receptáculo para el Experimento No. 11. Condiciones experimentales: >150 μm , 40% O_2 en gas de proceso. $r^2 = 0.96$	189

Figura C12	Funciones de densidad experimental y calculada en el receptáculo para el Experimento No. 12. Condiciones experimentales: >150 μm , 70% O_2 en gas de proceso. $r^2 = 0.97$	190
Figura C13	Funciones de densidad experimental y calculada en el receptáculo para el Experimento No. 13. Condiciones experimentales: sin cribar, 40% O_2 en gas de proceso. $r^2 = 0.75$	191
Figura C14	Funciones de densidad experimental y calculada en el receptáculo para el Experimento No. 14. Condiciones experimentales: sin cribar, 70% O_2 en gas de proceso. $r^2 = 0.86$	192

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1	Publicaciones relevantes sobre la oxidación de partículas de concentrado y mata de cobre (1977-2013) ¹).....	10
Tabla 3.1	Intervalo de tamaños de partícula objetivo en las partículas cribadas en seco, y porcentaje en volumen de partículas en el intervalo de tamaños objetivo para el concentrado de cobre de la mina de La Caridad.....	35
Tabla 3.2	Intervalo de tamaños de partícula objetivo en las partículas cribadas en húmedo, y porcentaje en volumen de partículas en el intervalo de tamaños objetivo para el concentrado de cobre de la mina de La Caridad.....	37
Tabla 3.3	Composición química de las fracciones de tamaño de las partículas de concentrado de cobre de La Caridad, %w.....	39
Tabla 3.4	Diseño experimental para la oxidación de partículas de concentrado de cobre en el reactor de flujo laminar.....	41
Tabla 3.5	Parámetros del diseño experimental mostrado en la Tabla 3.4.....	41
Tabla 3.6	Variables de respuesta de los experimentos.....	42
Tabla 4.1	Resumen de datos de generación de polvo en los experimentos de oxidación a una distancia de 0.9 m de la punta de la lanza de alimentación.....	77
Tabla 4.2	Condiciones experimentales y resultados del modelo matemático.....	123
Tabla 4.3	Resumen de valores de parámetros del modelo de fragmentación.	138

NOMENCLATURA

Símbolo	Unidades	Definición
F_{20}	1	Fracción volumen de polvo calculada en la población de partículas.
f_3	μm^{-1}	Función de densidad másica.
f_{2f}	1	Fracción de partículas más pequeñas que logran fragmentarse.
f_{2f}^*	1	Parámetro ajustable para determinar la pendiente de la recta que resulta al graficar f_{if} contra x_{i0} . Proyección del parámetro f_{2f} y carece de significado físico.
f_c	1	Factor de diámetro crítico.
f_{if}	1	Fracción de partículas que logran fragmentarse del tamaño inicial x_{i0} al llegar al receptáculo.
f_{nf}	1	Fracción de las partículas más grandes que logra fragmentarse.
f_{nf}^*	1	Parámetro ajustable para determinar la pendiente de la recta que resulta al graficar f_{if} contra x_{i0} . Proyección del parámetro f_{nf} y carece de significado físico.
F_{polvo}	1	Fracción volumen de polvo experimental en la población de partículas.
g	$\mu\text{m s}^{-1}$	Rapidez de expansión constante del diámetro de las partículas en la cámara de reacción.
k_i	1	Constante de proporcionalidad para los cocientes de fragmentación.

M	kg mol^{-1}	Peso atómico.
m_k	g	Masa total de partículas hijas de tamaño x_k .
n_i^0	1	Número total de partículas hijas que produce una sola partícula madre de tamaño inicial x_{i0} .
n_i	1	Número total de partículas de tamaño x_{i0} en la alimentación.
n_{ik}^0	1	Número total de partículas hijas de tamaño x_k que produce una sola partícula madre de tamaño inicial x_{i0} .
n_{ik}	1	Número de partículas hijas producidas de tamaño x_k por todas las partículas de tamaño x_{i0} que lograron fragmentarse.
N_p	1	Número total de intervalos para caracterizar la población de partículas; 84 en este estudio.
T	K	Temperatura absoluta.
w	g	Masa de especies químicas.
$\langle x \rangle$	μm	Tamaño promedio.
x_{i0}	μm	Diámetro de la partícula en la alimentación.
x_{ic}	μm	Diámetro crítico que alcanza una partícula de tamaño x_i antes de fragmentarse.

Símbolos Griegos

ΔF_{polvo}	1	Cambio en la fracción volumen de polvo experimental.
$\Delta \langle x \rangle$	μm	Cambio en el tamaño promedio.
Δx_k	μm	Incremento en la discretización de tamaños.
γ	1	Parámetro de distribución.

λ_{ik}	1	Fracción de partículas de tamaño x_k que provinieron de la fragmentación de partículas de tamaño inicial x_{i0} .
----------------	---	---

Subíndices

0	Referido a condiciones de las partículas alimentadas.
2	Segunda fracción más pequeña en la población de partículas.
c	Referido a condiciones críticas de la partícula.
f	Fragmentación.
i	i -ésima fracción de tamaño presente en la alimentación.
k	k -ésima fracción de tamaño producido.
p	Referido a la partícula.

Superíndices

0	Referencia a valores de los parámetros ajustables para la determinación de la pendiente de la recta resultante al graficar f_{if} contra x_{i0} .
*	Referencia a una partícula individual.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, a mis padres y a Manuel Pérez Tello.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El presente trabajo se ubica en el contexto de la producción pirometalúrgica de cobre a nivel industrial^[1] la cual se muestra esquemáticamente en la Figura 1.1. Este proceso inicia con la exploración geológica para identificar la presencia de minerales de cobre y determinar su porcentaje o ley y así proponer las vías más adecuadas para explotarlo. Posteriormente, el tamaño es reducido por medio de la trituración y molienda hasta obtener un tamaño máximo de 180 μm , con el cual se forma una pulpa con agua y reactivos específicos con el fin de aumentar su ley por medio de flotación. En las celdas de flotación, se genera espuma cuyas burbujas arrastran el cobre y otros minerales sulfurosos contenidos en la pulpa. Luego de varios ciclos, se recolecta y se seca esta espuma para obtener el concentrado de cobre que continúa su purificación.

Para separar el cobre de otros minerales e impurezas, el concentrado seco se trata a grandes temperaturas en hornos especiales. A este proceso se le conoce como fundición. El producto principal de este proceso se le denomina mata de cobre, la cual está compuesta principalmente de sulfuros de cobre y hierro en estado fundido. Adicionalmente, se produce una capa de escoria fundida, en donde se concentra la mayor parte del hierro. La mata es a su vez procesada a altas temperaturas para obtener cobre blíster con una pureza de 98%. El cobre blíster es entonces enviado a las etapas de refinación electrolítica; en ésta última se obtiene cobre con una pureza mayor al 99.9%^[1].

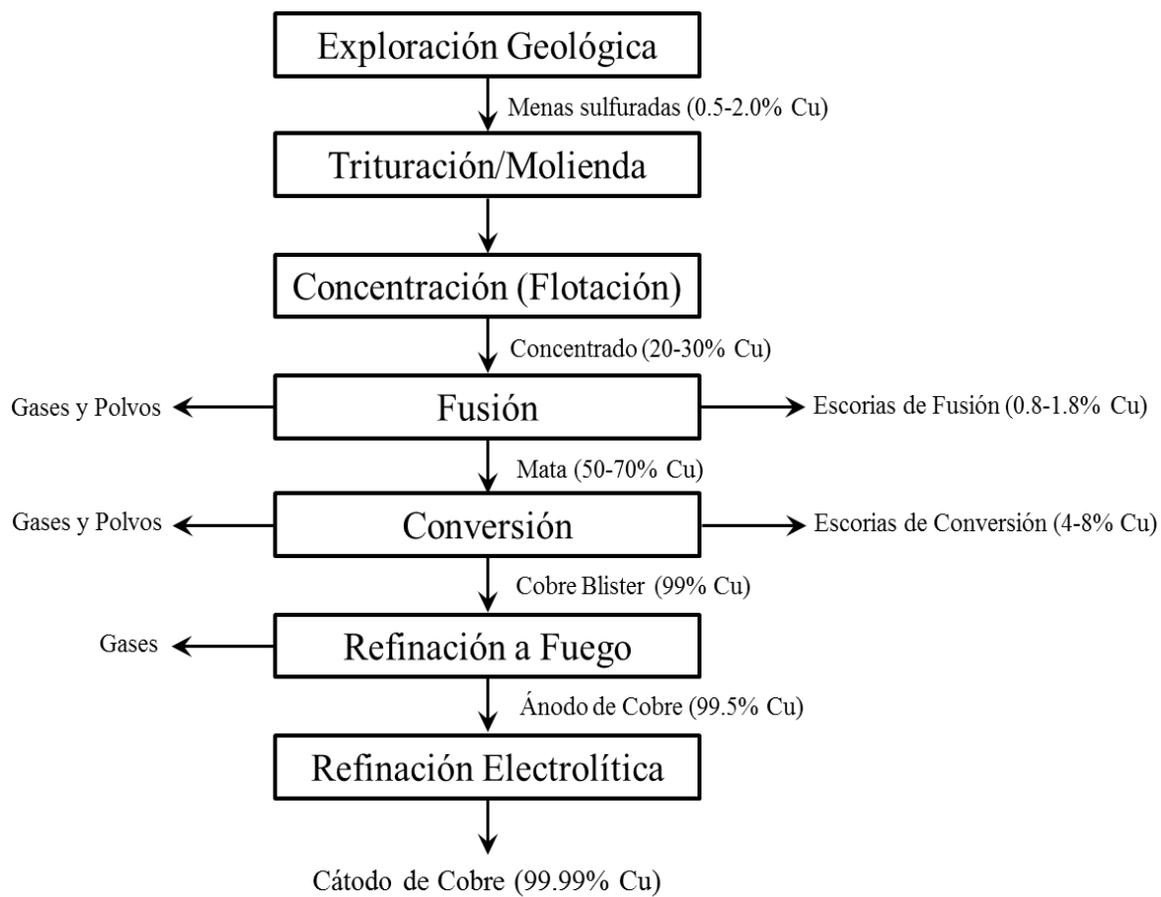


Figura 1.1.- Proceso pirometalúrgico para la obtención de cobre metálico.

(Adaptado de Sohn^[2])

El presente trabajo se relaciona directamente con el proceso de fusión instantánea de concentrados de cobre, el cual se muestra esquemáticamente en la Figura 1.2. En dicho proceso, partículas finamente divididas de concentrado del mineral sulfuroso junto con un fundente (típicamente sílice) y una corriente de aire enriquecido con oxígeno son inyectadas al horno donde se llevan a cabo las reacciones de oxidación. Debido a que dichas reacciones generan grandes cantidades de calor, el proceso se vuelve autógeno una vez que las partículas entran en ignición. Las partículas fundidas caen al fondo del reactor, formándose dos fases inmiscibles: mata y escoria, las cuales se separan por diferencia de densidades. Adicionalmente, se genera una corriente gaseosa compuesta principalmente de SO_2 , N_2 y O_2 .

Durante el proceso de fusión instantánea, las partículas presentan cambios en su composición química así como en su forma y tamaño. Los cambios de tamaño son debidos a su expansión y posterior fragmentación al oxidarse en forma violenta.

Durante la operación de un horno industrial, la fragmentación de las partículas está relacionada con la producción de partículas finas o polvos. Este polvo representa entre el 4 y el 22% de la carga total y contiene entre el 15 y el 28% en peso de cobre^[3]. Los polvos generan múltiples problemas operacionales, tales como: obstrucción de las líneas de distribución, problemas en los sistemas de transporte, corrosión, descenso en la producción de vapor en la caldera posterior al reactor y pérdidas metalúrgicas debido a su alto contenido de cobre. A pesar de que una parte de los polvos son recirculados al reactor, la generación de éstos es indeseable por los problemas operacionales mencionados, así como por tener implicaciones ambientales significativas. Por lo tanto, es de interés estudiar y comprender los mecanismos que controlan la fragmentación de las partículas con miras a la futura optimización del proceso al proponer criterios operacionales que minimicen la producción de polvo.

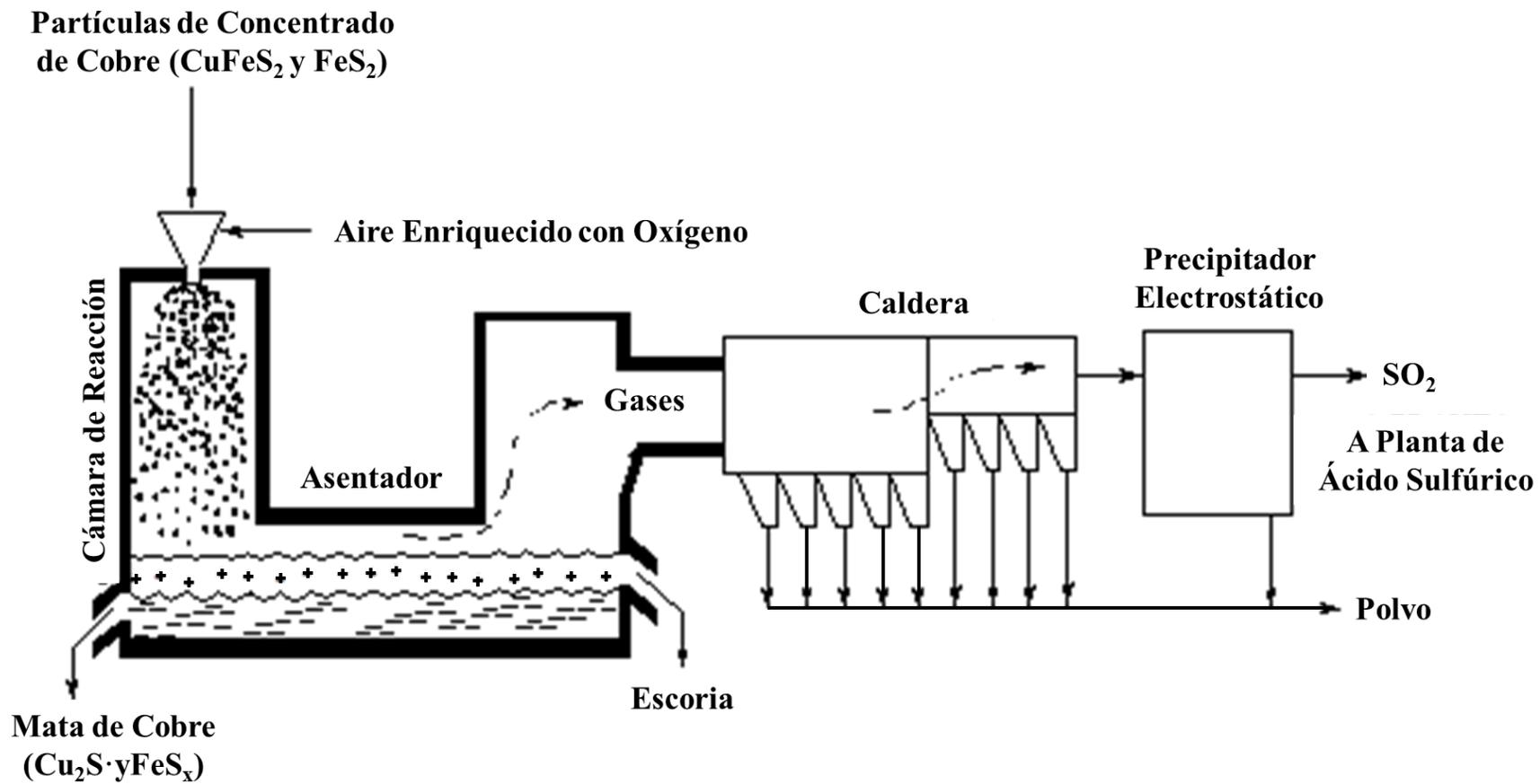


Figura 1.2.- Proceso de fusión instantánea de concentrado de cobre. Adaptado de Davenport et al^[4].

El esclarecimiento de los mecanismos de fragmentación de partículas sulfurosas a altas temperaturas es un tema aún en discusión en la literatura. Diversos autores^[5-11] han propuesto mecanismos cualitativos para explicar los fenómenos responsables de los cambios de tamaño en las partículas de diversos materiales sulfurosos durante su vuelo en la cámara de reacción durante la fusión y conversión instantáneas. Durante la presente investigación, se desarrolló recientemente un modelo matemático fundamental ^[12] el cual por primera vez considera los cambios de tamaño y composición química de las partículas durante su vuelo en la cámara de reacción. El modelo representó razonablemente la distribución de tamaños y contenido de azufre en las partículas de mata de cobre oxidadas en condiciones de conversión instantánea en un reactor a nivel laboratorio. Una de las características principales de este modelo es su versatilidad para ser extendido a diversos minerales sulfurosos.

El presente trabajo pretende continuar con esta línea de investigación, obteniendo información experimental sobre el comportamiento de oxidación de partículas de concentrado de cobre en un reactor de flujo laminar y adaptando el modelo de fragmentación para representar los cambios en la distribución de tamaños de la población de partículas. Hasta donde es del conocimiento del autor, no existen antecedentes de trabajos realizados sobre este tema en la literatura científica.

Objetivo General

El objetivo general de esta investigación es caracterizar desde un punto de vista fundamental los fenómenos relevantes que controlan la fragmentación de las partículas de concentrado de cobre durante su vuelo en la cámara de reacción de un horno de fusión instantánea a nivel laboratorio.

Objetivos Particulares

1. Caracterizar las partículas de concentrado de cobre de la mina La Caridad en términos de su composición química y distribución de tamaños.
2. Realizar experimentos de oxidación de partículas de concentrado de cobre en un reactor de flujo laminar a nivel laboratorio.
3. Determinar la evolución de la distribución de tamaños de la nube de partículas durante su vuelo en la cámara de reacción en diferentes condiciones experimentales.
4. Desarrollar un modelo matemático fundamental para representar los cambios de tamaño de las partículas durante su oxidación y verificarlo con los datos experimentales obtenidos en el reactor a nivel laboratorio.

CAPÍTULO 2

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

El proceso de fusión instantánea^[13] es hasta el día de hoy la tecnología líder en la obtención de cobre metálico en el mundo, sumando alrededor del 90% de la producción global^[14]. Los fenómenos que experimentan las partículas en la cámara de reacción del horno de fusión instantánea ocurren en fracciones de segundo. En este proceso, las reacciones de oxidación se llevan a cabo conforme la suspensión sólido-gas viaja a través de la cámara de reacción. Esta suspensión es formada en el quemador ubicado en la parte superior del horno, siendo éste responsable de distribuir uniformemente las partículas del material sulfuroso y de fundente en la corriente de gas enriquecida con oxígeno.

Las partículas de concentrado de cobre alcanzan su punto de ignición rápidamente y debido a que las reacciones de oxidación son altamente exotérmicas, las partículas se calientan y en algunos casos alcanzan su punto de fusión, por lo cual la suspensión puede contener partículas sólidas y fundidas con distinto grado de oxidación.

Al abandonar la cámara de reacción, la suspensión partícula-gas fluye hacia el asentador donde las partículas caen al baño fundido formándose dos fases: la mata que consta de sulfuros de cobre y hierro siendo el producto principal del proceso; y la escoria en la cual se concentran los óxidos de hierro y constituye el subproducto del proceso. La corriente gaseosa compuesta principalmente de O_2 , N_2 y SO_2 es dirigida hacia la caldera con el fin de aprovechar el calor remanente para la producción de vapor. Posteriormente, la corriente de gas es enviada a un precipitador electrostático para separar los sólidos arrastrados en la cámara de reacción. Finalmente, el gas libre de sólidos es conducido hacia la planta de ácido sulfúrico en donde el SO_2 es convertido a SO_3 y posteriormente absorbido en agua para producir ácido sulfúrico. Mediante este último proceso se reduce el contenido de azufre de la corriente gaseosa hasta niveles tales que ésta pueda ser enviada a la atmósfera sin causar riesgos ambientales.

Se ha reportado^[15] que la corriente de gases que abandona el horno de fusión instantánea arrastra partículas sólidas y líquidas finas con distintos grados de oxidación, así como partículas fundidas de escoria, las cuales no alcanzan a depositarse en el baño fundido. Estas partículas finas reciben comúnmente el nombre de polvo.

La formación de polvo durante el proceso es un problema importante en fundición instantánea. El polvo se acumula principalmente en el conducto que dirige los gases producidos desde la salida del horno hasta la entrada de la caldera, por lo que se puede presentar una obstrucción en esta línea de transporte de gases y modificar la atmósfera al interior del horno. Asimismo, se ha observado que el polvo se adhiere a las paredes de los tubos que forman la caldera, provocando una disminución en la producción de vapor en este equipo. Adicionalmente, pueden presentarse problemas como corrosión y taponamiento en las líneas neumáticas que transportan el polvo.

La formación de polvo debido a la fragmentación mecánica de partículas sulfurosas oxidadas a altas temperaturas, representa el tema principal de investigación de la presente revisión bibliográfica. A continuación, se resumen las aportaciones más relevantes de los trabajos publicados en este tema, los cuales están relacionados con los procesos de fusión de concentrado de cobre y conversión de mata de cobre.

Actualmente, el número de publicaciones sobre estudios experimentales llevados a cabo en plantas de producción sobre este tema es escaso. ^[16-20]. La principal motivación de estos trabajos ha sido la obtención de datos experimentales para esclarecer problemas específicos de producción, o bien para aumentar la capacidad de producción de dichas plantas.

La escasez de trabajos a nivel industrial probablemente se debe a las condiciones extremas de temperatura y turbulencia en el interior del reactor, lo cual dificulta el muestreo. Ante esta problemática, diversos trabajos^[21-27] se han orientado a la modelación matemática y simulación computacional con el fin de esclarecer desde el punto de vista teórico los

fenómenos relevantes del proceso. Asimismo se han realizado trabajos experimentales a nivel laboratorio ^[5-11,28-37], en los cuales se simulan las condiciones que prevalecen dentro de los hornos de fusión y conversión instantánea. La Tabla 2.1 muestra un resumen de los trabajos publicados relevantes a este tema.

El comportamiento de oxidación de diversos tipos de concentrados de cobre en un horno de flujo laminar, fue extensamente estudiado por Jorgensen^[8-9] y Jorgensen y Segnit^[7]. El examen de los análisis microscópicos de las muestras recolectadas, revelaron que las partículas de calcopirita se expandieron y transformaron en esferas tras ser oxidadas a 670°C. Lo anterior fue atribuido a la liberación de gas en el interior de las partículas durante la oxidación. Los autores reportaron la presencia de partículas oxidadas de tamaño inferior al del material alimentado. Los autores atribuyeron estas observaciones a dos posibles mecanismos: la volatilización de cobre en la superficie de las partículas seguida por su posterior condensación; y la fragmentación de gotas de material fundido en gotas de menor tamaño.

Adicionalmente, en estos estudios se mostró que tras la oxidación se formaron partículas esféricas huecas las cuales estaban formadas de una capa de hematita rodeada de una capa de ferrita de cobre (CuFe_2O_4). Los autores indicaron que el mecanismo de formación de estos fragmentos fue el rompimiento mecánico de las partículas tras un aumento de presión al interior de ellas, produciendo la expulsión de material reaccionante fundido en forma de pequeñas gotas. Este aumento de presión se debió a la evolución de SO_2 producto de las reacciones de oxidación.

Tabla 2.1.- Publicaciones relevantes sobre la oxidación de partículas de concentrado y mata de cobre (1977-2013)

Características del Estudio	Materia Prima	Contribución Principal/Observaciones	Referencias
Experimentación en horno de flujo laminar	Concentrado de cobre	Se detectó la presencia de partículas finas, expandidas y esferas huecas. Sugieren la existencia de mecanismos de fragmentación.	Jorgensen (1977, 1983) Jorgensen y Segnit (1980)
Simulación computacional y experimentos en planta piloto	Calcopirita	Primer modelo cualitativo de fragmentación. Sugiere la existencia de dos mecanismos de fragmentación	Kim y Themelis (1986)
Experimentación en planta piloto	Concentrado de cobre	Descubrieron que el tamaño de partícula se incrementa gradualmente en la cámara de reacción.	Kimura (1986)
Simulación computacional de un horno industrial	Mata de cobre	Desarrollo del primer modelo cinético de oxidación. No presenta verificación con datos experimentales.	Jiao et al. (1987)
Experimentación en planta piloto	Concentrado de cobre	Encontraron que el tamaño promedio de las partículas aumenta conforme viajan en la cámara de reacción. Propusieron un mecanismo de reacción y de formación de polvo por separado para fusión instantánea.	Kemori et al. (1985, 1988)
Experimentación en horno de flujo laminar	Concentrados de cobre con Sb y calcopirita pura	Modificación del modelo de Kim y Themelis.	Jokilaakso et al. (1991, 1994)
Experimentación en horno de flujo laminar	Concentrados MK y calcopirita	Encontraron que el mecanismo de fragmentación de las partículas de concentrado MK fue la fragmentación explosiva y es más violenta que la del concentrado de calcopirita.	Otero et al. (1991)
Experimentación en horno de flujo laminar	Concentrados de calcopirita y bornita	Propusieron el aumento en la presión interna y el choque térmico por calentamiento rápido como responsables de la fragmentación.	Warczok y Utigard (1992)
Experimentación en horno de flujo laminar	Tres grados de mata de cobre	Las matas con mayor contenido de cobre sufren mayor fragmentación en condiciones altamente oxidantes.	Suominen et al. (1994)
Experimentación en planta piloto	Concentrado de Cu ₂ S	Desarrollo de un modelo matemático de fragmentación. Pérdidas de cobre debido a fragmentación de partículas. Grado de fragmentación dependiente del tamaño inicial de alimentación.	Shook et al. (1995)
Experimentación en horno de conversión instantánea a nivel laboratorio	Partículas de mata de cobre	Extensa revisión de literatura sobre fragmentación de partículas a altas temperaturas.	Riihilahti (1997)
Experimentación de calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría	Partículas de mata sólida de 58% y 72% Cu	Se estudió la cinética de oxidación y se propuso un mecanismo de reacción para la oxidación de las partículas.	Pérez-Tello et al. (1999)

Experimentación en horno de conversión instantánea a nivel laboratorio	Partículas de mata sólida de 58% y 72% Cu	Se analizaron la composición química, distribución de tamaño, morfología y mineralogía de las partículas a lo largo de su trayectoria en el horno.	Pérez-Tello et al. (2001a)
Experimentación en horno de conversión instantánea a nivel laboratorio	Partículas de mata sólida de 58% y 72% Cu	Se propone un modelo matemático tridimensional para representar el proceso de conversión instantánea. El modelo se valida con datos experimentales.	Pérez-Tello et al. (2001b)
Correlación matemática de los datos experimentales de las distribuciones de tamaño de partícula en horno a nivel laboratorio	Partículas de mata de cobre.	Se desarrollaron correlaciones matemáticas para representar las distribuciones de tamaño de las partículas antes y después de la oxidación en un horno a nivel laboratorio.	Pérez-Tello et al. (2002)
Modelación matemática de los cambios de tamaño en el horno a nivel laboratorio	Partículas de mata de cobre	Primer modelo matemático predictivo de la expansión y fragmentación de partículas sulfurosas en condiciones de conversión instantánea. No se incluyen reacciones químicas ni balance de energía en el modelo.	Pérez-Tello et al. (2008)
Modelación matemática de la composición y fragmentación de partículas de mata de cobre en el horno a nivel laboratorio	Partículas de mata de cobre	Modelo matemático que predice simultáneamente composición, tamaño y temperatura de las partículas sulfurosas en condiciones de conversión instantánea. Se muestra el caso de mata de cobre como un ejemplo y sugieren la posibilidad de ser aplicado a cualquier tipo de material sulfuroso oxidado a altas temperaturas.	Parra-Sánchez et al. (2013)

Los autores propusieron tres mecanismos principales para explicar la reducción de tamaño tras la oxidación de las partículas en el horno de flujo laminar: i) estrés térmico durante el calentamiento inicial hasta la ignición; ii) división de las gotas de material fundido debido a efectos de tensión superficial; iii) evolución de gas seguido por el colapso de cenósferas con la liberación de fragmentos. La división de las gotas de material fundido fue identificada como la de mayor contribución en la producción de partículas finas.

Kim y Themelis^[5], desarrollaron el primer modelo cualitativo sobre la oxidación de materiales sulfurosos basados en información disponible en la literatura y obtenida en experimentos en planta piloto. Este modelo se presenta esquemáticamente en la Figura 2.1. Los autores sugirieron la existencia de dos mecanismos responsables para la fragmentación de las partículas debido a la presión interna generada por la formación de gases al interior de la partícula y la formación de cenósferas.

El grado de fragmentación y la composición de las partículas producidas fueron explicados en términos del tamaño inicial y la evolución de gas al interior de la partícula: las partículas pequeñas alimentadas que tras la oxidación produjeron cantidades pequeñas de gas, formaron cenósferas parcialmente oxidadas, mientras que las partículas grandes que produjeron grandes cantidades de gas se fragmentaron violentamente produciendo fragmentos altamente oxidados.

Kimura et al.^[28] investigaron la fusión instantánea de concentrados de cobre a nivel planta piloto. Los autores descubrieron que el tamaño promedio de partícula se incrementó gradualmente tras su paso en la cámara de reacción. Además, las partículas más grandes alimentadas presentaron un grado de eliminación de azufre mayor que las pequeñas, cuando estas fueron colectadas en la posición más baja de muestreo. Sin embargo, las partículas de polvo mostraron un comportamiento opuesto al anterior dado que el polvo más fino perdió más azufre que el polvo más grande. Lo anterior fue explicado por la posible aglomeración de partículas fundidas en la cámara de reacción.

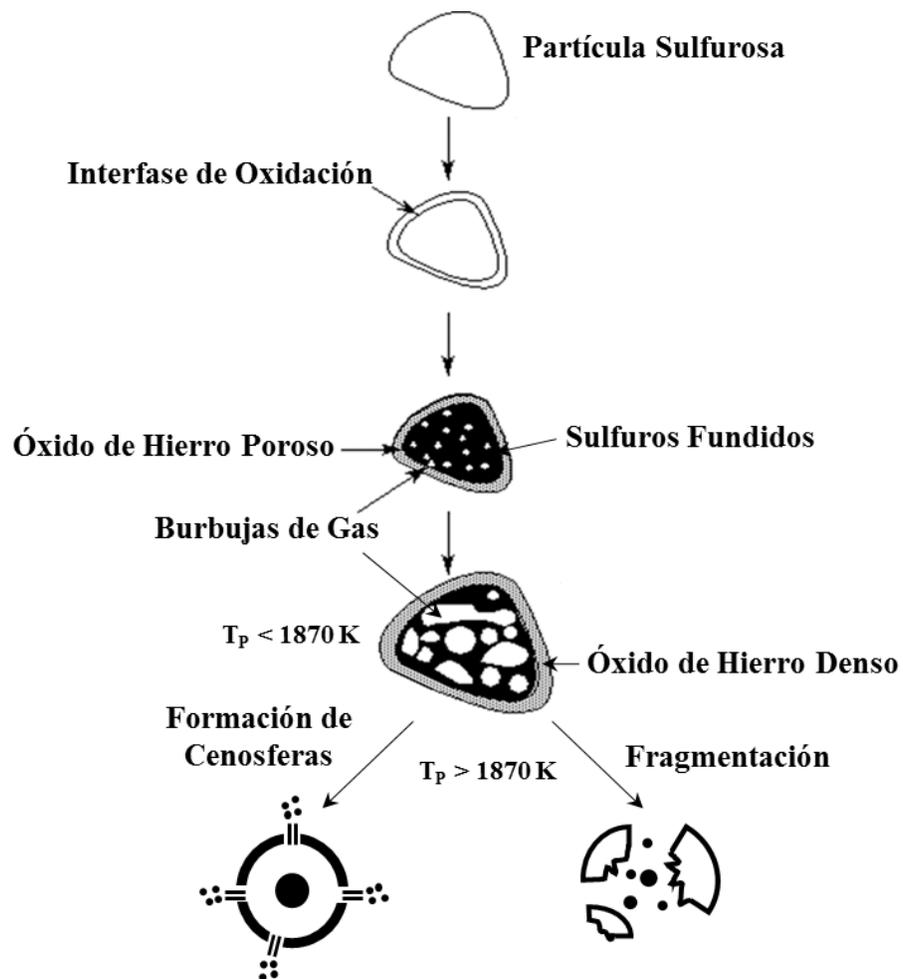


Figura 2.1.- Mecanismo propuesto por Kim y Themelis^[5] para la oxidación y fragmentación de una partícula de calcopirita.

Jiao et al.^[26] reportaron el primer modelo cinético de oxidación de partículas de mata de cobre, basado en un modelo de núcleo decreciente. Sin embargo, los autores no presentaron su validación con datos experimentales.

Kemori et al.^[18] verificaron las observaciones previas de Kimura et al.^[28] realizando experimentos en el mismo horno a nivel planta piloto. Kemori et al. ^[28] encontraron que el tamaño promedio de las partículas aumentó con la distancia a partir del quemador. Basándose en estas observaciones, los autores explicaron que la aparición de polvo en el equipo posterior al reactor se debía principalmente al arrastre de partículas sólidas o líquidas por la corriente gaseosa. Las partículas más pequeñas se localizaron en las posiciones más alejadas al reactor.

Adicionalmente, Kemori et al.^[29] basándose en mediciones de la presión parcial de oxígeno en la planta de fundición de cobre de Toyo, propusieron un mecanismo de reacción para las partículas de concentrado oxidadas en el horno de fusión instantánea. Los autores explicaron que la oxidación de las partículas ocurre simultáneamente con colisiones entre partículas de distintos grados de oxidación. El modelo de Kemori et al^[29], no incluye la fragmentación de partículas y considera que el polvo consiste de partículas pequeñas parcialmente oxidadas arrastradas por la corriente gaseosa.

Jokilaakso et al.^[6] examinaron el comportamiento de oxidación de diferentes concentrados de cobre en un horno de flujo laminar. Durante la oxidación, las partículas de calcopirita pura sufrieron fragmentación. El grado de fragmentación de las partículas dependió del contenido de azufre y hierro y de su tamaño original. Los autores explicaron lo anterior basándose en que el azufre representa el combustible para la generación de calor así como de la cantidad de gas generado. También encontraron que la fragmentación de las partículas fue más vigorosa que la reportada por Jorgensen^[7-9] y Kim y Themelis^[5].

Por otro lado, los autores encontraron dos tipos de partículas en las muestras: partículas esféricas huecas compuestas de sulfuros de hierro y cobre y otras compuestas de sulfuro de

hierro. Basados en estas observaciones, los autores concluyeron que el modelo de Kim y Themelis^[5] era en esencia correcto ya que las partículas producidas presentaron lo siguiente: a) se formó un núcleo sulfuroso fundido dentro de una costra de óxido poroso; b) el aumento en la presión se debió a las reacciones de oxidación dentro de las partículas y c) la costra de óxidos se rompió y se descargó material fundido en forma de pequeñas gotas.

Además, el grado de fragmentación dependió del tamaño de las partículas alimentadas así como de la generación de gas al interior de las partículas. Jokilaakso et al.^[6] agregaron dos mecanismos adicionales al modelo de Kim y Themelis, los cuales son ilustrados en la Figura 2.2. El primero consideró que las reacciones de oxidación podrían ser tan intensas que la gota fundida se desintegra antes de formarse la costra de óxidos en su superficie, y por otro lado lo que denominaron fragmentación explosiva. Los autores explicaron que las partículas finas producidas por este último mecanismo eran resultado de la expulsión de material fundido del interior de la partícula o por fragmentos generados como consecuencia de la ruptura de la costra de óxidos

Adicionalmente, se hizo un refinamiento al modelo de Kim y Themelis, proponiendo la formación de cavidades debidas a la generación de gas en las partículas. El modelo propuesto por Kim y Themelis^[5] y posteriormente modificado por Jokilaakso^[6], hasta la fecha, representa el mecanismo de reacción más aceptado para la oxidación de partículas sulfurosas a altas temperaturas.

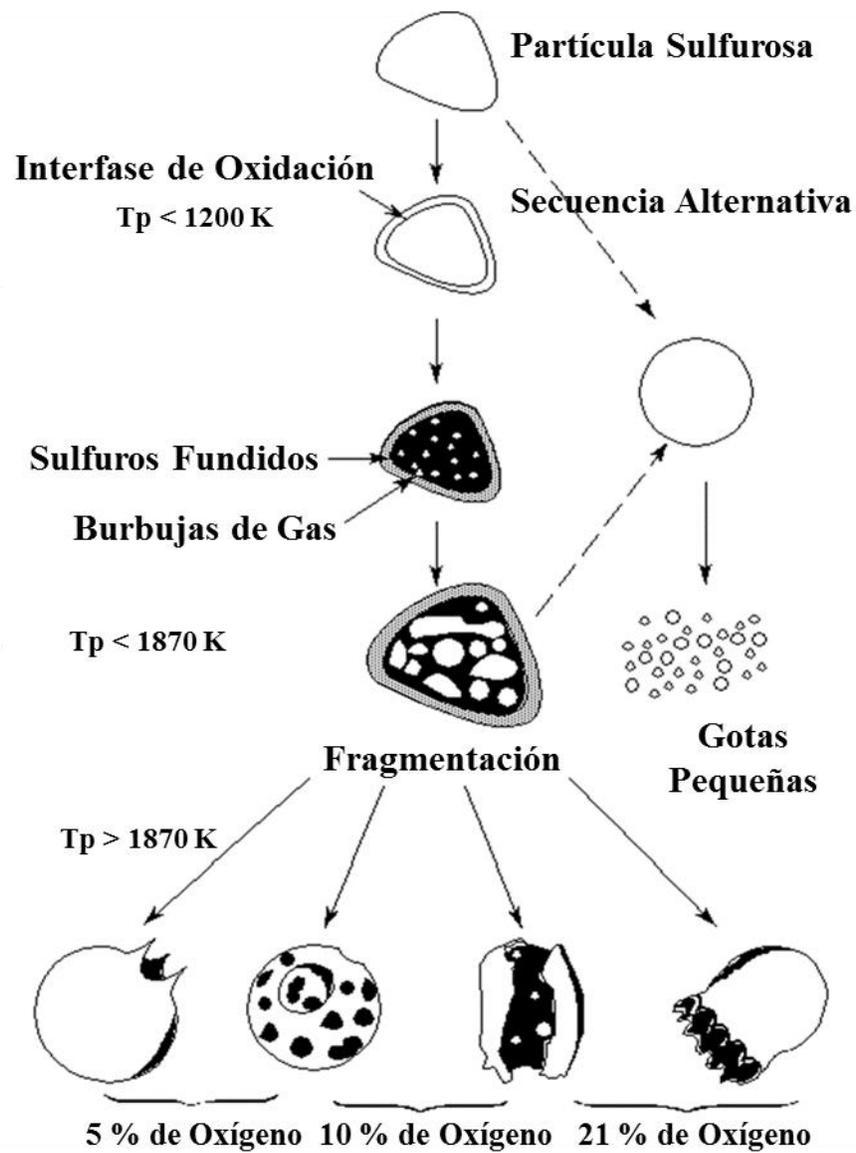


Figura 2.2.- Modulo cualitativo de la fragmentación de partículas sulfurosas a altas temperaturas. Adaptado de Kim y Themelis^[5].

Otero et al.^[30] compararon el comportamiento de oxidación de concentrados de calcopirita (CuFeS_2) y calcocita (Cu_2S). La temperatura de ignición de las partículas del concentrado de calcocita fue mayor que las de calcopirita e independiente del tamaño de partícula inicial. Asimismo, las partículas del concentrado de calcocita se fragmentaron más y a concentraciones de oxígeno menores que las de concentrado de calcopirita. Mediante imágenes capturadas con una cámara de alta velocidad, los autores mostraron que durante la oxidación, las partículas de concentrado de calcocita primero se expandieron y posteriormente explotaron en al menos cinco fragmentos, mientras que las partículas de calcopirita crecieron mucho más, antes de expulsar fragmentos en menor cantidad que las anteriores. Además, la formación de cenósferas en el concentrado de calcocita fue menos común que en el de calcopirita.

Los autores concluyeron que las partículas de concentrado de calcocita se fragmentaron mediante explosión violenta; en contraste, las partículas de concentrado de calcopirita se fragmentaron expulsando material fundido después de la expansión inicial. El concentrado de calcocita generó el doble de polvo que el concentrado de calcopirita.

Warczok y Utigard^[31] examinaron el comportamiento de oxidación de partículas de calcopirita y bornita en un horno de flujo laminar. Mostraron que el grado de oxidación disminuyó considerablemente cuando el tamaño de partícula inicial fue superior a un intervalo de tamaños entre 200 y 500 μm , dependiendo de la concentración de oxígeno en el gas de proceso. Los autores concluyeron que la temperatura de ignición no es una propiedad intrínseca de las partículas, sino que depende fuertemente de la competencia entre la rapidez de generación de calor por las reacciones de oxidación y las pérdidas de calor de las partículas hacia los alrededores. Esta misma tendencia fue observada para explicar el grado de fragmentación de las partículas. Los autores atribuyeron la fragmentación de las partículas al aumento de su presión interior y al choque térmico inducido por el calentamiento rápido de éstas, el cual produce fracturas en la estructura del sólido. Asimismo sugirieron que la

fragmentación juega un papel más importante en la oxidación de las partículas que las propiedades fisicoquímicas.

Suominen et al.^[10-11] realizaron un estudio experimental con matas de cobre entre 45 y 65% en peso de Cu. Los autores observaron que el grado de fragmentación de las partículas aumentó con el contenido de cobre presente en ellas. Los autores sugirieron que el modelo propuesto por Kim y Themelis^[5] y posteriormente modificado por Jokilaakso et al.^[6] fue válido para representar la fragmentación de las partículas de mata de cobre.

Shook et al.^[32] desarrollaron un modelo cinético de la oxidación de partículas de calcocita (Cu_2S) en un horno de flujo laminar, el cual fue utilizado para estudiar los posibles mecanismos de generación de polvo. Los autores sugirieron que la fragmentación de las partículas y la formación de polvo asociada, se debieron principalmente a la ebullición de cobre elemental dentro de la partícula a temperaturas superiores a 2800 K. Asimismo, propusieron que cierta parte del polvo generado se forma en fase gaseosa tras la evaporación de cobre, el cual reacciona con el oxígeno circundante, formando partículas finas de óxidos de cobre.

A finales de los años noventa Pérez-Tello et al.^[33] realizaron un estudio experimental sobre la oxidación de partículas de matas de cobre en un horno a nivel laboratorio en la Universidad de Utah. Los autores estudiaron dos matas de cobre con contenidos de 58% y 72% y diferentes tamaños de partícula en la alimentación^[3,33,36-37]. Las partículas fueron oxidadas en un horno de conversión instantánea a nivel laboratorio. Las partículas reaccionantes fueron muestreadas a lo largo de la línea de centro de la cámara de reacción, así como en el fondo del reactor (receptáculo), y analizadas en cuanto a su distribución de tamaño, composición química, morfología y mineralogía.

Con base en los resultados anteriores, Pérez-Tello et al.^[27] desarrollaron un modelo matemático tridimensional para representar los fenómenos relevantes presentes en el horno

de conversión instantánea. El modelo incluye el transporte de momento, calor y masa, así como las reacciones de oxidación heterogéneas de las partículas en condiciones turbulentas. El modelo presentó una concordancia razonable con los datos experimentales en términos de la composición química de las partículas; sin embargo, no se incluyó la fragmentación, la cual fue considerable en los experimentos.

En un estudio posterior, Pérez-Tello et al.^[36] desarrollaron correlaciones matemáticas para representar las distribuciones de tamaño de las partículas, antes y después de la oxidación en el horno a nivel laboratorio. A pesar de que dichas correlaciones matemáticas representaron razonablemente los datos experimentales, es claro que no pueden ser utilizadas para caracterizar y explicar los fenómenos de la fragmentación de las partículas.

Posteriormente, Pérez-Tello et al.^[37] reportaron el primer modelo matemático predictivo para la expansión y fragmentación de las partículas de mata de cobre. El modelo supone que la composición y masa de las partículas permanece constante hasta antes de la fragmentación. Las predicciones de este modelo presentaron una buena concordancia con los datos experimentales. Sin embargo, la generación de partículas finas (polvo) se predijo con menor precisión. Los autores atribuyeron esta discrepancia al posible efecto de las reacciones químicas sobre la densidad de las partículas.

Recientemente, Parra-Sánchez et al.^[12] incluyeron al modelo descrito anteriormente, las reacciones de oxidación así como un balance de energía de las partículas de mata de cobre durante su vuelo en la cámara de reacción. Aun cuando los valores de los parámetros del modelo no se modificaron sustancialmente, la predicción en la generación de polvo, mejoró considerablemente. El modelo modificado fue capaz de predecir simultáneamente la composición y distribución de tamaños de partícula en la cámara de reacción. Por otro lado, se mostró la versatilidad del modelo ya que puede utilizarse para predecir el comportamiento de oxidación de partículas de otros materiales sulfurados a altas temperaturas.

En resumen, la revisión de literatura indica que los mecanismos de fragmentación de partículas sulfurosas son aún inciertos, y que es necesario avanzar en su comprensión cuantitativa si se pretende generalizar el conocimiento en esta área. El presente trabajo pretende contribuir en esta dirección creando una base de datos experimentales acerca del comportamiento de oxidación de partículas de concentrado de cobre durante su vuelo en un horno de flujo laminar y extender la aplicación del modelo desarrollado^[12] para este tipo de material.

CÁPITULO 3

METODOLOGÍA

La estrategia general seguida en el presente trabajo constó de dos partes. La primera parte consistió en la realización de experimentos de oxidación de partículas de concentrado de cobre en un horno de flujo laminar a nivel laboratorio. El objetivo de la etapa experimental fue determinar la distribución de tamaños de la población de partículas a lo largo de la cámara de reacción en condiciones de fusión instantánea.

La segunda parte consistió en la formulación de un modelo matemático basado lo más posible en principios fundamentales con el fin de representar los cambios de tamaño observados en las partículas durante la parte experimental. El modelo fue validado comparando sus predicciones de la distribución de tamaños en el reactor experimental con los valores experimentales. Cuando las predicciones del modelo no concordaron con los datos experimentales, se modificaron los parámetros del modelo y se llevó a cabo una nueva comparación. Este proceso se repitió cuantas veces fue necesario hasta obtener una concordancia razonable de las predicciones del modelo con los datos experimentales.

Una vez que el modelo fue validado, se llevó a cabo el análisis de los resultados del modelo computacional a fin de obtener información confiable sobre el comportamiento de las partículas en un horno de fusión instantánea.

3.1 Estudio Experimental

El objetivo de la etapa experimental fue obtener información cuantitativa para la validación del modelo de fragmentación.

La Figura 3.1 muestra la representación esquemática del sistema experimental donde se llevaron a cabo las pruebas de oxidación. El sistema consta de cinco unidades principales: unidad de alimentación de sólidos (UAS), unidad de alimentación de gases, cámara de reacción, receptáculo para recolección de muestras y unidad de limpieza de gases. La UAS consiste de un alimentador vibratorio y una lanza de acero inoxidable enfriada con agua, los cuales reposan sobre una plataforma metálica. La UAS se alinea con la cámara de reacción a través de una serie de tornillos que unen la plataforma metálica a la estructura, la cual sostiene el sistema experimental completo.

La Figura 3.2 muestra el diseño y dimensiones de la lanza de alimentación de sólidos. Dicha lanza es desmontable y se ajusta a la plataforma metálica que sostiene la UAS, mediante un dispositivo de sujeción en forma de anillo. La lanza se inserta en el horno a través de una abertura de 0.059 m de diámetro ubicada en el centro del quemador, cuyo diseño se muestra en la Figura 3.3, siendo éste enfriado con agua.

El diámetro interno de la lanza es 0.02 m y se usó como línea de alimentación de las partículas sólidas. La altura de la UAS determina la longitud de penetración de la lanza de alimentación dentro del horno y consecuentemente, el tiempo de residencia de las partículas dentro de la cámara de reacción. El diseño del sistema de enfriamiento de la lanza impide que las reacciones de oxidación se lleven a cabo en su interior; es decir, las partículas empiezan a oxidarse cuando éstas abandonan la lanza y se ponen en contacto con el gas circundante.

El gas de proceso es suministrado a través de dos rotámetros, mediante los cuales se controla de manera independiente el flujo de alimentación de oxígeno y nitrógeno a condiciones de temperatura y presión ambiente (25 °C y 100.9 kPa en Hermosillo). La configuración del sistema de alimentación del gas de proceso permite controlar con exactitud la concentración de oxígeno y flujo total de gas suministrados al reactor.

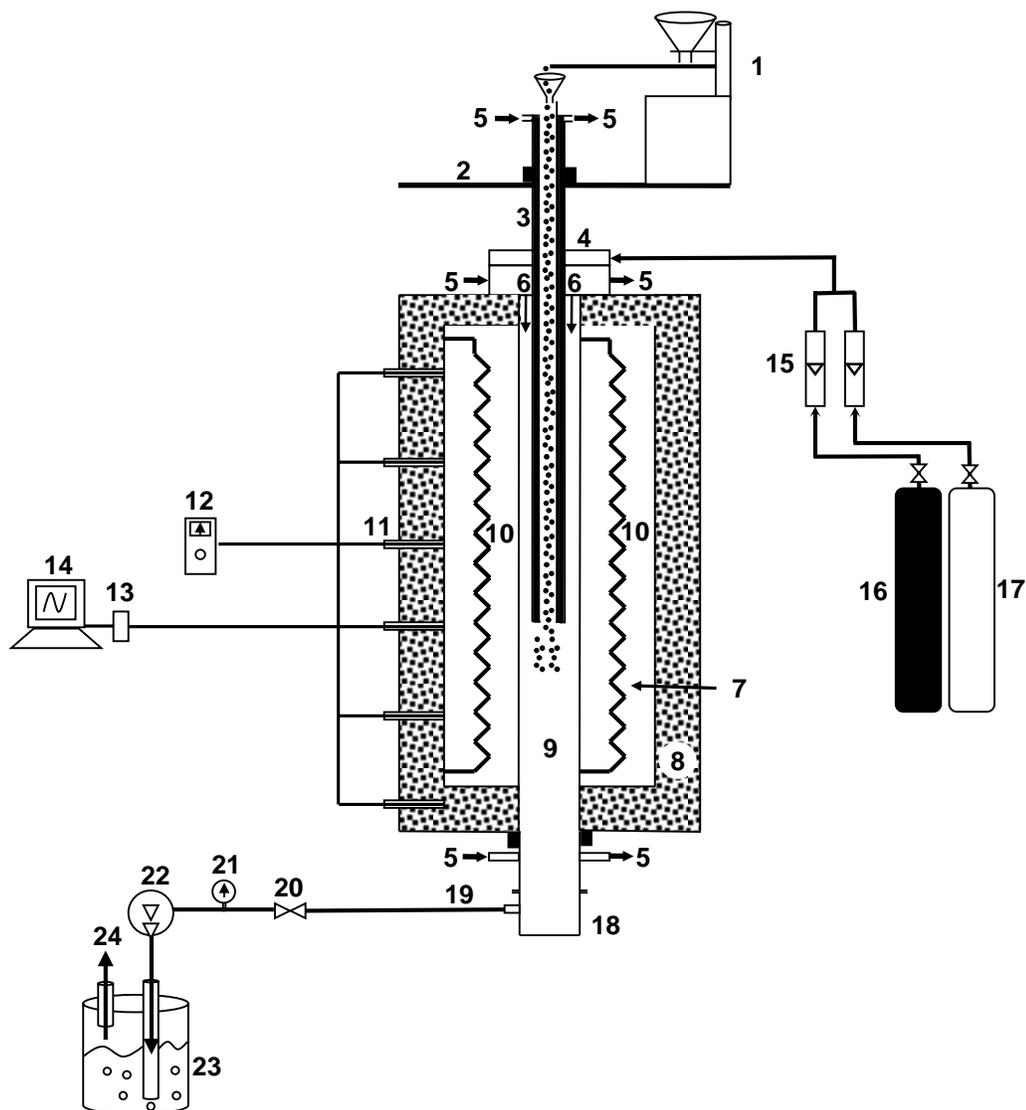


Figura 3.1.- Representación esquemática del sistema experimental.

(1) alimentador vibratorio; (2) plataforma metálica; (3) lanza de alimentación; (4) quemador, (5) agua de enfriamiento; (6) entrada de gases; (7) cilindro cerámico; (8) aislante térmico; (9) cámara de reacción; (10) resistencia eléctrica; (11) termopares; (12) controlador de temperatura; (13) registrador de datos de temperatura; (14) computadora portátil; (15) rotámetros; (16) cilindro de oxígeno; (17) cilindro de nitrógeno; (18) receptáculo; (19) línea de gases de salida; (20) válvula; (21) manómetro; (22) bomba de vacío; (23) tanque de limpieza de gases; (24) venteo de gases.

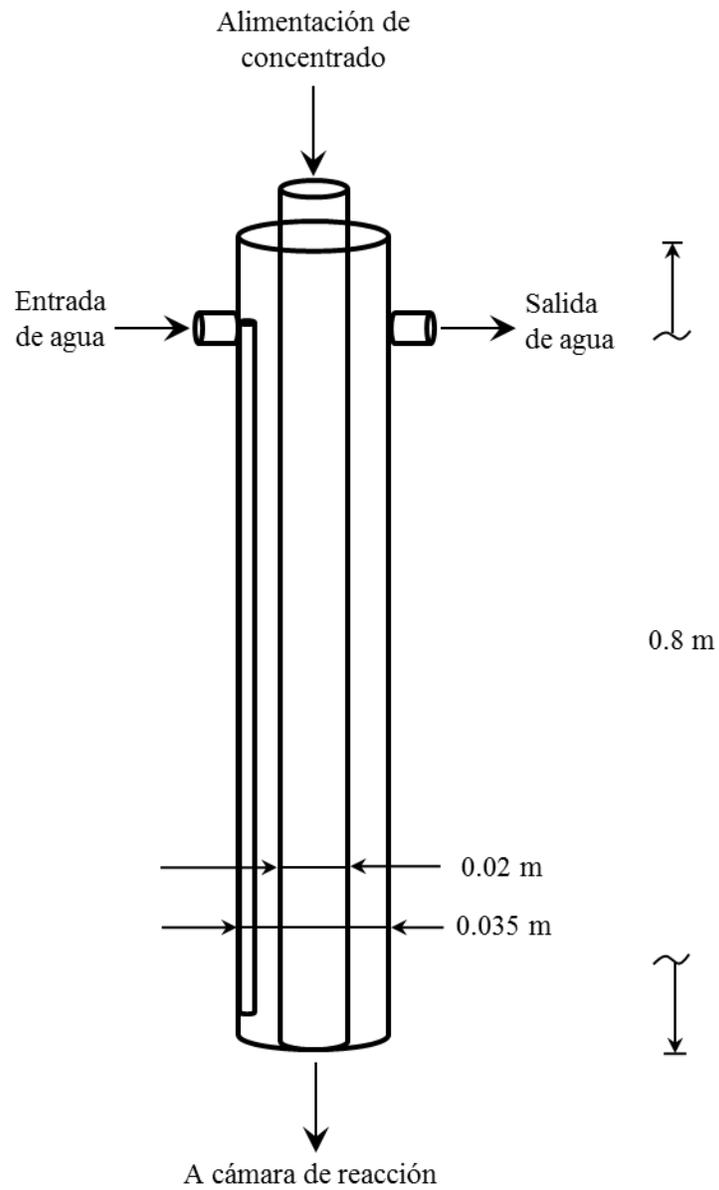


Figura 3.2.- Diseño de lanza de alimentación de sólidos

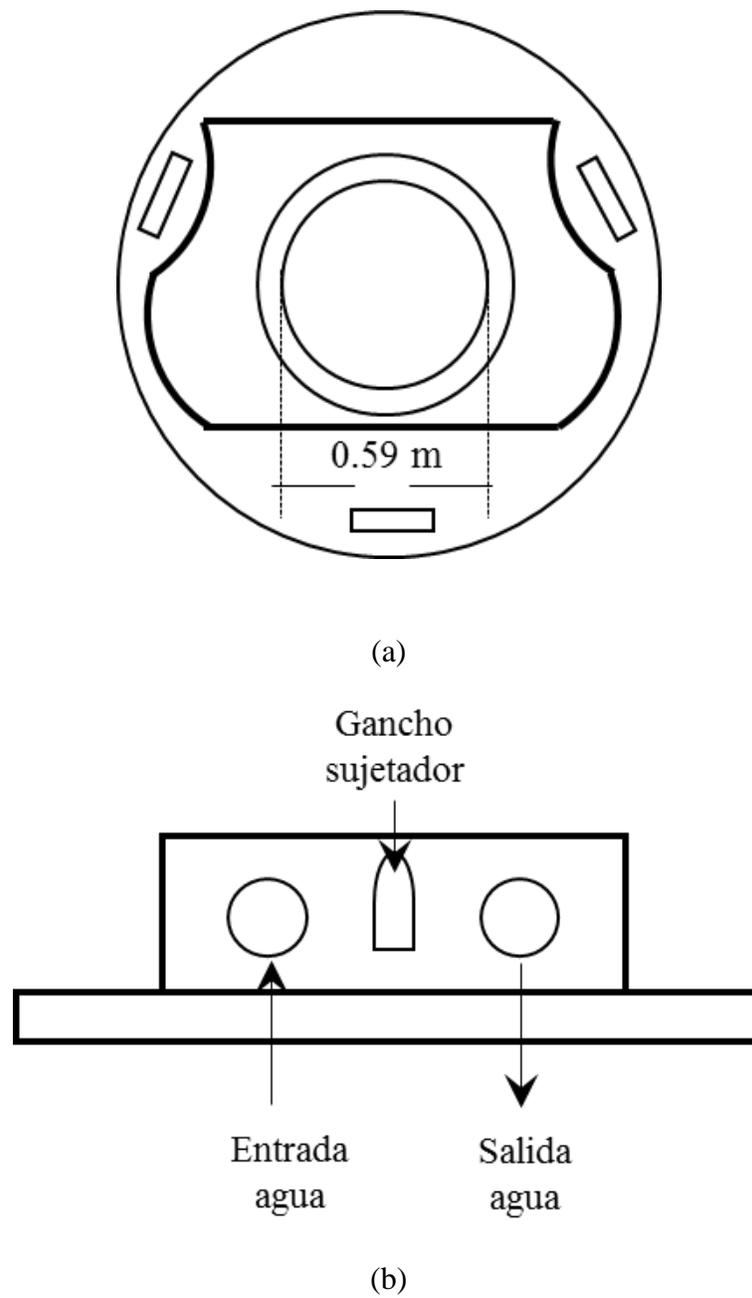
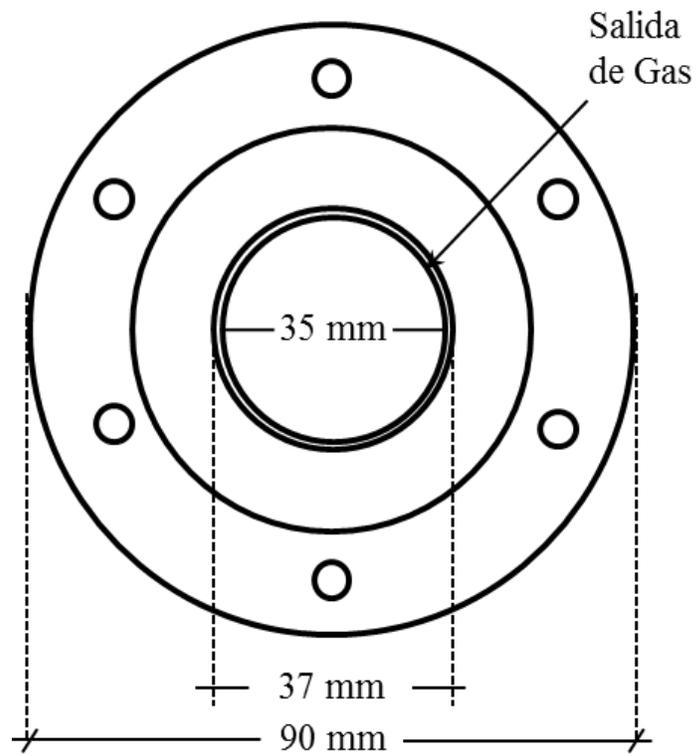


Figura 3.3.- Diseño del quemador. a) Vista superior; b) vista lateral.

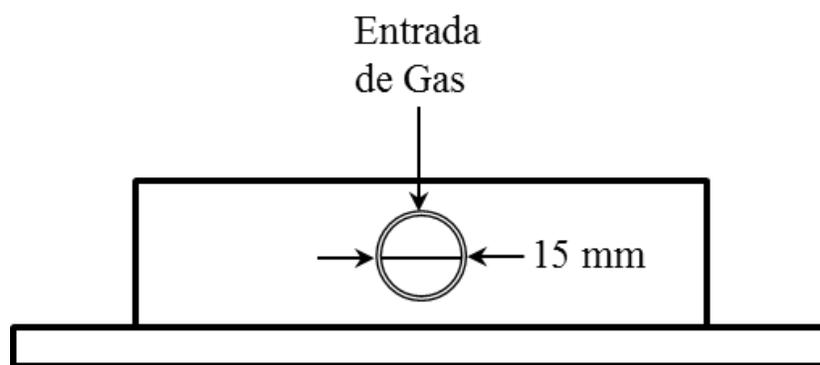
El gas de proceso fue introducido a la cámara de reacción por medio del dispositivo mostrado en la Figura 3.4. Éste contiene en la parte inferior una región anular de 1 mm de espaciamiento, a través del cual el gas es forzado a entrar al reactor. Este sistema de alimentación permite la distribución uniforme del gas dentro de la cámara de reacción. Para reducir la posibilidad de interacciones entre las partículas durante el vuelo, la suspensión sólido-gas alimentada en todos los experimentos fue muy diluida en términos volumétricos.

La cámara de reacción consiste de un cilindro cerámico vertical cuyas dimensiones son: 0.105 m de diámetro interno, 0.91 m de longitud, y 0.02 m de espesor de la pared. La cámara es calentada mediante dos resistencias eléctricas ubicadas dentro de la estructura del cilindro cerámico, y conectadas en paralelo. Seis termopares tipo K colocados a lo largo de la superficie externa del cilindro fueron conectados a una computadora portátil con el fin de monitorear la temperatura de la cámara de reacción. Un termopar adicional colocado en la parte central de la pared se conectó a un controlador analógico por medio del cual se regula la potencia suministrada a las resistencias eléctricas para mantener la temperatura predeterminada en el reactor. El cilindro cerámico está rodeado por una capa de fibra cerámica de 0.1 m de espesor que actúa como aislante térmico. El arreglo completo se encuentra en el interior de un cilindro metálico de 0.35 m de diámetro y 1.1 m de longitud, el cual está fijo a una estructura metálica por medio de tornillos.

En la salida de la cámara de reacción se ensambla un receptáculo de acero inoxidable enfriado externamente con agua, el cual es mostrado en la Figura 3.5. La parte inferior del receptáculo es desmontable y se fija a la sección enfriada con agua por medio de tornillos. La función principal del receptáculo es enfriar rápidamente las partículas que abandonan la cámara de reacción para interrumpir las reacciones de oxidación, además de colectarlas para su posterior análisis.



(a)



(b)

Figura 3.4.- Dispositivo de alimentación de la mezcla gaseosa al reactor.

(a) Vista Inferior. (b) Vista lateral

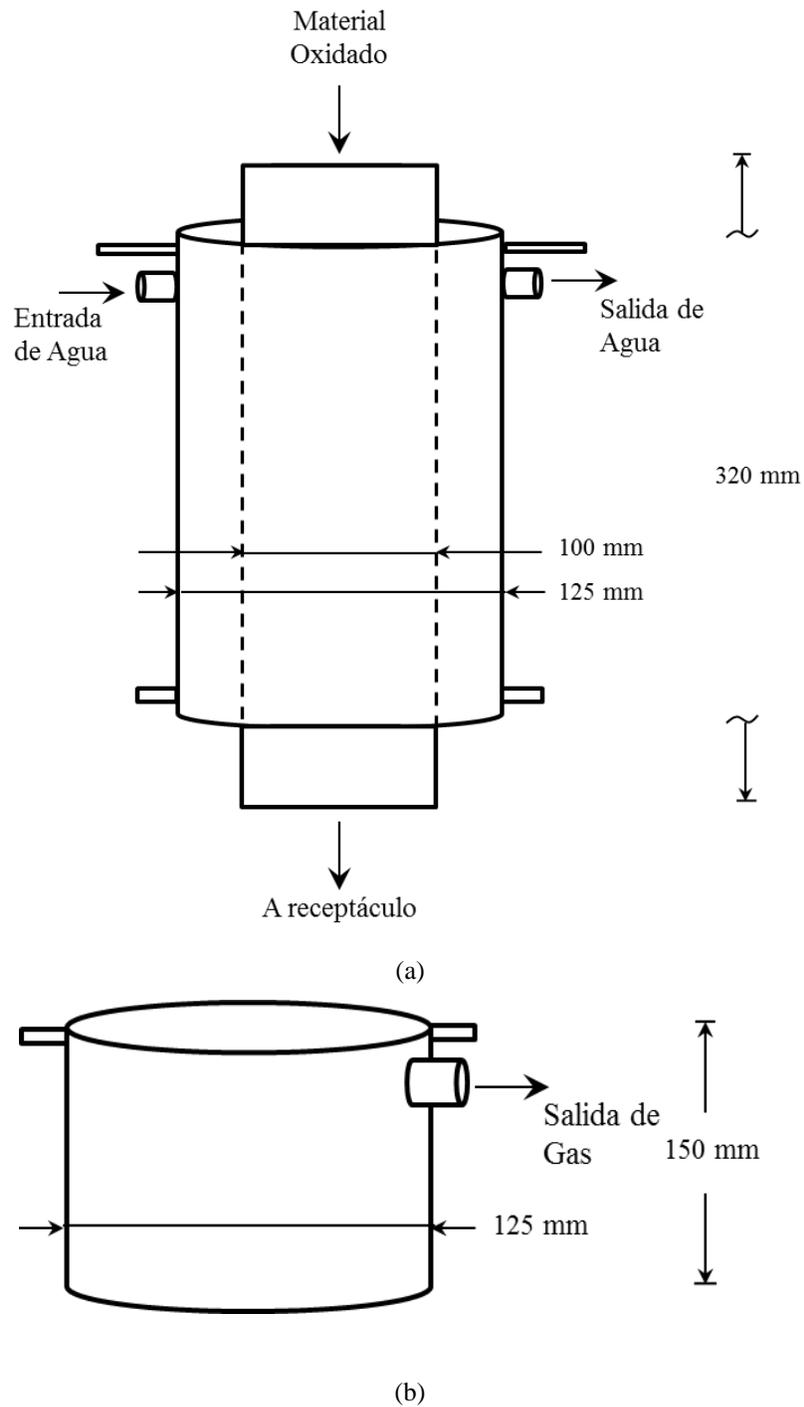


Figura 3.5.- Diagrama esquemático del receptáculo. (a) Sección de enfriamiento de partículas. (b) Recolector de muestras.

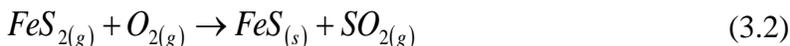
Adicionalmente, en la parte superior del receptáculo se soldó un tubo de 0.025 m de diámetro para la salida de la corriente gaseosa. Dichos gases son evacuados del reactor por medio de una bomba de vacío y burbujeados en un contenedor de plástico de 20 L conteniendo una solución acuosa de NaOH 1.6 M para la absorción del SO₂ gaseoso, producto de las reacciones de oxidación. La Figura 3.6 muestra una imagen del sistema experimental completo.



Figura 3.6.- Imagen del sistema experimental completo.

3.1.2 Bases de la Experimentación

Las condiciones experimentales en el horno de flujo laminar fueron establecidas de acuerdo a las siguientes reacciones químicas:



Las Reacciones (3.1) y (3.2) representan el objetivo general del proceso de fusión instantánea: la producción de sulfuros de hierro y cobre los cuales constituyen la mata de cobre. Es importante señalar que las Reacciones (3.1) y (3.2) no son las reacciones que se llevan a cabo en la cámara de reacción, sino que representan de manera global, el proceso de fusión instantánea, incluyendo las reacciones en la cámara de reacción y las del baño fundido.

Previo a los experimentos, se determinó la rapidez de alimentación del material alimentado, la cual varió entre 3 y 5 g/min. Dado que la composición química de las partículas fue conocida antes de realizar los experimentos, fue posible estimar el flujo de alimentación requerida de oxígeno para llevar a cabo las reacciones (3.1) y (3.2) de manera completa; es decir, el flujo de oxígeno estequiométrico. El oxígeno alimentado con las partículas fue 30 veces mayor que la cantidad de oxígeno estequiométrico requerido por las Reacciones (3.1) y (3.2). El flujo de gases alimentado con estas características fue tal que en todos los experimentos de oxidación se establecieron condiciones de flujo laminar en la cámara de reacción; es decir, el número de Reynolds que describió el comportamiento del flujo de gases en la cámara de reacción fue siempre menor a 2100.

3.1.3 Materia Prima

En el presente trabajo, se utilizó como materia prima partículas de concentrado de cobre proveniente de la mina La Caridad suministrado por la empresa Mexicana de Cobre S.A. de C.V. ubicada en la ciudad de Nacozari, Sonora. En total se recibieron 350 kg de dicho material. En una inspección preliminar, se observó que el material presentaba un alto grado de humedad. Dado que se pretende representar en la medida de lo posible las condiciones a las que opera un horno de fusión instantánea a nivel industrial, se solicitó información sobre el contenido de humedad típico del concentrado alimentado en planta, indicándose como límite máximo 2% en peso.

Para determinar el contenido de humedad del material original, se llevó a cabo un análisis termogravimétrico de varias muestras al azar del material recibido. El análisis se llevó a cabo en un equipo Thermal Analysis SDT2960 a una rapidez de calentamiento de 5 °C/min en atmósfera de aire libre de humedad (23 mL/min) desde temperatura ambiente hasta 100 °C. La Figura 3.7 muestra un termograma típico de dicho análisis. La pérdida de peso de la muestra en el intervalo de 20-80 °C puede atribuirse a la eliminación de agua físicamente unida, y corresponde en promedio al 8% del peso original de la muestra. Con base en este resultado, se decidió secar el material previamente a la realización de los experimentos de oxidación.

Con el fin de verificar la estabilidad térmica de las partículas de concentrado durante el proceso de secado, se llevaron a cabo experimentos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA) en condiciones no isotérmicas. El objetivo de esta etapa fue establecer la máxima temperatura a la cual es posible secar el material sin que éste experimente cambios en su composición química y mineralogía. Los resultados de dichos experimentos indicaron que el material es térmicamente estable hasta una temperatura de 400 °C.

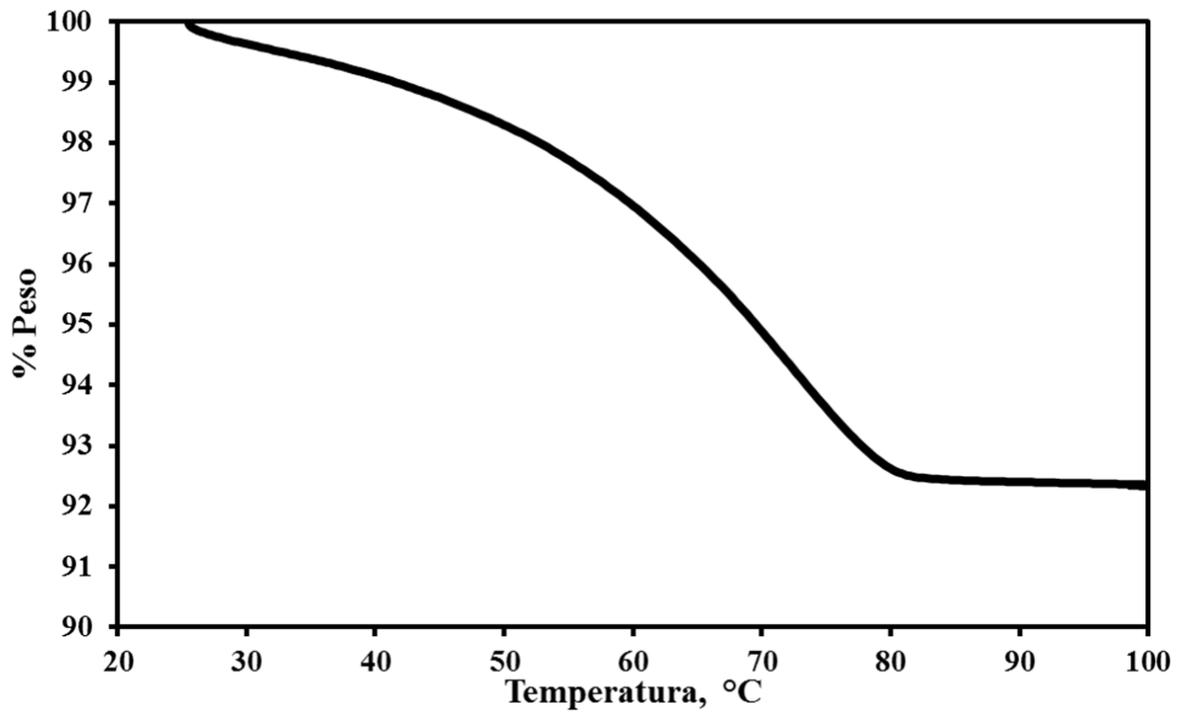


Figura 3.7.- Termograma típico de análisis térmico gravimétrico (TGA) de una muestra original de concentrado de cobre La Caridad. Condiciones experimentales: 5 °C/min, 23 mL/min de aire libre de humedad

Con base en los anteriores resultados, el secado del material se llevó a cabo en un horno a nivel laboratorio Terlab TEH61D. El secado se realizó por lotes de 25 kg a una temperatura de 105 °C durante 24 horas. Después del secado, el material fue nuevamente analizado mediante TGA a las condiciones indicadas en la Figura 3.7 para determinar su contenido de humedad. Los resultados de dichos análisis indicaron valores promedio inferiores a 1% peso, lo que cumple con las especificaciones requeridas para el proceso de fusión instantánea.

El material secado mediante el procedimiento anterior se homogenizó mecánicamente con ayuda de una pala y fue dividido mediante el método de paleo fraccionado verdadero^[40]. El material fue colocado en bolsas dentro de diez cubetas de plástico, cada una conteniendo 1/10 de la masa total del material original. Cada cubeta fue sellada con una tapa hermética de plástico para impedir el contacto del material con el aire del ambiente. Dos de las cubetas fueron almacenadas e identificadas como material testigo o de reserva, mientras las restantes fueron utilizadas para obtener las distintas fracciones de tamaño que se estudiaron en el presente trabajo.

El concentrado de cobre fue entonces separado en seis fracciones de tamaño por medio del cribado en seco del material, para lo cual se utilizó un tamizador vibratorio WS Tyler RO TAP RX-29, provisto de mallas Tyler de número 100, 150, 200, 270 y 325, requeridas para la obtención de las fracciones de tamaño de partícula objetivo. El cribado en seco se llevó a cabo en lotes de 1 kg de material por un período de 20 minutos.

La Tabla 3.1 muestra una comparación entre las fracciones de tamaño de partícula obtenidas mediante el cribado en seco del material original y el porcentaje en volumen de las partículas dentro del intervalo de tamaños objetivo determinado por la técnica de difracción de luz láser, a través de un analizador de tamaño de partícula Beckman Coulter LS100.

Tabla 3.1.- Intervalo de tamaños de partícula objetivo en las partículas cribadas en seco, y porcentaje en volumen de partículas en el intervalo de tamaños objetivo para el concentrado de cobre de la mina de La Caridad.

Intervalo de tamaños de partícula objetivo, (μm)	Porcentaje en volumen de partículas en el intervalo de tamaños objetivo, medido con Beckman Coulter LS100
< 45	97
45-53	16
53-74	28
74-106	31
106-149	30
> 150	85

En esta tabla se observa, que a excepción de las fracciones $<45 \mu\text{m}$ y $>150 \mu\text{m}$, el porcentaje de la población de partículas dentro del intervalo de tamaños objetivo fue bajo y del orden del 30%. Esto indica que el cribado en seco como técnica de clasificación fue poco eficiente. Por lo anterior, se procedió al cribado en húmedo de las fracciones obtenidas.

La metodología seguida para el cribado en húmedo fue la siguiente: se partió de las fracciones de tamaño obtenidas durante el cribado en seco y se colocaron sobre el tamiz que las retuvo anteriormente. Este material fue expuesto a la fuerza del agua corriente durante cinco minutos, utilizando una espátula de plástico para agitarlo, evitando ser arrastrado a través de las aberturas de la malla. El material cribado húmedo fue almacenado en bolsas de plástico para ser secado al final del día, bajo las condiciones descritas anteriormente. Posterior al secado, se tomó una muestra representativa para determinar la eficiencia del cribado de las nuevas fracciones de tamaño obtenidas mediante la técnica de difracción de luz láser.

La Tabla 3.2 muestra una comparación entre las fracciones de tamaño de partícula obtenidas mediante el cribado en húmedo del material original y el porcentaje en volumen de las partículas dentro del intervalo de tamaños objetivo determinado por la técnica de difracción de luz láser, a través de un analizador de tamaño de partícula Beckman Coulter LS100. La tabla muestra un alto contenido de partículas que pertenecen al intervalo de tamaños objetivo para las fracciones $<45 \mu\text{m}$, $53-74 \mu\text{m}$ y $>150 \mu\text{m}$. La eficiencia del cribado como técnica de clasificación, no fue tan alta para el resto de las fracciones ya que el porcentaje en volumen de partículas dentro de su intervalo de tamaños objetivo fue inferior al 50 %, sin embargo fue notablemente superior al porcentaje obtenido por medio del cribado en seco. A partir de estos resultados, las fracciones obtenidas mediante el cribado en húmedo fueron seleccionadas como el material que se utilizó para llevar a cabo los experimentos de oxidación.

Tabla 3.2.- Intervalo de tamaños de partícula objetivo en las partículas cribadas en húmedo, y porcentaje en volumen de partículas en el intervalo de tamaños objetivo para el concentrado de cobre de la mina de La Caridad.

Intervalo de tamaños de partícula objetivo, (µm)	Porcentaje en volumen de partículas en el intervalo de tamaños objetivo, medido con Beckman Coulter LS100
< 45	97
45-53	38
53-74	62
74-106	48
106-149	43
> 150	83

Se realizó la caracterización química de las distintas fracciones de tamaño y del material sin cribar, a través de la técnica de espectroscopía de absorción atómica (Cu y Fe) y de métodos gravimétricos^[40] (S y SiO₂). La composición química de las fracciones y de material original sin cribar, es mostrada en la Tabla 3.3. De esta tabla se aprecia que la composición química depende fuertemente del tamaño de partícula. En particular, el cobre se concentra preferentemente en las fracciones de tamaño pequeño, mientras el hierro y azufre se concentran en las fracciones de tamaño grande.

Tabla 3.3.- Composición química de las fracciones de tamaño de las partículas de concentrado de cobre de La Caridad, (%w)

Fración de tamaño de partícula, (μm)	Cu	Fe	S	SiO₂
< 45	26.4	25.3	35.0	0.7
45-53	23.2	31.6	38.8	1.2
53-74	21.8	30.9	37.6	3.4
74-106	19.8	31.5	39.4	2.9
106-149	16.8	32.4	41.9	3.4
> 150	8.9	36.3	43.7	1.8
Sin cribar	21.0	29.5	36.9	1.2

3.1.4 Diseño Experimental

La Tabla 3.4 muestra el diseño experimental, el cual corresponde a un diseño factorial completo 2×7 . Los valores de la concentración de oxígeno son valores típicos utilizados en la fusión instantánea de concentrados de cobre a nivel industrial^[4]. Los valores de las fracciones de tamaño utilizadas están basadas en estudios realizados con anterioridad^[37-38]. Para efectos comparativos se utilizó el material original, es decir, concentrado de cobre sin cribar. La Tabla 3.5 muestra los parámetros que se mantuvieron constantes en estos experimentos. El objetivo del diseño experimental mostrado en la Tabla 3.4 fue probar el efecto del tamaño de partícula y la concentración de oxígeno en el gas de proceso sobre el comportamiento de oxidación bajo las condiciones mostradas en la Tabla 3.5.

Para cada condición experimental de la Tabla 3.4, las partículas se alimentaron desde siete posiciones en el interior de la cámara de reacción. Dicha posición define la distancia recorrida por las partículas desde la punta de la lanza de alimentación hasta el receptáculo. La distancia recorrida por las partículas determina su tiempo de residencia dentro de la cámara de reacción.

3.1.5 Variables de Respuesta

En la Tabla 3.6 se resumen las principales variables de respuesta que se obtuvieron a partir de los experimentos, las cuales pueden ser divididas en dos grupos: variables de respuesta directas y variables de respuesta indirectas. Las variables de respuesta directas fueron obtenidas a partir de mediciones o análisis de las partículas oxidadas, mientras que las variables de respuesta indirectas fueron calculadas basadas en las variables de respuesta directa o mediante algunas suposiciones hechas respecto a las partículas oxidadas.

Dentro de las variables de respuesta directas se incluye el análisis químico, morfología, mineralogía y distribución de tamaños de las partículas oxidadas.

Tabla 3.4.- Diseño experimental para la oxidación de partículas de concentrado de cobre en el reactor de flujo laminar.

Experimento	Tamaño de partícula, (µm)	Concentración de oxígeno en el gas de proceso (% volumen)
1	<45	40
2	<45	70
3	45-53	40
4	45-53	70
5	53-74	40
6	53-74	70
7	74-106	40
8	74-106	70
9	106-149	40
10	106-149	70
11	>150	40
12	>150	70
13	Sin cribar	40
14	Sin cribar	70

Tabla 3.5.- Parámetros del diseño experimental mostrado en la Tabla 3.4

Parámetro	Valor/Especificación
Exceso de oxígeno en el gas	30 veces
Temperatura de las paredes del horno	850 °C
Velocidad de alimentación de sólido	3-5 g/min ^a

^a Velocidad de alimentación variable, dependiente del tamaño de partícula de cada fracción.

Tabla 3.6.- Variables de respuesta de los experimentos

Variables de respuesta directa	Variables de respuesta indirecta
Distribución de tamaños de partícula	Azufre eliminado (S_{elim})
Análisis químico (%w):	Relación atómica Cu/Fe
Cu	
Fe	
S	
SiO ₂	
Morfología de las partículas oxidadas	
Mineralogía de las partículas oxidadas	

La información relacionada con la distribución de tamaños de partícula se reporta en este trabajo en términos de la función de densidad másica, la cual se define como:

$$f_3(x_k) = \frac{m_k}{\left(\sum_{k=1}^n m_k\right)(\Delta x_k)} \quad (3.3)$$

donde x_k es el tamaño de partícula expresada en μm , m_k es la masa de partículas de tamaño x_k y Δx_k representa el tamaño del intervalo en μm .

Las variables de respuesta indirecta incluyen el azufre remanente de las partículas, relación atómica cobre-hierro, cantidad de polvo generado y cambios en el tamaño promedio de la población de partículas. A continuación se presentan las definiciones de estas variables:

3.1.5.1 Azufre Eliminado

La fracción de azufre eliminado de las partículas es un indicador del progreso de las reacciones de oxidación. Experimentalmente, la fracción de azufre eliminado fue calculado a partir del análisis químico de las partículas como sigue^[10]:

$$S_{e\text{lim}} = 1 - \frac{(\%S)_{\text{muestra}}(\%Fe)_{\text{alimentación}}}{(\%S)_{\text{alimentación}}(\%Fe)_{\text{muestra}}} \quad (3.4)$$

La Ecuación (3.4) es una medición normalizada contra la concentración de hierro y está basada en el hecho de que el hierro no se volatiliza a las condiciones del proceso.

3.1.5.2 Relación Atómica Cobre-Hierro

La relación atómica cobre-hierro, Cu/Fe en las partículas oxidadas se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$Cu/Fe = \frac{(\%Cu)_{muestra}/M_{Cu}}{(\%Fe)_{muestra}/M_{Fe}} \quad (3.5)$$

donde M_{Cu} y M_{Fe} son los pesos atómicos del cobre y hierro, respectivamente.

Puesto que el hierro no se volatiliza en este sistema, la relación cobre-hierro es comúnmente utilizada para indicar la posible volatilización de las especies de cobre. Si ocurre volatilización de cobre, la relación atómica cobre-hierro en las partículas oxidadas disminuirá de su valor inicial en las partículas alimentadas. Por otro lado, la fragmentación de partículas representa un fenómeno adicional que puede afectar en la variación de la relación atómica cobre-hierro, dado que los fragmentos pueden diferir en su composición. Por lo tanto, la variación en el valor de la relación atómica cobre-hierro es atribuida a este fenómeno y no a la volatilización de especies de cobre; en otras palabras, la contribución en la variación del valor de Cu/Fe debido a esta última, es despreciable comparada con la fragmentación de las partículas.

3.1.6 Procedimiento Experimental

Las pruebas de oxidación se llevaron a cabo con todas las fracciones mostradas en la Tabla 3.4 y el material original sin cribar. Previo a cada experimento, el alimentador vibratorio fue calibrado para establecer un flujo de 3-5 g/min de material sólido. Durante el programa experimental se observó que la calibración de esta unidad depende fuertemente del tamaño de partícula de la alimentación. Asimismo, se llevó a cabo la calibración de los rotámetros para establecer el flujo de oxígeno y nitrógeno adecuados para proporcionar la concentración de oxígeno y flujo total de gas suministrado en cada experimento.

En un experimento típico, el reactor fue primeramente calentado a la temperatura preestablecida de 850 °C mientras que la UAS fue fijada en la posición correspondiente a cada experimento. Simultáneamente se hizo pasar agua de enfriamiento en la lanza de alimentación, quemador y receptáculo. Una vez que la lectura del controlador indicó la temperatura de operación, es decir, 850 °C, se fijaron los flujos de oxígeno y nitrógeno requeridos para cada experimento y se hizo pasar el gas al interior del reactor. Se monitoreó la temperatura de la pared externa de la cámara de reacción cada 5 s a través de 5 puertos de medición separados a una distancia de 0.2 m entre sí. Cuando las lecturas de temperatura se mantuvieron estables en todos los puntos de medición, se encendió la bomba de extracción de gases y el alimentador vibratorio de sólidos. No se detectaron variaciones sustanciales en el perfil de temperaturas durante los experimentos.

En todos los experimentos, se alimentó una cantidad aproximada de 350 g de partículas de concentrado, lo cual produjo entre 100 y 300 g de material oxidado. La masa de muestra recolectada en cada experimento dependió de las condiciones de operación.

Las partículas de concentrado fueron oxidadas conforme viajaron por la cámara de reacción. El tiempo de residencia de las partículas fue controlado variando la profundidad de penetración de la lanza de alimentación en la cámara de reacción (Figura 3.1). Las partículas oxidadas fueron recolectadas en el receptáculo enfriado con agua ubicado en la parte inferior del reactor. El enfriamiento del receptáculo permitió interrumpir súbitamente las reacciones de oxidación en las partículas recolectadas.

Cada experimento tomó entre 60-120 min. Al concluir el experimento, se desconectó la energía eléctrica y se retiró el receptáculo conteniendo la muestra. El material oxidado fue recolectado y almacenado en bolsas de plástico y etiquetadas para su posterior análisis.

Para cada condición de tamaño de partícula inicial y de concentración de oxígeno mostrada en la Tabla 3.4, la UAS se fijó en siete posiciones distintas, las cuales corresponden a 0.2,

0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8 y 0.9 m, medidos desde la punta de la lanza de alimentación hasta la base del receptáculo. En total, se llevaron a cabo 14 experimentos de oxidación, los cuales corresponden a las seis fracciones de tamaño y el material sin cribar, concentración de oxígeno en el gas de proceso de 40 y 70% en volumen. En cada experimento se recolectaron muestras en siete posiciones a lo largo del reactor.

3.1.7 Técnicas Analíticas

Se analizó el contenido de cobre, hierro, azufre y sílice para cada una de las fracciones de tamaño de partícula y las muestras oxidadas. El azufre fue analizado gravimétricamente como resultado de la precipitación del azufre en forma de sulfato de bario^[40]. Los análisis de cobre y hierro fueron llevados a cabo a través de la técnica de espectroscopía de absorción atómica estándar, mientras que el contenido de sílice se determinó gravimétricamente por vía húmeda^[40].

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL 5400 LV con el fin de estudiar la morfología de las partículas reaccionadas. Los cambios en la composición y estructura interna fueron examinados a partir de secciones pulidas del material mediante la técnica de QEMSCAN, en la cual se combinan estudios de SEM y análisis de rayos X por energías dispersivas (EDS). Los análisis QEMSCAN se realizaron en la Universidad de Concepción, Chile.

Los cambios de tamaño de partícula fueron examinados mediante la determinación de la distribución de tamaños de partícula en volumen para todas las muestras oxidadas y las fracciones alimentadas utilizando un analizador de tamaños de partícula Beckman Coulter LS100. El análisis fue basado en la dispersión de un rayo láser por parte de la muestra sólida en suspensión. Previo a su análisis, las muestras fueron colocadas en un baño ultrasónico por espacio de cinco minutos para lograr la desintegración de los agregados de partículas presentes. Cada una de las determinaciones fue repetida 30 veces hasta obtener una

desviación aceptable en cada uno de los puntos de medición que compone una distribución de tamaños de partícula.

Existen diferentes maneras para representar la distribución de tamaños en un sistema particulado^[41]. En este trabajo, la distribución fue presentada en términos de la función de densidad másica de partículas, la cual fue definida en la Ecuación (3.3). De acuerdo a la resolución del equipo utilizado, el intervalo de medición de tamaños de partícula varía desde 0.375 μm hasta 900 μm , el cual se divide en 84 subintervalos logarítmicamente espaciados uno del otro. Con base en lo anterior, el tamaño de partícula reportado por el equipo para la discretización de la distribución de tamaños sigue la siguiente relación para cada uno de los subintervalos de tamaño:

$$x_k = \text{anti log} \frac{(\log_{\text{límite inferior}} + \log_{\text{límite superior}})}{2} \quad (3.6)$$

El tamaño de partícula, x_k , calculado a partir de la Ecuación (3.6), la amplitud del subintervalo de tamaños, Δx_k y la fracción másica de partículas de tamaño $f(x_k)$ respecto de la población, son los valores requeridos por la Ecuación (3.3) para caracterizar experimentalmente la distribución de las partículas.

La Ecuación (3.3) satisface la condición:

$$\sum_{k=1}^{N_p} f_3(x_k) \Delta x_k = 1 \quad (3.7)$$

donde N_p es el número total de intervalos utilizado para caracterizar la población, 84 en este estudio.

Un resultado importante obtenido de la distribución de tamaños de partícula es el tamaño promedio de la población de partículas, $\langle x \rangle$. Dicho valor fue calculado a partir de la siguiente expresión:

$$\langle x \rangle = \sum_{k=1}^{N_p} x_k f_3(x_k) \Delta x_k \quad (3.8)$$

en donde todos los símbolos han sido definidos con anterioridad. Los valores de las funciones de densidad $f_3(x_k)$, tamaño de partícula, x_k e intervalos de tamaños, Δx_k , fueron proporcionados por el equipo de medición una vez obtenidas las distribuciones de tamaños de partículas para las fracciones alimentadas y las muestras oxidadas.

En el presente trabajo, se determinaron las distribuciones de tamaños de partícula antes y durante su oxidación en la cámara de reacción del horno de fusión instantánea descrito anteriormente. La medición se realizó en el material sin oxidar así como en siete posiciones a lo largo del reactor.

Adicionalmente se llevaron a cabo estudios sobre la mineralogía de las muestras oxidadas y las fracciones de tamaño del material alimentado utilizando un difractor de Rayos X (DRX) Rigaku Geiger-flex.

3.2 Estudio Teórico

El objetivo de esta parte del estudio fue adaptar el modelo de fragmentación desarrollado en este laboratorio^[12,37] con el fin de predecir el comportamiento de oxidación de las partículas de concentrado de cobre en el horno de flujo laminar y verificar sus predicciones con los datos experimentales en términos de la distribución de tamaño de las partículas durante su vuelo en la cámara de reacción.

3.2.1 Descripción del Modelo Matemático de Fragmentación

El presente modelo se muestra esquemáticamente en la Figura 3.8 y está basado en un enfoque Lagrangiano, es decir, el tamaño de partículas individuales es calculado desde el momento en que entran a la cámara de reacción hasta llegar al receptáculo. El modelo está basado en las siguientes suposiciones: (a) partículas esféricas, (b) partículas inicialmente no porosas y (c) velocidad de las partículas constante durante el vuelo. El modelo no incluyó la inclusión de un modelo cinético para representar las reacciones de oxidación.

De acuerdo a la Figura 3.8, la fracción f_{if} de las partículas con tamaño x_{i0} logrará fragmentarse al llegar al receptáculo, mientras que la fracción $(1 - f_{if})$ continuará expandiéndose en la cámara de reacción sin fragmentarse. La fragmentación se inicia cuando la partícula de tamaño inicial x_{i0} alcanza un diámetro x_{ic} para producir partículas hijas de todos los tamaños inferiores al de la partícula al momento de fragmentarse. Si n_{ik} es el número total de partículas hijas producidas por una sola partícula de tamaño inicial x_{i0} para producir partículas hijas de todos los tamaños x_k inferiores al de la partícula madre; se define $\lambda_{ik} = n_{ik}^0 / n_i^0$ como la fracción número de las partículas hijas que tienen un tamaño x_k . La distribución de las partículas hijas de todos los tamaños x_k se obtiene a partir de:

$$\lambda_{ik} = k_i \left(\frac{x_k}{x_{i0}} \right)^{\gamma_i} \ln \left(\frac{x_{i0}}{x_k} \right) \quad (3.9)$$

donde k_i es una constante de proporcionalidad y γ_i es un parámetro que representa la forma en que la partícula madre se fragmenta. Para valores de $\gamma_i \leq 0$, la partícula madre tiende a generar preferentemente partículas finas. Para $\gamma_i \geq 0$ la partícula se fragmenta uniformemente en todos los tamaños.

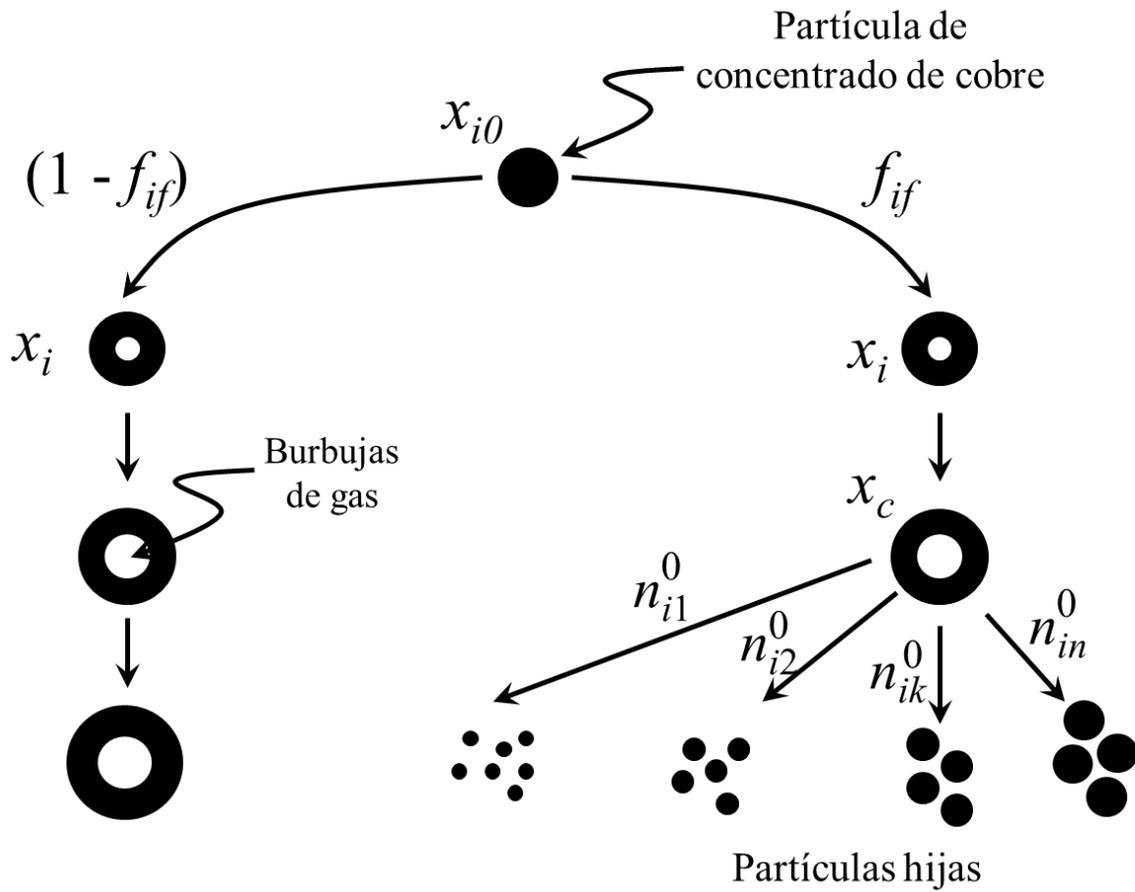


Figura 3.8.- Diagrama esquemático del modelo de fragmentación.

Ecuaciones adicionales fueron planteadas para representar la distribución de la masa de la partícula madre entre las partículas hijas, y el balance de población para contabilizar la masa y el número de partículas totales dentro de cada fracción de tamaño a lo largo del reactor. Las ecuaciones que conforman el modelo completo pueden ser consultadas en el artículo publicado sobre mata de cobre adjunto en el Apéndice A del presente trabajo. Finalmente, la distribución de tamaños de la población de partículas se calcula mediante la siguiente expresión:

$$f_3(x_k) = \frac{m_k}{\left(\sum_{k=1}^n m_k\right)\Delta x_k} \quad (3.10)$$

donde $f_3(x_k)$ es la función de densidad del tamaño x_k , m_k es la masa de todas las partículas de tamaño x_k , y la sumatoria representa la masa total de la población de partículas de todos los tamaños en un punto dado.

El modelo anterior requiere la especificación de cinco parámetros, todos con significado físico: f_c determina el tamaño al cual la partícula empezará a fragmentarse, γ representa la forma en que se distribuyen los fragmentos de la partícula madre, f_{2f} y f_{nf} representan la fracción de partículas pequeñas y grandes respectivamente que logran fragmentarse, y g representa la rapidez con la que se expanden las partículas.

La determinación de los parámetros del modelo siguió un procedimiento iterativo de acuerdo al método de optimización Simplex multivariable^[42]. Las iteraciones se efectuaron hasta que la distribución de tamaños calculada por la Ecuación (3.10) concordó razonablemente con los datos experimentales de acuerdo a un criterio de convergencia. Este procedimiento fue repetido para cada condición experimental de la Tabla 3.4. Típicamente, la convergencia en la determinación de los parámetros del modelo se alcanzó en 400 iteraciones.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La discusión de los resultados del presente trabajo se divide en dos secciones. En la primera sección se discuten los datos obtenidos en los experimentos de oxidación. En la segunda sección se presentan los resultados del modelo matemático.

4.1 Discusión de los Datos Experimentales

En esta sección se discuten los datos experimentales obtenidos durante los experimentos de oxidación descritos en la sección de metodología. La discusión se realiza bajo el siguiente orden en cuanto a las variables de respuesta medidas en las partículas: (1) distribución de tamaños de partícula, (2) fracción de azufre eliminado, (3) relación atómica cobre-hierro, (4) mineralogía y (5) morfología.

Se hace notar que de acuerdo a la información obtenida durante los experimentos de oxidación, la concentración de oxígeno en el gas de proceso no presentó un efecto significativo sobre el comportamiento de oxidación de las partículas de concentrado de cobre cuando se varió entre 40 y 70% de O_2 en el gas de proceso. Por lo anterior, la discusión de todas las variables de respuesta de la presente sección se centra en los datos experimentales obtenidos con 70% de O_2 en el gas de proceso. Este valor es típicamente utilizado en los reactores de fusión instantánea a nivel industrial. Los datos experimentales correspondientes a 40 % de O_2 en el gas de proceso se anexan en el Apéndice B.

4.1.1 Evolución de las Distribuciones de Tamaño

Las Figuras 4.1 a 4.6 muestran la evolución de la distribución de tamaños de partícula para todas las fracciones de tamaño estudiadas. La Figura 4.7 muestra la evolución de la distribución de tamaños de partícula obtenida con el material sin cribar. En cada gráfica, la distribución de tamaños de partícula del material alimentado está representado por la línea en color negro. Las líneas de diversos colores corresponden a las distribuciones de tamaño en diferentes posiciones a lo largo del reactor, como se indica en la leyenda. Para todas las gráficas, el valor de las abscisas representa el tamaño de partícula, x_k , y el valor de las ordenadas representa la función de densidad, $f_3(x_k)$.

Se hace notar que la información presentada en las Figuras 4.1 y 4.7 se enfoca en la región de tamaños en los cuales se aprecia con mayor claridad la evolución de las funciones de densidad durante los experimentos con cada fracción de tamaño estudiada. Dependiendo de las condiciones experimentales, el tamaño de partícula máximo determinado mediante la técnica de difracción de luz láser varió entre 700 y 900 μm . Los datos experimentales completos correspondientes a todos los experimentos se anexan en el Apéndice B.

La Figura 4.1 muestra los resultados obtenidos con la fracción más fina: $<45 \mu\text{m}$. La fracción está formada en su mayoría por partículas en el intervalo de tamaño de 0-40 μm . Durante su oxidación se observan tres efectos: (1) disminución en la cantidad de partículas en el intervalo de tamaños de 0-40 μm , (2) ligero incremento en la proporción de partículas de tamaño mayor a 40 μm y (3) la producción de partículas de polvo, es decir, partículas de tamaño $<20 \mu\text{m}$. Estos cambios aparecen de manera gradual y simultáneamente durante el recorrido de las partículas en la cámara de reacción.

El incremento en la proporción de partículas grandes puede ser explicado debido a la expansión de las partículas como resultado de la generación de dióxido de azufre dentro de ellas.

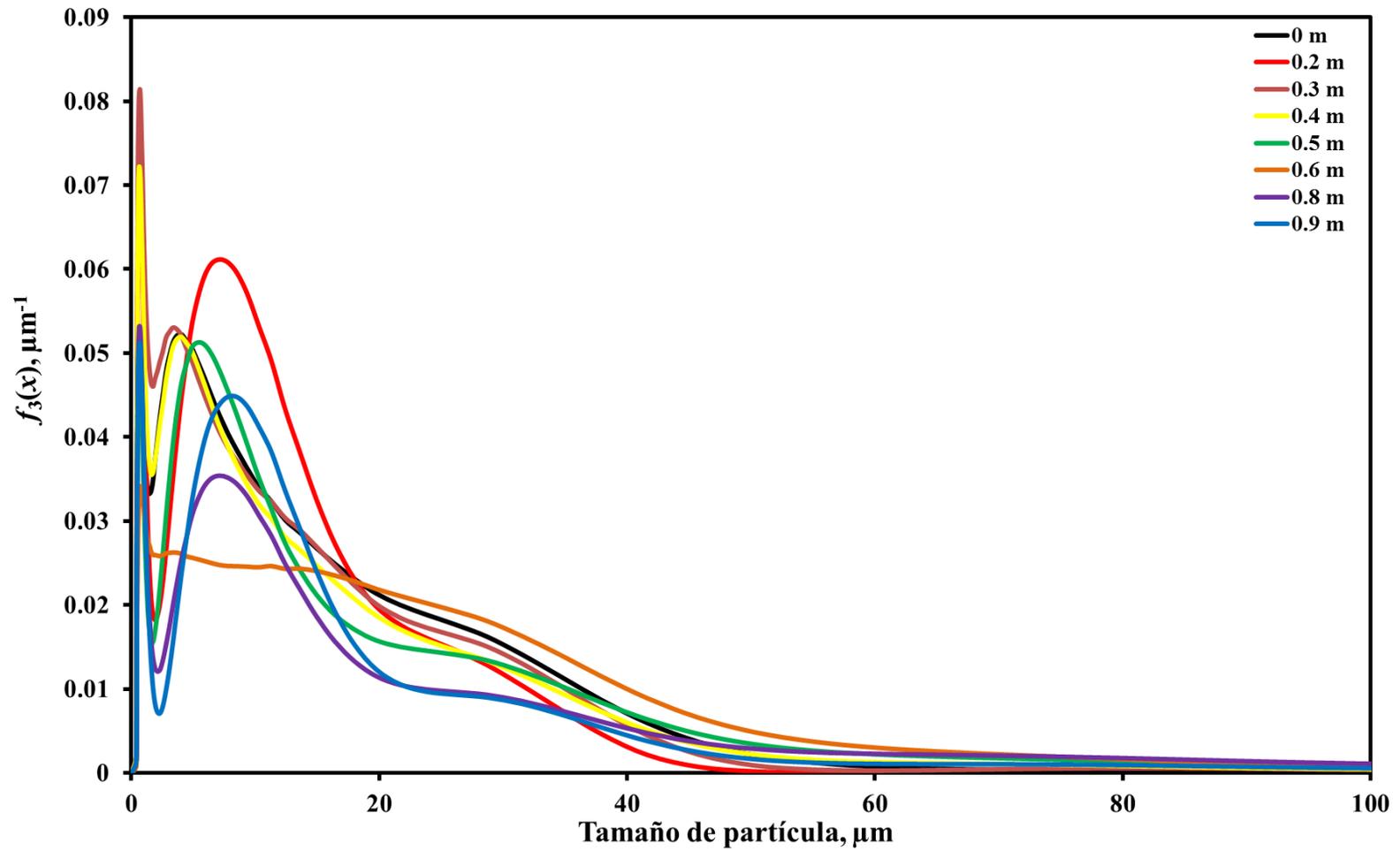


Figura 4.1.- Evolución de la función de densidad, $f_3(x_k)$, a lo largo de la cámara de reacción. Fracción <45 μm , 70 % de O_2 en el gas de proceso.

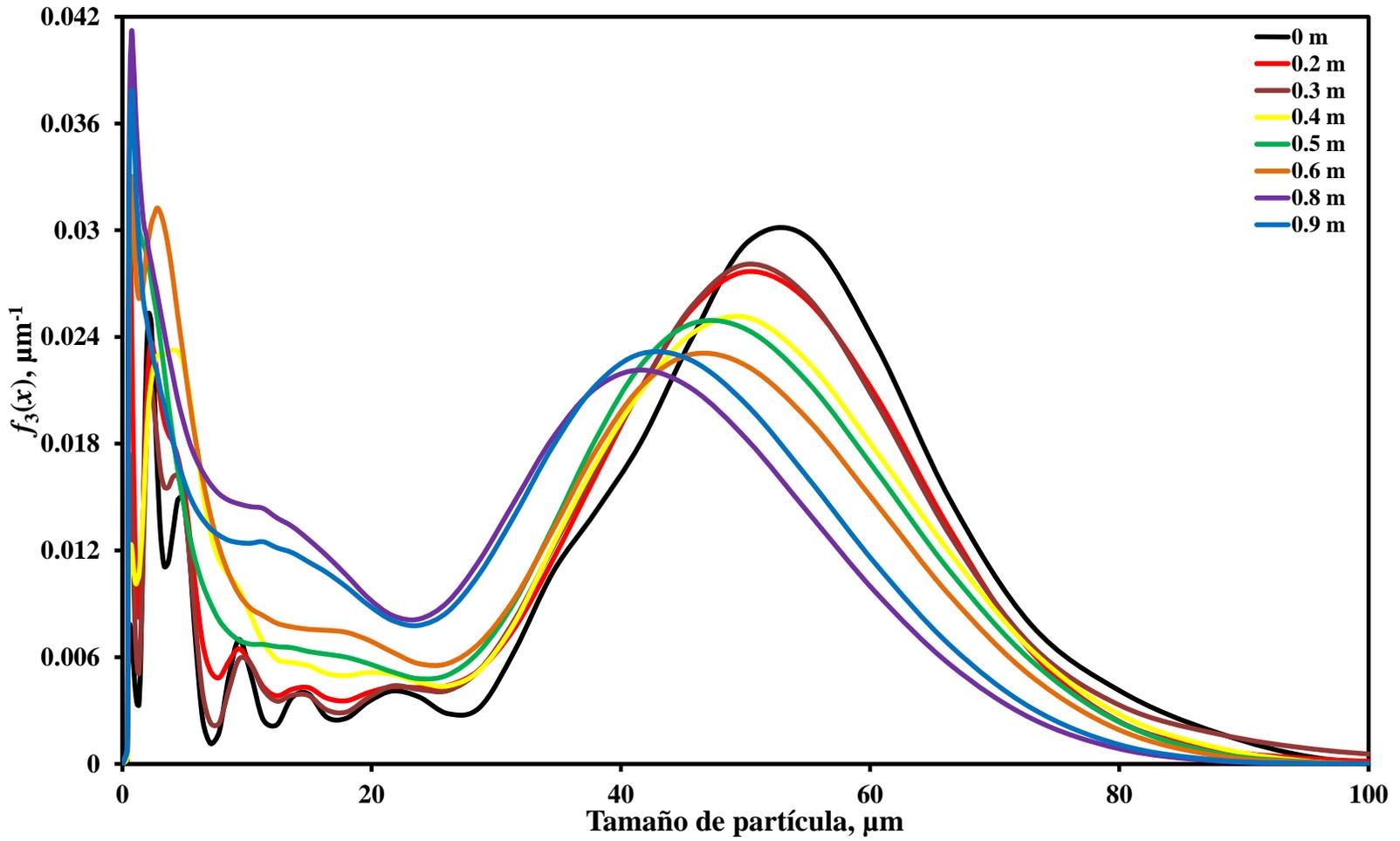


Figura 4.2.- Evolución de la función de densidad, $f_3(x_k)$, a lo largo de la cámara de reacción. Fracción 45-53 μm , 70 % de O_2 en el gas de proceso.

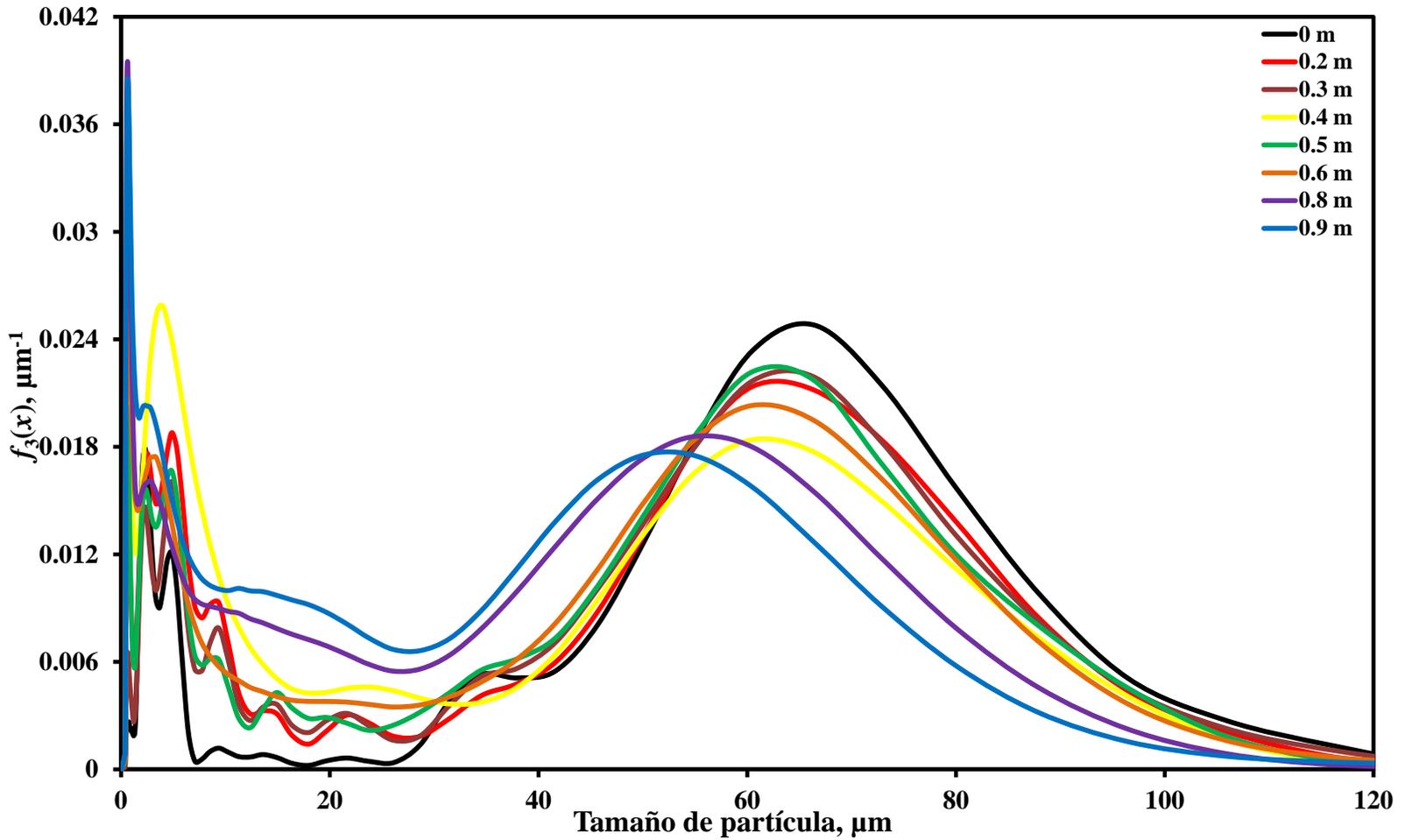


Figura 4.3.- Evolución de la función de densidad, $f_3(x_k)$, a lo largo de la cámara de reacción. Fracción 53-74 μm , 70 % de O_2 en el gas de proceso.

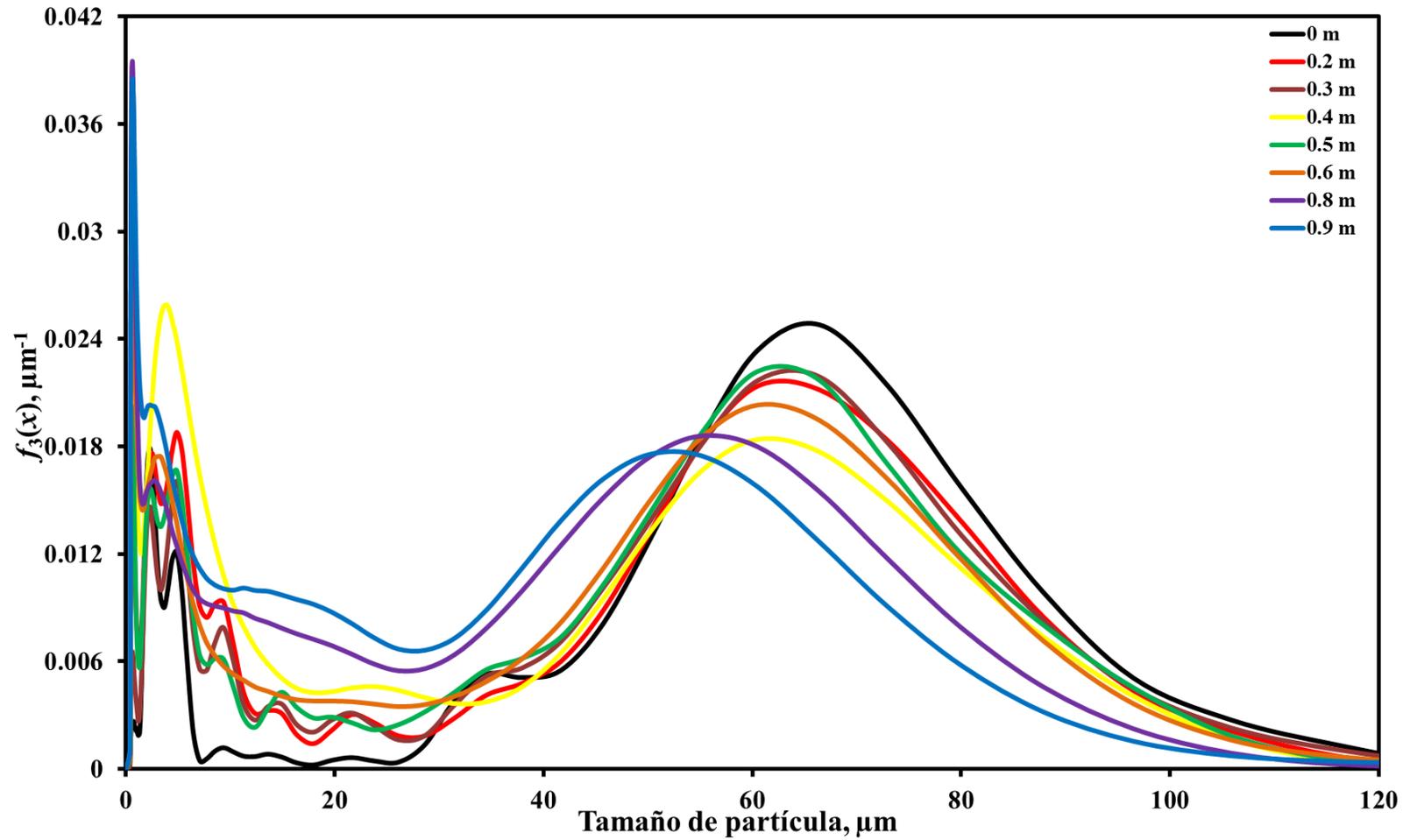


Figura 4.4.- Evolución de la función de densidad, $f_3(x_k)$, a lo largo de la cámara de reacción. Fracción 74-106 μm , 70 % de O_2 en el gas de proceso.

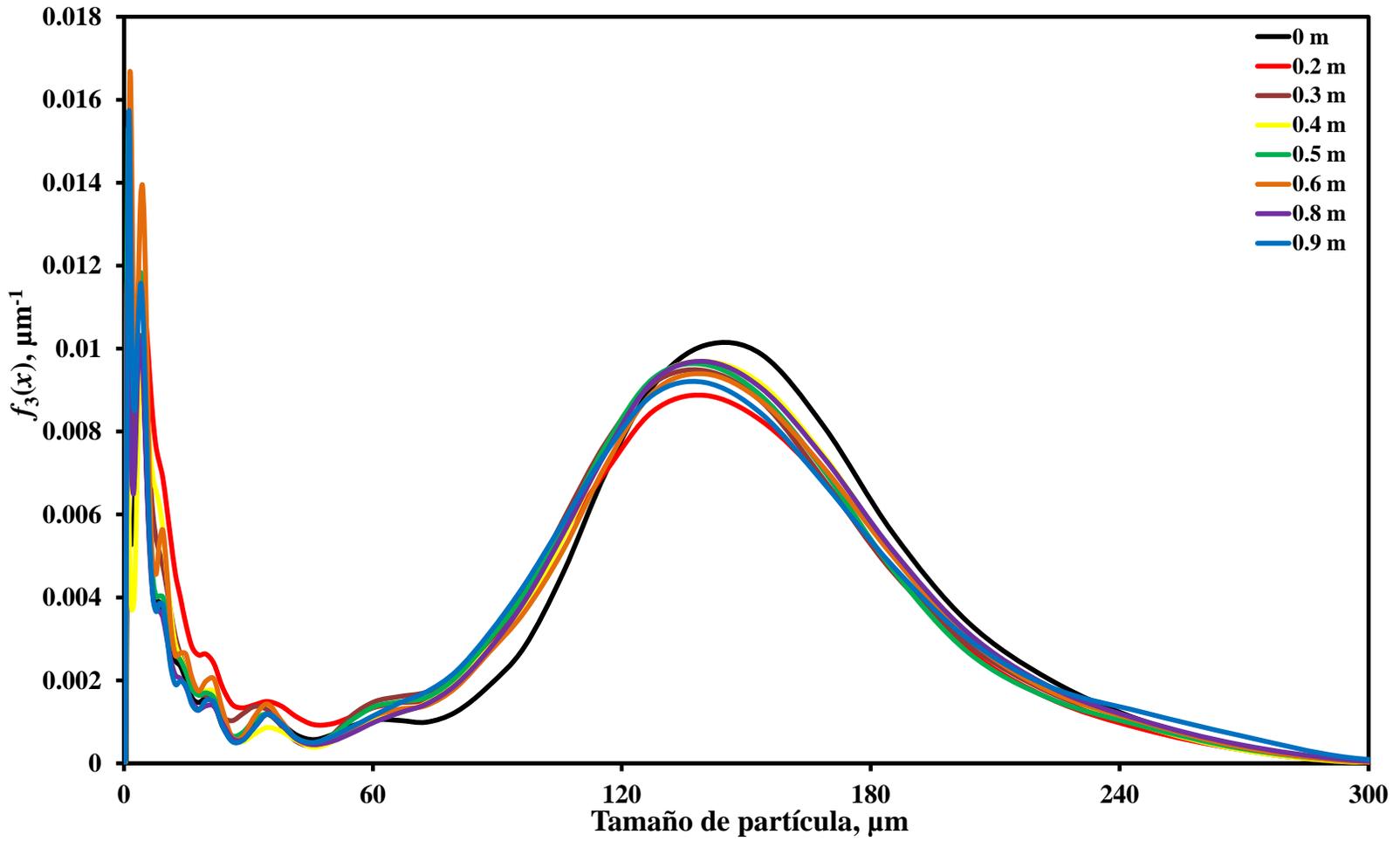


Figura 4.5.- Evolución de la función de densidad, $f_3(x_k)$, a lo largo de la cámara de reacción. Fracción 106-149 μm , 70 % de O_2 en el gas de proceso.

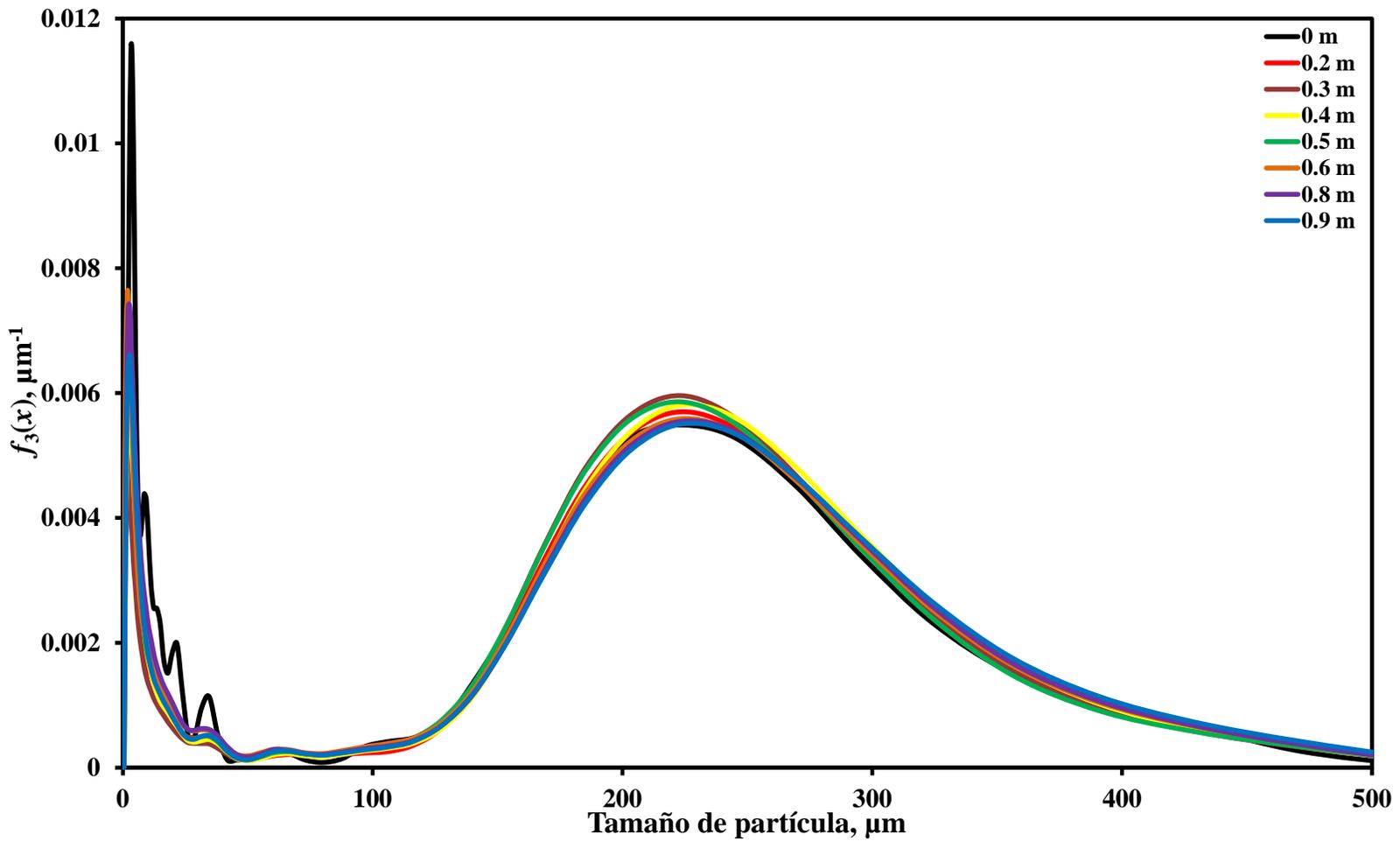


Figura 4.6.- Evolución de la función de densidad, $f_3(x_k)$, a lo largo de la cámara de reacción. Fracción >150 μm , 70 % de O_2 en el gas de proceso.

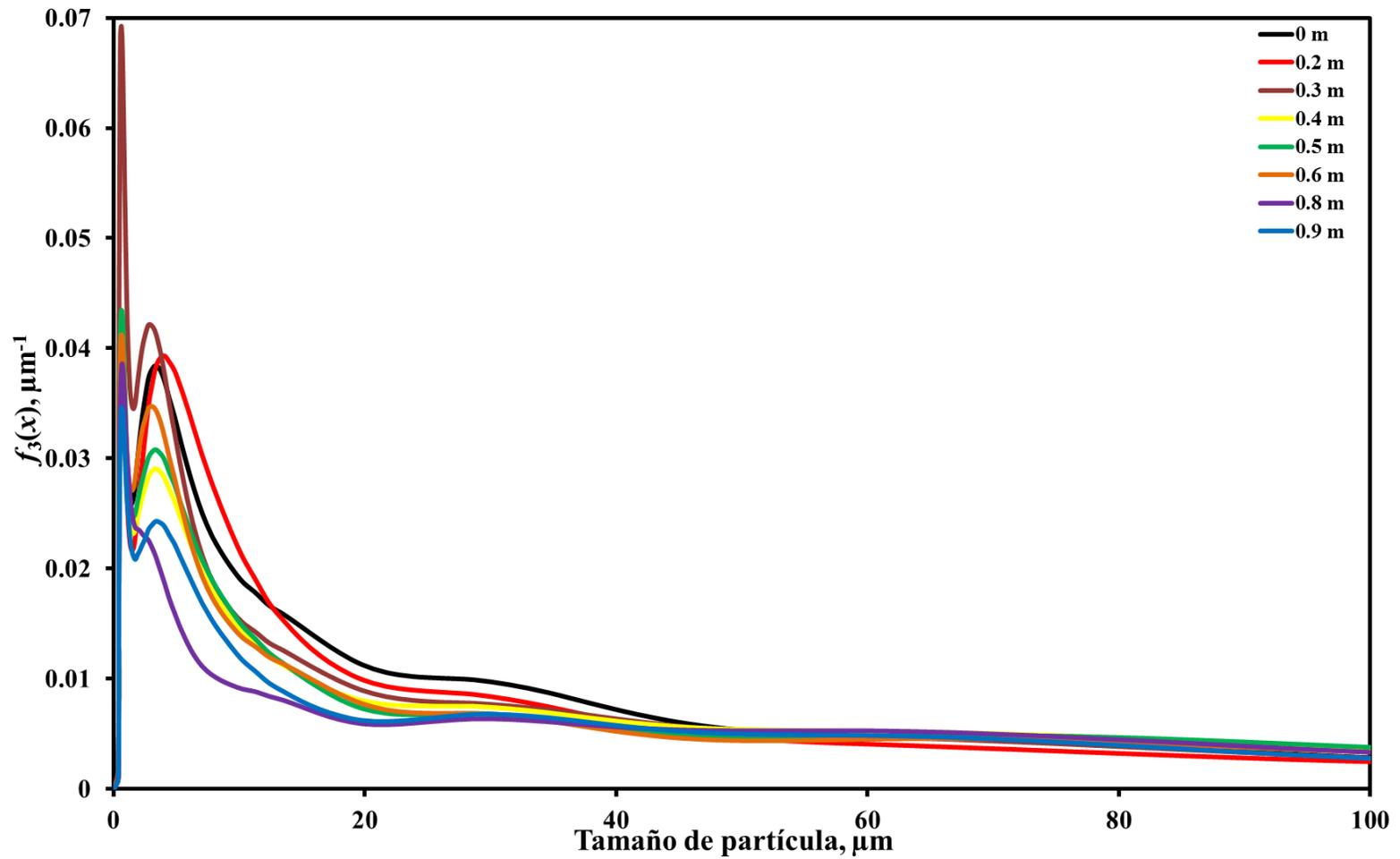


Figura 4.7.- Evolución de la función de densidad, $f_3(x_k)$, a lo largo de la cámara de reacción. Material sin cribar, 70 % de O_2 en el gas de proceso.

La expansión de partículas sulfurosas durante su oxidación ha sido documentada en la literatura^[5-7,18,28,30,33], y es generalmente asociada con alguno de los mecanismos propuestos para la fragmentación de partículas. El examen microscópico de las muestras oxidadas de esta fracción muestra la presencia de partículas completas de mayor tamaño respecto al inicial, es decir, partículas expandidas, cenósferas significativamente más grandes que las partículas iniciales, y fragmentos de partículas de mayor tamaño que las partículas alimentadas. Lo anterior sugiere que la expansión y la fragmentación son los mecanismos responsables de los cambios de tamaño de las partículas durante los experimentos de oxidación para esta fracción del material.

El análisis de la Figura 4.1 indica que la proporción de partículas con un tamaño mayor a 40 μm se redujo a cero cuando las partículas recorrieron 0.2 m al interior de la cámara de reacción. Simultáneamente se observó un aumento de aproximadamente 11% en la cantidad de partículas de tamaño $<20 \mu\text{m}$ para el mismo recorrido. Esto sugiere que el fenómeno predominante en los cambios de tamaño en la población de partículas fue la fragmentación.

Cuando el recorrido de las partículas fue mayor a 0.3 m, la cantidad de partículas de tamaños mayores a 100 μm aumentó gradualmente con la distancia como resultado de las reacciones de oxidación. El tamaño de partícula máximo alcanzado para la fracción $<45 \mu\text{m}$ aumentó conforme las partículas viajaron por la cámara de reacción y la distancia recorrida fue mayor. Lo anterior indica que para una distancia mayor a 0.3 m, el fenómeno predominante de los cambios globales de tamaño de la población, fue la expansión.

Con base en la información mostrada en la Figura 4.1, el porcentaje de partículas en el intervalo de tamaños de 0-100 μm disminuyó de 99 a 76% al recorrer 0.9 m al interior de la cámara de reacción. De manera similar, el intervalo de tamaños de partícula de 100-550 μm incrementó su contribución de 1% en la alimentación a 24% en los productos oxidados.

Un efecto importante observado en la distribución de tamaños de partícula al aumentar el recorrido en la cámara de reacción de 0.8 m a 0.9 m, fue la reducción en el intervalo de tamaños de las muestras oxidadas, de aproximadamente 150 μm . El intervalo de tamaños de partícula de la muestra oxidada que recorrió 0.8 m desde la punta de la lanza de alimentación hasta el receptáculo fue de 0-700 μm , mientras que para un recorrido de 0.9 m, el intervalo de las partículas oxidadas fue de 0-550 μm . La disminución en el porcentaje de partículas entre 300 y 700 μm durante este aumento en la distancia recorrida al interior de la cámara de reacción fue aproximadamente del 3%. Aun cuando este porcentaje parece ser pequeño, la reducción en la proporción de partículas grandes en la población ($>300 \mu\text{m}$) indica la presencia del fenómeno de fragmentación durante la oxidación de las partículas de esta fracción.

En resumen, se observó que ambos fenómenos, el de fragmentación y expansión, son responsables de los cambios de tamaño de partícula durante la oxidación de la fracción $<45 \mu\text{m}$ en el horno de flujo laminar y ocurren de manera gradual y simultánea. El aumento en las dimensiones de las partículas indica que la expansión es el fenómeno predominante durante las etapas tempranas de la oxidación. En el mismo sentido, el desplazamiento de la distribución de tamaños de partícula hacia valores superiores así como el aumento en la proporción de partículas finas indica la ocurrencia simultánea de los fenómenos de fragmentación y expansión conforme las partículas avanzan en la cámara de reacción.

En la Figura 4.2, se presentan las distribuciones de tamaño obtenidas con la fracción 45-53 μm durante su recorrido en la cámara de reacción. La tendencia general para este caso, es la disminución gradual de la cantidad de las partículas más grandes y un aumento significativo de las partículas $<30 \mu\text{m}$ para todas las posiciones de alimentación medidas desde la punta de la lanza respecto del receptáculo. Por otro lado, se observa que la cantidad de polvo, es decir, partículas de tamaño $<20 \mu\text{m}$ fue más notable que para el caso de la fracción más pequeña, $<45 \mu\text{m}$. El volumen más grande de partículas finas se presentó a 0.9 m. El incremento del volumen de polvo durante este recorrido fue aproximadamente 16%

respecto del material alimentado. Por otra parte, la cantidad de partículas finas permaneció sin cambios en los primeros 0.3 m del recorrido de las partículas al interior de la cámara de reacción.

Dado que el aumento en la distancia recorrida por las partículas produjo el incremento de la proporción de partículas pequeñas, se asume que el fenómeno predominante en la población de partículas fue la fragmentación. La información mostrada en la Figura 4.2 no presenta evidencia clara de la expansión de partículas en este caso.

Las Figuras 4.3 a 4.5 muestran la evolución de la distribución de tamaños de partícula para las fracciones 53-74 μm , 74-106 μm y 106-149 μm , respectivamente. El comportamiento de estas fracciones de tamaño fue muy similar al mostrado por la fracción 45-53 μm discutido con anterioridad. Durante el recorrido de las partículas para estos casos, se produjo un aumento en el porcentaje de partículas $< 30 \mu\text{m}$ y una reducción en el correspondiente a las partículas más grandes de la distribución. Sin embargo, el porcentaje de partículas finas producidas fue menor conforme el intervalo de tamaños de las partículas alimentadas fue más grande. Lo anterior sugiere que las partículas pequeñas fueron más susceptibles a fragmentarse durante su recorrido por la cámara de reacción.

La Figura 4.6 muestra la evolución de la distribución de tamaños de partícula para la fracción $>150 \mu\text{m}$. Los resultados obtenidos indican un ligero descenso en la proporción de partículas $<50 \mu\text{m}$ respecto del material alimentado como producto de las reacciones de oxidación a partir de la distancia más pequeña recorrida en la cámara de reacción, así como un aumento marginal en la cantidad de partículas más grandes de la población: $>150 \mu\text{m}$. Lo anterior sugiere una baja reactividad del material causada probablemente a las dimensiones de las partículas.

Lo anterior pudo ser confirmado a través del examen microscópico de las muestras oxidadas para esta fracción, el cual indicó que tanto la forma y el tamaño de las partículas permanecieron invariables comparados con las características del material alimentado.

Una comparación global de las Figuras 4.1 a 4.5 muestra que, conforme aumenta el tamaño de partícula del material alimentado, la distribución de tamaños de los productos se desplazó hacia las fracciones de tamaño más pequeñas, es decir, la fragmentación fue más severa para las partículas grandes que para las partículas más pequeñas.

Por otro lado, si el tamaño de partícula en la alimentación, fue lo suficientemente pequeño (Figura 4.1), la distribución de tamaños de partícula de los productos se desplazó hacia las fracciones de tamaño más grandes, es decir, la expansión fue más significativa para las partículas pequeñas que para las partículas más grandes.

En contraste, el análisis de las Figuras 4.5 y 4.6 muestran que las partículas de las fracciones más grandes estudiadas (106-149 μm y $>150 \mu\text{m}$) experimentaron solamente cambios marginales en la distribución de tamaños de partícula durante su recorrido en la cámara de reacción, lo cual sugiere su baja reactividad causada probablemente por su tamaño lo cual impidió alcanzar su ignición.

En la mayor parte de los experimentos mostrados se observó la generación de partículas $<30 \mu\text{m}$, es decir, se determinó que la fragmentación de partículas ocurrió para todas las fracciones de tamaño estudiadas. Las diferencias mostradas en la evolución de la distribución de tamaños de la fracción $<45 \mu\text{m}$ (Figura 4.1) y el resto de las fracciones (Figuras 4.2 a 4.6) están relacionadas con la rapidez de crecimiento de las partículas, el tamaño límite que alcanzan éstas al momento de fragmentarse y la severidad de fragmentación. La competencia observada entre los fenómenos de fragmentación y de expansión durante la oxidación de las partículas de la fracción $<45 \mu\text{m}$, indica que el tamaño que alcanzan éstas al momento de fragmentarse fue superior respecto del alimentado. Esto último proporcionó información

acerca de los tamaños de los fragmentos generados tras la ruptura de las partículas, así las partículas fragmentadas de esta fracción produjeron fragmentos de tamaños inferiores así como superiores respecto del inicial, por lo cual se intuye que las partículas se fragmentaron severamente, o de acuerdo a Jokilaakso^[6], la fragmentación fue explosiva. En contraste, el desplazamiento de las distribuciones de tamaño para el resto de las fracciones hacia valores inferiores conforme las partículas avanzan a través de la cámara de reacción, fue un indicativo de que el tamaño alcanzado por las partículas al momento de su fragmentación fue ligeramente mayor, es decir, similar respecto del alimentado, generándose fragmentos de tamaño inferior en relación con el de las partículas alimentadas. Esta información fue respaldada a través del examen microscópico de las partículas, el cual es presentado posteriormente en las secciones 4.13 y 4.14.

Los efectos discutidos en los párrafos anteriores también fueron observados para las distribuciones de tamaño obtenidas con el material sin cribar, las cuales son mostradas en la Figura 4.7.

El material original sin cribar se compone de una distribución amplia de partículas de todos los tamaños, en el intervalo de 0-300 μm . Los datos obtenidos de las muestras oxidadas, indican la generación de una cantidad significativa de partículas $>200 \mu\text{m}$ a partir de la distancia más pequeña recorrida por las partículas al interior del horno de flujo laminar, es decir, para un recorrido de 0.2 m. La proporción de estas partículas grandes aumenta de manera gradual al incrementar la distancia recorrida por las partículas. De acuerdo a la discusión previa, el aumento en las dimensiones de las partículas es causado por la expansión como resultado de la acumulación de dióxido de azufre producido en su interior por las reacciones de oxidación. Este fenómeno prevaleció a tiempos cortos de reacción, es decir, dentro de los primeros 0.2 m de su recorrido. Para recorridos más grandes, es decir, a partir de 0.3 m, se observa una competencia entre los fenómenos de fragmentación y expansión, ya que se aprecia la generación simultánea de partículas grandes (300-900 μm) así como de partículas pequeñas (0-30 μm). Este comportamiento fue muy similar al presentado por la

fracción $<45 \mu\text{m}$, lo cual resultó consistente por el alto contenido de esta fracción en el material original sin cribar.

Durante la realización de pruebas de oxidación de partículas de concentrado de calcopirita en un reactor de flujo laminar, Jorgensen y Segnit^[7] observaron que las partículas reaccionadas alcanzaron un tamaño promedio de $40 \mu\text{m}$, independientemente del tamaño de partícula del material alimentado. El autor sugirió que esto fue causado por la separación de pequeñas gotas de partículas parcial o completamente fundidas, mientras que el tamaño de las gotas hijas fue determinado por fuerzas de tensión superficial. Jokilaakso et al.^[6] realizó experimentos similares con partículas de concentrado de calcopirita en un reactor de flujo laminar. En sus experimentos, todas las fracciones de tamaño de partícula estudiadas se fragmentaron, generando un producto con tamaño de partícula promedio de $10 \mu\text{m}$, aproximadamente.

Además del mecanismo propuesto por Jorgensen y Segnit^[7], Jokilaakso et al.^[6] sugirieron que las reacciones de oxidación pudieron ser tan intensas que las partículas completamente fundidas se desintegraron directamente en pequeñas gotas sin la generación de una costra de sólidos; además propuso un mecanismo para representar los cambios de tamaño de la población de partículas, el que denominó, “fragmentación explosiva”, en el cual la costra de sólidos de las partículas grandes expulsa pequeñas gotas al momento de su ruptura. Asimismo, propuso un tercer mecanismo que involucra la formación de cavidades de gas en las partículas. Lo anterior se presenta esquemáticamente en la Figura 2.2.

Las tendencias observadas en las Figuras 4.1 a 4.7 están relacionadas con los mecanismos arriba mencionados, y para ser explicados cuantitativamente se utilizó un modelo cuantitativo basado en principios fundamentales^[12], desarrollado en este laboratorio. La discusión de los resultados de dicho modelo se detalla en la sección 4.2.

4.1.2 Generación de Polvo

La generación de polvo es un problema crítico durante los procesos de fusión y conversión instantánea. El polvo se acumula en la interfase entre la chimenea y la caldera, así como en los ductos de salida de los gases. Lo anterior puede provocar la obturación de las líneas de gases. El polvo puede también acumularse sobre la superficie de los tubos de la caldera disminuyendo la producción de vapor y la capacidad de la caldera, además de provocar problemas de corrosión y el taponamiento del sistema neumático de transporte^[4]. Aún cuando el polvo es comúnmente recirculado al horno de fusión instantánea, su generación es indeseable debido a los problemas anteriormente mencionados y su control es un factor importante en la optimización de los procesos industriales.

En este estudio, se define como polvo a las partículas de tamaño menor a 20 μm . La generación de polvo fue determinada cuantitativamente mediante la siguiente expresión:

$$\Delta F_{polvo} = (F_{polvo})_{muestra} - (F_{polvo})_{alimentación} \quad (4.1)$$

donde $(F_{polvo})_{muestra}$ y $(F_{polvo})_{alimentación}$ son la fracción volumen de partículas menores a 20 μm en las muestras del receptáculo y la alimentación, respectivamente, las cuales fueron determinadas mediante la siguiente expresión:

$$F_{polvo} = \sum_{k=1}^{44} f_3(x_k) \Delta x_k \quad (4.2)$$

donde $k = 44$ representa el número de subintervalos de tamaños los cuales poseen un tamaño de partícula promedio, x_k , menores a 20 μm .

El cambio en la fracción volumen de polvo de la Ecuación (4.1) determina de manera cuantitativa si el polvo fue o no generado durante el proceso. Esto es particularmente útil cuando se analizan los resultados obtenidos con la fracción <45 μm , el cual se compone de una cantidad significativa de polvo en la alimentación.

La Ecuación (4.1) representa una primera estimación de la generación de polvo a partir de los datos experimentales. Se hace notar que la Ecuación (4.1) no toma en cuenta el cambio en la masa de las partículas durante su oxidación. La determinación experimental de esta variable de respuesta no fue posible debido a que una cantidad de partículas finas fue típicamente arrastrada por la corriente de los gases de salida durante los experimentos. Asimismo, otra cantidad variable de partículas se adhirieron a la pared de la cámara de reacción. Por lo tanto, la medición de la diferencia de peso entre las muestras oxidadas y el material alimentado, se debe tanto a las reacciones de oxidación como a las pérdidas de material por los factores antes mencionados.

La definición de la generación de polvo mostrada en la Ecuación (4.1) indica que el valor de ΔF_{polvo} puede adquirir un valor negativo, positivo o cero, lo que significa que tras la oxidación de las partículas puede haber un consumo neto de polvo, una generación neta de este o que la cantidad de polvo en las muestras oxidadas sea igual a la cantidad original en el material alimentado, respectivamente.

Las Figuras 4.8 y 4.9 muestran el cambio en el contenido de polvo para las distintas fracciones de tamaño del material durante su vuelo en la cámara de reacción. Para cada gráfica, la fracción volumen de polvo en la alimentación se muestra en paréntesis, por debajo de la especificación de la fracción de tamaño graficada. La fracción volumen de polvo de las muestras oxidadas puede ser calculada de los valores mostrados en las gráficas de las Figuras 4.8 y 4.9 y utilizando la Ecuación (4.1). La línea punteada en las gráficas separa las regiones de valores que indican la producción y consumo neto de polvo. Asimismo, se incluye el intervalo de variación de los datos experimentales que indican la incertidumbre experimental.

En las Figuras 4.8 y 4.9 se puede ver que, exceptuando la fracción $>150\ \mu\text{m}$, todas las fracciones produjeron polvo en algún momento durante su recorrido por la cámara de reacción. Esto es indicado mediante valores positivos en el cambio de contenido de polvo. Solo en un caso se presentó un consumo neto de polvo durante todo el recorrido de las partículas al interior de la cámara de reacción y corresponde a la fracción de tamaño más grande, es decir, $> 150\ \mu\text{m}$.

En general, el tamaño de partícula inicial del material alimentado afectó significativamente a la generación de polvo, la cual osciló entre 0-21%. La generación de polvo más alta se presentó para los experimentos realizados con las fracciones 45-53 μm y 53-74 μm , mientras que para las fracciones 74-106 μm , 106-149 μm y $>150\ \mu\text{m}$ se registró una ligera variación en la cantidad de polvo en la población de partículas.

Por otra parte, las Figuras 4.8 y 4.9 muestran que la tendencia general de las fracciones $<45\ \mu\text{m}$ y $>150\ \mu\text{m}$, fue hacia el consumo del polvo contenido en la alimentación. La disminución de polvo para estas fracciones varió entre 2-21% respecto del que presentó el material alimentado.

Para el caso de los experimentos de oxidación llevados a cabo con la fracción más pequeña ($<45\ \mu\text{m}$) se observa que el contenido de polvo en la población aumenta en los primeros 0.2 m de la cámara de reacción y posteriormente disminuye de manera gradual hasta registrarse un consumo neto de partículas de polvo respecto del material alimentado.

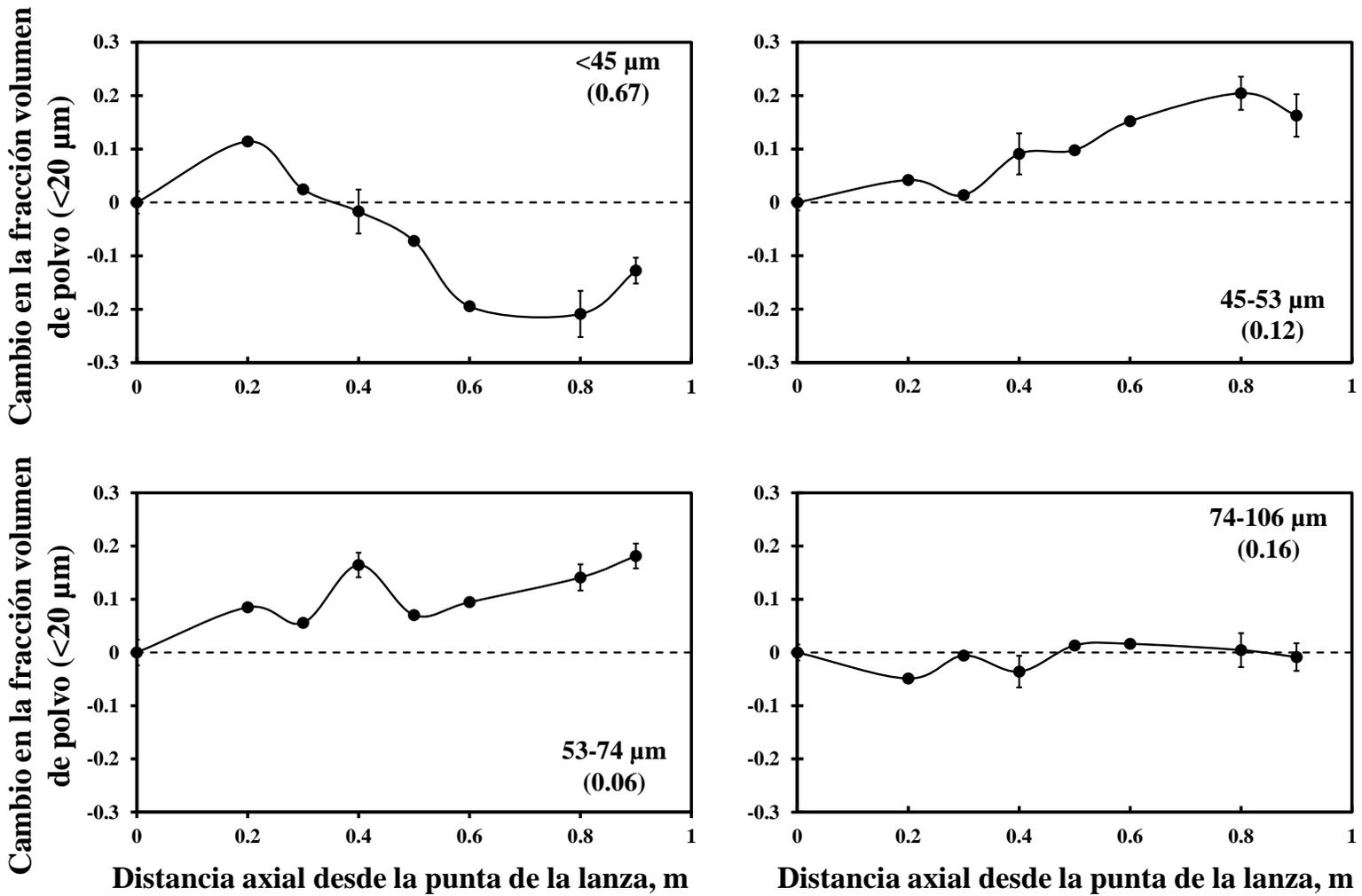


Figura 4.8.- Cambio en el contenido de polvo en las muestras oxidadas respecto del material alimentado. El valor entre paréntesis indica la fracción volumen de partículas de polvo (<20 μm) en la alimentación.

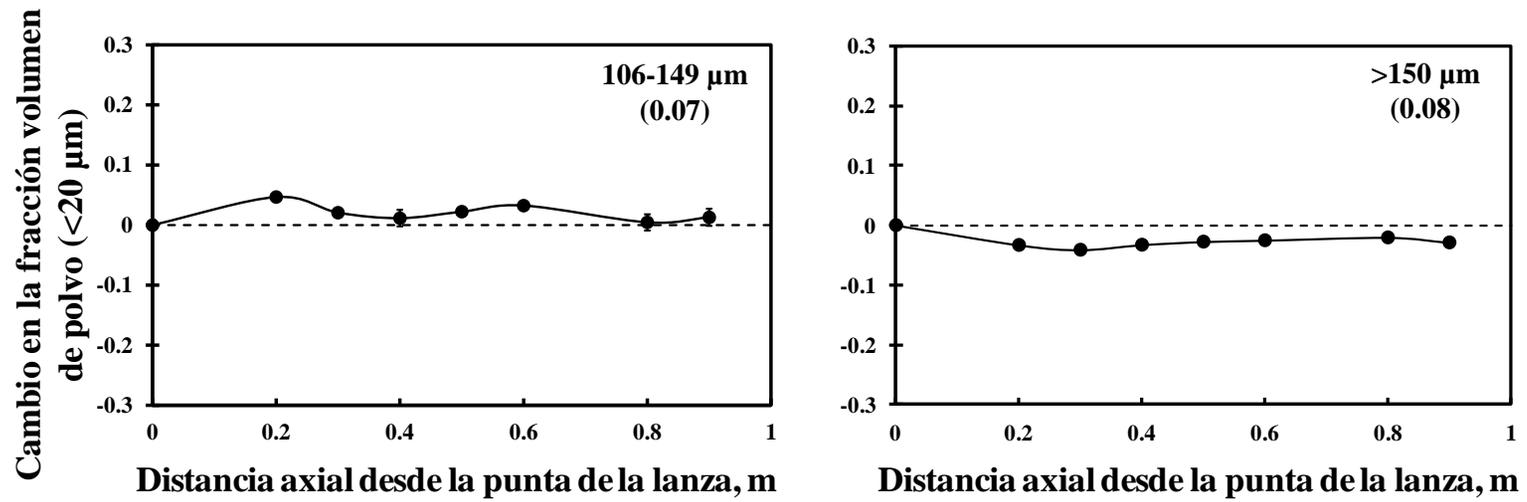


Figura 4.9.- Cambio en el contenido de polvo en las muestras oxidadas respecto del material alimentado. El valor entre paréntesis indica la fracción volumen de partículas de polvo (<20 μm) en la alimentación.

De acuerdo a lo anterior, se identifican dos secciones en el horno: una de producción y otra de consumo neto de polvo. En la primera de ellas, el aumento en el contenido de polvo implica la reducción de las dimensiones globales de la población de partículas indicando que el fenómeno que predominó fue el de fragmentación. Lo anterior concuerda con los datos mostrados en la Figura 4.1, en donde se observa que la proporción de partículas de tamaño mayor a $17\ \mu\text{m}$ disminuyó en los primeros $0.2\ \text{m}$ de su recorrido registrándose simultáneamente un aumento en el contenido de partículas en el intervalo de $0\text{-}17\ \mu\text{m}$. Por otra parte, la segunda sección en el horno en donde se registró la disminución en el contenido de polvo en las muestras oxidadas implica el aumento en las dimensiones globales de las partículas como resultado de la predominancia del fenómeno de expansión sobre la fragmentación. La evolución de esta variable de respuesta indica que la fragmentación de las partículas ocurre gradualmente durante su recorrido por la cámara de reacción.

Los datos correspondientes al material sin cribar se muestran en la Figura 4.10. El comportamiento es similar al observado con la fracción $<45\ \mu\text{m}$ (Figura 4.8). En general, se observa que el consumo de polvo aumenta conforme las partículas avanzan a lo largo de la cámara de reacción. Este comportamiento es razonable considerando que la distribución de tamaños original del material sin cribar es similar al de la fracción $<45\ \mu\text{m}$, como puede verificarse en la Figura 4.1.

La Figura 4.11 muestra los datos de generación de polvo en función de las condiciones de operación para el caso en el que las partículas recorrieron la mayor distancia al interior de la cámara de reacción, es decir, $0.9\ \text{m}$. En esta gráfica, los puntos que no han sido unidos por líneas continuas representan los experimentos realizados con material original sin cribar. En general, los datos experimentales con dicho material no siguieron las tendencias de los materiales cribados. Es posible que esto se deba a que el material sin cribar presenta una amplia distribución de tamaños y que su comportamiento sea explicado como una contribución de las fracciones de las cuales se compone.

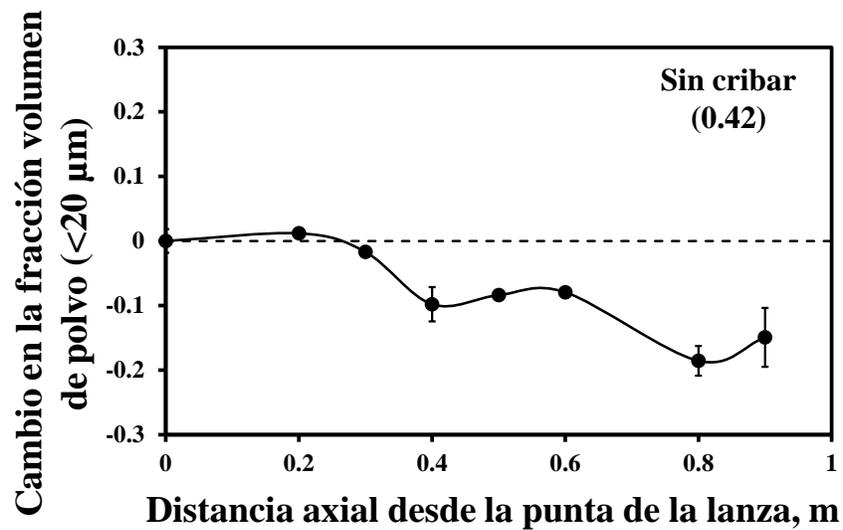


Figura 4.10.- Cambio en el contenido de polvo en las muestras oxidadas Respecto del material alimentado sin cribar. El valor entre paréntesis indica la fracción volumen de partículas de polvo (<20 μm) en la alimentación.

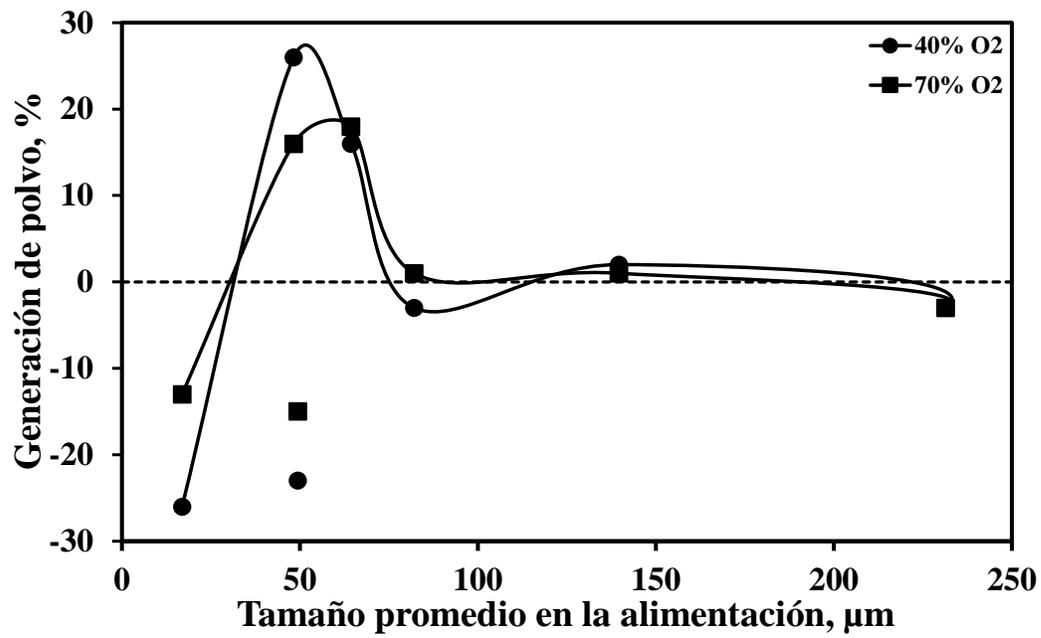


Figura 4.11.- Efecto de las variables de operación sobre la generación de polvo.

La Figura 4.11 indica un aumento del porcentaje de polvo producido al incrementarse el tamaño promedio de la alimentación. Este resultado fue el esperado ya que tomando en cuenta los resultados anteriores (Figuras 4.1-4.10), las partículas más grandes tienden a fragmentarse en mayor proporción.

En esta figura es notable la amplia variación en los valores de la generación de polvo, dependiendo de las condiciones de operación del horno. Los valores oscilan desde -26% indicando la reducción en la masa de polvo durante el proceso, hasta el 26%, indicando que la masa de polvo generado durante la operación representa más de la cuarta parte de la masa de polvo alimentada al horno.

La Figura 4.11 indica que la generación de polvo sufrió un incremento sustancial cuando el tamaño promedio en la alimentación se incrementó de 17 a 48 μm . Cuando el tamaño promedio en la alimentación fue mayor a 82 μm , la cantidad de polvo generado fue despreciable (entre -3% y 3%) y producido posiblemente a partir de las partículas finas que no pudieron ser removidas durante la operación de cribado. El efecto de la concentración de oxígeno fue más evidente para tamaños en la alimentación inferiores a 50 μm . Los resultados sugieren que la generación de polvo puede ser minimizada si la alimentación al reactor se mantiene en un tamaño máximo de 30 μm y una concentración de oxígeno en el gas de proceso del 70%.

La Tabla 4.1 muestra los datos de generación de polvo y de tamaño promedio en la alimentación mostrados en la Figura 4.11. Los valores de la Tabla 4.1 representan una de las variables de respuesta para llevar a cabo la validación del modelo de fragmentación, la cual se discute en la sección 4.2.

Tabla 4.1.- Resumen de datos de generación de polvo en los experimentos de oxidación
a .una distancia de 0.9 m de la punta de la lanza de alimentación.

Fracción de Tamaño (μm)	Tamaño Promedio Alimentado (μm)	Generación de Polvo ^a (% de la Alimentación)	
		40%-vol O ₂	70%-vol O ₂
<45	16.87	-26 \pm 2	-13 \pm 2
45-53	48.26	26 \pm 4	16 \pm 4
53-74	64.31	16 \pm 2	18 \pm 4
74-106	82.07	-3 \pm 3	1 \pm 2
106-149	139.6	2 \pm 2	1 \pm 1
>150	231.4	-3 \pm 1	-3 \pm 1
Sin Cribar	49.35	-23 \pm 3	-15 \pm 4

^a Valores negativos representan el consumo neto de polvo.

4.1.3 Tamaño Promedio

El tamaño promedio de partícula para todas las fracciones alimentadas y las muestras oxidadas fue determinado a través de la Ecuación (3.8). Con el fin de analizar la evolución del tamaño promedio de la población de partículas durante su recorrido por la cámara de reacción, el cambio en esta variable de respuesta fue calculado como:

$$\Delta\langle x \rangle = \langle x \rangle_{\text{muestra}} - \langle x \rangle_{\text{alimentación}} \quad (4.6)$$

donde $\langle x \rangle_{\text{muestra}}$ y $\langle x \rangle_{\text{alimentación}}$ son el tamaño promedio de la muestra oxidada y el de la alimentación, respectivamente. El cambio en el tamaño promedio de partícula, $\Delta\langle x \rangle$, representa un indicativo de la magnitud y de la dirección del cambio en el tamaño promedio de la población. Si $\Delta\langle x \rangle$ es positivo, el tamaño promedio de la población aumentó durante la oxidación; si $\Delta\langle x \rangle$ es negativo, el tamaño promedio de la población disminuyó durante la oxidación. La magnitud de este valor indica qué tan grande fue el cambio respecto al tamaño promedio inicial.

Las Figuras 4.12 y 4.13 muestran la evolución del tamaño promedio para todas las fracciones de tamaño utilizadas en el estudio. La Figura 4.14 muestra el cambio en el tamaño promedio en los experimentos realizados con la fracción sin cribar. Para cada gráfica, el tamaño promedio de la alimentación es mostrado entre paréntesis, debajo de la especificación de la fracción de tamaño graficada. El tamaño promedio de las muestras oxidadas pueden ser calculadas a partir de las funciones de densidad mostradas en las Figuras 4.1 a 4.7 y la Ecuación (3.8).

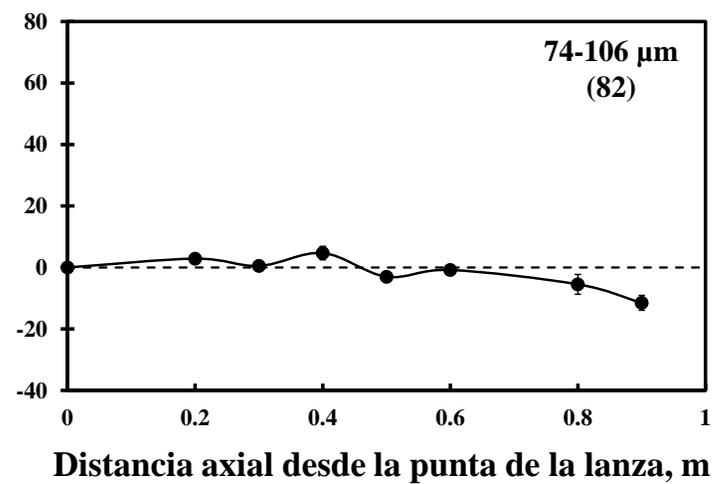
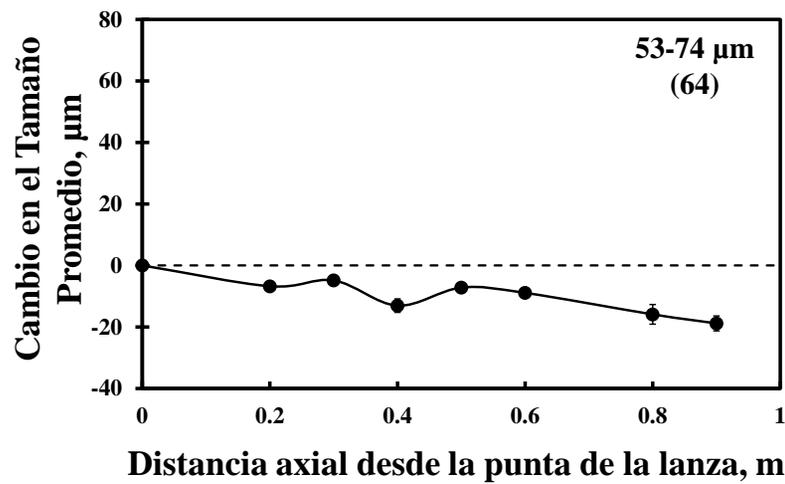
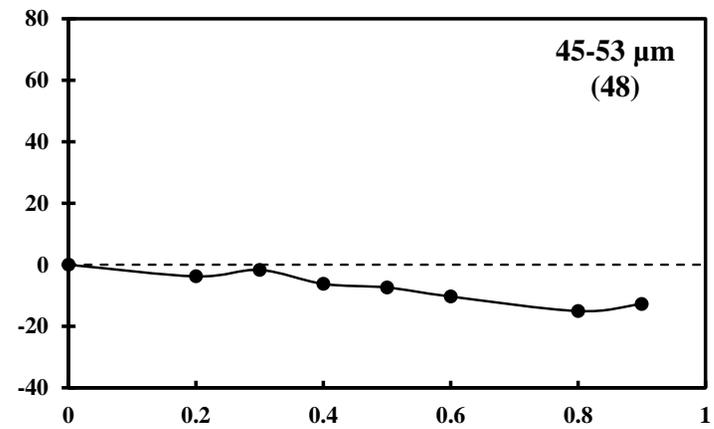
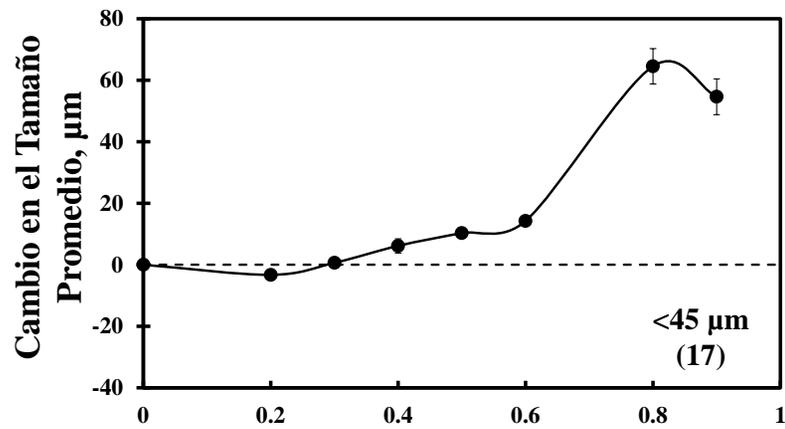


Figura 4.12.- Cambio en el tamaño promedio entre las muestras oxidadas y el material alimentado.

El valor entre paréntesis indica el tamaño promedio de la alimentación, en μm .

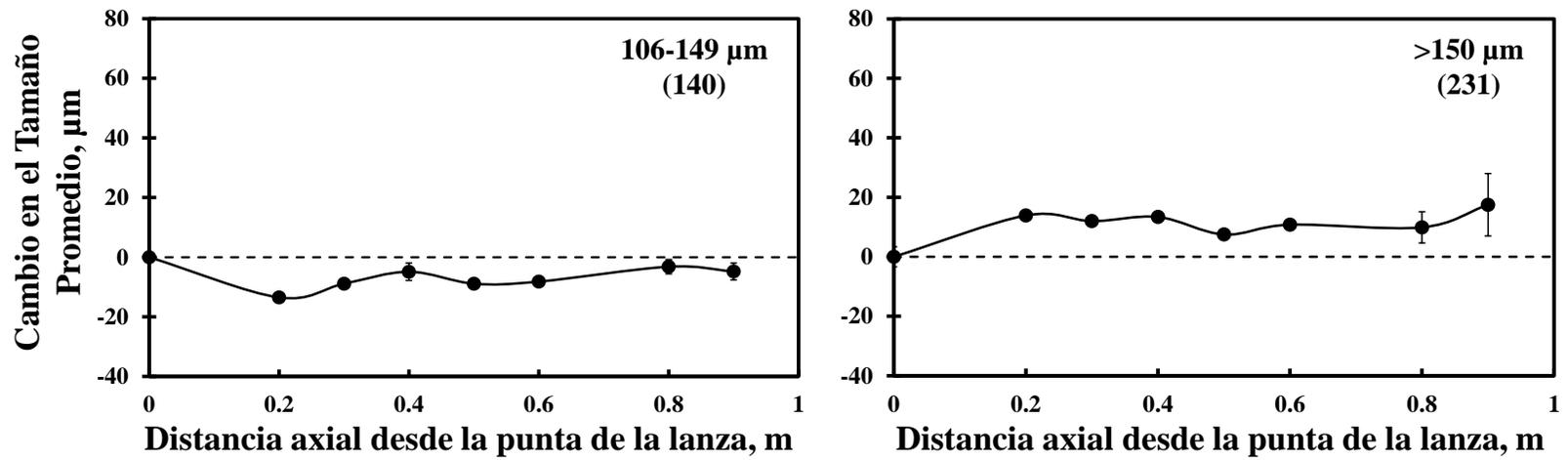


Figura 4.13.- Cambio en el tamaño promedio entre las muestras oxidadas y el material alimentado.
El valor entre paréntesis indica el tamaño promedio de la alimentación, en μm .

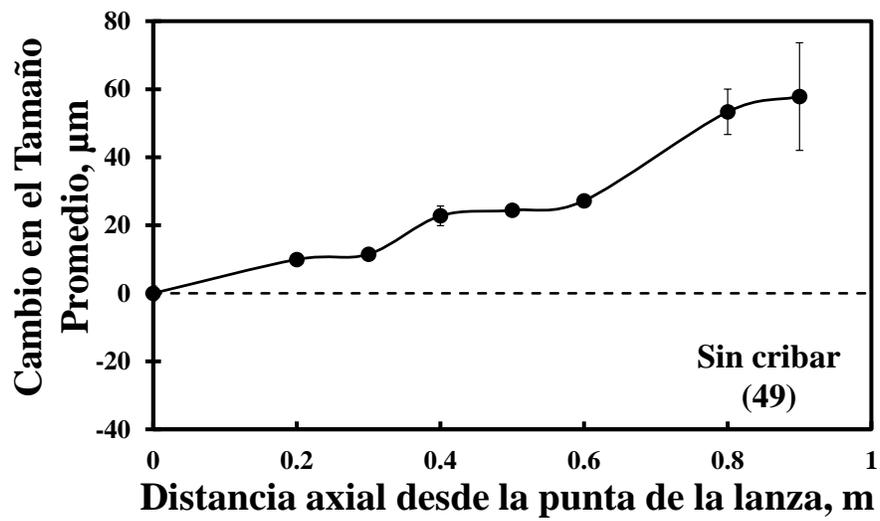


Figura 4.14.- Cambio en el tamaño promedio entre las muestras oxidadas y el material alimentado sin cribar. El valor entre paréntesis indica el tamaño promedio de la alimentación, en μm .

En las Figuras 4.12 y 4.13 se observa que el cambio en el tamaño de las partículas fue fuertemente dependiente del tamaño inicial del material alimentado. La fracción alimentada más fina, $<45 \mu\text{m}$, en general incrementó su tamaño promedio, registrando un valor máximo de $65 \mu\text{m}$. Este cambio representó un incremento del 380% respecto del material alimentado. El aumento en el tamaño promedio de partícula indica nuevamente que el fenómeno que predominó durante la oxidación de las partículas para esta fracción fue el de expansión. Asimismo, el comportamiento de esta variable de respuesta concuerda con el desplazamiento de la función de densidad (Figura 4.1) hacia valores de tamaño de partícula más grandes, así como con la tendencia de consumo neto de polvo (Figura 4.8) durante la trayectoria de las partículas en la cámara de reacción.

Las fracciones $45\text{-}53 \mu\text{m}$, $53\text{-}74 \mu\text{m}$, $74\text{-}106 \mu\text{m}$ y $106\text{-}149 \mu\text{m}$, mostraron una disminución en el tamaño promedio de sus poblaciones durante los experimentos de oxidación. En general, se observa que entre menor fue el tamaño de la fracción alimentada, mayor fue el cambio en el tamaño promedio de partícula. La disminución más fuerte en el tamaño promedio fue registrada por la fracción $53\text{-}74 \mu\text{m}$, la cual fue de aproximadamente $19 \mu\text{m}$, que representa un 30% de su tamaño promedio inicial. Estos resultados indican que el fenómeno que predominó durante la oxidación de las partículas fue el de fragmentación causando la disminución del tamaño de las partículas durante su recorrido por la cámara de reacción. La disminución del tamaño promedio de partícula concuerda con el desplazamiento de la función de densidad (Figuras 4.2-4.5) hacia valores de tamaño de partícula más pequeños así como con la tendencia hacia la generación de polvo (Figuras 4.8 y 4.9) para estas fracciones de tamaño.

La fracción $>150 \mu\text{m}$ mostró un incremento en el tamaño promedio durante su recorrido por la cámara de reacción, siendo su valor máximo de $18 \mu\text{m}$, que representa solo un 8% respecto de su tamaño promedio inicial. Tal como ocurrió con otras variables de respuesta, el cambio tan pequeño en el tamaño promedio indica la poca reactividad de las partículas causado por el tamaño de las éstas.

Por otra parte, el tiempo de residencia de las partículas en la cámara de reacción presenta un efecto considerable sobre el tamaño promedio de las muestras oxidadas. En general, los valores más altos en el cambio de tamaño promedio fueron alcanzados a las distancias más grandes recorridas por las partículas, es decir, a 0.8 y 0.9 m. Este comportamiento fue el esperado dado que las transformaciones físicas y químicas fueron dependientes del tiempo de residencia de las partículas en la cámara de reacción, siendo mayores a tiempos de residencia largos.

El tamaño de partícula inicial pareció determinar por sí mismo el tamaño promedio de los productos. El cambio en el tamaño promedio es un indicador de la tendencia de los cambios de tamaño de la población de partículas como un todo; sin embargo, las conclusiones hechas a partir de este dato deben ser complementadas con información obtenida a partir de otros análisis, Esta discusión se detalla en la sección 4.1.5.

Para los experimentos realizados con el material sin cribar, el comportamiento del tamaño promedio de la población de partículas fue muy similar al mostrado por la fracción $<45 \mu\text{m}$, tal como sucedió para otras variables de respuesta discutidas para esta fracción. Sin embargo, las diferencias que se presentan en la evolución del tamaño promedio entre esta fracción y el material sin cribar, probablemente se deben a la combinación de los efectos de todas las partículas que constituyen a este último.

La Figura 4.15 muestra la relación existente entre el cambio de la fracción de partículas de polvo ($<20 \mu\text{m}$) y el cambio de tamaño promedio para la totalidad de los experimentos de oxidación realizados en el presente estudio. La línea punteada en la gráfica separa los experimentos que presentaron valores positivos y negativos del cambio de la fracción volumen de polvo, indicando la producción y consumo neto de polvo, respectivamente.

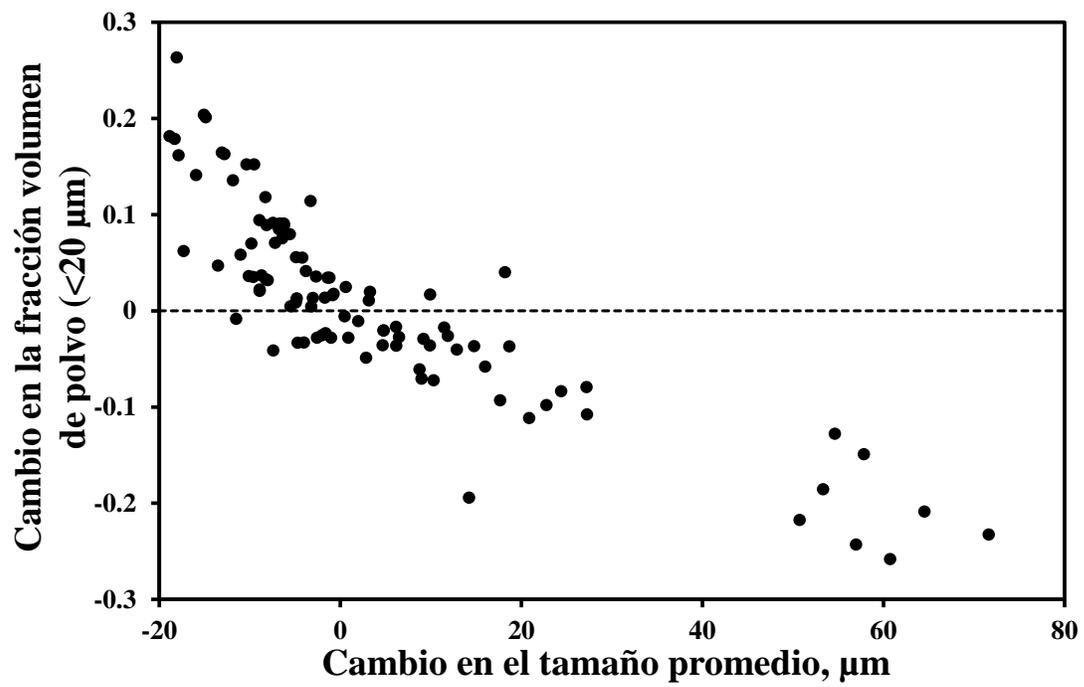


Figura 4.15.- Comparación entre el cambio de la fracción volumen de polvo y el cambio del tamaño promedio para todos los experimentos de oxidación.

En general, se observa que los experimentos que mostraron un consumo neto de polvo, aumentaron su tamaño promedio, indicando que el fenómeno que prevaleció fue el de expansión, mientras que los experimentos que produjeron polvo, el tamaño promedio se redujo, por lo que la fragmentación fue el fenómeno responsable del cambio de tamaño.

Los puntos más alejados de la línea punteada representan los experimentos en los cuales las partículas recorrieron las distancias más grandes al interior de la cámara de reacción, es decir, 0.8 y 0.9 m, indicando que el tiempo de residencia es un factor fundamental de las transformaciones físicas de las partículas.

4.1.4 Morfología

Las Figuras 4.16 y 4.17 muestran fotografías de las partículas alimentadas para las fracciones $<45 \mu\text{m}$ y $>150 \mu\text{m}$, respectivamente, obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Dichas fracciones se muestran aquí como ejemplos. Las figuras muestran además, el tamaño relativo de estas fracciones. En general, las partículas de concentrado de cobre aparecen como no porosas y de geometría irregular.

El examen de las partículas reaccionadas indicó que la fracción más fina, $<45 \mu\text{m}$, se fragmentó de forma severa, tal como se muestra en la Figura 4.18. En algunos casos, la forma irregular de las partículas alimentadas desapareció y adoptaron una forma esférica, lo que evidencia su fusión durante el vuelo. Algunas de las partículas más grandes se encontraron cubiertas por partículas muy finas ($<10 \mu\text{m}$) adheridas a su superficie.

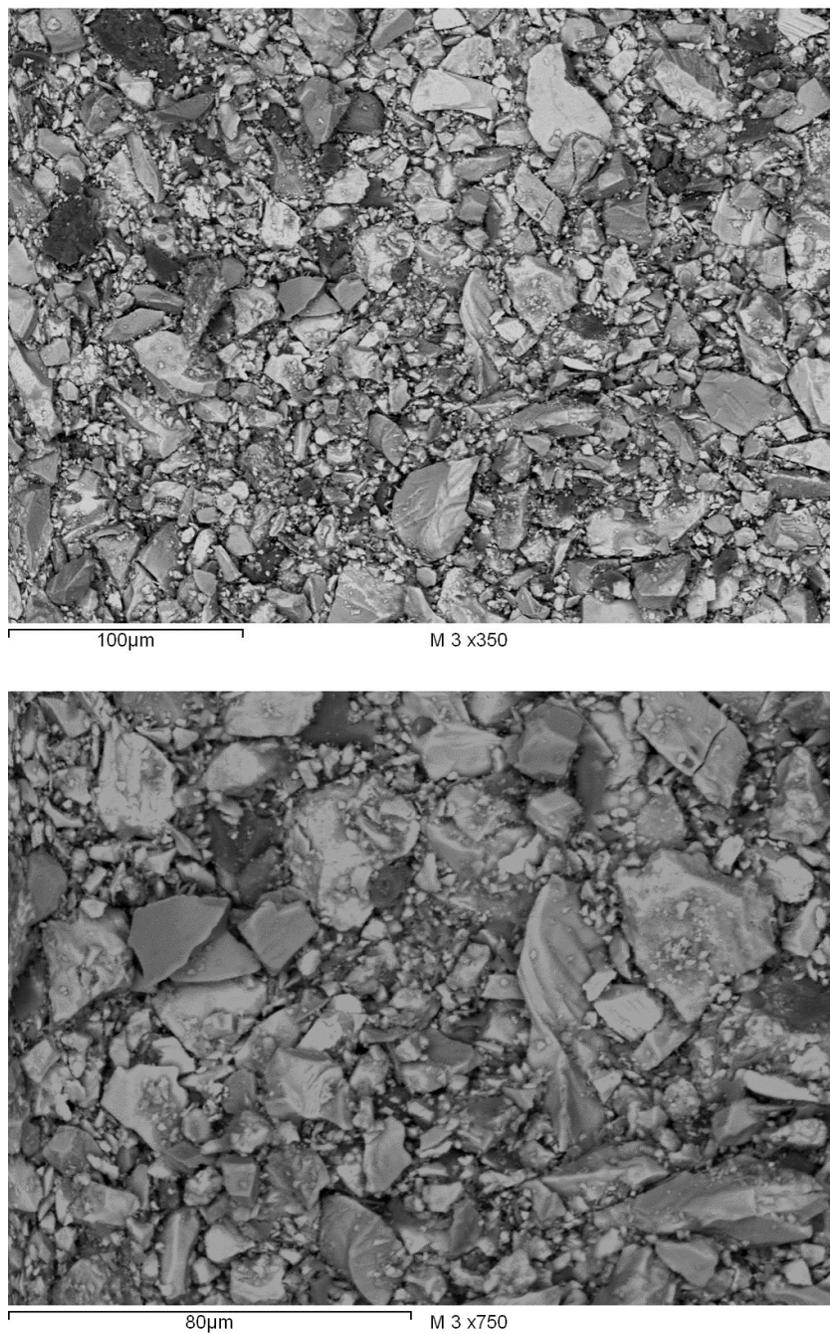


Figura 4.16.- Partículas de concentrado de cobre de la alimentación.
Fracción <math><45 \mu\text{m}</math>.

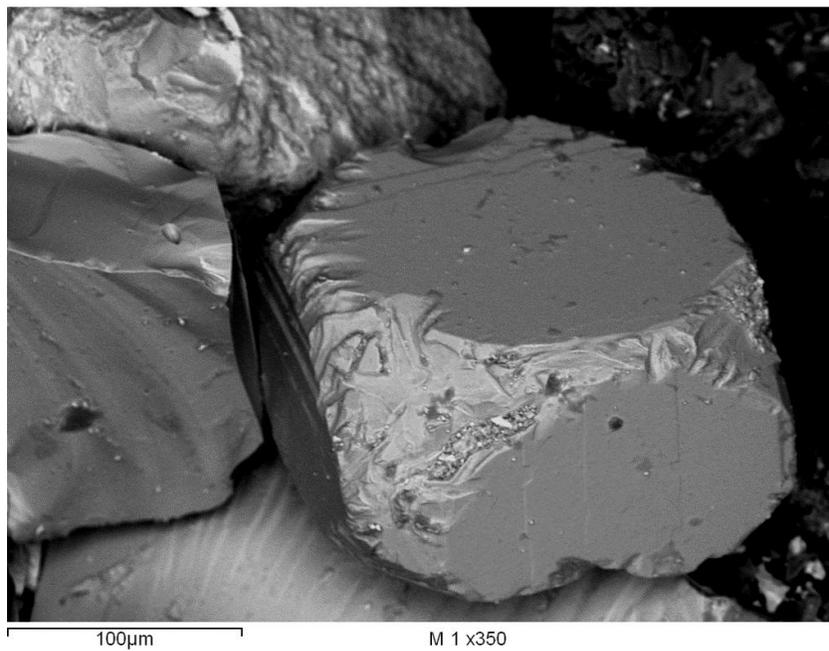
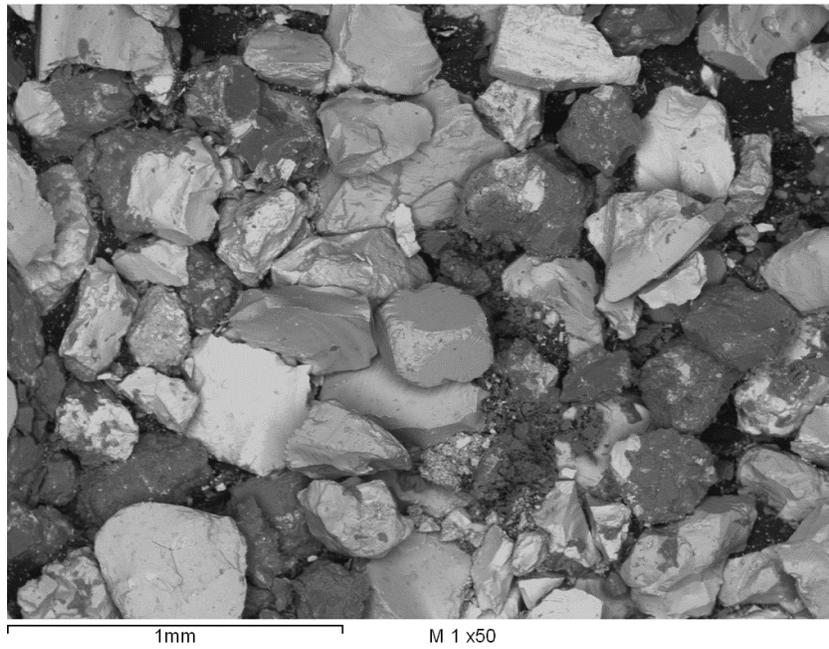


Figura 4.17.- Partículas de concentrado de cobre de la alimentación.
Fracción >150 µm.

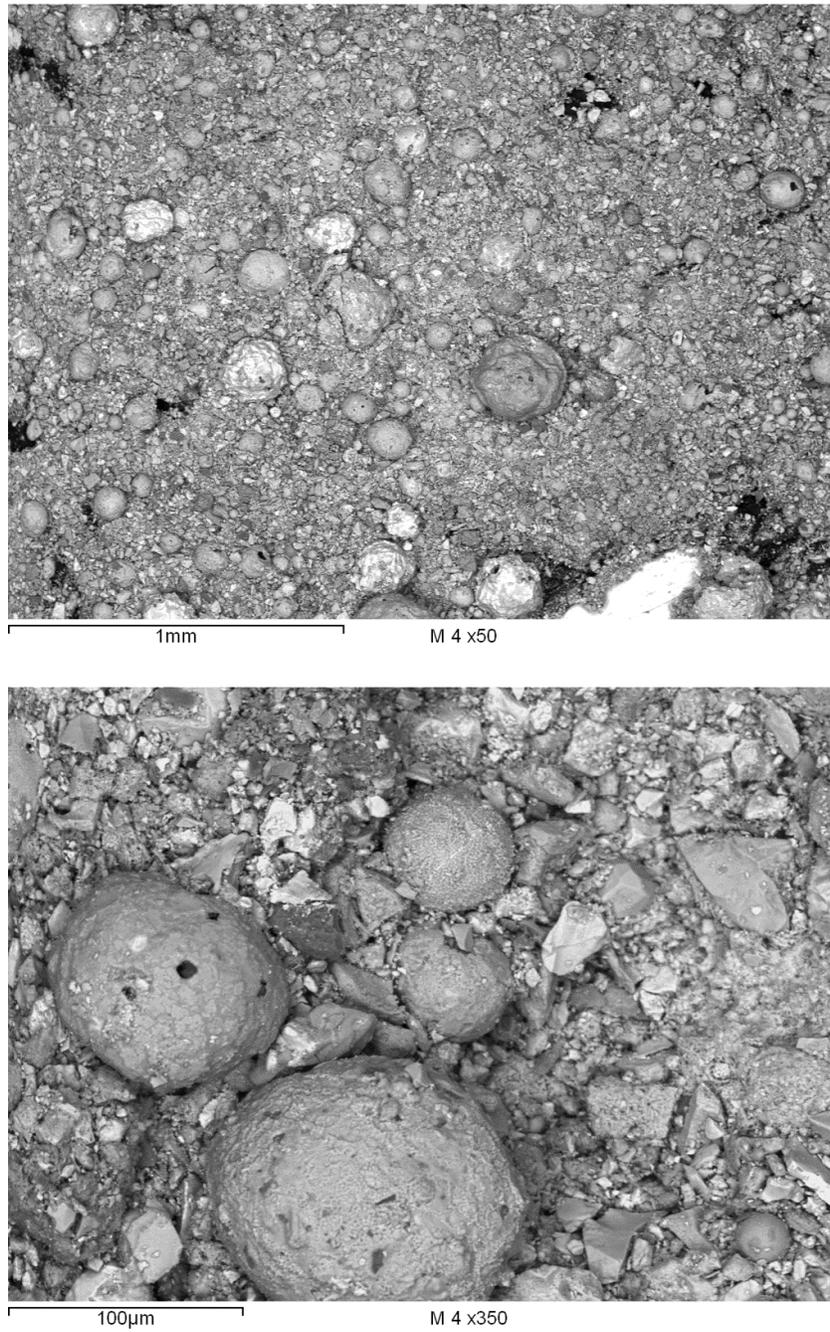


Figura 4.18.- Partículas oxidadas de concentrado de cobre. Fracción <math>< 45 \mu\text{m}</math>. Recolectadas a 0.9 m de la punta de la lanza de alimentación, 70% de O_2 en el gas de proceso.

Por otra parte, se observó la presencia de cenósferas así como de partículas huecas llenas de finos (plerósferas). El diámetro de ciertas partículas fue superior a 100 μm , es decir, se generaron partículas significativamente más grandes que las alimentadas, lo cual respalda la hipótesis de la expansión de partículas durante su vuelo por la cámara de reacción. La superficie de las partículas finas reaccionadas, en general, fue lisa, mientras que la superficie de las partículas grandes fue irregular (no lisa) y porosa.

La Figura 4.19 muestra partículas reaccionadas de la fracción más grande, es decir, $>150 \mu\text{m}$, recolectadas a 0.9 m a partir de la punta de la lanza de alimentación. Las partículas oxidadas de esta fracción conservaron su forma irregular original y su tamaño fue similar al de las partículas alimentadas. Sin embargo, se observaron grietas superficiales en algunas de ellas, las cuales pudieron ser resultado de reacciones de oxidación que se llevaron a cabo de manera parcial o debido al estrés térmico al cual fueron sometidas las partículas.

Tomando como criterio los cambios en la morfología de las partículas reaccionadas respecto al de las partículas iniciales como un indicativo de su grado de oxidación, las imágenes mostradas en la Figura 4.19 indican la poca reactividad de las partículas de la fracción $>150 \mu\text{m}$ causada por su tamaño.

Las diferencias encontradas en los cambios en la morfología de las partículas para las fracciones mostradas, respalda la hipótesis de que el tamaño de partícula inicial por sí solo determina el grado de fragmentación y expansión de las partículas reaccionadas, y consecuentemente el tamaño de partícula final de los productos.

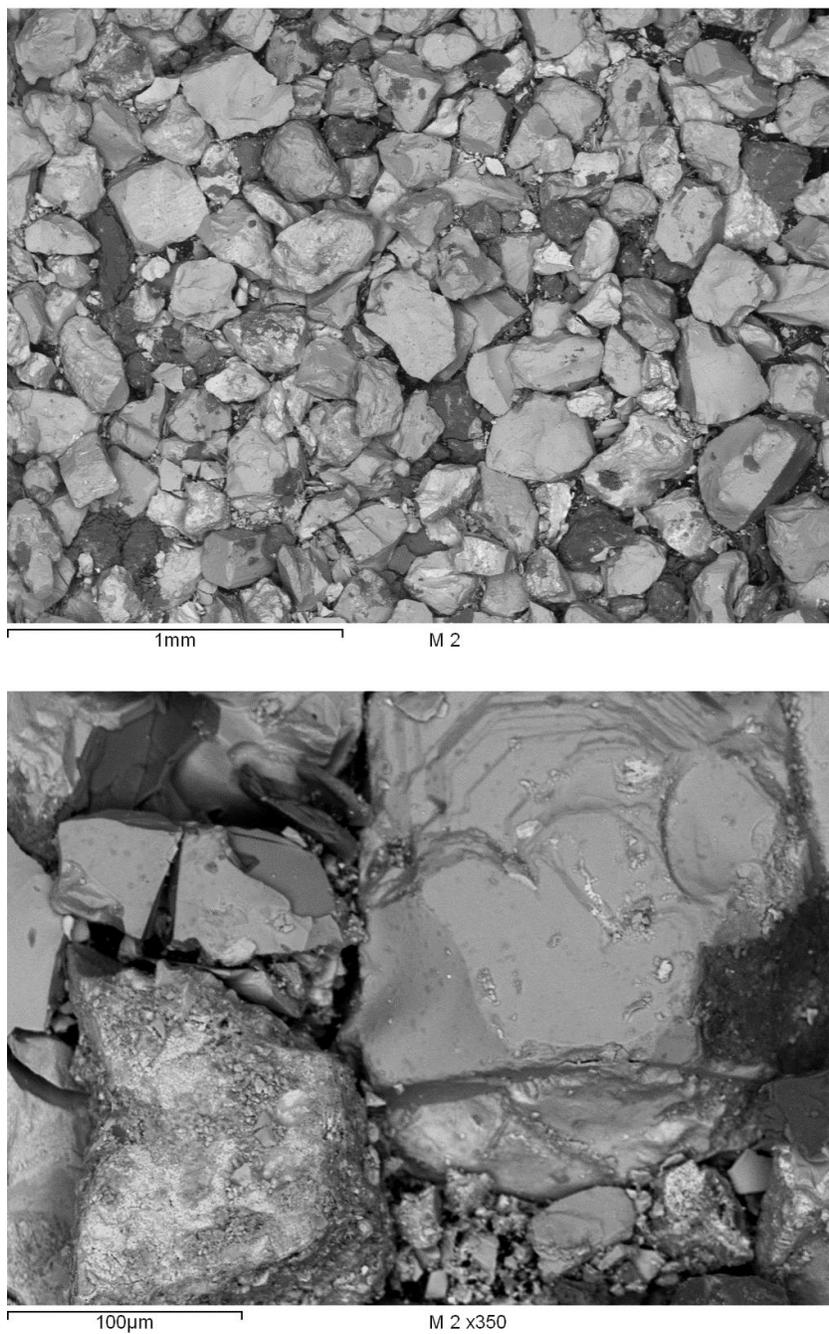


Figura 4.19.- Partículas oxidadas de concentrado de cobre. Fracción >150 µm. Recolectadas a 0.9 m de la punta de la lanza de alimentación, 70% de O₂ en el gas de proceso.

La morfología de las partículas de polvo (<20 μm) en las muestras oxidadas fue variable. Algunas de las partículas finas presentaron una superficie lisa, como en la Figura 4.18. Algunas de ellas se convirtieron en cenósferas y presentaron pequeñas cavidades por las cuales probablemente expulsaron gas y material fundido desde su interior. La mayor parte de las partículas de polvo presentaron superficies irregulares (no lisas) y con grietas, como las mostradas en ambas imágenes de la Figura 4.18.

En resumen, las fracciones de tamaño grandes tendieron a producir partículas parcialmente oxidadas que conservaron su forma irregular al ser recolectadas en el receptáculo. Las partículas finas que se fundieron completamente se convirtieron en esferas y presentaron una superficie lisa. Las partículas grandes, por otro lado, tuvieron una superficie más irregular y porosa. Adicionalmente, se observaron partículas grandes, huecas y de forma irregular, así como cenósferas que mostraron cavidades en su superficie con partículas pequeñas dentro de ellas. La formación de partículas esféricas huecas fue mayor en la fracción <45 μm .

Durante la oxidación de calcopirita reportada por Jones y Davenport^[15], los autores observaron una tendencia hacia la formación de cenósferas huecas con la expulsión de material. Las cenósferas formadas presentaron un alto contenido de hierro, lo que sugiere que este elemento actuó como un “pegamento” para las partículas. Lo anterior concuerda con los resultados obtenidos en el presente estudio, en el cual se observó que la estructura de las partículas esféricas, los fragmentos y las cenósferas formados, permanecía unida debido a la presencia de óxidos de hierro y cobre formando una costra porosa.

Por otra parte, se observaron algunos aglomerados como los mostrados en las imágenes de la Figura 4.18. La cantidad de aglomerados observados mediante SEM fue menor conforme el tamaño de partícula en la alimentación aumentó. El tamaño de los aglomerados obtenidos con las fracciones más finas en la alimentación, fueron al menos el doble en tamaño comparado con el de las partículas alimentadas. En promedio los aglomerados presentaron un tamaño de 100 μm .

Los aglomerados posiblemente se formaron en el receptáculo antes de que las partículas fundidas fueran enfriadas y solidificadas. Esto es debido a que la densidad de partículas en el horno es muy baja (menor a 0.01% en volumen). Por lo tanto, la probabilidad de colisiones partícula-partícula durante su vuelo en la cámara de reacción es escasa.

En general, las partículas grandes se oxidaron parcialmente mientras que las partículas pequeñas lo hicieron en un grado considerablemente mayor. No se observó un patrón de oxidación específico en las partículas reaccionadas. Se detectó la presencia de partículas con distintos grados de oxidación de tamaños diversos. Asimismo, se encontraron partículas con incrustaciones de óxidos de hierro y óxidos de cobre-hierro, así como también partículas en las que se formó un borde de óxidos de hierro alrededor de un núcleo de sulfuros sin reaccionar.

4.1.5 Mineralogía

La Figura 4.20 muestra los difractogramas de rayos X de las distintas fracciones de tamaño alimentadas al horno, así como del material sin cribar. En todos los casos, se detectó la presencia de dos especies mineralógicas principales: calcopirita (CuFeS_2) y pirita (FeS_2), identificadas en la figura con los símbolos Cp y Py, respectivamente. Las diferencias en la intensidad y amplitud de los picos en los difractogramas, indican variaciones en la composición mineralógica de cada fracción.

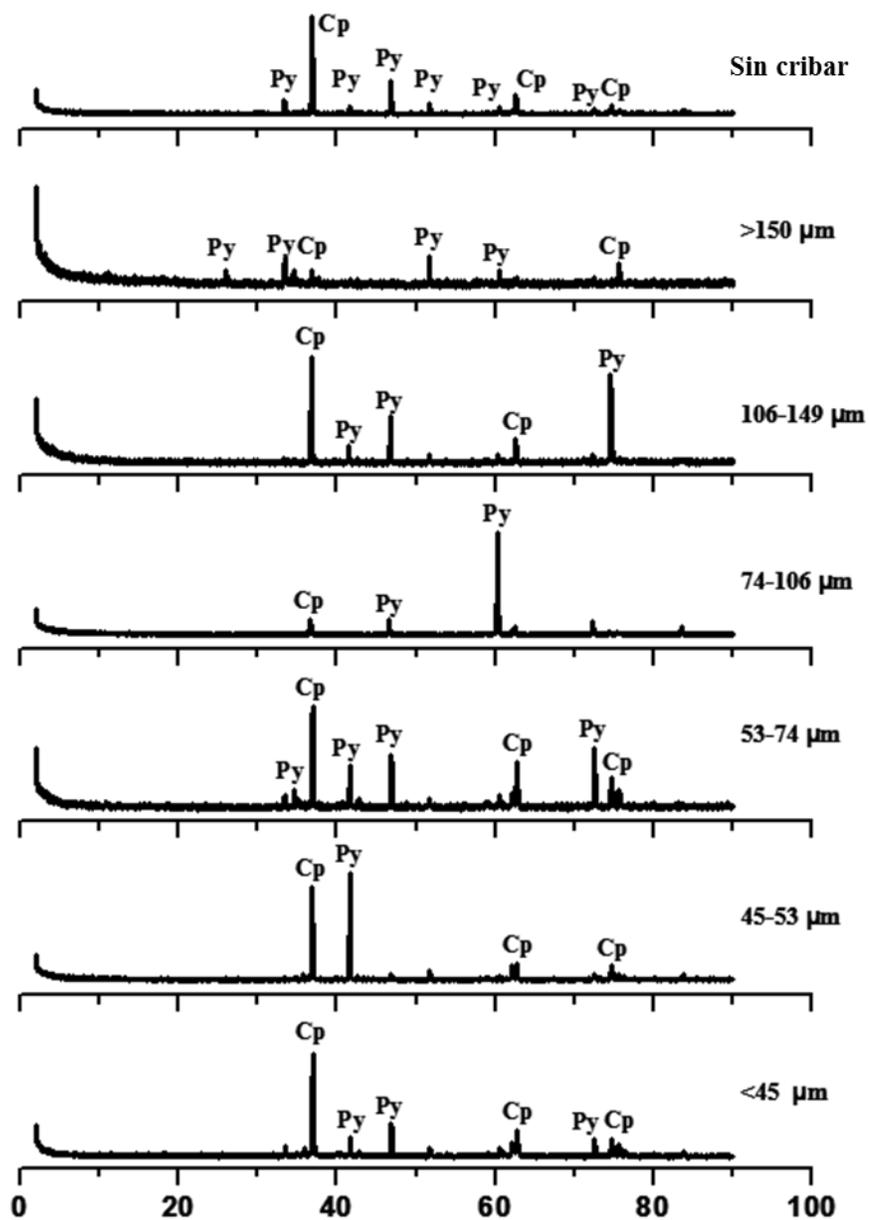


Figura 4.20.- Difractogramas de rayos X de las fracciones de tamaño y material sin cribar en la alimentación. Py: pirita, Cp: calcopirita.

Realizando un análisis semicuantitativo de los difractogramas mostrados en la Figura 4.20 por medio del software Match! se encontró que la calcopirita se concentró preferentemente en las fracciones más finas, mientras que la pirita lo hizo en las fracciones más grandes. Tal como ocurrió durante el análisis de otras variables de respuesta, la similitud entre los difractogramas de rayos X de la fracción $<45 \mu\text{m}$ y el material sin cribar, sugiere que este último se compuso principalmente de partículas de la fracción más pequeña estudiada ($<45 \mu\text{m}$).

Las Figuras 4.21-4.23 muestran los difractogramas obtenidos de las muestras oxidadas en función de su posición a lo largo de la cámara de reacción, para las fracciones $<45 \mu\text{m}$, 74-106 μm , así como para el material sin cribar. La comparación se realiza con el fin de investigar la evolución de la composición mineralógica de las fracciones de tamaño durante su oxidación en la cámara de reacción. Con fines comparativos, en cada una de ellas se incluye el difractograma correspondiente a la alimentación, $z = 0 \text{ m}$.

En general, la fracción más pequeña estudiada, $<45 \mu\text{m}$, experimentó cambios drásticos en su composición mineralógica durante todo su recorrido en la cámara de reacción. Estos cambios, se observaron desde la distancia más corta incluida en la Figura 4.21, 0.3 m, lo que indica la alta reactividad de esta fracción de tamaño.

La Figura 4.23 indica que cuando aumentó el tamaño de partícula a la fracción 74-106 μm , el tiempo requerido para que las partículas experimenten cambios en su mineralogía, fue significativamente mayor. Estos resultados, indicaron nuevamente que el tamaño de partícula es un factor determinante en el comportamiento de oxidación de las partículas de concentrado de cobre.

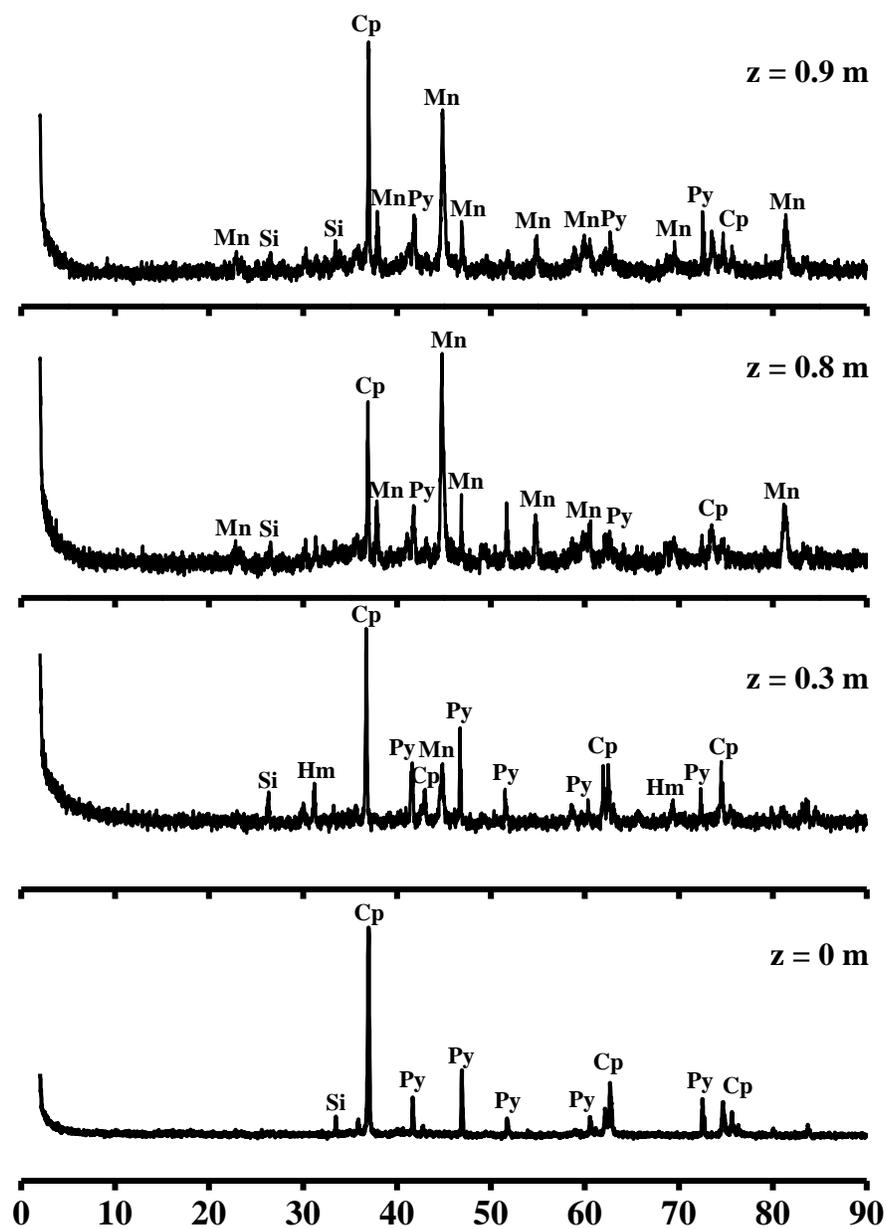


Figura 4.21.- Difractogramas de rayos X de la fracción $<45 \mu\text{m}$ en la alimentación y de las muestras oxidadas. Py: pirita, Cp: calcopirita, Si: sílice, Mn: magnetita, Hm: hematita.

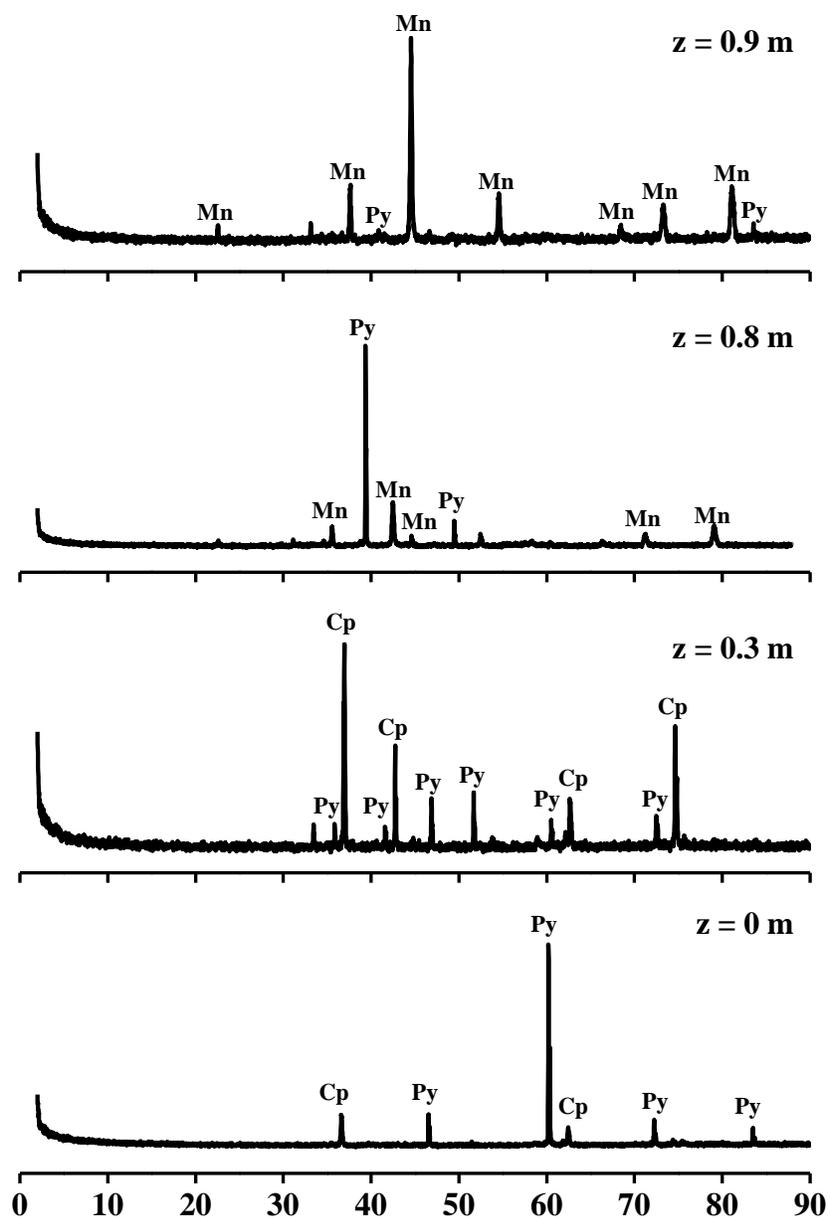


Figura 4.22.- Difractogramas de rayos X de la fracción 74-106 μm en la alimentación y de las muestras oxidadas. Py: pirita, Cp: calcopirita, Mn: magnetita.

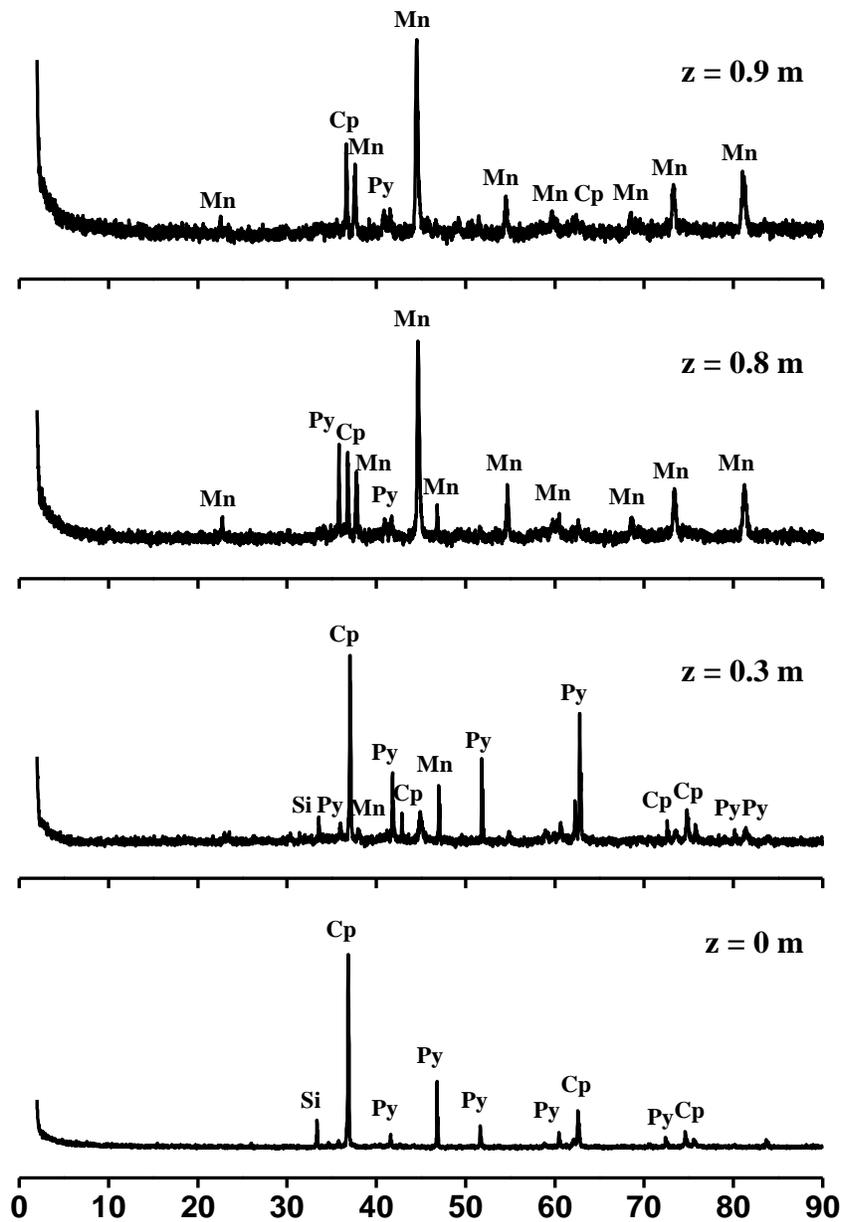


Figura 4.23.- Difractogramas de rayos X del material sin cribar en la alimentación y de las muestras oxidadas. Py: pirita, Cp: calcopirita, Si: sílice, Mn: magnetita.

En la Figura 4.21, se observa la formación de magnetita (Fe_3O_4) y hematita (Fe_2O_3) así como un descenso del contenido de pirita en la fracción $<45 \mu\text{m}$, durante los primeros 0.3 m del recorrido de las partículas dentro de la cámara de reacción. Tras aumentar este recorrido a 0.8 y 0.9 m en el horno, la presencia de magnetita en las partículas se volvió más significativa, convirtiéndose en la especie mineralógica predominante en esta fracción. Asimismo, el contenido de calcopirita en las muestras oxidadas, disminuyó gradualmente con respecto al material alimentado. La disminución de esta especie mineralógica está relacionada con la aparición de óxidos de cobre y hierro (Cu_2FeO_4) denominados comúnmente como ferritas. Es importante señalar que los patrones de difracción de la magnetita y de las ferritas son bastante similares y los picos de los difractogramas que fueron comunes para ambas especies fueron identificados indistintamente como magnetita.

Por otro lado, la composición mineralógica de la fracción 74-106 μm permaneció prácticamente constante durante los primeros 0.3 m a lo largo del reactor. Sin embargo, al aumentar el recorrido de las partículas a 0.8 y 0.9 m, el contenido de pirita y calcopirita en las muestras oxidadas fue bajo en comparación al de magnetita, resultando prácticamente indetectable. Lo anterior sugiere que el punto de ignición de las partículas, es decir, el momento en el cual se llevan a cabo las reacciones de oxidación de manera casi completa, ocurrió en una distancia recorrida por las partículas entre 0.8 y 0.9 m al interior del horno. De la misma forma que para el caso de la fracción $<45 \mu\text{m}$, la similitud entre los difractogramas de la magnetita y los óxidos de hierro y cobre, no hizo posible distinguirlos entre sí.

Tal como ocurrió para otras variables de respuesta en el presente estudio, el comportamiento del material sin cribar, respecto a la evolución de su composición mineralógica durante el vuelo de las partículas en la cámara de reacción, resultó ser muy similar al de la fracción más pequeña estudiada ($<45 \mu\text{m}$). Las diferencias encontradas entre ambos materiales sugiere que son el resultado de la suma de los efectos de las distintas fracciones contenidas en el material sin cribar.

Un análisis más detallado acerca de la evolución de la mineralogía de las distintas fracciones utilizadas fue realizado a través de la técnica de QEMSCAN, la cual combina estudios de SEM y de difracción de rayos X por energías dispersivas^[43]. Los resultados obtenidos de estos estudios consisten en imágenes de la sección pulida de la muestra, en las cuales se les asigna de manera arbitraria un color a cada una de las especies mineralógicas detectadas por el equipo. De esta manera, se puede obtener información de la estructura interna de las partículas, así como de su composición mineralógica.

Las imágenes obtenidas del análisis de QEMSCAN para las fracciones alimentadas utilizadas en el presente estudio, son mostradas en las Figuras 4.24 y 4.25. En estas imágenes se aprecia el tamaño relativo de las partículas presentes en las fracciones, así como su forma angular e irregular. De acuerdo a la distribución de colores en las imágenes, se observa que todas las fracciones de tamaño en la alimentación están compuestas principalmente de calcopirita (CuFeS_2), pirita (FeS_2) y calcocita (Cu_2S). La presencia de esta última especie no pudo ser detectada a través de DRX, ya que su concentración es muy pequeña e inferior al límite de detección del equipo.

Asimismo, se observa que las especies mineralógicas de cobre, tal como la calcopirita y la calcocita, se distribuyeron preferentemente en las fracciones de tamaño más pequeñas (Figura 4.24), mientras que la pirita lo hizo en las fracciones más grandes (Figura 4.25). En general, se observó que las partículas individuales están compuestas de una especie mineralógica; se observaron pocas partículas formadas por dos o más especies mineralógicas.



Figura 4.24.- Imágenes de falso color de las fracciones (a) $< 45 \mu\text{m}$, (b) 45-53 μm , (c) 53-74 μm y (d) 74-106 μm en la alimentación. La lista de colores indica la especie mineralógica presente en la muestra.

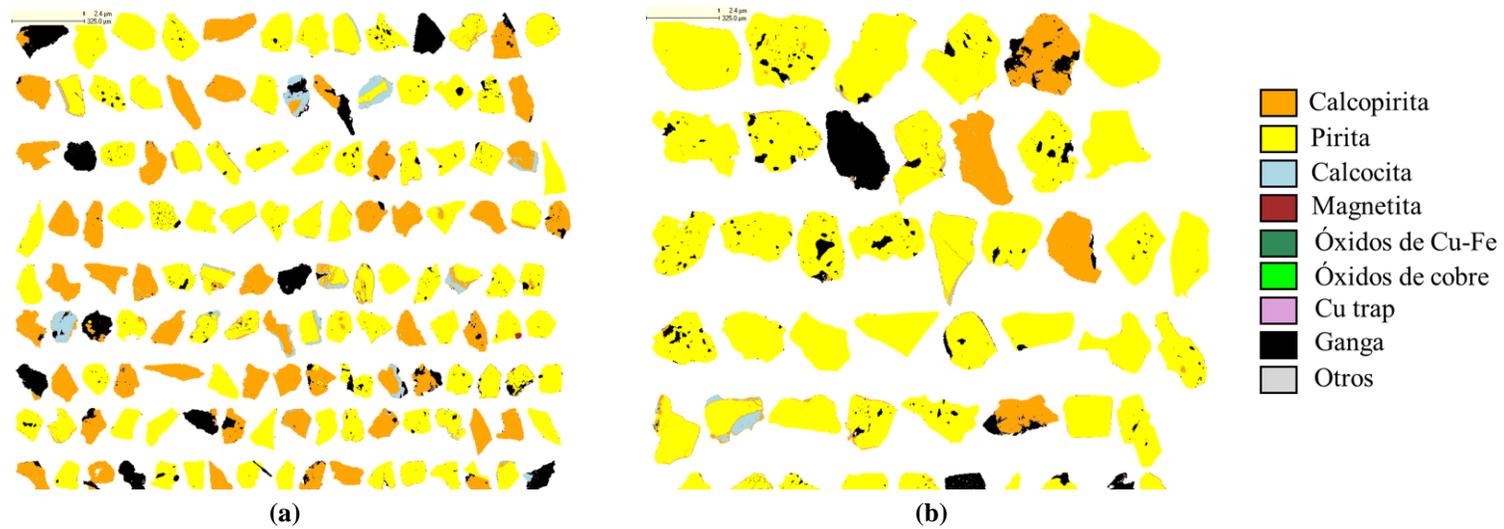


Figura 4.25.- Imágenes de falso color de las fracciones (a) 106-149 μm , y (b) $>150 \mu\text{m}$ en la alimentación.

La lista de colores indica la especie mineralógica presente en la muestra.

La Figura 4.26 muestra la imagen obtenida del estudio de QEMSCAN para el material original sin cribar en la alimentación. Se observa la amplia distribución de tamaños de partícula que componen a este material. De acuerdo a la escala de referencia, la proporción de partículas de tamaño $>100\ \mu\text{m}$ es considerablemente menor que las que poseen un tamaño menor a este tamaño. Asimismo, se observa que las partículas grandes ($100\text{-}300\ \mu\text{m}$) están compuestas principalmente de pirita, mientras que las partículas más pequeñas se componen de calcopirita.

De la misma manera que para las fracciones cribadas, las partículas del material sin cribar poseen una geometría irregular. Es importante señalar que a partir de los resultados de los análisis de QEMSCAN, no fue detectada la presencia de especies oxidadas de hierro y cobre en las distintas fracciones de tamaño alimentadas ni en el material sin cribar.

Un análisis similar fue realizado para las muestras oxidadas de las fracciones $<45\ \mu\text{m}$, $45\text{-}53\ \mu\text{m}$ y $74\text{-}106\ \mu\text{m}$, recolectadas a 0.3, 0.8 y 0.9 m medida desde la punta de la lanza de alimentación. Las Figuras 4.27-4.29 muestran las imágenes de las partículas de estas fracciones, las cuales fueron oxidadas a 70% de O_2 en el gas de proceso. Para todos los casos, se incluye la imagen de las partículas del material alimentado en cada fracción para fines comparativos.

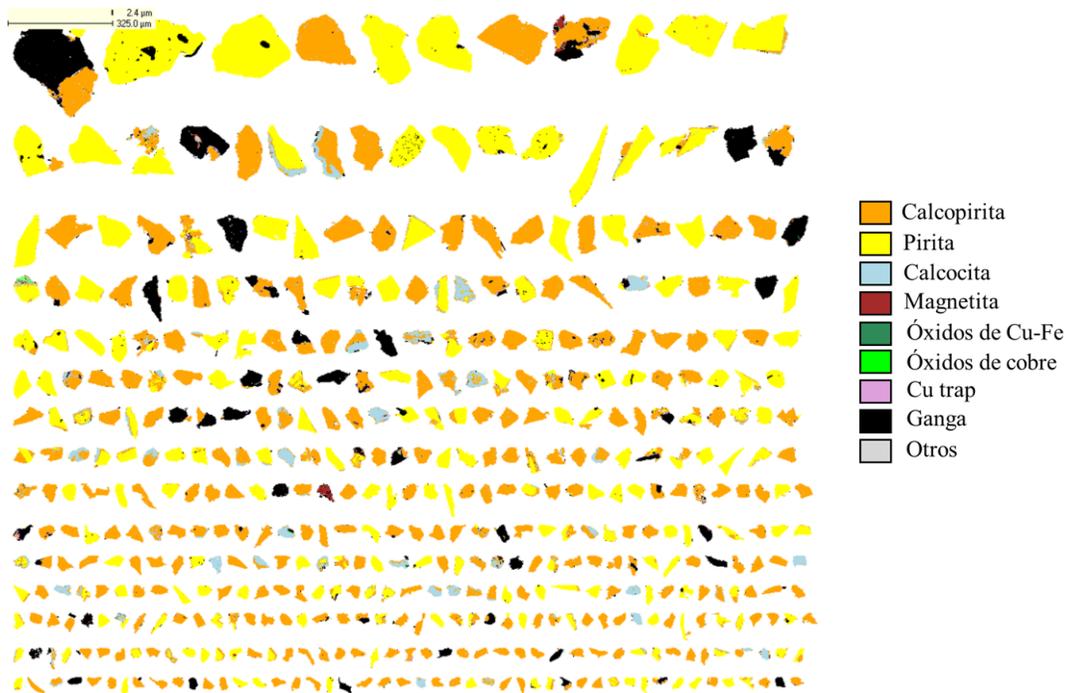


Figura 4.26.- Imágenes de falso color del material sin cribar en la alimentación.

La lista de colores indica la especie mineralógica presente en la muestra.



Figura 4.27.- Imágenes de falso color de las muestras oxidadas de la fracción $<45 \mu\text{m}$ y del material alimentado.

Distancia recorrida en la cámara de reacción (a) $z = 0$ m, (b) 0.3 m, (c) 0.8 m y (d) 0.9 m.

La lista de colores indica la especie mineralógica presente en la muestra.



Figura 4.28.- Imágenes de falso color de las muestras oxidadas de la fracción 45-53 μ m y del material alimentado.

Distancia recorrida en la cámara de reacción (a) $z = 0$ m, (b) 0.3 m, (c) 0.8 m y (d) 0.9 m.

La lista de colores indica la especie mineralógica presente en la muestra.

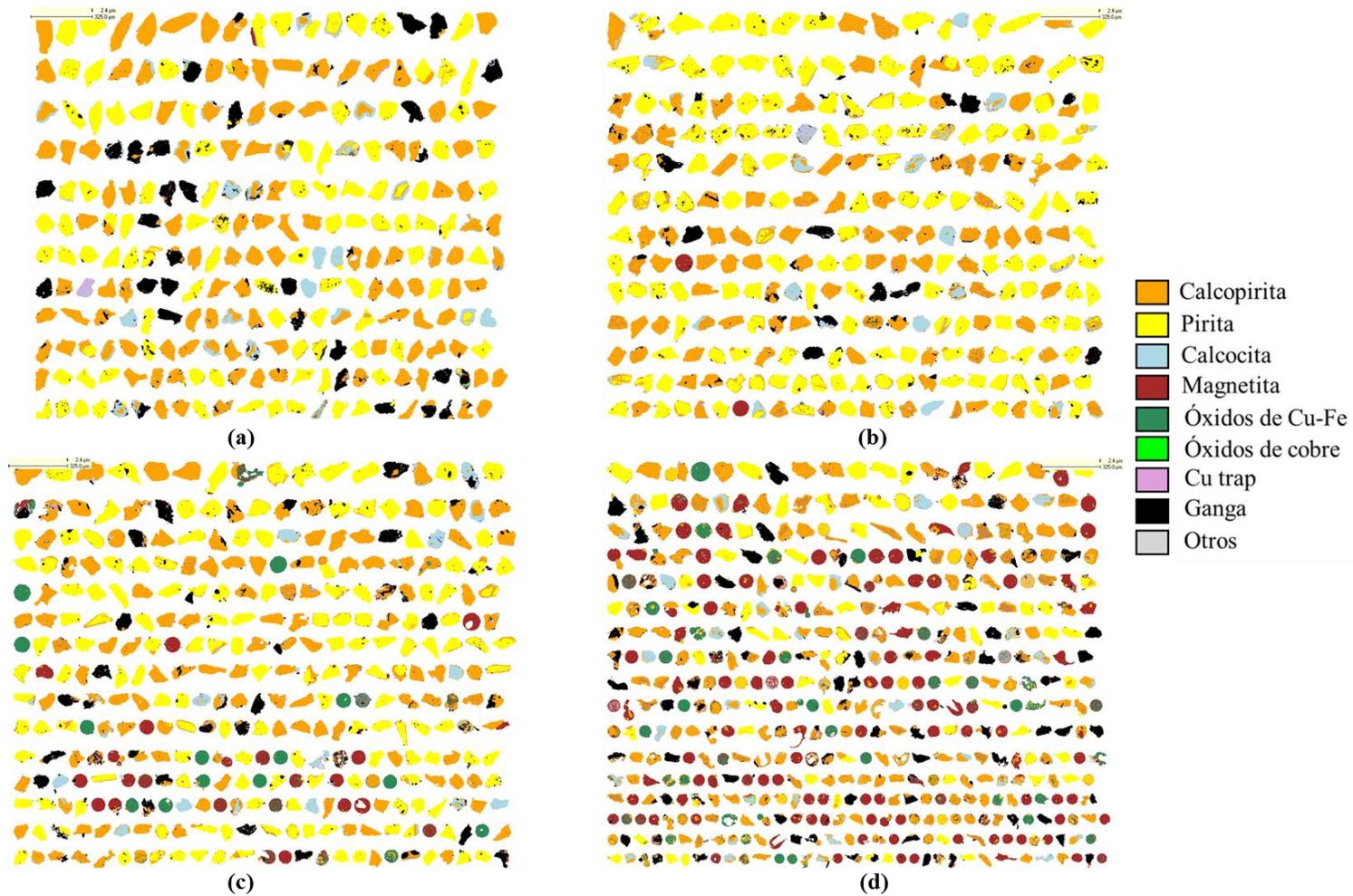


Figura 4.29.- Imágenes de falso color de las muestras oxidadas de la fracción 74-106 μm y del material alimentado.

Distancia recorrida en la cámara de reacción (a) $z = 0$ m, (b) 0.3 m, (c) 0.8 m y (d) 0.9 m.

La lista de colores indica la especie mineralógica presente en la muestra.

De acuerdo a la Figura 4.27, los cambios en la morfología, composición y tamaño de las partículas de la fracción $<45 \mu\text{m}$ son notorios. Dichos cambios se observan desde las etapas tempranas de oxidación (0.3 m) y se acentuaron gradualmente a medida que las partículas viajaron mayor distancia en la cámara de reacción.

En las partículas se identificaron las siguientes especies mineralógicas, las cuales corresponden a sulfuros sin reaccionar: calcopirita (CuFeS_2), pirita (FeS_2) y calcocita (Cu_2S). Asimismo se identificaron magnetita (Fe_3O_4), óxidos de cobre-hierro o ferritas (Cu_2FeO_4) y cuprita (Cu_2O) que corresponden a productos de oxidación. El análisis de las imágenes indica la existencia de partículas angulares, esféricas, fragmentos de partículas, aglomerados, cenósferas (partículas huecas) y plerósferas (partículas esféricas grandes conteniendo partículas de menor tamaño), de diversos tamaños y grados de oxidación.

La presencia de partículas esféricas y fragmentos indica que los cambios en la geometría de las partículas se debieron principalmente a la fusión y la fragmentación de las partículas, respectivamente. La composición de las esferas observadas fue similar a la de las partículas alimentadas, indicando que las reacciones de oxidación se llevaron a cabo de manera parcial durante todo el recorrido en la cámara de reacción. Algunas de ellas presentaron una capa porosa de óxidos en su superficie y al interior de esta un núcleo de sulfuros sin reaccionar. Asimismo, la Figura 4.27(c) muestra una cantidad significativamente menor de partículas esféricas completamente oxidadas compuestas en su mayoría de magnetita y ferritas. En contraste las partículas fragmentadas presentaron un grado de oxidación mayor, compuestas principalmente de magnetita.

El tamaño de las esferas parcialmente oxidadas varió entre 50 y 300 μm , representando un aumento superior al 100 % con respecto al tamaño de las partículas alimentadas. Las Figuras 4.27(c) y (d) muestran que las esferas altamente oxidadas presentaron un tamaño ligeramente mayor (30-50 μm) en relación al tamaño de las partículas en la alimentación. Los fragmentos generados se distribuyeron en un intervalo más amplio de tamaños, entre 0-300 μm . El

tamaño de los fragmentos fue determinado por la severidad de la fragmentación de la partícula de la cual se generaron. Una característica importante observada en la Figura 4.27, fue la actuación de las especies oxidadas de hierro (principalmente magnetita) como “pegamento” las cuales brindaron estabilidad a la estructura de las partículas para evitar su completa desintegración tras fragmentarse.

La Figura 4.27 (c) y (d) muestra la formación de aglomerados compuestos de partículas de diversas formas y tamaños. El tamaño global de estos aglomerados correspondió a la suma de los tamaños de las partículas individuales que lo formaron. La generación de estos aglomerados fue posible que ocurriera durante la recolección de las partículas en el receptáculo previo a su enfriamiento, dado que, como se mencionó anteriormente, el material sólido fue alimentado de manera muy diluida y las colisiones partícula-partícula fueron poco probables.

Las imágenes incluidas en la Figura 4.27 muestra la existencia de partículas esféricas huecas en las muestras oxidadas, de tamaño y composición diversos, las cuales reciben el nombre de cenósferas. La formación de las partículas con estas características está relacionada con la expulsión de material fundido desde el interior a través de los poros^[5]. La formación de cenósferas puede seguir dos caminos: a) la expulsión gradual y continua de material fundido hasta que las partículas alcancen el punto de muestreo en el receptáculo y b) que se produzca el bloqueo de los poros y la partícula se fragmente levemente dejando una partícula esférica hueca con cavidades en su superficie. Ambos tipos de cenósferas fueron detectadas en las muestras oxidadas.

La Figura 4.27 muestra partículas con una estructura similar a las cenósferas conteniendo partículas esféricas de menor tamaño en su interior. Este tipo de partículas recibe el nombre de plerósferas. El mecanismo de formación de este tipo de partículas es muy similar al de las cenósferas, sin embargo el material fundido al interior de estas no es descargado al exterior y permanece dentro de la partícula hasta el momento de ser muestreadas en el receptáculo.

La composición del material en la superficie así como de las partículas en su interior fue diversa.

El análisis de los datos mostrados en la Figura 4.27 indica que no hay un mecanismo único responsable de los cambios de tamaño, composición y morfología de las partículas de la fracción $<45 \mu\text{m}$ durante su oxidación en la cámara de reacción. La tendencia general observada fue la generación de partículas, o fragmentos de estas, con un tamaño mayor respecto del alimentado. El aumento de tamaño de las partículas sugiere la expansión de las partículas debido a la acumulación y evolución de gas producido en su interior. Por otro lado, se detectó la presencia de fragmentos de partículas de tamaños diversos y composición mineralógica variada. La generación de fragmentos de mayor tamaño en comparación al de las partículas alimentadas indica la necesidad de un análisis más detallado sobre los cambios de tamaño dado que la fragmentación no es un indicativo en sí de reducción de las dimensiones globales de la población de partículas.

De manera similar, la Figura 4.28 muestra las imágenes de QEMSCAN obtenidas de las muestras oxidadas y del material alimentado para la fracción $45\text{-}53 \mu\text{m}$. La composición, morfología y tamaño de las partículas permanecieron sin cambios apreciables durante los primeros 0.3 m de la cámara de reacción, tomándoles más tiempo que la fracción $<45 \mu\text{m}$, para que las reacciones de oxidación se activaran. Esto indica una reactividad menor de las partículas de la fracción $45\text{-}53 \mu\text{m}$ respecto de la fracción $<45 \mu\text{m}$. Lo anterior probablemente causado por resistencias más altas a la transferencia de calor y masa ocasionado por el aumento de tamaño de las partículas, requiriéndose un tiempo más largo para su calentamiento hasta la temperatura de ignición. Por lo tanto, el tiempo de residencia de las partículas en la cámara de reacción presentó un efecto considerable sobre su comportamiento de oxidación

El análisis de las imágenes de las partículas que recorrieron 0.8 y 0.9 m al interior de la cámara de reacción muestran que la morfología y composición de las partículas reaccionadas

con la fracción 53-74 μm es similar a la de las partículas oxidadas de la fracción <45 μm , es decir, se encontraron partículas esféricas, angulares, fragmentos, aglomerados, cenósferas y plerósferas de diversos tamaños y distintos grados de oxidación. Sin embargo, las imágenes no proporcionan evidencia relacionada con la expansión de las partículas, y solamente se registró de manera general, una disminución de las dimensiones de las partículas respecto de las alimentadas, lo que indica que se fragmentaron.

En relación a la composición de las partículas en las muestras oxidadas, se produjo una cantidad mayor de Cu_2FeO_4 en comparación con la fracción <45 μm , aun cuando la magnetita representó la principal especie oxidada en las muestras. De acuerdo a la morfología de las partículas, no existe evidencia clara sobre fragmentación severa en las partículas.

Las imágenes obtenidas de las muestras oxidadas para una de las fracciones de mayor tamaño utilizadas en el presente estudio, 74-106 μm , son mostradas en la Figura 4.27. En ella se incluye imágenes de las partículas del material alimentado para comparación. De manera general se observa que los cambios más significativos en términos del tamaño, composición y morfología se registraron durante el trayecto más largo recorrido por las partículas al interior de la cámara de reacción, es decir, 0.9 m, y solamente cambios marginales se observaron dentro de los primeros 0.8 m. Esta distancia resultó mayor que la requerida por las fracciones <45 μm y 45-53 μm , indicando nuevamente, que el tamaño de partícula tiene un efecto considerable sobre el comportamiento de oxidación de las partículas de concentrado de cobre en condiciones de fusión instantánea.

De manera general, se observa una disminución en las dimensiones globales de las partículas durante su vuelo en la cámara de reacción. Dicha disminución en los tamaños de las partículas resultó ser mayor que para el caso de la fracción 45-53 μm , indicando que la fragmentación predominó durante el vuelo de las partículas en la cámara de reacción. Las imágenes no muestran evidencia clara relacionada con la expansión de las partículas.

La composición y geometría de las partículas oxidadas fue muy similar a la de las partículas alimentadas, es decir presentaron una geometría angular e irregular y se formaron principalmente de calcopirita y pirita, sin embargo se detecta una presencia importante de partículas esféricas completamente oxidadas compuestas de Fe_3O_4 así como de Cu_2FeO_4 . Por otro lado, la existencia de aglomerados, partículas fragmentadas, cenósferas y plerósferas no fue significativa en la población de partículas.

Los resultados mostrados del análisis QEMSCAN para las tres fracciones indican que el tamaño de las partículas presentó el efecto más notable sobre el comportamiento de oxidación, seguido por la composición de las partículas alimentadas y el tiempo de residencia de estas dentro de la cámara de reacción. Las partículas de la fracción más pequeña utilizada en el estudio mostraron ser más reactivas y su reactividad disminuye conforme el tamaño de estas aumenta. Solamente para el caso de la fracción más pequeña utilizada, se registró un aumento en las dimensiones globales de la población de partículas, ocurriendo lo contrario para las fracciones de tamaño superior a esta

La Figura 4.30 muestra las imágenes obtenidas del estudio de QEMSCAN de las partículas alimentadas así como de las muestras oxidadas para el material original sin cribar. Es importante señalar que este material se compone de todas las fracciones utilizadas en el estudio y por lo tanto este material presenta la distribución de tamaños de partícula más amplia. De acuerdo a los datos mostrados en esta figura, el comportamiento de oxidación del material sin cribar pudo ser explicado como una contribución de las fracciones de tamaño individuales. De esta manera, se observan cambios de tamaño, morfológicos y en la composición de las partículas respecto de las alimentadas, desde la distancia más pequeña recorrida al interior del horno, presentándose de manera más evidente conforme esta distancia aumenta.



Figura 4.30.- Imágenes de falso color de las muestras oxidadas y del material alimentado sin cribar.

Distancia recorrida en la cámara de reacción (a) $z = 0$ m, (b) 0.3 m, (c) 0.8 m y (d) 0.9 m.

La lista de colores indica la especie mineralógica presente en la muestra.

De acuerdo a las imágenes, la composición de las partículas resultó ser similar para las fracciones de tamaño $<45\ \mu\text{m}$, $45\text{-}53\ \mu\text{m}$ y $74\text{-}106\ \mu\text{m}$, encontrándose partículas compuestas de sulfuros de cobre y hierro sin reaccionar así como las especies oxidadas Fe_3O_4 y Cu_2FeO_4 .

En relación a la morfología de las partículas oxidadas, se detectó la presencia de todos los tipos de partículas mencionadas con anterioridad: partículas esféricas, angulares, aglomerados, fragmentos de partícula, cenósferas y plerósferas, de distintos tamaños y grados de oxidación diversos.

Tomando en cuenta el comportamiento de oxidación de las distintas fracciones de tamaño, la variedad en el tipo de partículas observadas en las muestras oxidadas fue atribuida a la fuerte presencia de partículas de la fracción más pequeña, $<45\ \mu\text{m}$, en el material sin cribar. Asimismo, el aumento en las dimensiones de las partículas y la existencia de partículas fragmentadas, indican que durante la oxidación del material sin cribar, algunas partículas experimentaron expansión y posteriormente se fragmentaron. Esto causado principalmente a la acumulación de gas al interior de las partículas.

Considerando la composición inicial de las fracciones alimentadas, puede intuirse que las partículas compuestas de calcopirita experimentaron cambios más drásticos en su tamaño y morfología en comparación de las partículas compuestas de pirita y calcocita. Sin embargo, esta consideración debe ser combinada con el efecto que presentó en estos el tamaño de partícula, por lo cual surge la necesidad de un análisis más detallado sobre el tema.

4.1.6 Azufre Eliminado

La Figura 4.31 muestra los perfiles de azufre eliminado de las partículas oxidadas a 70 % de O_2 para cada una de las fracciones de tamaño y del material sin cribar.

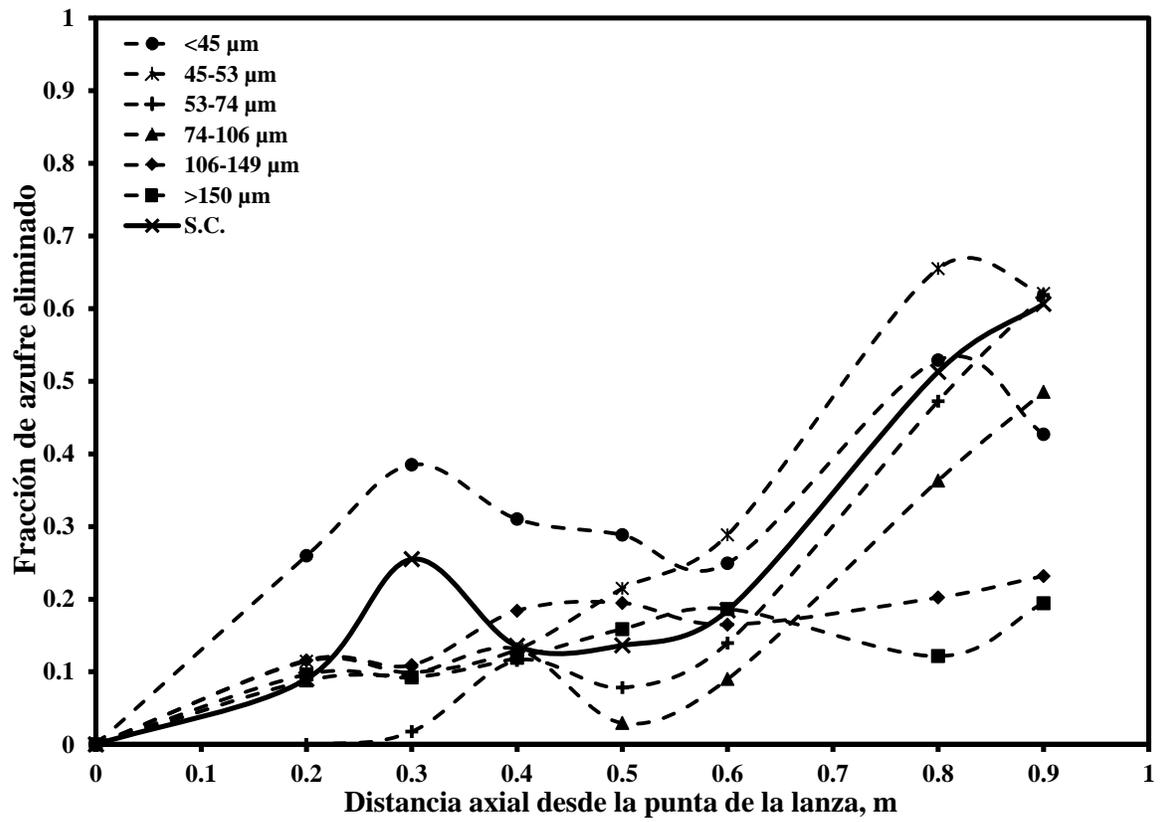


Figura 4.31.- Valores experimentales de la fracción de azufre eliminado a lo largo de la cámara de reacción.

Las formas de las curvas en la Figura 4.31 muestran la tendencia esperada del aumento en la fracción de azufre eliminado a lo largo del reactor, dado que conforme las reacciones de oxidación proceden, el azufre es liberado en forma de SO_2 gaseoso. En general, las partículas pequeñas fueron más reactivas que las partículas grandes, y más azufre fue eliminado de ellas. La eliminación de azufre incrementó gradualmente alcanzando un valor superior al 10% para todos los casos, para una distancia recorrida por las partículas de 0.4 m. Conforme las partículas avanzaron en la cámara de reacción, la eliminación de azufre aumentó, para las fracciones $<45 \mu\text{m}$, $45-53 \mu\text{m}$, $53-74 \mu\text{m}$, $74-106 \mu\text{m}$ y el material sin cribar, hasta alcanzar valores entre 0.4 y 0.65. En contraste, la eliminación de azufre en las partículas de las fracciones de tamaño más grandes estudiadas, es decir, $106-149 \mu\text{m}$ y $>150 \mu\text{m}$, continuó incrementándose gradualmente hasta alcanzar un valor aproximado del 15% respecto del contenido de azufre inicial, para el recorrido más grande e igual a 0.9 m. Estos resultados son razonables, puesto que en general las partículas finas son más reactivas que las partículas grandes cuando fueron expuestas bajo condiciones de oxidación idénticas. Sin embargo, una vez más, debe ser tomada en cuenta la composición de las partículas ya que fue fuertemente dependiente de su tamaño inicial, y por lo tanto los resultados esperados no fueron tan obvios.

Al no alcanzarse estabilidad en los valores de la fracción de azufre eliminado en ninguno de los casos, indica que las reacciones de oxidación fueron interrumpidas antes de que fueran completadas, a causa del enfriamiento súbito de las partículas oxidadas durante su recolección en el receptáculo cuando la distancia recorrida por estas fue igual a la longitud total de la cámara de reacción. Lo anterior indica que las dimensiones del horno fue un factor limitante para que las partículas se oxidaran completamente. Esto concuerda con los datos obtenidos mediante el estudio de QEMSCAN en los cuales se observaron partículas compuestas de sulfuros sin reaccionar. Además de esto, los valores bajos en la eliminación de azufre pueden ser relacionados con la sobreoxidación de algunas partículas de acuerdo a los resultados obtenidos mediante los análisis de DRX y QEMSCAN y por lo tanto no todo el oxígeno suministrado a estas fue utilizado para la eliminación de azufre en forma de SO_2 gaseoso.

Con base en la totalidad de los resultados hasta aquí mostrados, surge la necesidad de realizar un análisis más profundo a fin de considerar el efecto de la composición química de las partículas alimentadas sobre los cambios que experimentan durante su trayectoria por la cámara de reacción.

4.1.7 Relación Atómica Cobre-Hierro

La Figura 4.32 muestra los valores de la relación atómica Cu/Fe calculados a partir de la Ecuación (3.5) para el material alimentado y las muestras oxidadas, para todas las fracciones de tamaño y el material sin cribar. Para cada una de las curvas, el primer valor a la distancia axial igual a cero corresponde a la relación atómica Cu/Fe en las partículas alimentadas.

En general, se observan pequeñas variaciones en la relación atómica Cu/Fe para todos los casos mostrados en la Figura 4.32, lo que indica que la vaporización de cobre en las partículas fue despreciable. Otra posibilidad es que se presentó la vaporización de algunas especies de cobre las cuales precipitaron en el receptáculo.

Por otra parte, se observa que la relación atómica Cu/Fe en las partículas alimentadas varió en el intervalo de 0.2-1.2, lo cual confirma que la composición de las partículas fue fuertemente dependiente del tamaño de partícula inicial.

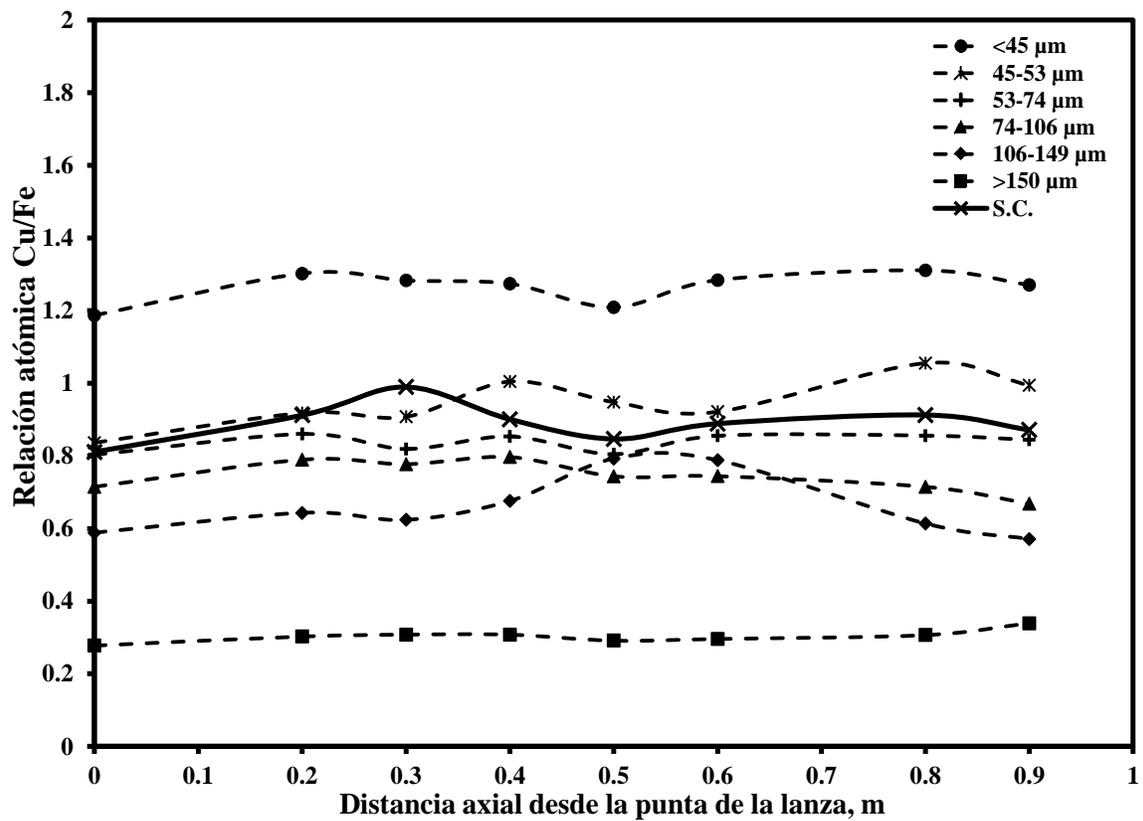


Figura 4.32.- Valores experimentales de la relación atómica cobre-hierro para la alimentación y las muestras oxidadas a lo largo de la cámara de reacción.

La parte experimental de esta investigación proporcionó una visión general de algunas características del proceso de fusión instantánea. Las pruebas de laboratorio involucraron una variedad de condiciones de operación del proceso. Aun cuando se observaron los efectos de las variables de entrada: tamaño de partícula y concentración de oxígeno sobre las variables de respuesta, es claro que existe una fuerte interacción de la composición química de las partículas con los distintos fenómenos que ocurren en el sistema. La composición y el tamaño de las partículas alimentadas fueron las variables que más significativamente afectaron a los cambios de tamaño de las partículas durante su trayecto por la cámara de reacción.

El comportamiento de oxidación de todas las fracciones de tamaño probadas en este estudio fue considerablemente diferente. Mientras la fracción más pequeña <45 se oxidó y fragmentó sustancialmente, las fracciones más grandes se oxidaron en menor grado y no se observó evidencia clara de fragmentación, aun cuando la especie mineralógica predominante en estas últimas fue la pirita que de acuerdo a sus propiedades es más reactiva que la calcopirita^[43]. Las variaciones observadas en la composición mineralógica de las fracciones estudiadas dificultó el estudio del efecto real del tamaño de partícula sobre el comportamiento de oxidación de éstas. Sin embargo, hasta donde es del conocimiento del autor, no existen estudios experimentales relacionados sobre el tema representando la principal fortaleza y contribución del trabajo.

Por otra parte, la concentración de oxígeno en el gas de proceso no afectó significativamente el comportamiento de las variables de respuesta cuando esta fue variada de 40 a 70% en volumen. Lo anterior puede ser atribuido a los cambios en la hidrodinámica del reactor que acompañó al cambio de contenido de oxígeno durante los experimentos, lo cual pudo haber enmascarado el efecto de la concentración de oxígeno en el gas de proceso.

Las pérdidas de cobre de las partículas atribuidas a la volatilización fueron despreciables de acuerdo a la estabilidad de los valores de la relación atómica Cu/Fe durante el vuelo de las partículas en la cámara de reacción.

Los cambios de tamaño de partícula en este sistema fueron sustanciales y principalmente afectados por el tamaño de las partículas alimentadas. Sin embargo, el efecto de esta variable sobre dichos cambios no fue tan obvio dada la dependencia de la composición del material alimentado con el tamaño de partícula inicial. De manera general, la fracción más pequeña, <45 μm incrementó el tamaño promedio durante la oxidación, mientras que las fracciones más grandes presentaron una disminución en esta variable. El aumento del tamaño promedio representa un indicativo de que el fenómeno de expansión predominó sobre la fragmentación durante la oxidación de las partículas de la fracción <45 μm en la cámara de reacción. Asimismo, la reducción en los valores de la misma variable de respuesta para las fracciones durante su trayectoria por la cámara de reacción indica que el fenómeno de fragmentación predominó sobre el fenómeno de expansión. Estas observaciones fueron respaldadas mediante el análisis cualitativo de las imágenes obtenidas mediante el estudio de QEMSCAN.

Lo anterior fue respaldado en términos de la cantidad de polvo generado durante la oxidación de las distintas fracciones de tamaño. La tendencia general de la fracción más pequeña fue hacia el consumo o desaparición de polvo durante su oxidación respecto del contenido de este en el material alimentado. El caso contrario sucedió para las fracciones más grandes utilizadas en el estudio, donde se presentó un aumento significativo en el contenido de polvo en las muestras oxidadas.

La mineralogía de las partículas reaccionadas mostró que la magnetita y el óxido de cobre-hierro fueron los productos principales de oxidación en los experimentos. Asimismo, los análisis mineralógicos así como los valores de eliminación de azufre en las partículas indicaron que las reacciones de oxidación no se llevaron a cabo de manera completa y que estas fueron interrumpidas por el enfriamiento súbito de las partículas al ser colectadas en el receptáculo. Las diferencias en el grado de oxidación entre partículas pertenecientes a una misma muestra sugieren que las condiciones de oxidación en la nube de partículas no fueron homogéneas. Lo anterior pudo presentarse debido a las siguientes situaciones:

i) dificultades en la transferencia de calor por radiación causada por la posición relativa de las partículas en la nube. Las partículas más externas en la nube reciben mayor radiación de las paredes del horno y generan un efecto de “sombra” en las partículas internas, evitando su calentamiento e inhibiendo su oxidación; ii) Distintas velocidades de viaje (tiempo de residencia) al contar con partículas de distinto tamaño, y iii) diferencias en el comportamiento de oxidación de las partículas debido a su composición mineralógica.

Respecto de la morfología de las partículas reaccionadas se observó la formación de partículas esféricas, angulares, fragmentos, aglomerados, cenósferas y plerósferas. Las transformaciones observadas concuerdan con los mecanismos generales propuestos en la literatura para la oxidación de partículas sulfurosas.

4.2 Discusión de los Resultados Computacionales

En este capítulo, se discuten los resultados computacionales obtenidos con el modelo matemático descrito brevemente en la sección 3.2.1. El modelo de fragmentación completo, el cual incluye el caso de la oxidación de mata sólida de cobre como ejemplo, puede ser consultado en el Apéndice A del presente escrito. La simulación computacional fue encaminada hacia dos objetivos principales: 1) validar la capacidad de predicción del modelo de fragmentación desarrollado en el presente laboratorio^[12] para representar los cambios de tamaño de las partículas de concentrado de cobre oxidadas en condiciones de fusión instantánea mediante la comparación de sus predicciones con los datos experimentales colectados en este estudio y 2) llevar a cabo un evaluación global del modelo matemático.

4.2.1 Validación del Modelo

La validación del modelo matemático fue realizada mediante la simulación de los experimentos desarrollados en el horno de flujo laminar a nivel laboratorio, y mediante la comparación de las predicciones del modelo con los datos experimentales correspondientes

cuando el recorrido de las partículas fue igual a la longitud total de la cámara de reacción, es decir, 0.9 m, en términos de las distribuciones de tamaño de partícula.

El modelo utilizado para representar los cambios de tamaño de partícula en este trabajo es una adaptación del modelo de fragmentación^[12] descrito en el Apéndice A, con excepción del modelo cinético. En el presente modelo no se incluyen las reacciones de oxidación y se considera que la masa de las partículas permanece constante durante su trayectoria en la cámara de reacción.

En la Tabla 4.2 se muestran las condiciones de cada experimento, los valores resultantes de los parámetros del modelo y los valores del parámetro de correlación r^2 obtenidos en cada caso. Los valores de r^2 variaron entre 0.75 y 0.97, siendo el valor promedio 0.904. Esto indica que el grado de confiabilidad del modelo es aceptable en términos generales tomando en cuenta la complejidad de los fenómenos que ocurren en las partículas en el interior de la cámara de reacción.

Con el fin de abreviar la discusión de este apartado, se seleccionaron tres de los casos mostrados en la Tabla 4.2 para su análisis. Los resultados completos de este trabajo se anexan en el Apéndice C. Los casos de estudio corresponden a los experimentos 2, 8 y 12, los cuales pertenecen a diferentes fracciones de la alimentación. El experimento 2 es de particular interés ya que corresponde a la fracción de tamaños de partícula más pequeña, $<45 \mu\text{m}$, que de acuerdo a lo observado en la información experimental obtenida durante los análisis, su comportamiento fue distinto a las distintas fracciones del material alimentado. Los experimentos 8 y 12 fueron seleccionados porque sus comportamientos son similares a otros que se obtuvieron en su fracción de tamaño, buscando mostrar así una mayor representatividad de los experimentos realizados.

La Figura 4. 33 muestra los resultados correspondientes al experimento 2. Se observa que el modelo fue capaz de reproducir razonablemente los datos experimentales en los intervalos de 0-15 μm y de 60 μm en adelante. Estos intervalos representan una parte importante de la curva; se observa además que el intervalo de 0-5 μm se presenta la formación de un mínimo. El punto mínimo calculado por el modelo se encuentra ligeramente desplazado a la derecha y sobreestimado en relación al valor experimental. El valor de r^2 es aceptable, e igual a 0.88.

Las discrepancias observadas entre los datos experimentales y los calculados por el modelo pueden atribuirse a la complejidad de los fenómenos que ocurren en las partículas durante su oxidación.

El segundo caso se presenta en la Figura 4.34 y corresponde al experimento 8. En este caso, el factor de correlación r^2 fue de 0.97. Se muestra una buena concordancia entre los datos experimentales y las predicciones del modelo. Los puntos mínimos y máximos de las funciones de densidad se calcularon con aceptable precisión y, en general, la curva calculada por el modelo es similar a la curva experimental siendo continua en todo el dominio de valores de tamaño de partícula.

Los dos puntos máximos de la función de densidad experimental localizados en el intervalo de 1-5 μm fueron ligeramente desplazados hacia la derecha por el modelo. El primero de ellos fue subestimado, mientras que el segundo fue sobreestimado. Esta región corresponde al polvo, los cuales son producidos por la fragmentación de las partículas grandes. La predicción precisa de la función de densidad en esta región fue particularmente difícil para todos los experimentos y requiere un refinamiento posterior del modelo matemático.

Tabla 4.2.- Condiciones experimentales y resultados del modelo matemático.

Experimento No.	Fracción de Tamaño (μm)	Contenido de Oxígeno en el Gas de Proceso (%, vol)	g	γ	f_{2f}	f_{nf}	f_c	r^2
1	<45	40	26.4	1.465	0.710	-0.456 ⁺	1.619	0.79
2	<45	70	4.01	-1.869	0.200	0.881	1.105	0.88
3	45-53	40	0.07	-2.636	0.203	1.152 ⁺	1.001	0.92
4	45-53	70	0.26	-1.191	0.737	-0.190 ⁺	1.003	0.92
5	53-74	40	0.27	-2.322	0.249	0.664	1.002	0.90
6	53-74	70	0.11	-2.706	-0.930 [*]	2.539 [*]	1.000	0.92
7	74-106	40	0.29	0.861	0.289	0.395	1.001	0.92
8	74-106	70	3.17	5.305	0.585	2.208 [*]	1.000	0.97
9	106-149	40	2.85	-0.003	3.358 [*]	-2.958 [*]	1.101	0.94
10	106-149	70	0.08	-3.351	-0.139 [*]	0.302	1.000	0.96
11	>150	40	1.52	-0.891	0.512	1.667 ⁺	1.121	0.96
12	>150	70	0.76	0.104	0.458	-2.831 ⁺	1.113	0.97
13	Sin cribar	40	37.37	10.52	0.693	-6.99 ⁺	1.871	0.75
14	Sin cribar	70	33.67	3.611	0.661	-0.207 ⁺	1.843	0.86

* f_{2f}^* o f_{nf}^* según corresponda

+ f_{nf}^*

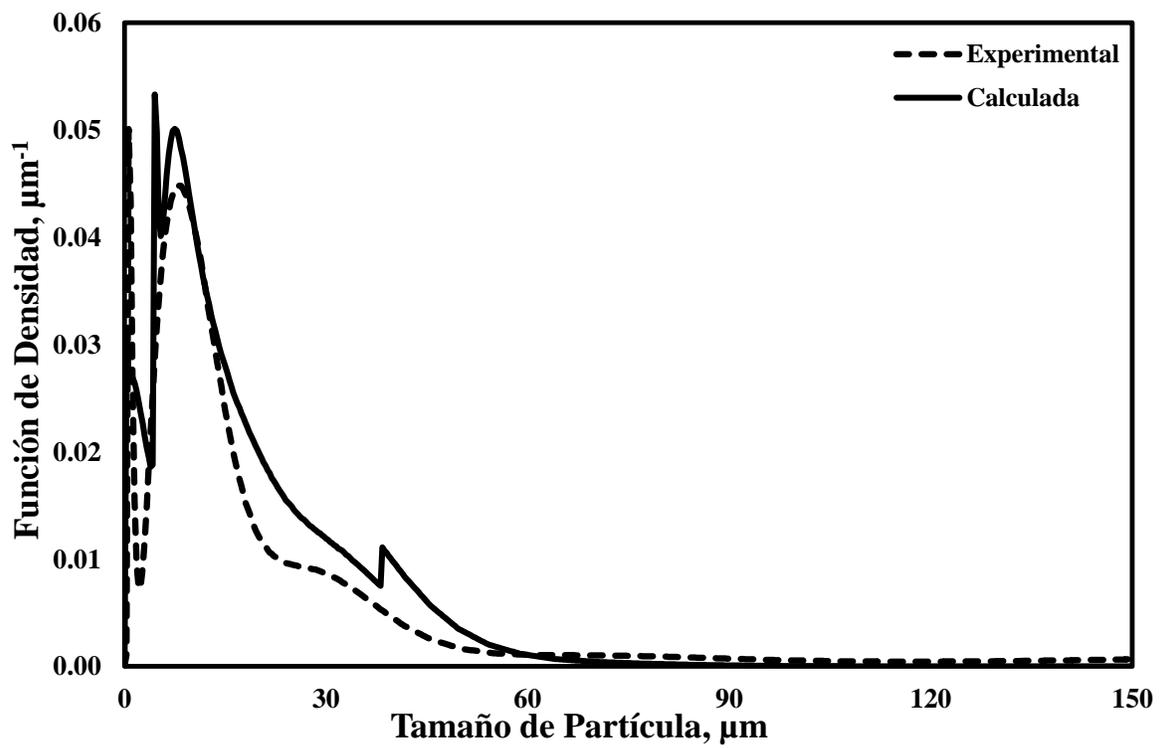


Figura 4.33.- Funciones de densidad experimental y calculada en el receptáculo para el Experimento No. 2. Condiciones experimentales: $<45 \mu\text{m}$, 70% O_2 en gas de proceso.

$$r^2 = 0.88.$$

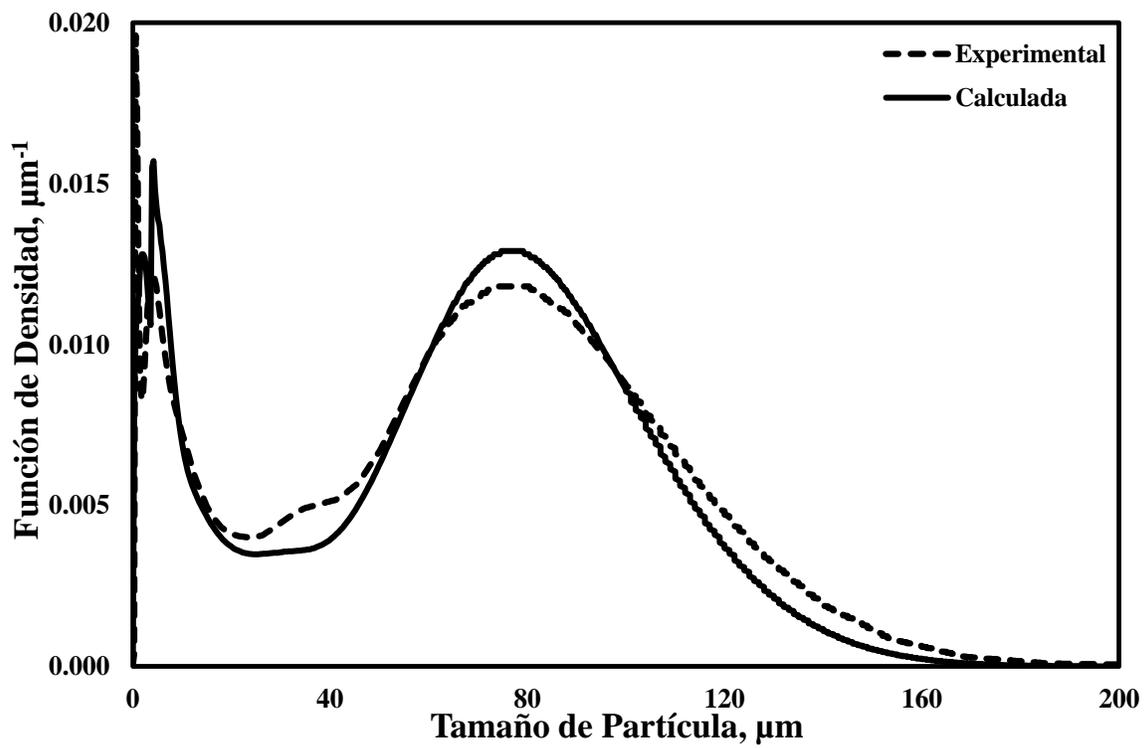


Figura 4.34.- Funciones de densidad experimental y calculada para el Experimento No. 8.

Condiciones experimentales: 74-106 μm , 70% O_2 en gas de proceso. $r^2 = 0.97$.

El tercer caso corresponde al experimento 12. Los resultados se muestran en la Figura 4.35 y corresponde a la fracción más grande alimentada, $>150 \mu\text{m}$ y 70% de O_2 en el gas de proceso. Para este caso, el valor del coeficiente de correlación r^2 fue de 0.97, el cual indica una buena aproximación. La figura muestra una excelente concordancia entre los valores calculados por el modelo y los datos experimentales. La región de la curva mayor a $200 \mu\text{m}$ indica que el modelo predice la expansión de las partículas ligeramente menor a la observada en la curva experimental.

Los resultados discutidos anteriormente así como los mostrados en el Apéndice B, indican que el modelo reproduce razonablemente los mecanismos de expansión y fragmentación de las partículas de concentrado de cobre durante su oxidación en el reactor a nivel laboratorio.

Los experimentos 1, 2, 13 y 14 descritos en la Tabla 4.2, llevados a cabo con la fracción de tamaño más pequeña, $<45 \mu\text{m}$ y el material sin cribar, presentaron las desviaciones más altas entre los datos experimentales y las predicciones del modelo. Estos materiales mostraron las transformaciones más severas tanto en sus características físicas como químicas y su comportamiento de oxidación fue muy similar entre sí, cuando fueron expuestas a condiciones de oxidación idénticas. Esto sugiere la necesidad de incluir el modelo cinético en donde se considere el cambio en la masa de las partículas a fin de mejorar las predicciones del modelo, lo cual estuvo fuera de los alcances de la presente investigación.

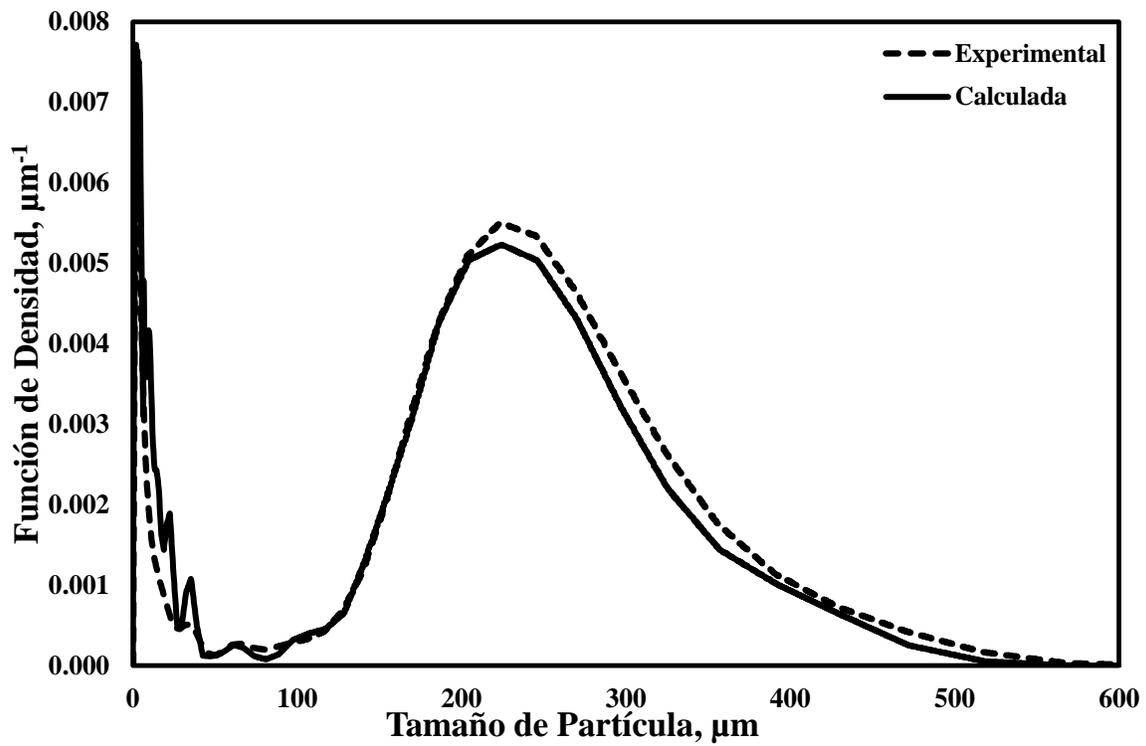


Figura 4.35.-Funciones de densidad experimental y calculada para el Experimento No. 12.

Condiciones experimentales: $>150 \mu\text{m}$, 70% O_2 en gas de proceso. $r^2 = 0.97$.

Cantidad de Polvo

Un punto importante en el proceso de fusión instantánea se refiere a la cantidad de polvo. Como se estableció previamente, dicho polvo provoca problemas operacionales en los equipos subsecuentes al horno de fusión, en particular la caldera y el precipitador electrostático. En este trabajo, se definió al polvo como cualquier partícula de tamaño igual o menor a 20 μm , independientemente de su composición química.

De acuerdo a las propiedades de las funciones de densidad, la fracción en volumen de la población de partículas en el horno con un tamaño igual o inferior a 20 μm , $F_{polvo,r}$, está dada por:

$$F_{polvo} = \int_0^{20\mu\text{m}} f_3(x) dx \quad (4.3)$$

donde todos los símbolos han sido definidos anteriormente. La Ecuación (4.3) es equivalente a la Ecuación (4.2), la cual fue utilizada para llevar a cabo la determinación de la cantidad de polvo experimental, de acuerdo a las características del equipo utilizado en el presente estudio.

La Figura 4.36 muestra la comparación entre los valores experimentales y calculados de la fracción de polvo en la población de partículas en el receptáculo. Se observa que la mayoría de los puntos están cercanos a la línea de 45° lo cual indica que la cantidad de polvo calculado por el modelo matemático concuerda razonablemente con los datos experimentales. Se observa también que la mayoría de los puntos se encuentra sobre la línea a 45°, lo cual indica que en general el modelo tiende a sobreestimar la cantidad de polvo. Las desviaciones más altas entre los datos experimentales y las predicciones del modelo se presentaron para la fracción <45 μm y el material sin cribar. El error más pequeño en el cálculo de la cantidad de polvo en el receptáculo fue de -2.2% y el máximo de 38.2%. El promedio de error se determinó en 9.7%, lo que representa un valor aceptable.

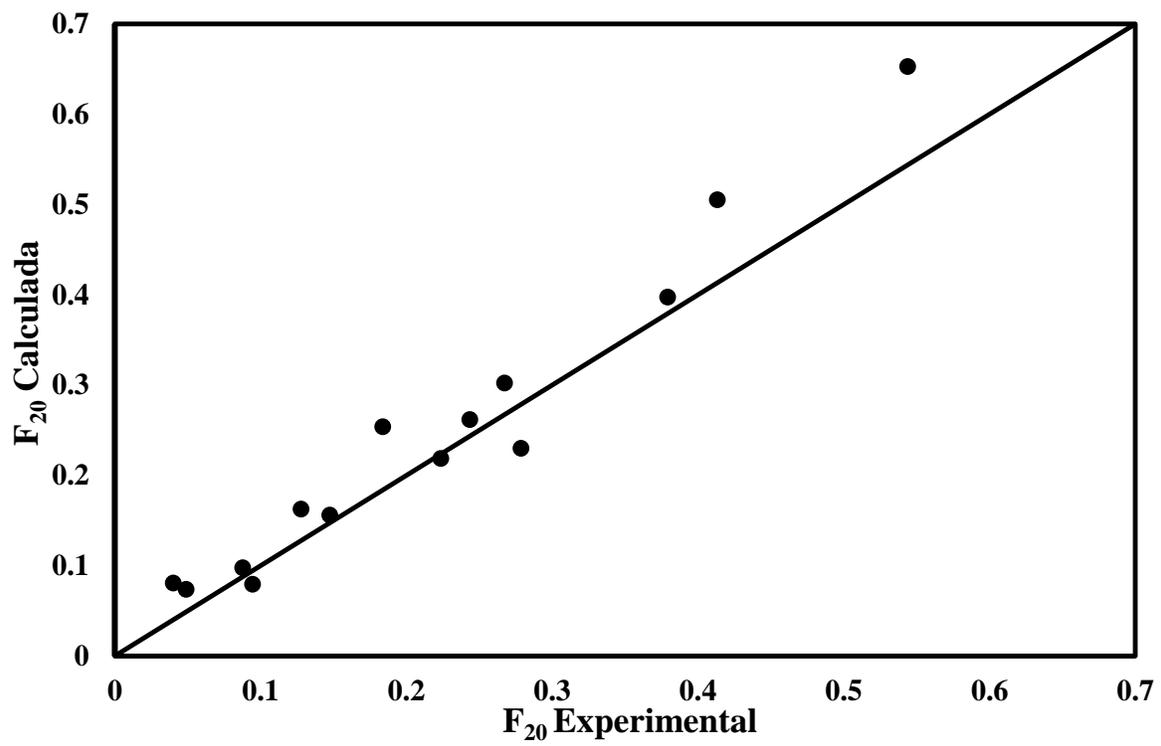


Figura 4.36.- Comparación entre las fracciones de polvo calculadas y experimentales.

Tamaño Promedio

La Figura 4.37 muestra la comparación de los valores del tamaño promedio en el receptáculo experimentales y calculados por el modelo, determinados por medio de la Ecuación (3.8) para todas las condiciones experimentales mostradas en la Tabla 4.2. La figura muestra que el modelo predijo razonablemente el tamaño promedio de la población de partículas dado que la mayor parte de los puntos se encuentran cercanos a la línea a 45°. Además, la mayoría de los puntos se encuentran por debajo de dicha línea, indicando la tendencia de la subestimación del modelo en el cálculo del tamaño promedio. Esto es causado principalmente por la sobreestimación en el contenido de polvo en las fracciones observada en la Figura 4.36. Las desviaciones más significativas en el cálculo del tamaño promedio se observó para los experimentos realizados con la fracción <math><45\ \mu\text{m}</math> y el material sin cribar que corresponden a los cuatros puntos más alejados de la línea a 45° localizados en la parte inferior de la figura.

Evolución de la Distribución de Tamaños en la Cámara de reacción.

En la Figura 4.38 se muestran los resultados de la distribución de tamaños calculada por el presente modelo matemático para el experimento 2. Este caso corresponde a una alimentación de partículas pequeñas (<math><45\ \mu\text{m}</math>) oxidadas a 70% de O_2 en el gas de proceso. En general, se observa un cambio progresivo en la forma de las curvas de la función de densidad conforme la población de partículas se desplaza a lo largo del reactor. De acuerdo al modelo, las partículas solo experimentaron expansión en los primeros 0.6 m de su recorrido por la cámara de reacción; lo cual se manifiesta en un desplazamiento general de la curva de alimentación hacia la derecha, es decir, hacia valores más grandes de tamaño de partícula.

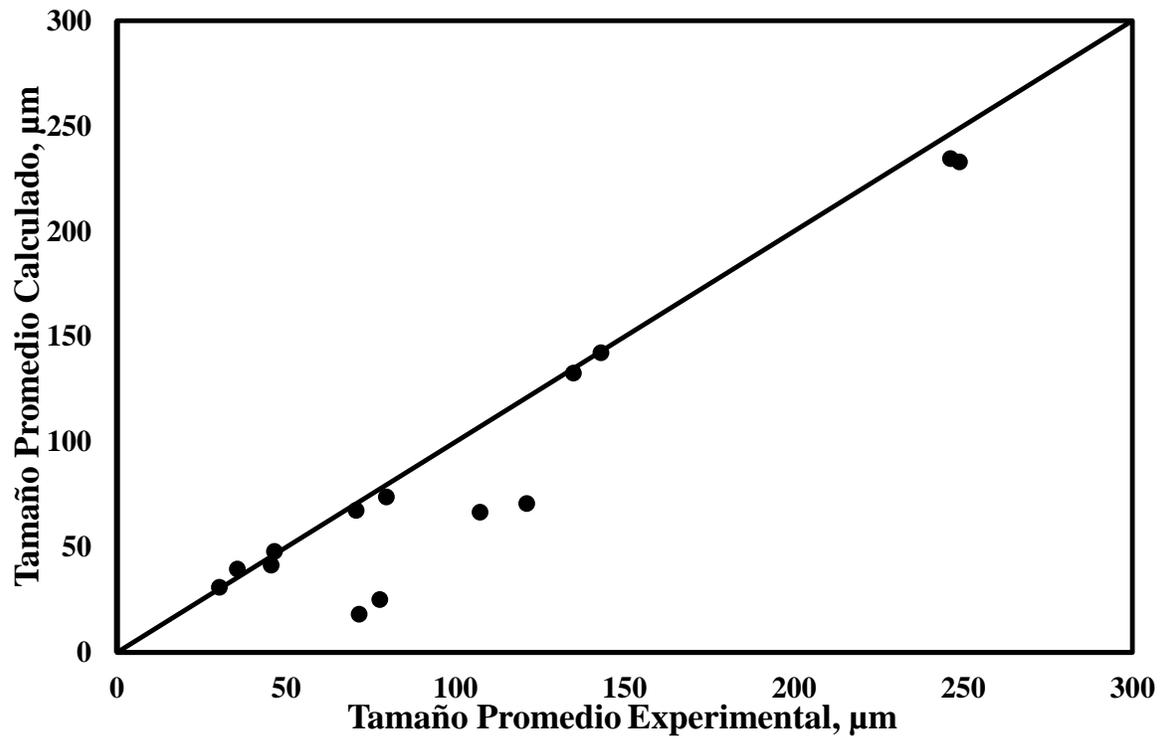


Figura 4.37.- Comparación entre los tamaños promedio calculados y experimentales.

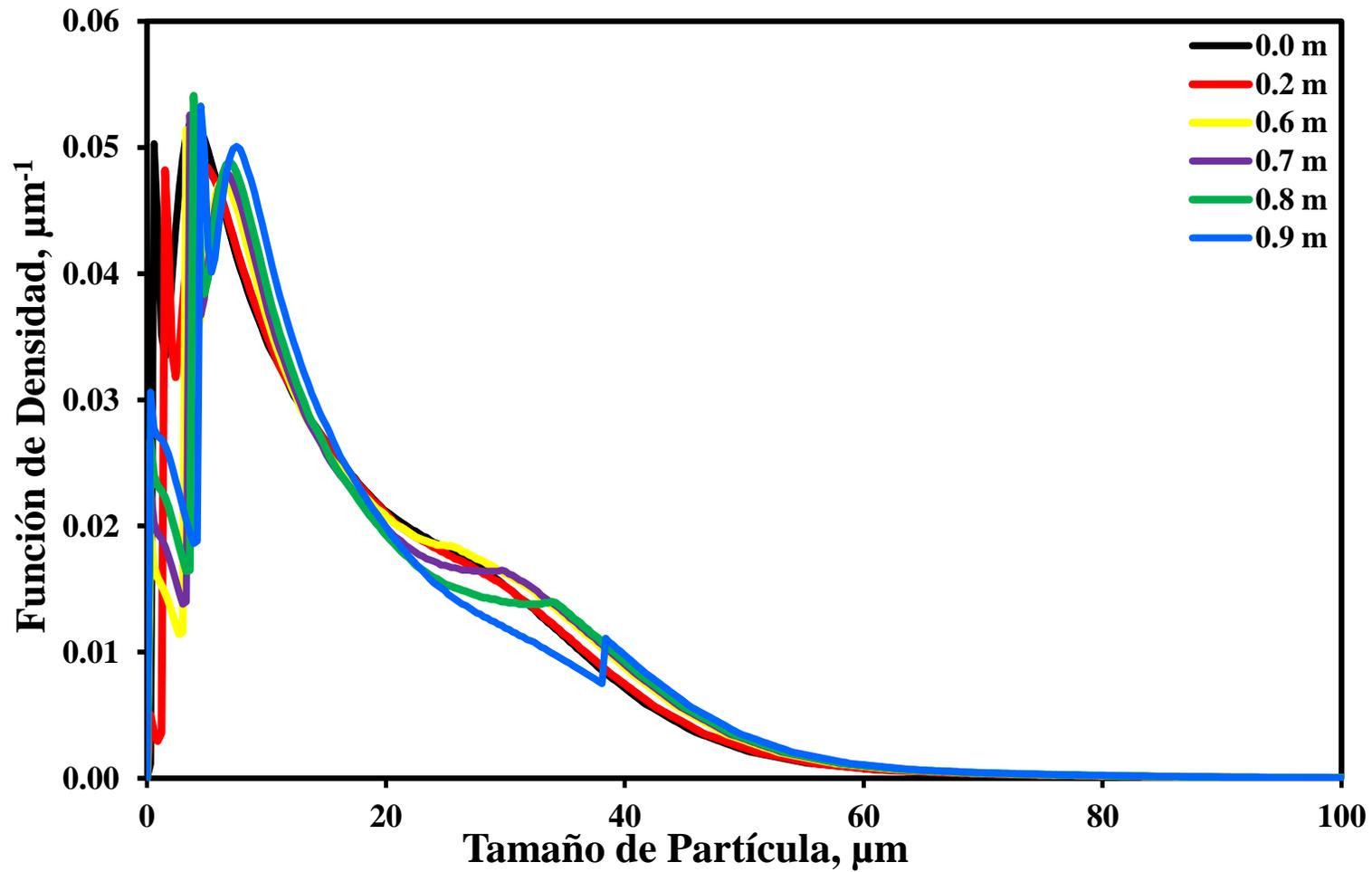


Figura 4.38.- Predicción del modelo sobre la evolución de la función de densidad, $f_3(x_k)$, a lo largo de la cámara de reacción. Experimento No. 2: fracción $<45 \mu\text{m}$, 70 % de O_2 en el gas de proceso.

A partir de 0.7 m en adelante se empieza a observar la fragmentación. Este último fenómeno se manifiesta en la curva de dos formas básicas: (a) la función de densidad de los tamaños pequeños, en particular de 0-5 μm , se incrementa conforme pasa el tiempo, y (b) la función de densidad de los tamaños mayores, en particular en el intervalo de 20-40 μm disminuye hasta llegar al receptáculo.

De acuerdo a la Figura 4.38, el tiempo de residencia de las partículas en el horno es un factor importante en la generación de polvo, es decir, en la producción de partículas de tamaño inferior a 20 μm . Por lo tanto, el avance del tiempo lleva consigo la producción de partículas de tamaños considerados como polvo, lo cual es indeseable en este tipo de procesos, por los problemas operacionales que se discutieron con anterioridad.

Al llevar a cabo la comparación entre los datos experimentales (Figura 4.1) y los calculados por el modelo (Figura 4.38) de la evolución de la función de densidad a lo largo del reactor para la fracción $<45 \mu\text{m}$ se observan similitudes en la descripción del comportamiento de oxidación de las partículas. A tiempos cortos, ambas figuras contemplan que el fenómeno de expansión predominó ante la fragmentación y a tiempos largos existe una competencia entre los fenómenos de expansión y fragmentación. Sin embargo, los cambios de tamaño predichos por el modelo fueron de menor intensidad y se presentaron de manera más gradual.

Lo anterior sugiere una vez más la necesidad de incluir los cambios de masa de las partículas durante su trayectoria por la cámara de reacción como consecuencia de las reacciones de oxidación, con el fin de mejorar las predicciones del modelo.

El segundo caso que se analiza es el correspondiente al experimento 8. En este experimento, la alimentación al reactor consistió de partículas de tamaño intermedio (74-106 μm) oxidadas a 70% de O_2 en el gas de proceso. Los resultados se muestran en la Figura 4.39.

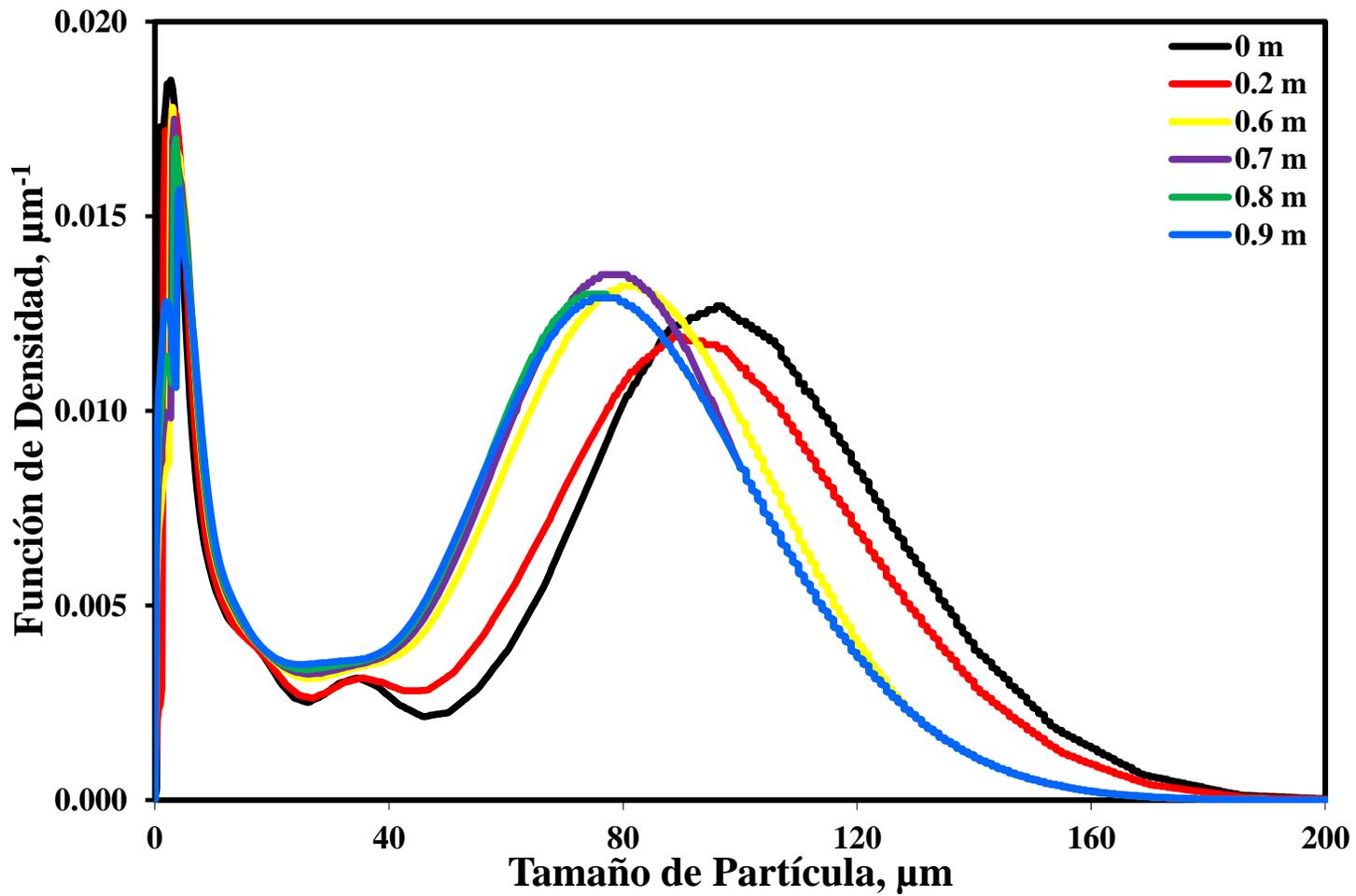


Figura 4.39.- Predicción del modelo sobre la evolución de la función de densidad, $f_3(x_k)$, a lo largo de la cámara de reacción. Experimento No. 8: Fracción 74-106 μm , 70 % de O_2 en el gas de proceso.

En esta figura se puede observar que desde la alimentación hasta el receptáculo, el valor de la función de densidad de las partículas pequeñas, menores a $80\ \mu\text{m}$, aumenta conforme avanzan en el reactor. Asimismo, no es perceptible el fenómeno de expansión de las partículas grandes, puesto que el valor de su función de densidad disminuye consistentemente con el tiempo. A partir de una distancia de $0.6\ \text{m}$ se va formando un máximo en las partículas pequeñas, alrededor de $3\ \mu\text{m}$, lo que indica la presencia de fragmentación de partículas grandes generando partículas consideradas como polvo muy fino.

La similitud de las curvas experimentales (Figura 4. 4) y las calculadas por el modelo (Figura 4.39) es sobresaliente. En ambas figuras se muestra que el fenómeno responsable de los cambios de tamaño fue la fragmentación, sin embargo el modelo predijo que dichos cambios se presentaron en un recorrido menor con respecto a los datos experimentales.

El tercer caso se muestra en la Figura 4.40 y corresponde al experimento 12. Este caso representa la fracción más grande alimentada, ($>150\ \mu\text{m}$). Los cambios más sobresalientes en la función de densidad se observan para las partículas más pequeñas, menores a $10\ \mu\text{m}$. De acuerdo a las predicciones del modelo, el contenido de polvo en la población disminuye conforme las partículas avanzan por la cámara de reacción. Asimismo, se observa una disminución en el contenido de partículas en el intervalo de $190\text{-}270\ \mu\text{m}$ desde los primeros $0.2\ \text{m}$ su recorrido.

La similitud de los datos experimentales (Figura 4.7) y los resultados calculados por el modelo (Figura 4.40) es notable, sobretodo en la predicción de la evolución de las partículas de polvo.

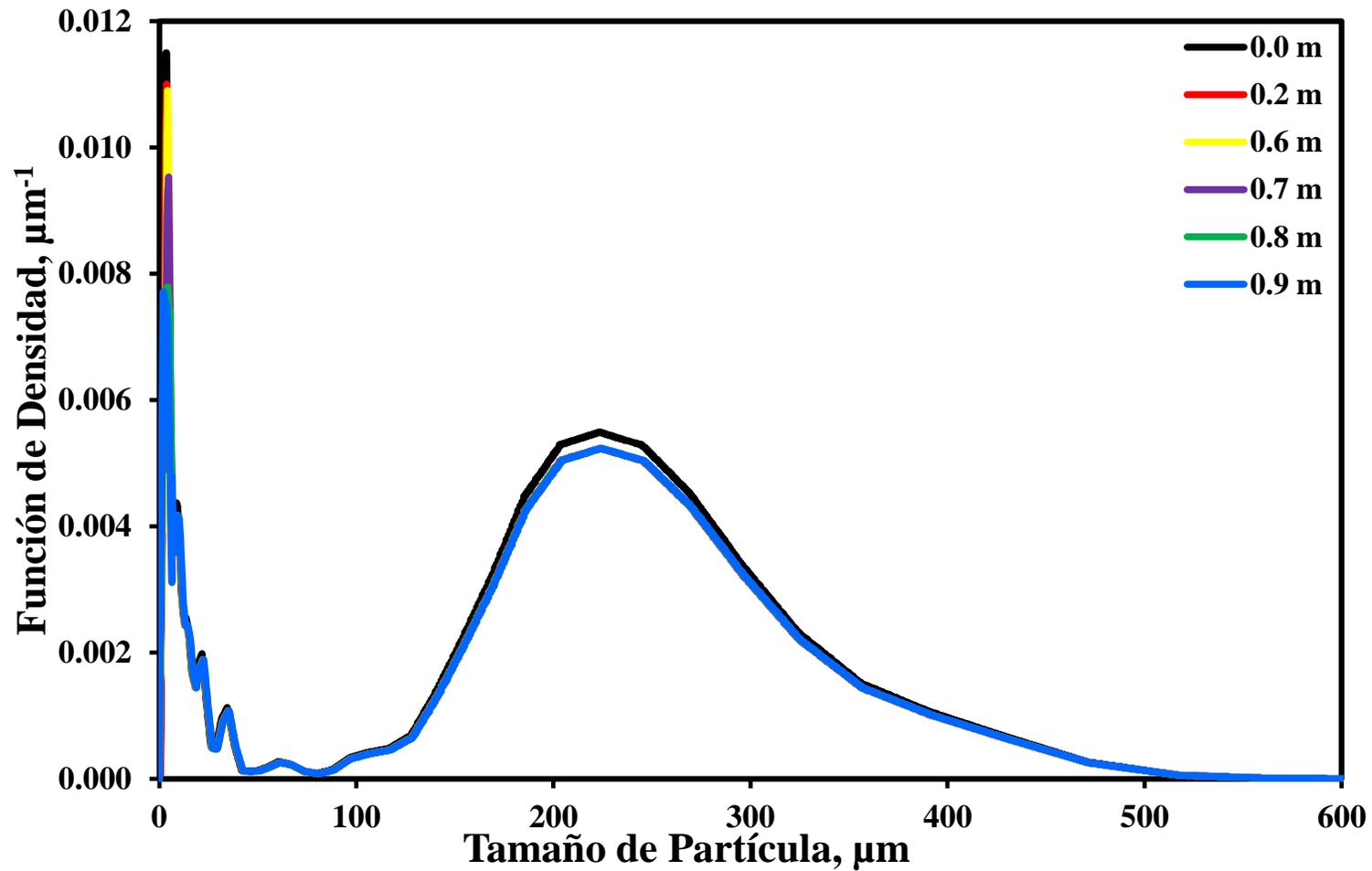


Figura 4.40.- Predicción del modelo sobre la evolución de la función de densidad, $f_3(x_k)$, a lo largo de la cámara de reacción. Experimento No. 12: Fracción $>150 \mu\text{m}$, 70 % de O_2 en el gas de proceso.

Con base en los resultados de las secciones anteriores, se considera que los valores numéricos de los parámetros del modelo matemático representan razonablemente los fenómenos físicos que ocurren durante la oxidación de las partículas en el horno a nivel laboratorio. La Tabla 4.3 muestra un resumen de los intervalos de variación de los valores de los parámetros del modelo para todas las condiciones experimentales.

Los valores del parámetro g indican que la rapidez de expansión de las partículas varió entre 0.08 y 37.37 $\mu\text{m/s}$ dependiendo de las condiciones de oxidación de las partículas. Los valores de este parámetro para la fracción $<45 \mu\text{m}$ y para el material sin cribar fueron particularmente altos, variando entre 4.01 y 33.37 $\mu\text{m/s}$, indicando que las partículas de estos materiales aumentaron rápidamente su tamaño durante su recorrido por la cámara de reacción.

Las partículas para el resto de las fracciones presentaron velocidades de expansión menores del orden de 0.08 a 3.17 $\mu\text{m/s}$, indicando que el aumento de tamaño de las partículas fue más lento.

Los resultados obtenidos para el parámetro g del modelo fueron consistentes con los datos experimentales debido a que la fracción $<45 \mu\text{m}$ y el material sin cribar tendieron a generar partículas de mayor tamaño respecto de las alimentadas, indicando que la velocidad a la cual se expandieron fue alta. Asimismo, los experimentos realizados con el resto de las fracciones de tamaño produjeron partículas oxidadas de tamaño similar o menor que las alimentadas, lo cual indica que la velocidad a la cual se expandieron fue baja.

El parámetro γ representa la forma en la que la partícula se fragmenta. Valores de $\gamma \leq 0$ indican que la partícula madre tiende a generar preferentemente partículas finas y si $\gamma > 0$ la partícula se fragmenta en partículas de tamaño similar al de la partícula madre.

Tabla 4.3.- Resumen de valores de parámetros del modelo de fragmentación.

Parámetro	Intervalo de Valores
g ($\mu\text{m/s}$)	0.07 – 37.37
γ	(-3.35) – (10.52)
f_{2f}	0 – 1.0
f_{nf}	0 – 1.0
f_c	1 – 1.871
r^2	0.75 – 0.97

Los valores calculados por el modelo para el parámetro de distribución de fragmentos, γ , varió entre -3.35 y 10.52 indicando diversos mecanismos de fragmentación de las partículas.

En tres de los cuatros experimentos realizados con la fracción $<45 \mu\text{m}$ y el material sin cribar presentaron valores positivos del parámetro γ , indicando el tamaño de los fragmentos producidos y de las partículas al momento de fragmentarse fue muy similar, concordando con lo observado a partir de los datos experimentales. Este mismo comportamiento fue observado para la fracción 74-106 μm . Los valores del parámetro γ para los experimentos realizados con el resto de las fracciones fueron negativos, indicando que en estos casos se produjeron preferentemente partículas de tamaño muy fino.

El parámetro f_{2f} indica la fracción de partículas pequeñas que lograron fragmentarse durante la oxidación. El intervalo de valores para este parámetro varió entre 0 y 1, lo cual indica que en algunos casos no se presentó fragmentación de partículas pequeñas o que el 100% de estas se fragmentaron, respectivamente. Solamente en dos experimentos, el valor del parámetro f_{2f} fue igual a cero y correspondió a los casos en los cuales se utilizaron las fracciones 53-74 μm y 106-149 μm , oxidadas a 70% de O_2 en el gas de proceso. Asimismo, el valor de f_{2f} fue igual a la unidad solamente en uno de los experimentos y correspondió a la oxidación de las partículas de la fracción 106-149 μm oxidadas a 40% de O_2 . Para el resto de los experimentos el valor del parámetro f_{2f} varió entre 0.2 y 0.7, siendo mayores para las fracciones de tamaño más pequeñas ($<45 \mu\text{m}$ y 45-53 μm) y para el material sin cribar, indicando que la mayor parte de las partículas finas en estos materiales lograron fragmentarse durante la oxidación.

El parámetro f_{nf} indica la fracción de partículas grandes que se fragmentaron durante su recorrido por la cámara de reacción. El intervalo de valores para este parámetro varió entre 0 y 1, lo cual indica que en algunos casos no se presentó fragmentación de partículas grandes o que el 100% de estas se fragmentaron, respectivamente. De manera general, las partículas

más grandes contenidas en las fracciones y el material sin cribar fueron menos propensas a fragmentarse, dado que en gran parte de los casos (seis de los catorce experimentos), el valor de f_{nf} fue igual a cero, en los cuales se incluyen los experimentos realizados con las fracciones $<45 \mu\text{m}$ y el material sin cribar. Lo anterior fue consistente con lo observado de los datos experimentales, los cuales indicaron que las partículas grandes fueron menos reactivas que las partículas pequeñas debido principalmente a su tamaño.

El parámetro f_c representa el factor de diámetro crítico de fragmentación, es decir, establece el tamaño que las partículas alcanzan como resultado de la expansión hasta que empiezan a fragmentarse. Los valores de f_c variaron entre 1 y 1.87. El valor igual a 1 para este parámetro significa que las partículas inician su fragmentación desde el momento en que entran al reactor. El valor máximo de f_c igual a 1.87 indica que como máximo las partículas crecen un 87% en su diámetro antes de empezar a fragmentarse. Los valores más altos para f_c se presentaron para los experimentos realizados con la fracción $<45 \mu\text{m}$ y el material sin cribar, lo cual es consistente con los datos experimentales al encontrar en las muestras, partículas de tamaño considerablemente mayor que el alimentado. Los valores de f_c para las fracciones intermedias, es decir, las fracciones $45\text{-}53 \mu\text{m}$, $53\text{-}74 \mu\text{m}$, $74\text{-}106 \mu\text{m}$ y $106\text{-}149 \mu\text{m}$ fueron muy cercanos a la unidad, limitando su crecimiento previo a su fragmentación, lo cual fue reflejado en los datos experimentales.

En ninguno de los casos se observó una tendencia clara que permitiera establecer la influencia de las condiciones experimentales de oxidación tales como el contenido de oxígeno en el gas de proceso y el tamaño promedio en la alimentación, sobre los valores de los cinco parámetros.

Una evaluación global del modelo matemático indica que se han podido reproducir los datos experimentales con razonable precisión en términos de la distribución de tamaños, contenido de polvo y tamaño promedio de partícula. Asimismo, el modelo es capaz de predecir la

historia de la nube de partículas conforme esta avanza por la cámara de reacción. Lo anterior muestra el potencial del modelo para futuros estudios en esta área.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

Los resultados de este trabajo pueden resumirse como sigue:

1. Se realizó un estudio teórico-experimental sobre la fragmentación de partículas de concentrado de cobre en un reactor de flujo laminar.
2. La caracterización química del material alimentado indicó que el cobre y la calcoprita se concentran preferentemente en las fracciones pequeñas del material y su contenido disminuye con el tamaño de partícula. Consecuentemente, el contenido de hierro y pirita en las partículas varió de manera inversa, siendo mayor en las fracciones de tamaño de partícula más grandes.
3. El comportamiento de oxidación de la fracción $<45 \mu\text{m}$ y el material sin cribar en condiciones de fusión instantánea fueron similares, lo cual fue atribuido al alto contenido de partículas $<45 \mu\text{m}$ (mayor al 60%) en el material sin cribar. Dichos materiales exhibieron un comportamiento de oxidación distinto al resto de las fracciones cribadas.
4. La concentración de oxígeno en el gas de proceso no presentó una influencia significativa sobre el comportamiento de oxidación de las partículas en el intervalo de 40-70% vol. de O_2 .
5. El desplazamiento de las funciones de densidad de la fracción $<45 \mu\text{m}$ y del material sin cribar hacia valores de tamaño de partícula más grandes, indica la predominancia del fenómeno de expansión sobre la fragmentación durante su oxidación.

6. El desplazamiento gradual de las funciones de densidad de las fracciones 45-53 μm , 53-74 μm , 74-106 μm , 106-149 μm y >150 μm hacia valores de tamaño de partícula más pequeños indica la predominancia del fenómeno de fragmentación sobre la expansión durante su oxidación,
7. Durante los experimentos, se registró un consumo neto de polvo durante la oxidación de las partículas de las fracciones <45 μm , >150 μm y el material sin cribar. Las fracciones 45-53 μm y 53-74 μm tendieron a producir partículas de polvo durante su oxidación. No se presentaron cambios significativos en el contenido de polvo para las fracciones 74-106 μm y 106-149 μm durante su recorrido por la cámara de reacción.
8. Se observó un aumento en el tamaño promedio de partícula para los experimentos realizados con las fracciones <45 μm , >150 μm y el material sin cribar, lo cual fue consistente con la disminución de polvo en las fracciones durante la oxidación de las partículas. El resto de las fracciones registraron una disminución gradual en el tamaño promedio de partícula, reflejando el aumento en el contenido de polvo de las muestras oxidadas de estas fracciones.
9. Las partículas alimentadas de todas las fracciones de tamaño presentaron una forma irregular y una estructura no porosa. Se detectó la presencia de partículas esféricas, fragmentos, cenósferas, plerósferas y partículas que conservaron su forma irregular tras ser oxidadas en la cámara de reacción
10. Se identificó a la magnetita (Fe_3O_4) y las ferritas (Cu_2FeO_4) como los productos principales de las reacciones de oxidación de las partículas.

11. La presencia de pirita y calcopirita sin oxidar en las partículas, así como al no alcanzarse la estabilidad en los valores de eliminación de azufre indicó que las reacciones de oxidación fueron detenidas antes de completarse como consecuencia de su enfriamiento súbito en el receptáculo.
12. La fracción de azufre eliminado fue fuertemente dependiente del tamaño de partícula alimentado siendo mayor para las fracciones de tamaño de partícula más pequeño. La fracción de azufre eliminado varió entre 15 y 70% para el recorrido más largo e igual a 0.9 m.
13. La estabilidad de los valores de la relación atómica Cu/Fe indicó que la volatilización de especies de cobre fue despreciable durante la oxidación de las partículas. Los valores iniciales de esta relación atómica fue fuertemente dependiente del tamaño de partícula de las fracciones variando entre 0.2 y 1.2, siendo mayor para las fracciones de tamaño más pequeños.
14. Las predicciones del modelo muestran una concordancia razonable con los datos experimentales obtenidos en el horno a nivel laboratorio en términos de la distribución de tamaños en el receptáculo, cantidad de polvo y tamaño promedio de partícula.
15. Los parámetros del modelo variaron en los siguientes intervalos: rapidez de expansión g : 0.08 y 37.37 $\mu\text{m/s}$; parámetro de distribución γ : -3.35 y 10.52; parámetro f_{2f} : 0 y 1; parámetro f_{nf} : 0 y 1 y factor de diámetro crítico, f_c : 1 y 1.870. Se estableció la relación su comportamiento en función de las condiciones experimentales.
16. Los resultados de este trabajo muestran el uso potencial del modelo matemático para futuros estudios en esta área.

5.2 Recomendaciones

1. Realizar experimentación con fracciones de tamaño de composición uniforme para establecer de manera más clara el efecto del tamaño sobre el comportamiento de oxidación de las partículas.
2. Modificar el diseño del reactor de flujo laminar a fin de evitar la fuga de partículas arrastradas por la corriente de gases hacia el exterior del reactor. Asimismo, dotarlo de una ventana con el fin de tomar imágenes que revelen de manera visual el momento de la fragmentación de las partículas.
3. Realizar mayor experimentación con fracciones en el intervalo de 0-45 μm por su alto contenido en el material original sin cribar.
4. Incorporar al modelo matemático los siguientes efectos no considerados en el presente modelo: cinética de oxidación de las partículas, velocidad de desplazamiento y valores de los parámetros en función del tamaño de partícula y del tiempo.

BIBLIOGRAFÍA

1. A. K. Biswas y W. G. Davenport, El cobre: Metalurgia Extractiva, Limusa, 1993.
2. H. Y. Sohn, S. Kang y S. Chang, «Sulfide Smelting Fundamentals, Technologies and Innovations,» Minerals and Metallurgical Processing, pp. 65-76, 2005.
3. K. Riihilahti, «Oxidation of Copper Matte Particles Under Simulated Flash Converting Conditions,» Tesis de licenciatura. Universidad Helsinki de Tecnología, pp. 132, 1997.
4. W. G. Davenport, D. M. Jones, M. J. King y E. H. Partelpoeg, Flash Smelting: Analysis, Control and Optimization, 2 ed., Warrendale, PA: Wiley, 2003, pp. 338.
5. Y. H. Kim y N. J. Themelis, «Effect of Phase Transformation and Particle Fragmentation on the Flash Reaction of Complex Metal Sulfides,» The Reinhardt Schuhmann International Symposium on Innovative Technology and Reactor Design in Extractive Metallurgy, pp. 349-369, 1986.
6. A. T. Jokilaakso, R. O. Suominen, P. A. Taskinen y K. R. Lilius, «Oxidation of Chalcopyrite in Simulated Suspension Smelting,» Transaction of the Institution of Mining and Metallurgy Section C - Mineral Processing and Extractive Metallurgy, pp. C79-C90, 1991.
7. F. Jorgensen y E. R. Segnit, «Copper Flash Smelting Simulation Experiments,» Proc. Australas. Inst. Min. Metall, pp. 39-46, 1977.
8. F. R. Jorgensen, «Cenosphere Formation During the Combustion of Pyrite,» Proc. Australas. Inst. Min. Metall. , pp. 41-47, 1980.

9. F. Jorgensen, «Single Particle Combustion of Chalcopyrite,» Proc. Australas. Inst. Min. Metall., pp. 37-46, 1983.
10. R. O. Suominen, A. T. Jokilaakso, P. A. Taskinen y K. R. Lilius, «Behaviour of Copper Mattes in Simulated Flash Converting Conditions,» Scandinavian Journal of Metallurgy, pp. 245-250, 1991.
11. R. O. Suominen, A. T. Jokilaakso, P. A. Taskinen y K. R. Lilius, « [1]Morphology and Mineralogy of Copper Matte Particles Reacted in Simulated Flash Converting Conditions,» Scandinavian Journal of Metallurgy, pp. 30-36, 1994.
12. V. R. Parra-Sánchez, M. Pérez-Tello, C. A. Duarte-Ruiz y H. Y. Sohn, «Compositional Fragmentation Model for the Oxidation of Sulfide Particles in a Flash Reactor,» Metallurgical and Materials Transactions B, 2013.
13. P. B. Bryk, J. B. Honkasalo, R. E. Malmstrom, S. A. Makipirtti, T. A. Toivanen y O. A. Aaltonen, «Flash Smelting of Copper Concentrates,» Journal of Metals, pp. 395-400, 1958.
- 14.- A. H. Alyaser y J. K. Brimacombe, «Oxidation Kinetics of Molten Copper Sulfide,» Metallurgical and Materials Transactions B, pp. 25-40, 1995.
15. D. M. Jones y W. G. Davenport, «Minimization of Dust Generation in Outokumpu Flash Smelting,» de EPD Congress 1996, Warrendale, PA, 1996.
16. Z. Asaki, «Kinetic Studies of Copper Flash Smelting Furnace and Improvements of its Operation in the Smelters in Japan,» Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, vol. 11, pp. 163-185, 1992.

- 17 D. B. George, R. J. Gottling y C. J. Newman, «Modernization of Kennecott Utah Copper Smelter,» de COPPER 95-COBRE 95 International Conference, Santiago de Chile, 1995.
18. N. Kemori, Y. Shibata y K. Fukushima, «Thermodynamic Consideration for Oxygen Pressure in a Copper Flash Smelting Furnace at Toyo Smelter,» Journal of Metals, pp. 24-29, 1985.
19. P. J. Mackey, C. Harris y C. Levac, «Continuous Converting of Matte in the Noranda Converter: Part I Overview and Metallurgical Background,» de Proceedings of Copper 95 - Cobre 95 International Conference, Santiago de Chile, 1995.
20. J. W. Matousek, «The Influence of Concentrate Grade on the Performance of a Copper Flash Smelting Furnace,» Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, pp. 126-129, 1993.
21. Y. B. Hahn y H. Y. Sohn, «Mathematical Modelling of Sulfide Flash Smelting Process: Part I. Model Development and Verification with Laboratory and Pilot Plant Measurements for Chalcopyrite Concentrate Smelting,» Metallurgical Transactions B, pp 945-958, 1990.
22. Y. B. Hahn y H. Y. Sohn, «Mathematical Modeling of Sulfide Flash Smelting Process: Part II. Quantitative Analysis of Radiative Heat Transfer,» Metallurgical Transactions B, pp. 959-966, 1990.
23. K. W. Seo y H. Y. Sohn , «Mathematical Modeling of Sulfide Flash Smelting Process: Part III. Volatilization of Minor Elements,» Metallurgical Transactions B, pp. 791-799, 1990.

24. P. C. Chaubal y H. Y. Sohn, «Mathematical Modeling of Minor-Element Behavior in Flash Smelting of Copper Concentrates and Flash Converting of Copper Matés,» *Metallurgical Transactions B*, pp. 39-51, 1989.
25. J. Zhou, J. Zhuo, Z. Chen y Y. Mao, «Influence Analysis of Air Flow Momentum on Concentrate Dispersion and Combustion in Copper Flash Smelting Furnace by CFD Simulation,» *The Minerals, Metals and Materials Society*, pp. 1629-1637, 2014.
26. Q. Jiao, L. Wu y N. J. Themelis, «Mathematical Modeling of Flash Converting of Copper Matte,» *Mathematical Modeling of Materials Processing Operations. The Minerals, Metals and Materials Society.*, pp. 835-838, 1987.
27. M. Pérez-Tello, H. Y. Sohn y P. J. Smith, «Experimental Investigation and Three-dimensional Computational Fluid-dynamics Modeling of the Flash Converting Furnace Shaft: Part II. Formulation of Three-dimensional Computational Fluid-dynamics Model Incorporating the Particle-cloud Description,» *Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Material Processing Science*, vol. 32, nº 5, pp. 869-886, 2001b.
28. T. Kimura, Y. Ojima, Y. Mori y Y. Ishii, «Reaction Mechanism in a Flash Smelting Reaction Shaft,» de *Proceedings of the Reinhardt Schumann International Symposium on Innovative Technology and Reactor Design in Extraction Metallurgy*, Warrendale, 1986.
29. N. Kemori, W. T. Denholm y H. Kurokawa, «Reaction Mechanism in a Copper Flash Smelting Furnace,» *Metallurgical Transactions B*, pp. 327-336, 1989.
30. A. Otero, J. K. Brimacombe y G. G. Richards, «Kinetics of the Flash Reaction of Copper Concentrates,» de *Pyrometallurgy of Copper*, New York, 1991.

31. A. Warczok y T. A. Utigard, «Oxidation of Copper Sulfide Minerals in Suspended State,» de EPD Congress 1992, Warrendale, 1992.
32. A. A. Shook, G. G. Richards y J. K. Brimacombe, «Mathematical Model of Chalcocite Particle Combustion,» Metallurgical and Materials Transactions B, pp. 719-729, 1995
33. M. Pérez-Tello, H. Y. Sohn, K. St Marie y 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-Process Metallurgy and Materials Processing Science, vol. 32, n° 5, pp. 847-868, 2001a.
34. K. M. Riihilahti, H. Y. Sohn, A. Jokilaakso y M. Pérez-Tello, «Oxidation of Copper Matte Particles Under Simulated Flash Converting Conditions,» de EPD Congress, 1997, 1997.
35. M. Pérez-Tello, H. Y. Sohn y J. Lottiger, «Determination of the Oxidation Characteristics of Solid Copper Matte Particles by Differential Scanning Calorimetry and Thermogravimetric Analysis,» Minerals and Metallurgical Processing, vol. 16, n° 2, pp. 1-7, 1999.
36. M. Pérez-Tello, J. A. Tirado-Ochoa, H. Y. Sohn y V. M. Sánchez-Corrales, «Size Distribution Analysis of Copper Matte PArticles Oxidized Under Flash Converting Conditions,» JOM, vol. 54, n° 10, pp. 27-30, 2002.
37. M. Pérez-Tello, I. Madrid-Ortega y H. Y. Sohn, «Model for the Fragmentation of Copper Matte Particles During Flash Converting,» Minerals and Metallurgical Processing, vol. 25, n° 1, pp. 53-60, 2008.

38. A. Thomas, J. R. Grace y I. V. Samarasekera, «Combustion of Copper Concentrate Particles in a Stagnant Gas Furnace,» *Canadian Metallurgical Quarterly*, pp. 187-194, 2000.
39. S. E. Pérez-Fontes, «Estudio Experimental y Modelo Cinético de la Oxidación de Partículas Sulfurosas en Condiciones no Isotérmicas.,» Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales. Tesis de Maestría. Universidad de Sonora: Hermosillo. , 2006.
40. A. Gómez-Álvarez, *Manual de Métodos Analíticos para Rocas y Minerales*, Hermosillo, Sonora: Universidad de Sonora, 2004.
41. W. Pabst y E. Gregorová, «Characterization of Particles and Particle Systems,» de ICT Prague, Praga, 2007.
42. J. Prawda, *Métodos y Modelos de Investigación de Operaciones*, Medellín: Limusa-Wiley, 1981.
43. W. R. Goodall, «Characterisation of Mineralogy and Gold Department for Complex Tailings Deposits using QEMSCAN(R),» *Minerals Engineering* , pp. 518-523, 2008.
44. G. A. Caffery, «Analysis of Transport Phenomena in a Combusting Sulfide Particle Cloud: With Implications to the Flash Smelting of High-Grade Copper Concentrates,» Tesis de Doctorado. The University of Newcastle, 1996.

APÉNDICE A

Modelo de Fragmentación

Compositional Fragmentation Model for the Oxidation of Sulfide Particles in a Flash Reactor

VÍCTOR ROBERTO PARRA-SÁNCHEZ, MANUEL PÉREZ-TELLO, CIRILO ANDRÉS DUARTE-RUIZ, and HONG YONG SOHN

A mathematical model to predict the size distribution and chemical composition of a cloud of sulfide particles during high-temperature oxidation in a flash reactor is presented. The model incorporates the expansion and further fragmentation of the reacting particles along their trajectories throughout the reaction chamber. A relevant feature of the present formulation is its flexibility to treat a variety of flash reacting systems, such as the flash smelting and flash converting processes. This is accomplished by computing the chemical composition of individual particles and the size distribution and overall composition of the particle cloud in separate modules, which are coupled through a database of particle properties previously stored on disk. The flash converting of solid copper mattes is considered as an example. The model predictions showed good agreement with the experimental data collected in a large laboratory reactor in terms of particle size distribution and sulfur remaining in the population of particles. The cumulative contribution and distribution coefficients are introduced to quantify the relationship between specific particle sizes in the feed and those in the reacted products upon oxidation, the latter of which has practical implications on the amount and chemical composition of dust particles produced during the industrial operation.

DOI: 10.1007/s11663-013-9963-0

© The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International 2013

I. INTRODUCTION

THE oxidation of sulfide particles at high temperatures in flash smelting and flash converting reactors typically involves significant changes in morphology, size, and chemical composition. Over the last decades, significant experimentation has been conducted^[1-16] to elucidate the reaction path followed by the particles during oxidation in the reaction chamber of such furnaces. Although the oxidation reactions occurring in the particles in the two processes are different, the physical changes experienced by the particles show similar characteristics, and they are generally explained in terms of the qualitative model developed by Kim and Themelis^[6] and further modified by Jokilaakso *et al.*^[8] According to this model, initially nonporous particles that enter the reactor are quickly dispersed and heated up by the process gas and the reactor walls. After ignition, the particles start oxidation and a porous oxide layer is formed surrounding the core of the unreacted sulfides, whereas the gaseous product (sulfur dioxide) is released to the surrounding gas phase. Because the oxidation reactions are highly exothermic, particle temperature increases rapidly, and the melting point of

the sulfide core is reached. Further oxidation of the partially molten particle produces small bubbles of sulfur dioxide gas. Because the rate of generation of bubbles is higher than the rate of escape of sulfur dioxide gas through the porous oxide crust, the bubbles accumulate and coalesce within the core of molten sulfides, thus building up the internal pressure and pushing the outer layer of metallic oxides. This in turn causes the particle to expand into a larger sphere. When the internal gas pressure exceeds the surface tension on the particle surface, the particle loses integrity and undergoes fragmentation. While this releases the internal gas pressure, it also produces a number of solid fragments and droplets which are expelled to the surrounding gas. The size, number, and chemical composition of the resulting fragments strongly depend on the initial size and chemical composition of the sulfide particles as well as the operating conditions prevailing in the furnace.

The fragmentation of sulfide particles has generally been accepted as a major source of dust in both flash smelting and flash converting furnaces. Dust consists of fine solid or molten particles with typical sizes less than 20 μm . Dust is undesirable because it tends to be carried away by the off-gas stream toward the uptake shaft, waste heat boiler, and electrostatic precipitator, where they cause a number of operational problems. They also represent a potential hazard to the environment because they can escape to the surrounding atmosphere during the converting step. So far, little attention has been paid to the quantitative aspects of particle fragmentation. For instance, measurements of the size distribution of the particle cloud as it travels through the reaction

VÍCTOR ROBERTO PARRA-SÁNCHEZ and CIRILO ANDRÉS DUARTE-RUIZ, Graduate Students, and MANUEL PÉREZ-TELLO, Professor, are with Department of Chemical Engineering and Metallurgy, University of Sonora, Hemosillo, Sonora 83000, Mexico. Contact e-mail: mperez@iq.uson.mx HONG YONG SOHN, Professor, is with the Department of Metallurgical Engineering, University of Utah, Salt Lake City, UT 84112.
Manuscript submitted April 20, 2013.

APÉNDICE B
Datos Experimentales con 40% de O₂

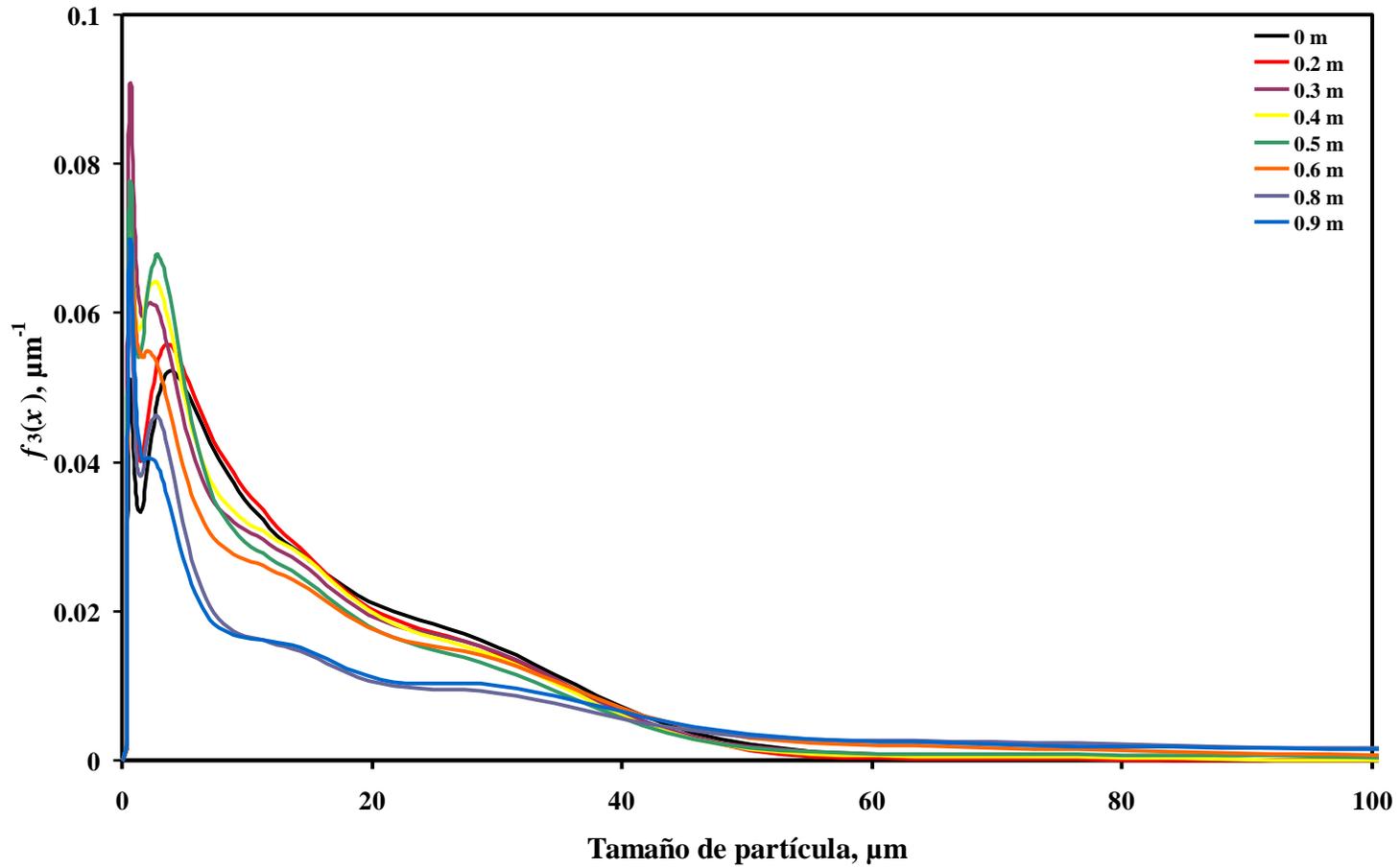


Figura B.1.- Evolución de la función de densidad, $f_3(x_k)$, a lo largo de la cámara de reacción. Fracción <45 μm , 40 % de O₂ en el gas de proceso.

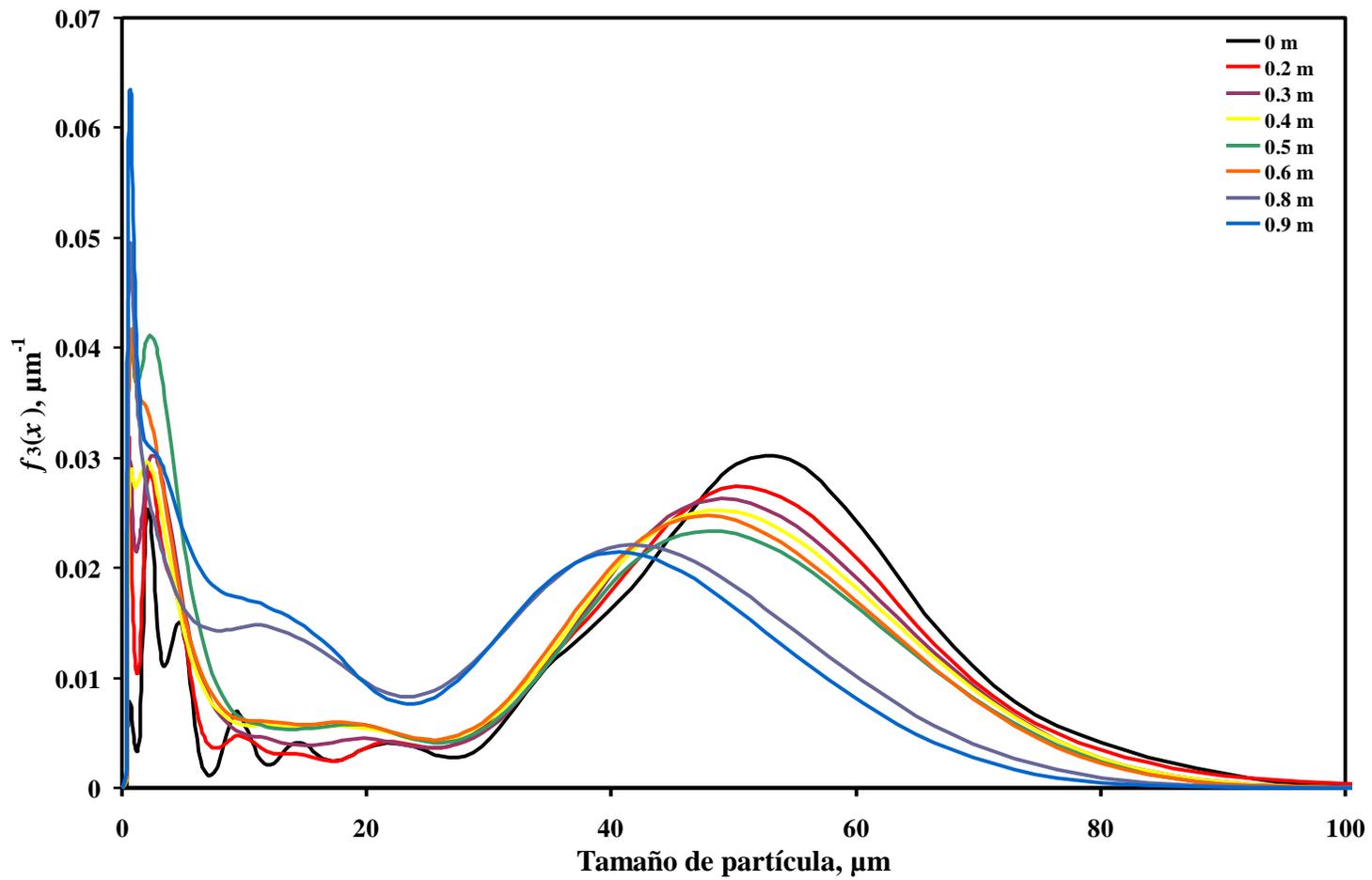


Figura B.2.- Evolución de la función de densidad, $f_3(x_k)$, a lo largo de la cámara de reacción. Fracción 45-53 μm , 40 % de O_2 en el gas de proceso.

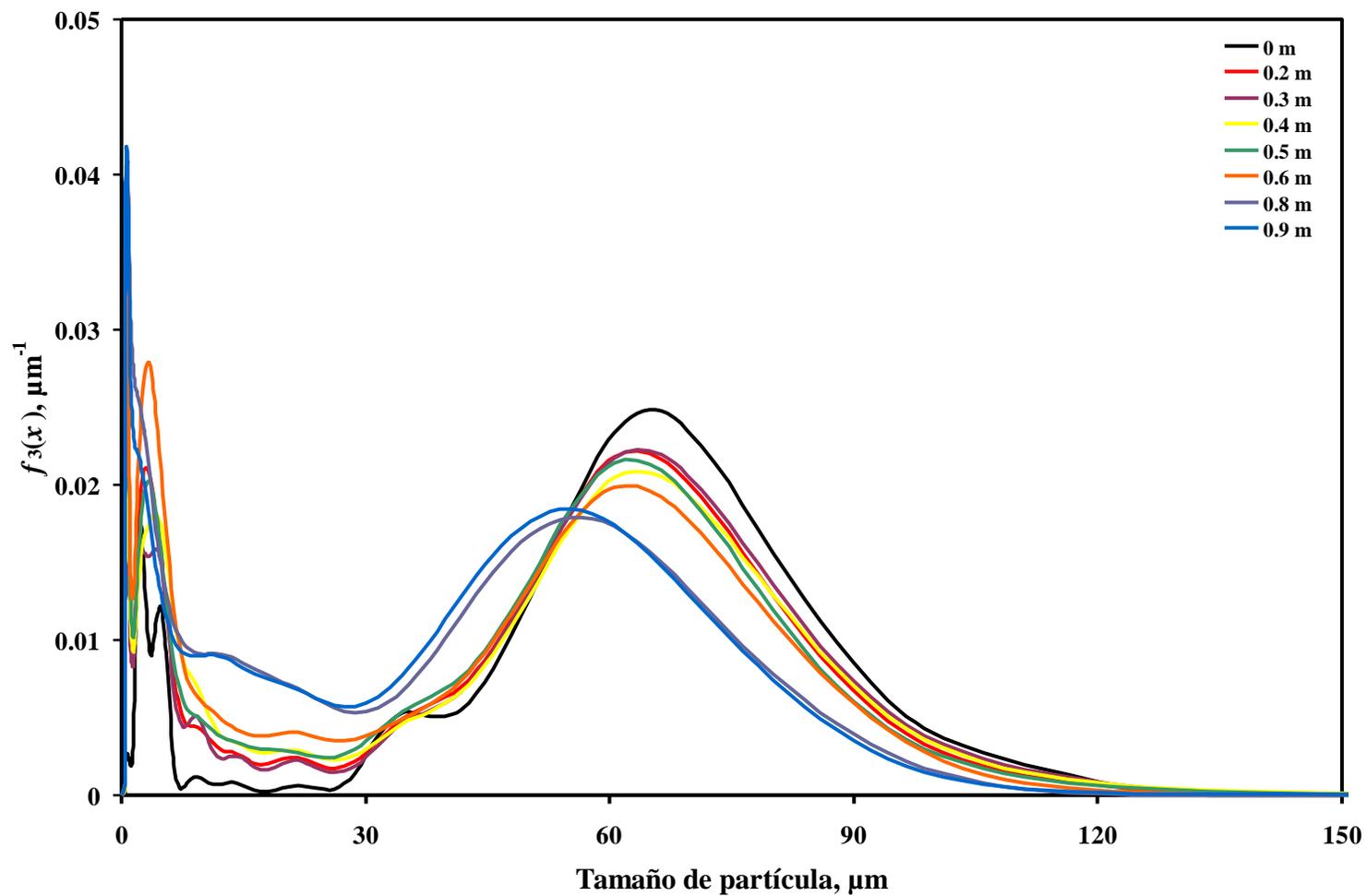


Figura B.3.- Evolución de la función de densidad, $f_3(x_k)$, a lo largo de la cámara de reacción. Fracción 53-74 μm , 40 % de O_2 en el gas de proceso.

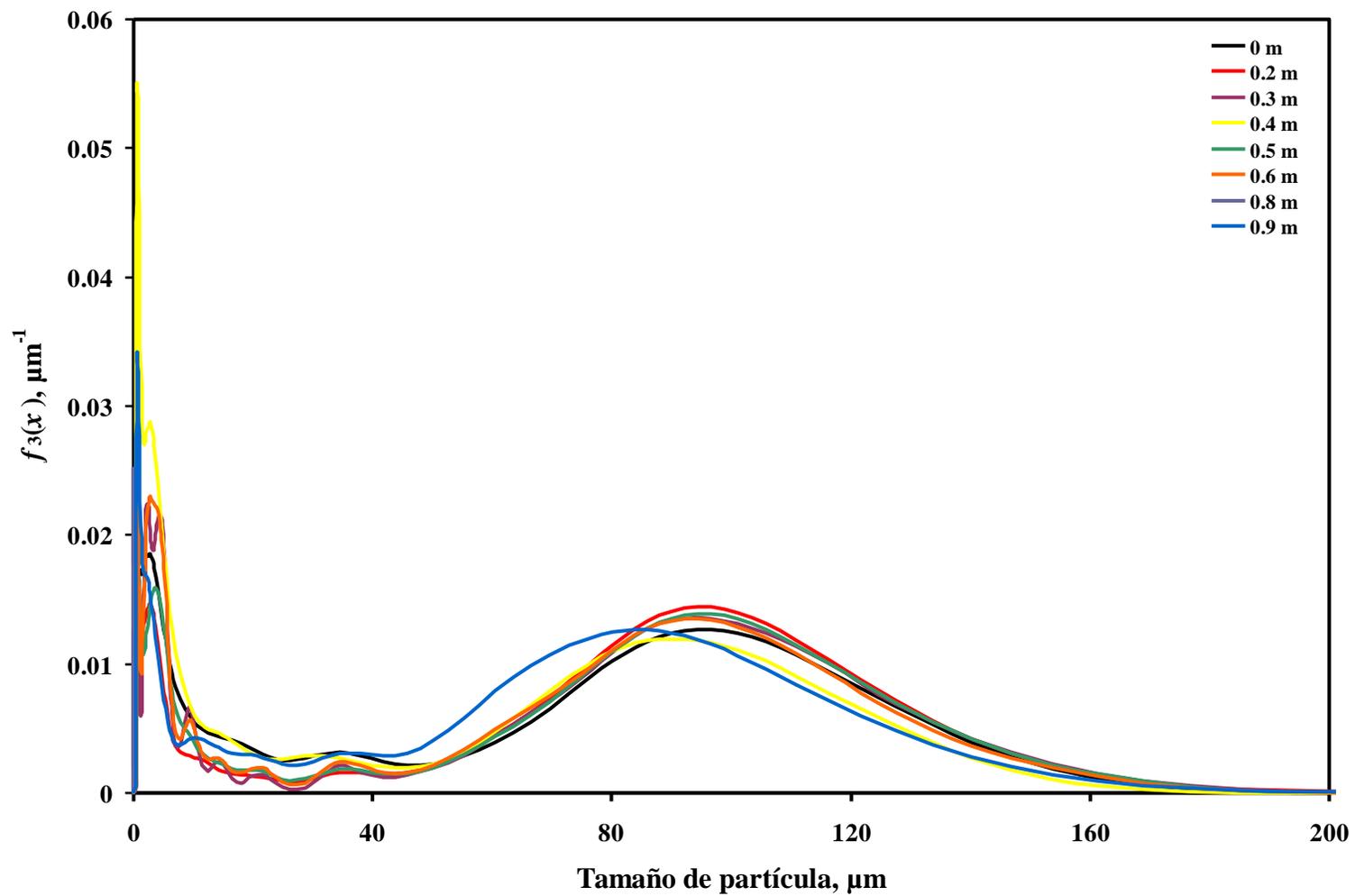


Figura B.4.- Evolución de la función de densidad, $f_3(x_k)$, a lo largo de la cámara de reacción. Fracción 74-106 μm , 40 % de O_2 en el gas de proceso.

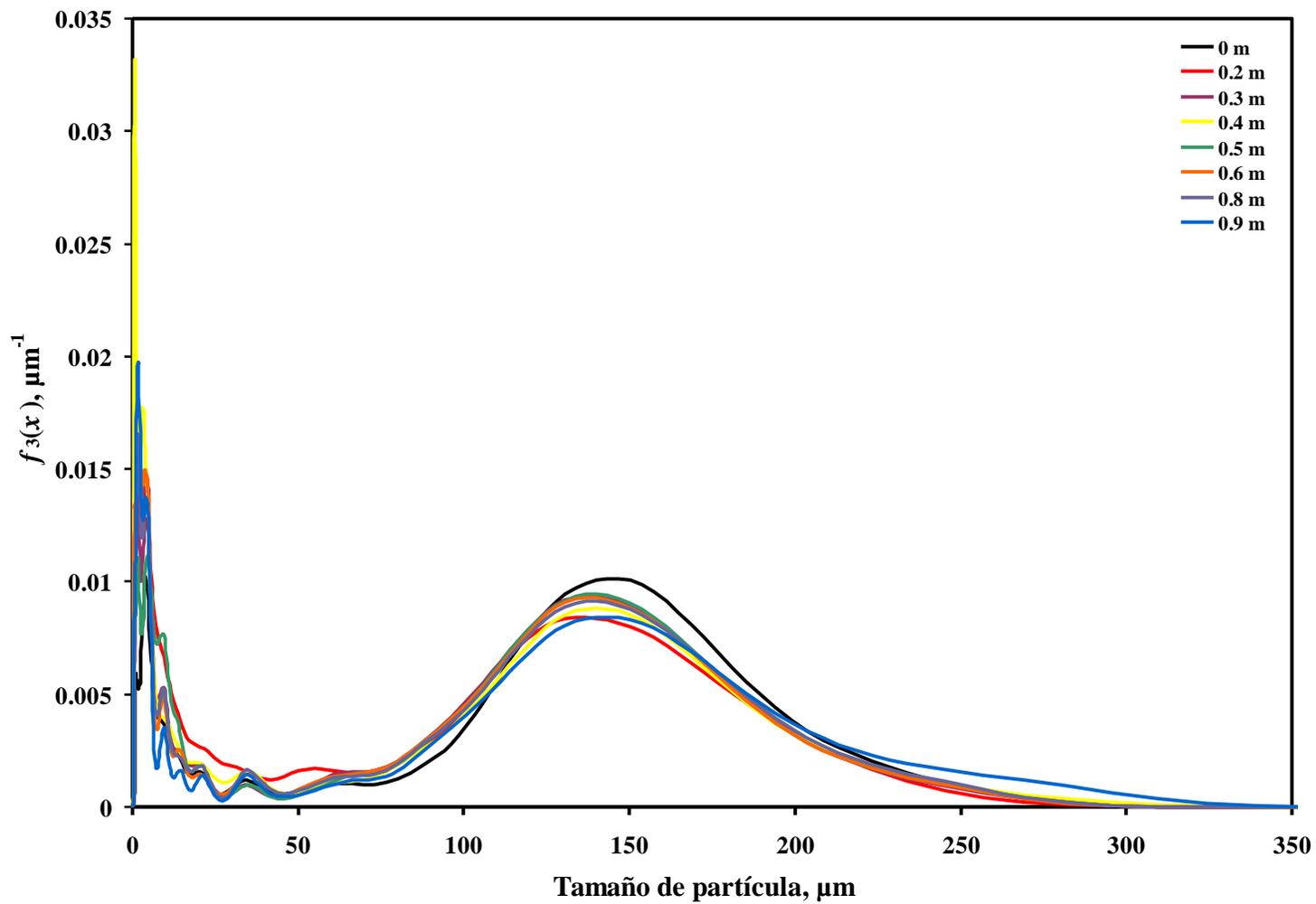


Figura B.5.- Evolución de la función de densidad, $f_3(x_k)$, a lo largo de la cámara de reacción. Fracción 106-149 μm , 40 % de O_2 en el gas de proceso.

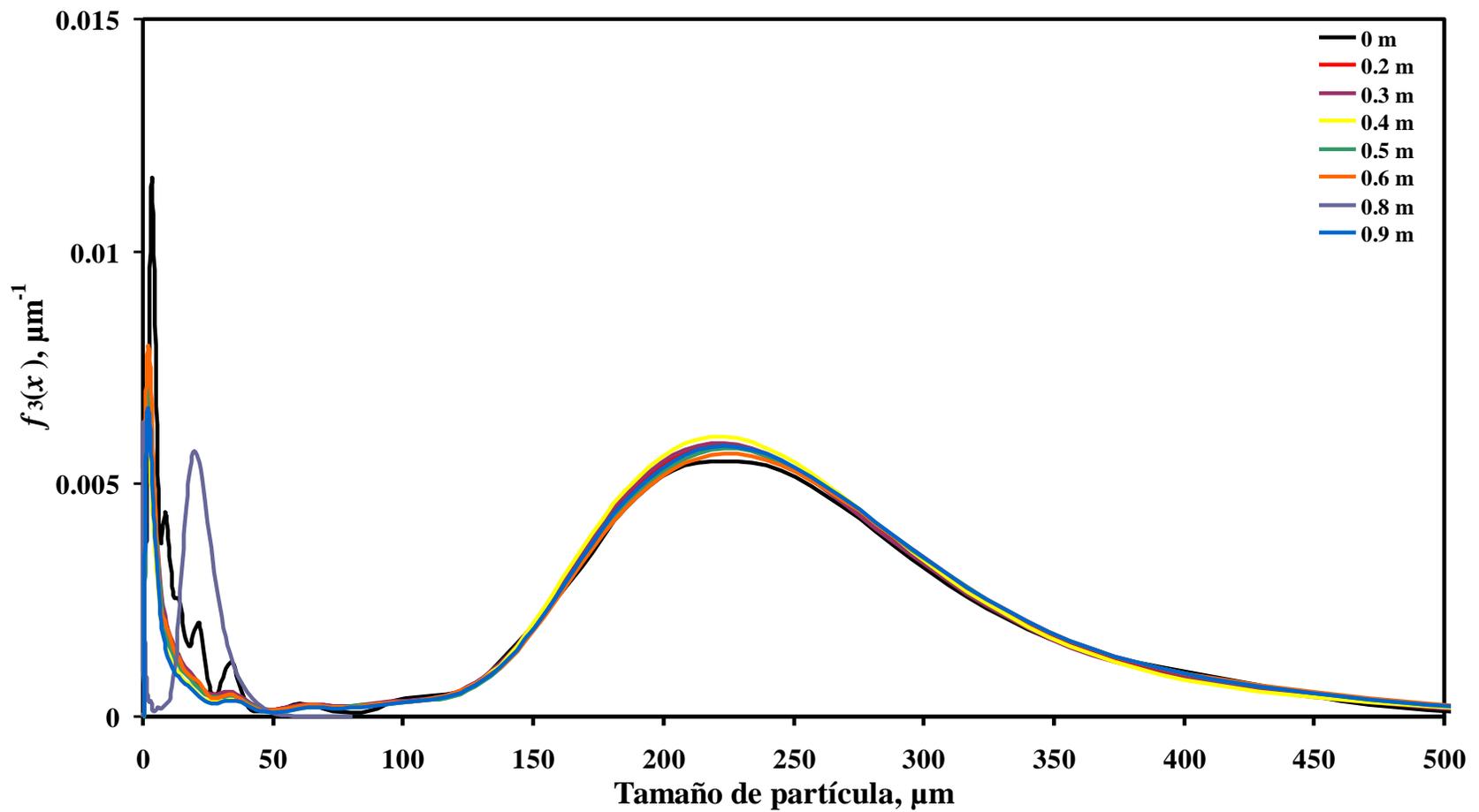


Figura B.6.- Evolución de la función de densidad, $f_3(x_k)$, a lo largo de la cámara de reacción. Fracción $>150 \mu\text{m}$, 40 % de O_2 en el gas de proceso.

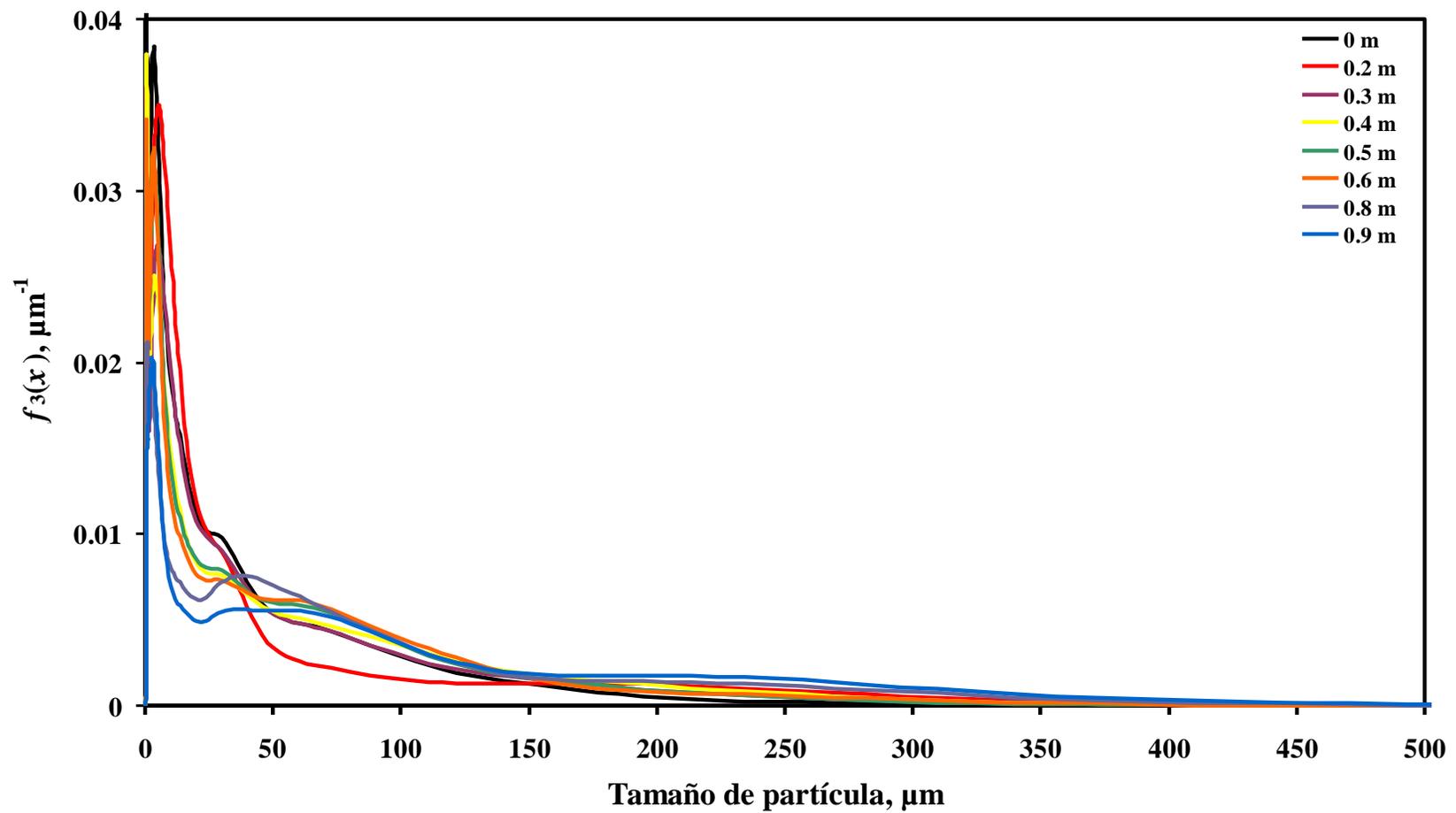
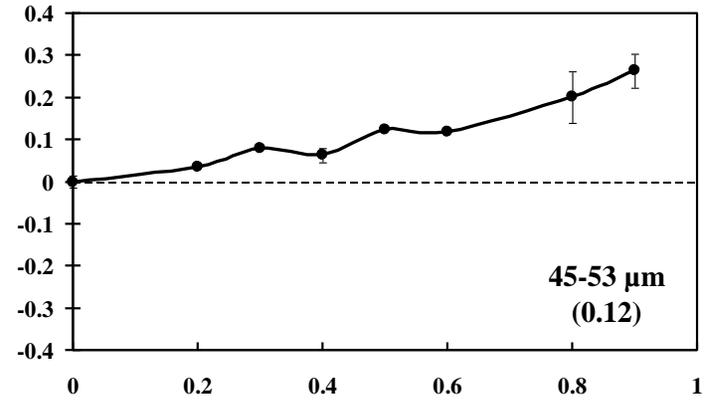
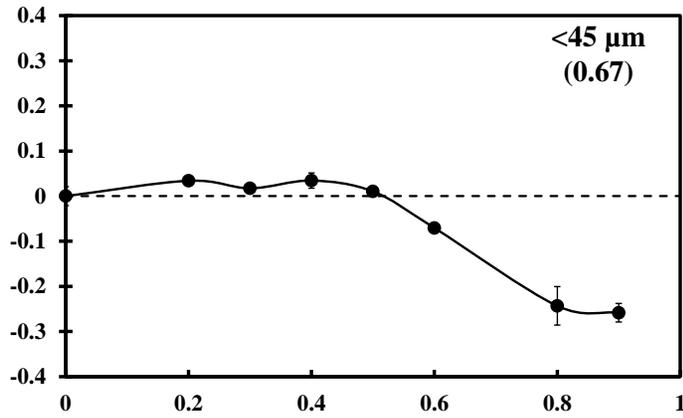
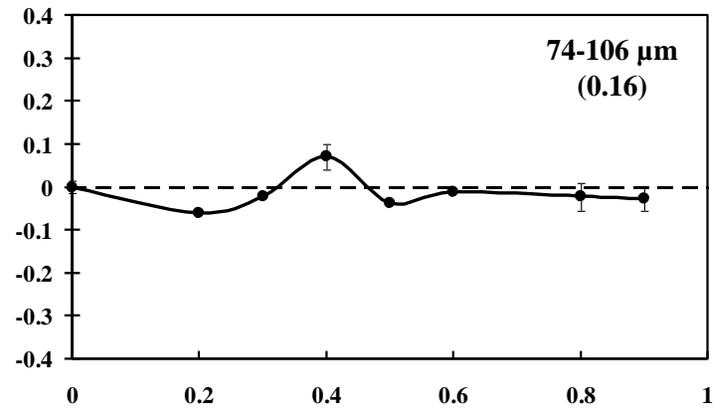
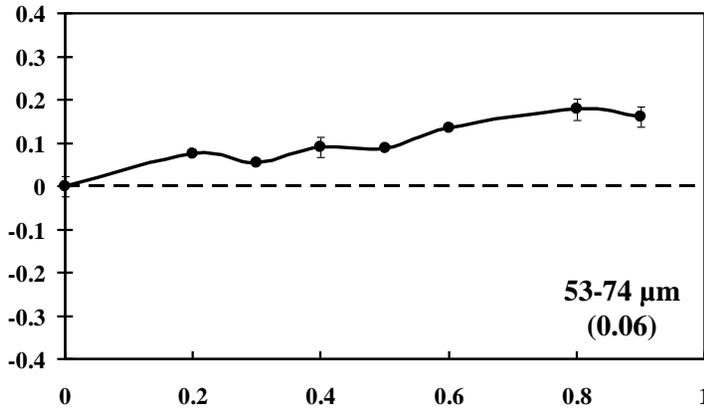


Figura B.7.- Evolución de la función de densidad, $f_3(x_k)$, a lo largo de la cámara de reacción. Material sin cribar, 40 % de O_2 en el gas de proceso.

Cambio en la fracción volumen
de polvo (<20 μm)



Cambio en la fracción volumen
de polvo (<20 μm)



Distancia axial desde la punta de la lanza, m

Distancia axial desde la punta de la lanza, m

Figura B.8.- Cambio en el contenido de polvo en las muestras oxidadas respecto del material alimentado.

El valor entre paréntesis indica la fracción volumen de partículas de polvo (<20 μm) en la alimentación.

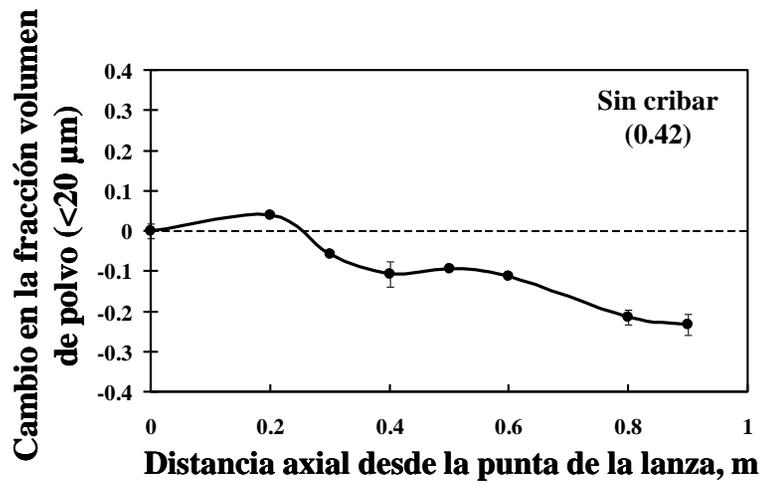
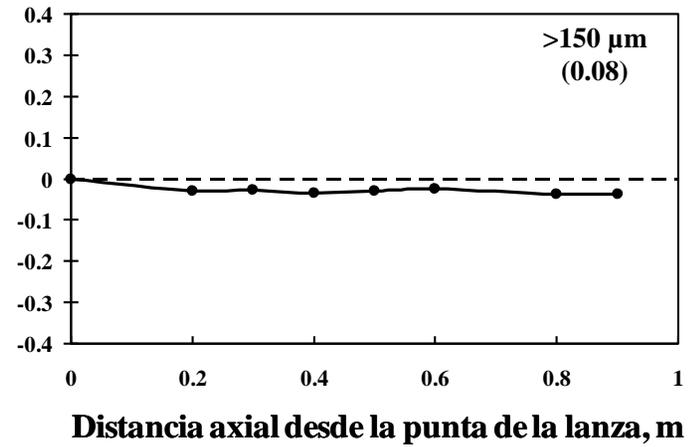
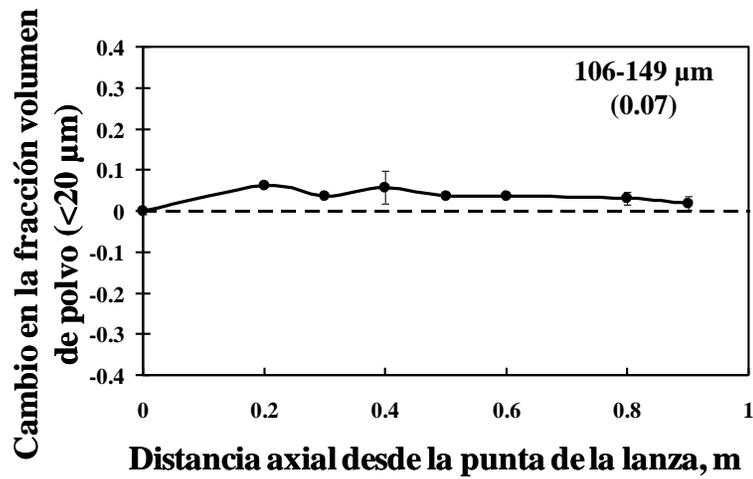


Figura B.9.- Cambio en el contenido de polvo en las muestras oxidadas respecto del material alimentado. El valor entre paréntesis indica la fracción volumen de partículas de polvo (<20 µm) en la alimentación.

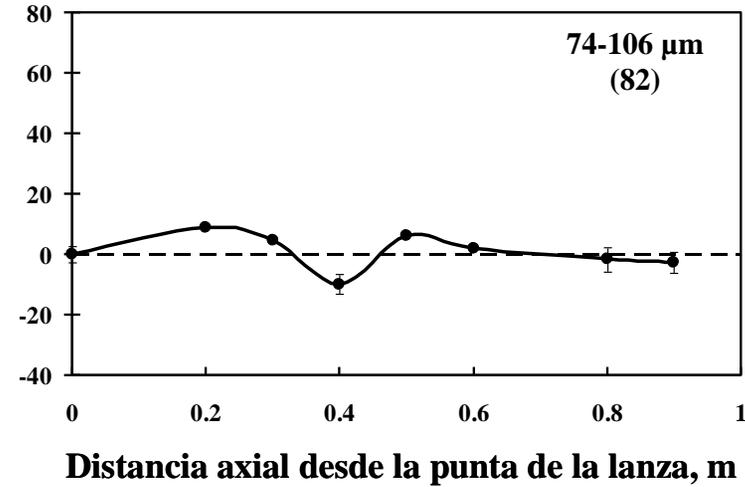
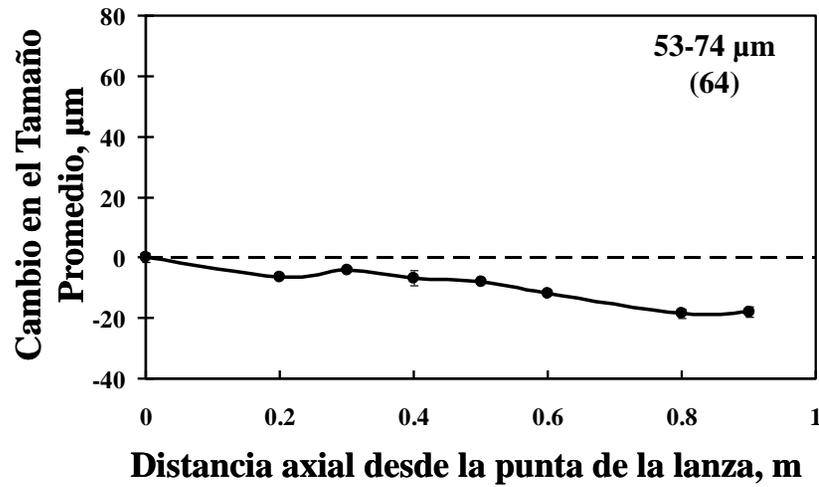
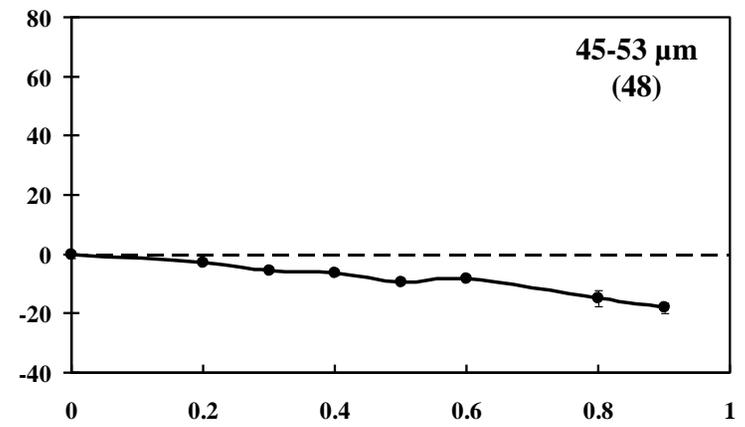
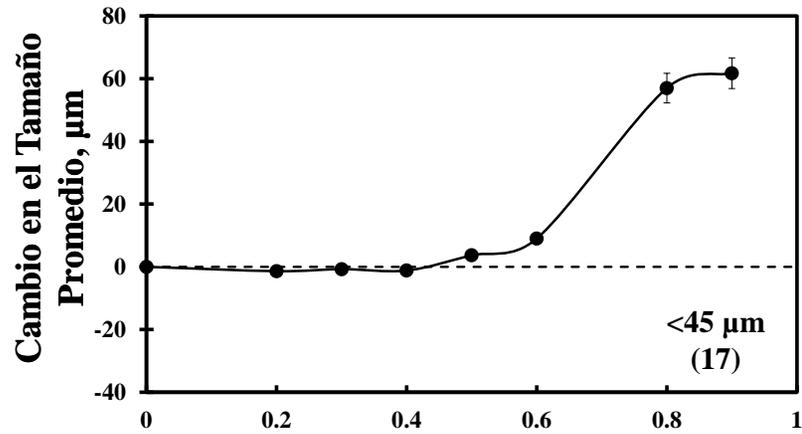


Figura B.10.- Cambio en el tamaño promedio entre las muestras oxidadas y el material alimentado.

El valor entre paréntesis indica el tamaño promedio de la alimentación, en μm.

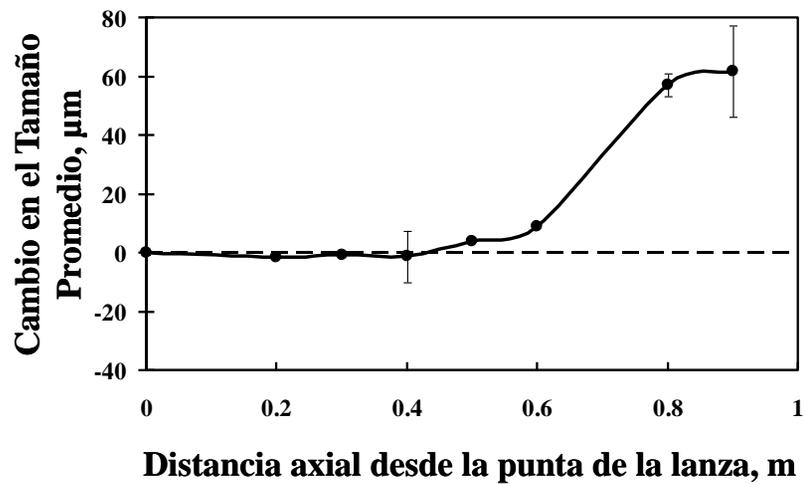
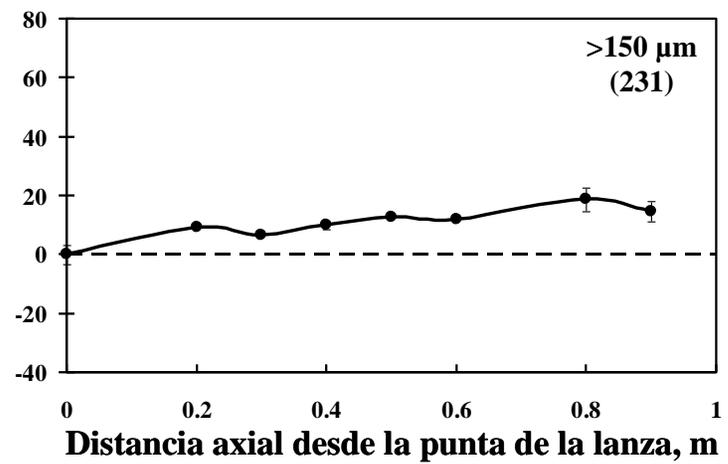
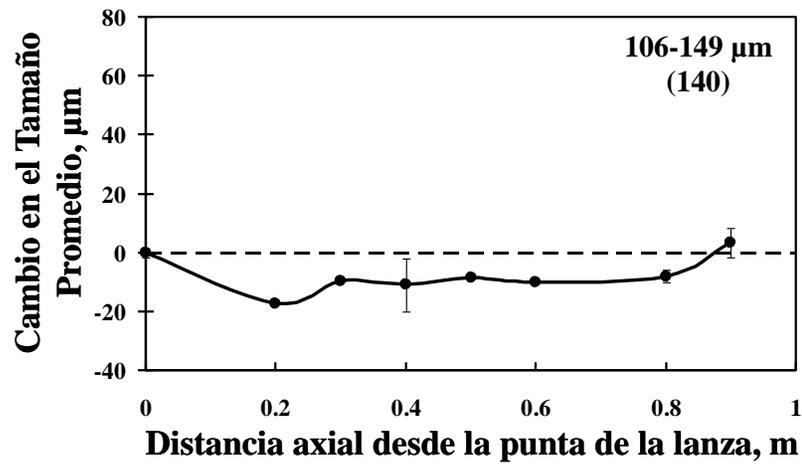


Figura B.11.- Cambio en el tamaño promedio entre las muestras oxidadas y el material alimentado.

El valor entre paréntesis indica el tamaño promedio de la alimentación, en μm .

APÉNDICE C
Resultados del Modelo de Fragmentación

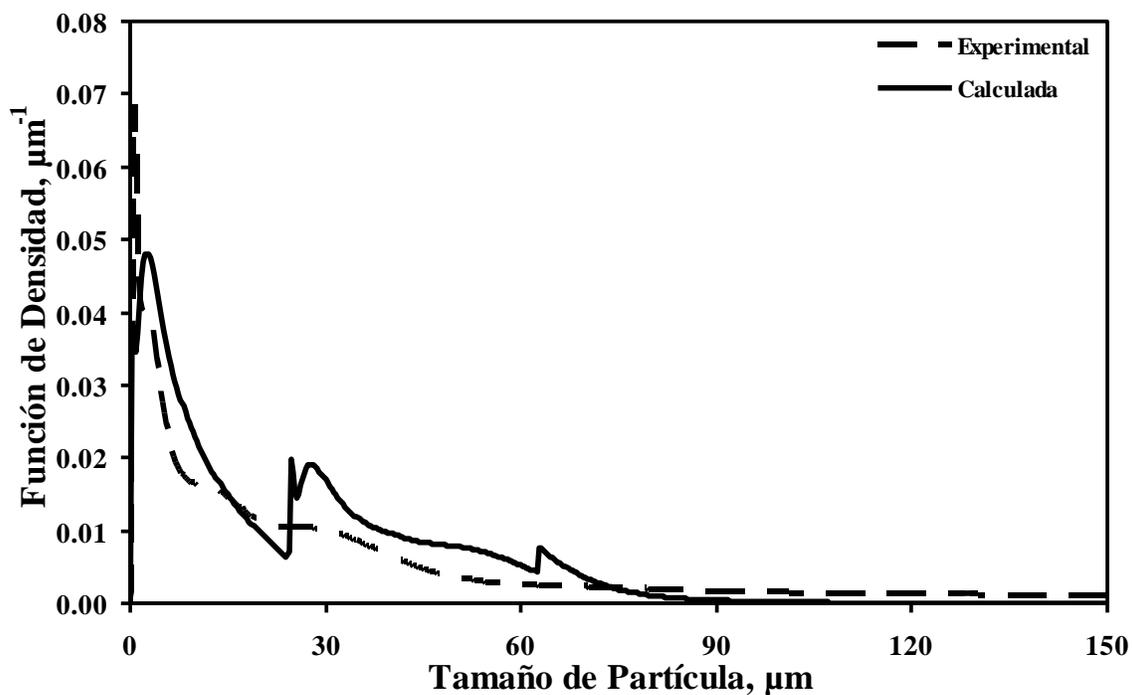


Figura C.1.- Funciones de densidad experimental y calculada en el receptáculo para el Experimento No. 1. Condiciones experimentales: $<45 \mu\text{m}$, 40% O_2 en gas de proceso.

$$r^2 = 0.79.$$

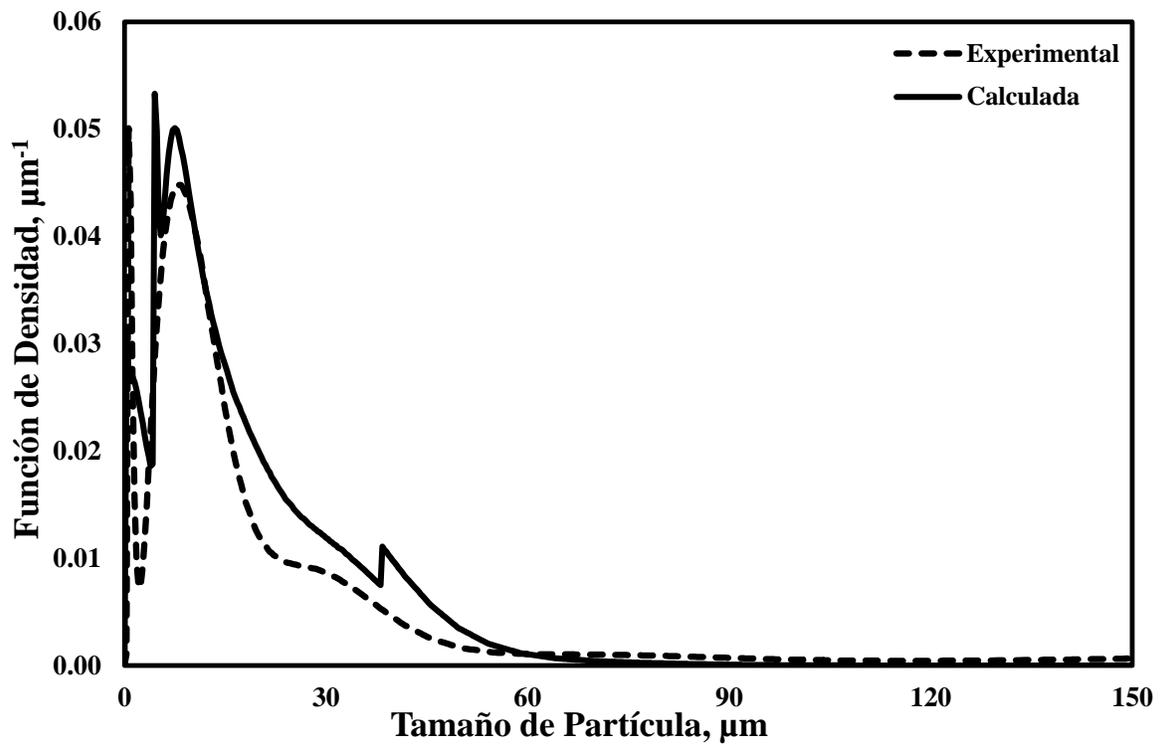


Figura C.2.- Funciones de densidad experimental y calculada en el receptáculo para el Experimento No. 2. Condiciones experimentales: $<45 \mu\text{m}$, 70% O_2 en gas de proceso.

$$r^2 = 0.88.$$

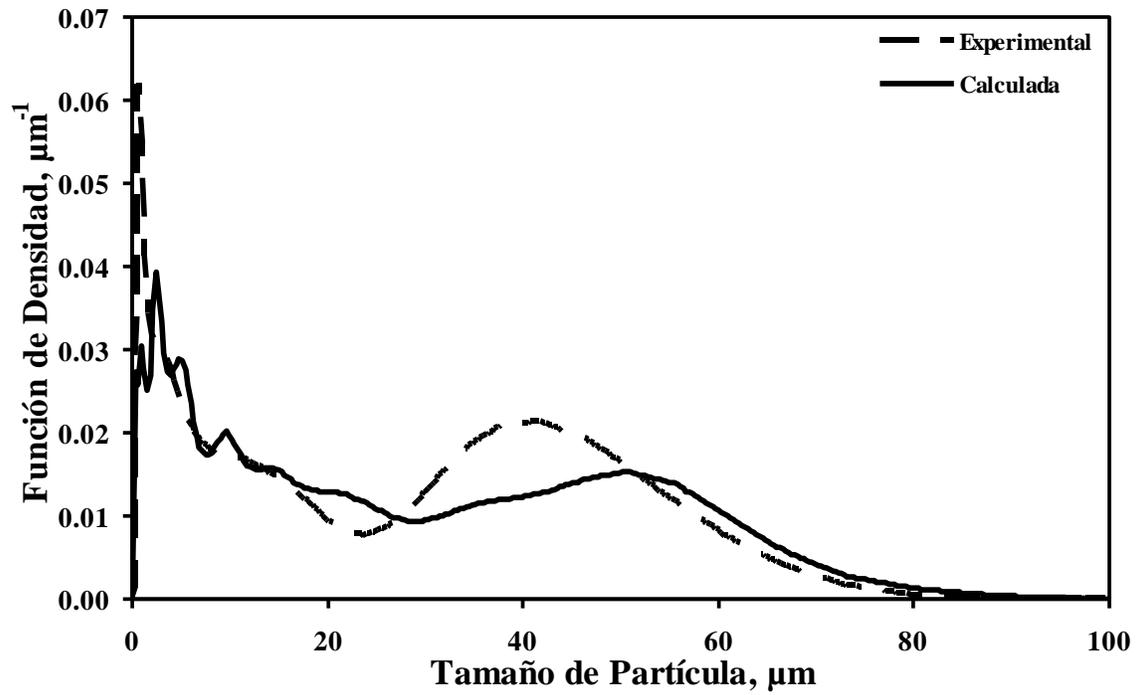


Figura C.3.- Funciones de densidad experimental y calculada en el receptáculo para el Experimento No. 3. Condiciones experimentales: 45-53 μm , 40% O_2 en gas de proceso.

$$r^2 = 0.92.$$

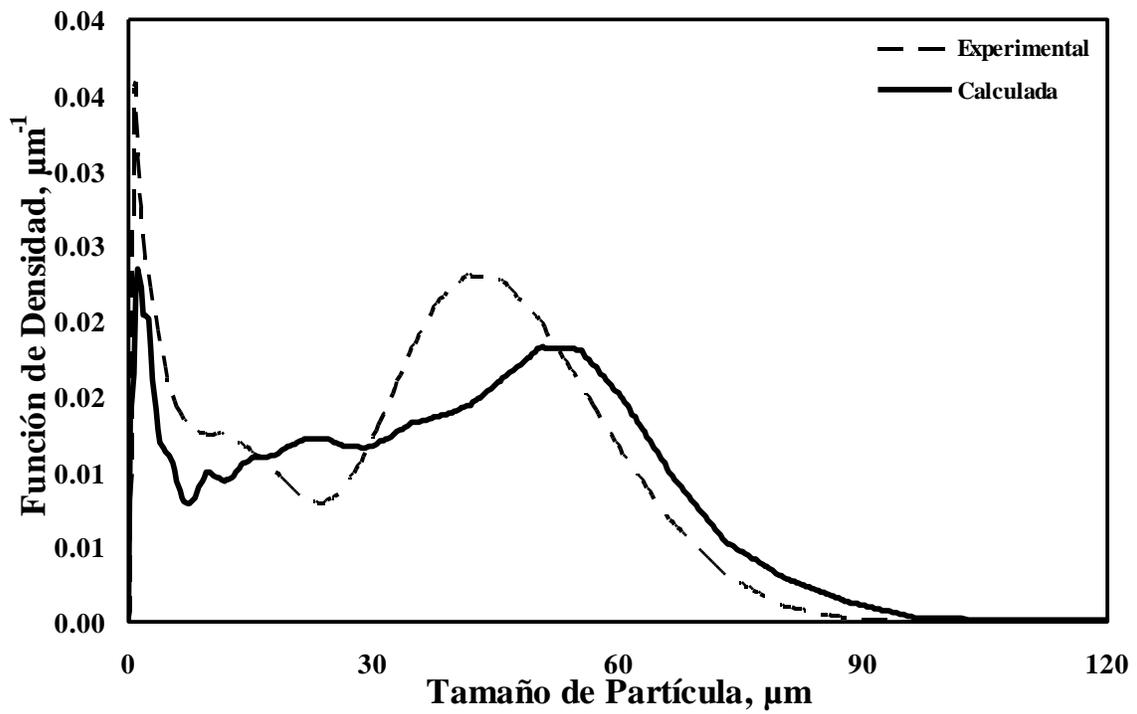


Figura C.4.- Funciones de densidad experimental y calculada en el receptáculo para el Experimento No. 4. Condiciones experimentales: 45-53 μm , 70% O_2 en gas de proceso.

$$r^2 = 0.92.$$

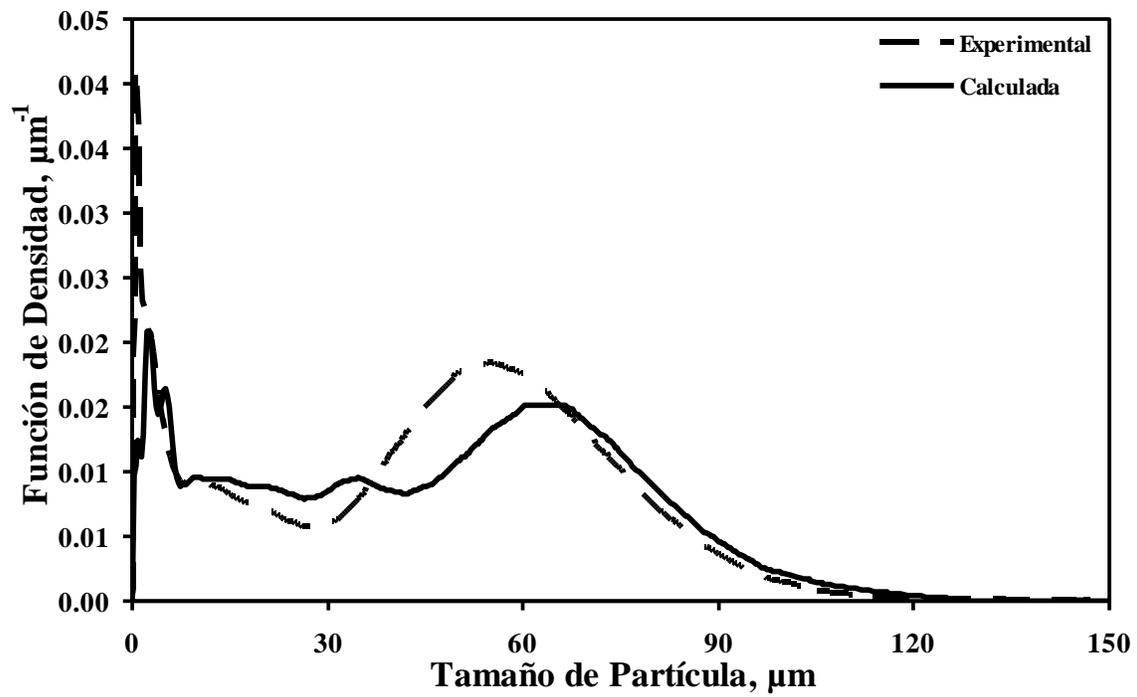


Figura C.5.- Funciones de densidad experimental y calculada en el receptáculo para el Experimento No. 5. Condiciones experimentales: 53-74 μm, 40% O₂ en gas de proceso.

$$r^2 = 0.90.$$

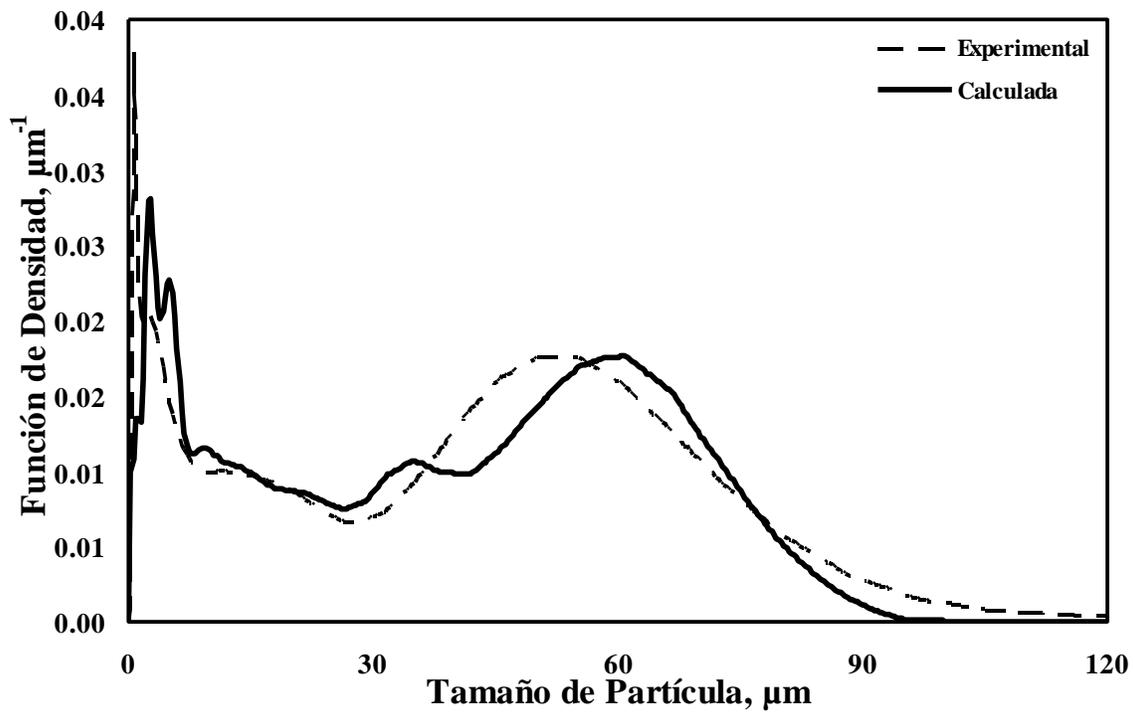


Figura C.6.- Funciones de densidad experimental y calculada en el receptáculo para el Experimento No. 6. Condiciones experimentales: 53-74 μm, 70% O₂ en gas de proceso.

$$r^2 = 0.92.$$

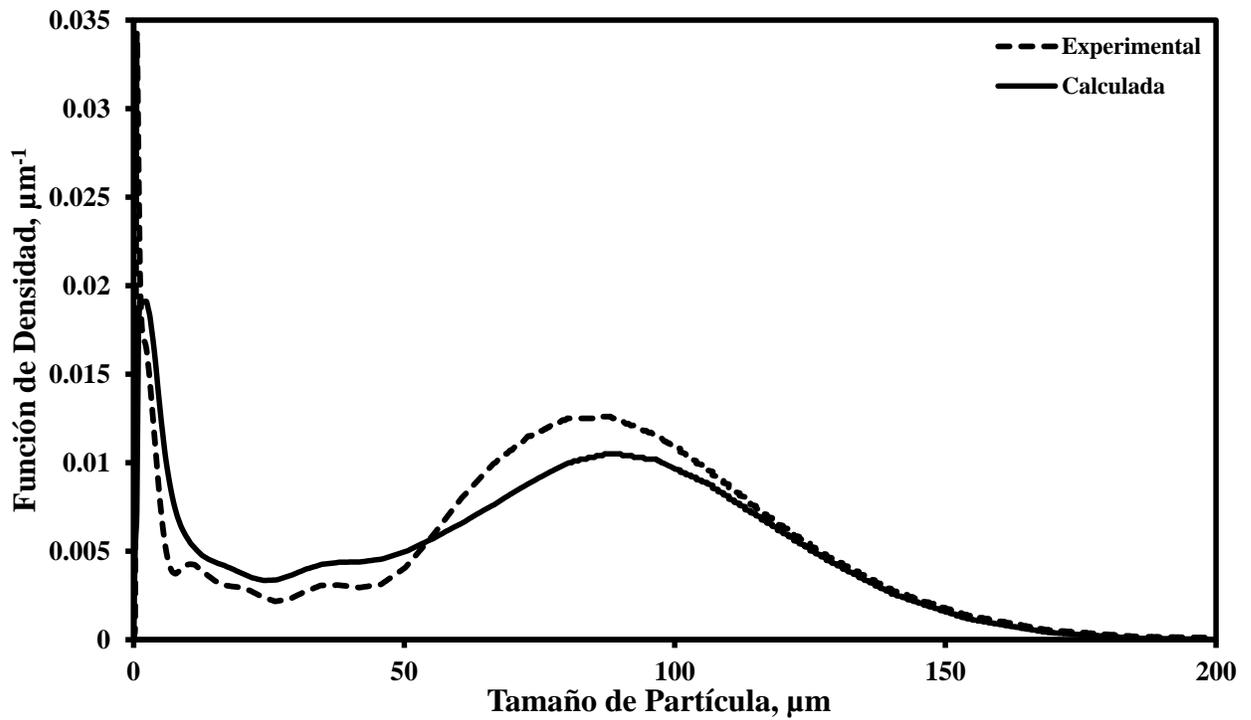


Figura C7.- Funciones de densidad experimental y calculada para el experimento No. 7.

Condiciones experimentales: 74-106 μm , 40% O_2 en gas de proceso. $r^2 = 0.92$.

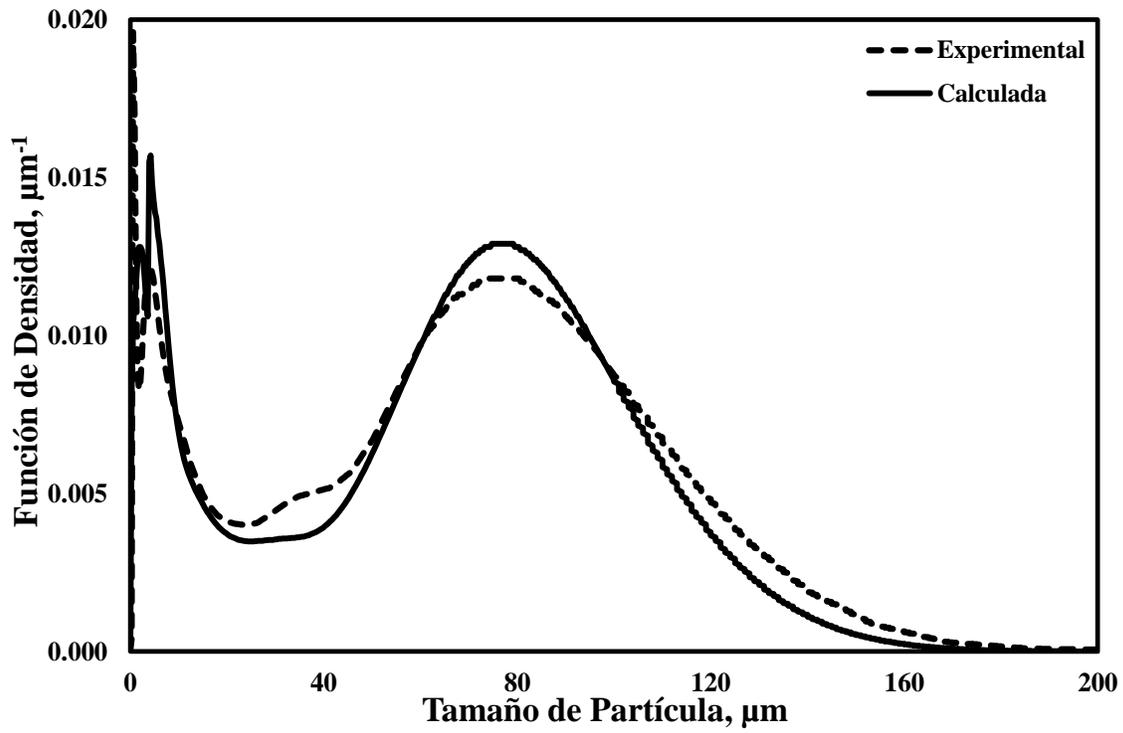


Figura C8.- Funciones de densidad experimental y calculada para el experimento No. 8.

Condiciones experimentales: 74-106 µm, 70% O₂ en gas de proceso. $r^2 = 0.97$.

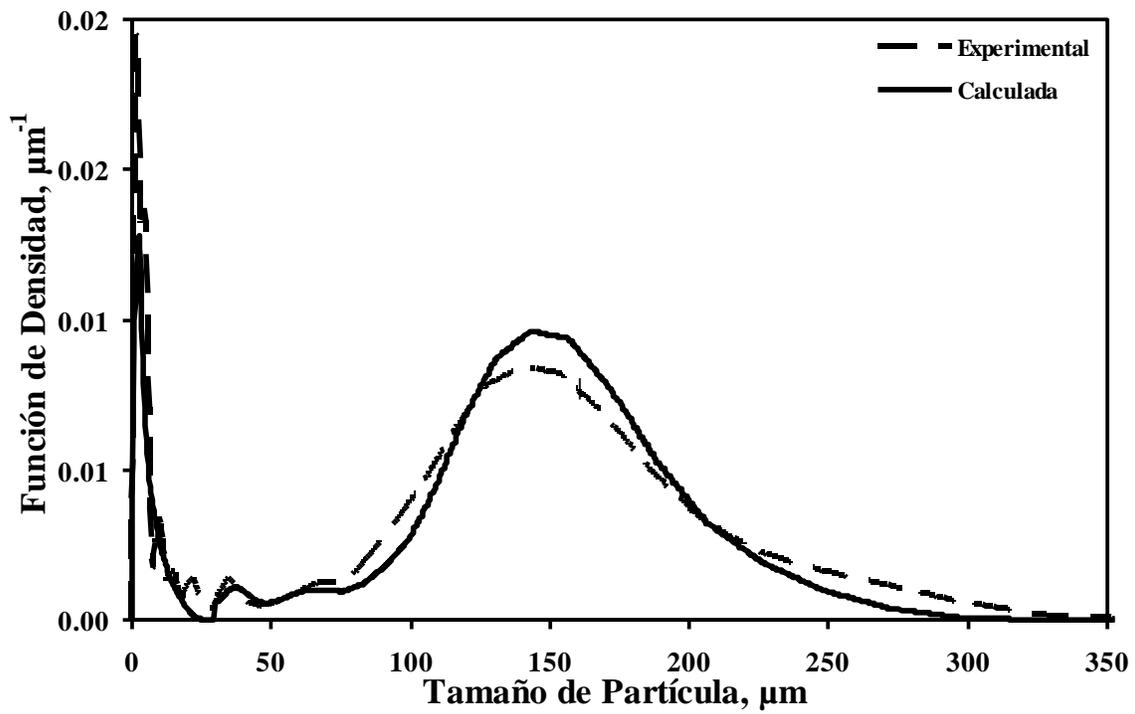


Figura C.9.- Funciones de densidad experimental y calculada en el receptáculo para el Experimento No. 9. Condiciones experimentales: 106-149 μm , 40% O_2 en gas de proceso.

$$r^2 = 0.94.$$

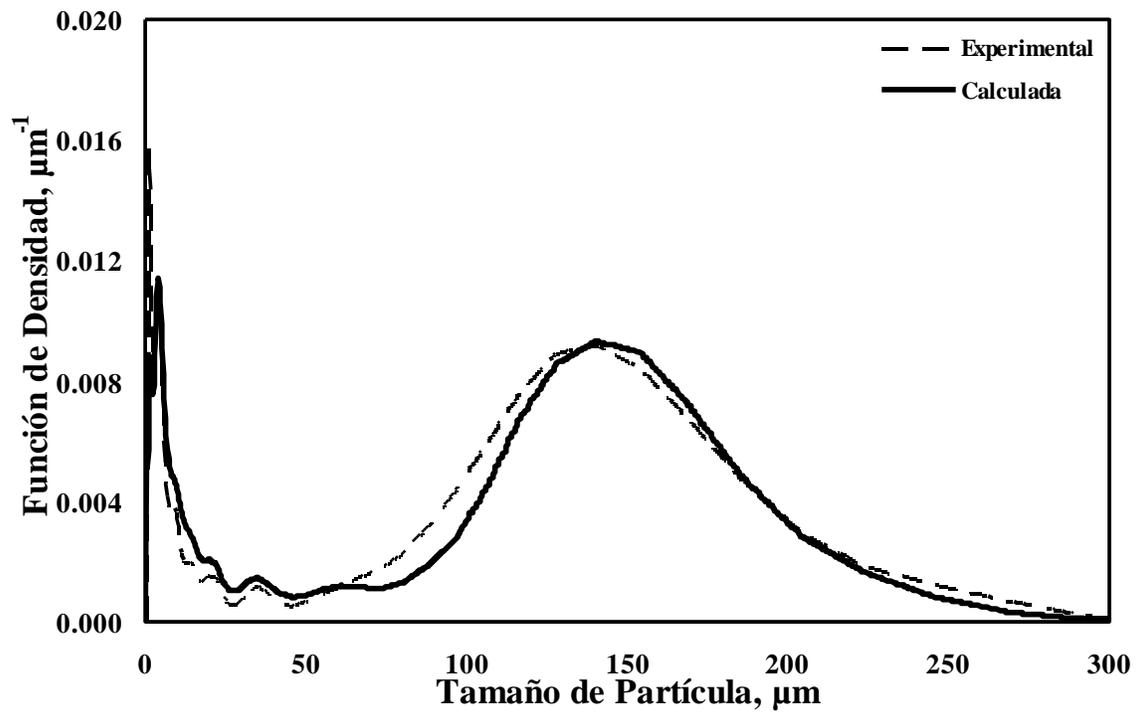


Figura C.10.- Funciones de densidad experimental y calculada en el receptáculo para el Experimento No. 10. Condiciones experimentales: 106-149 μm , 70% O_2 en gas de proceso.

$$r^2 = 0.96.$$

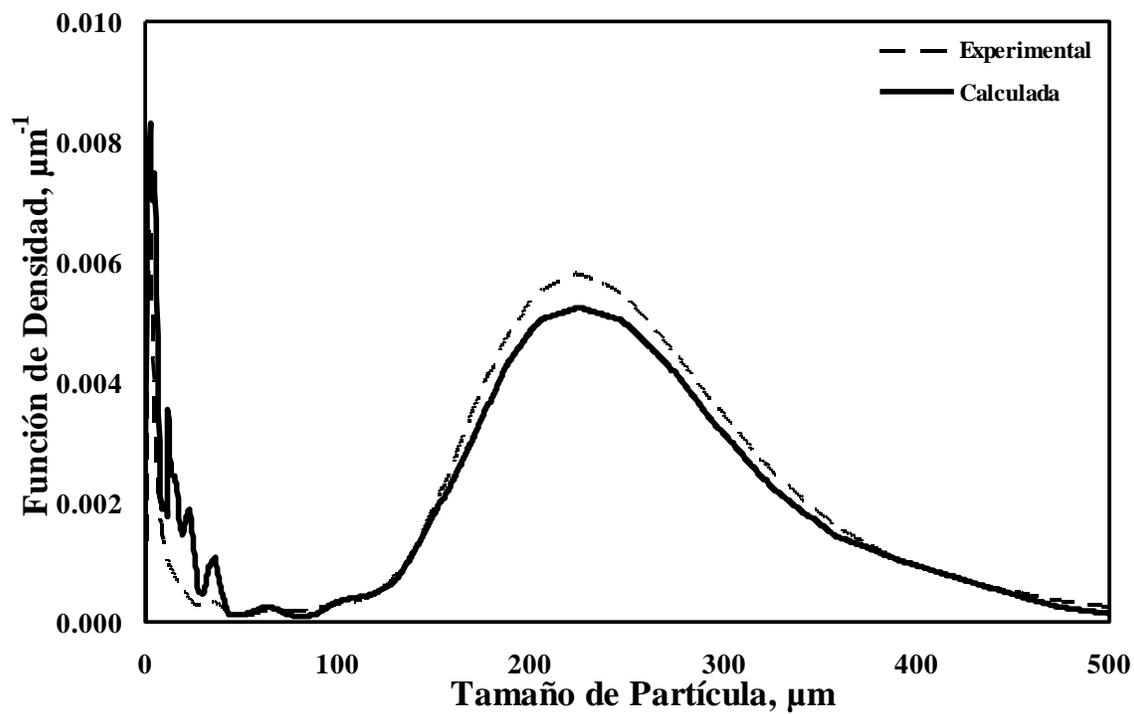


Figura C.11.- Funciones de densidad experimental y calculada en el receptáculo para el Experimento No. 11. Condiciones experimentales: $>150 \mu\text{m}$, 40% O_2 en gas de proceso.

$$r^2 = 0.96.$$

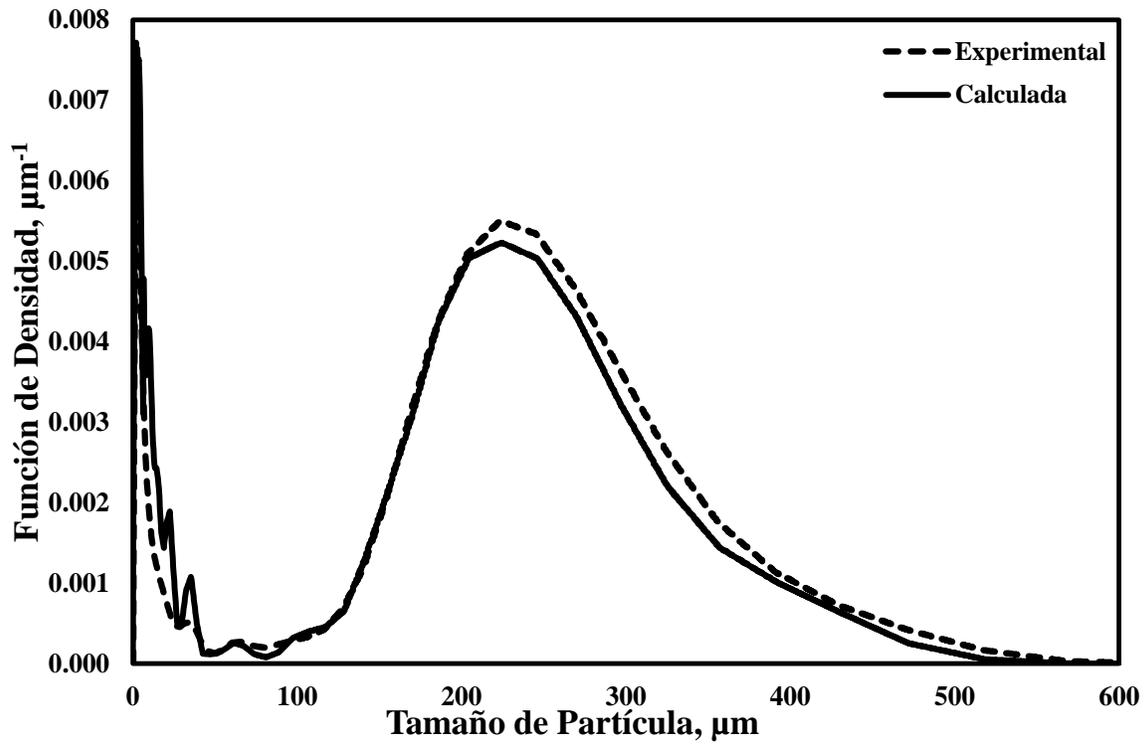


Figura C12.-Funciones de densidad experimental y calculada para el Experimento No. 12.

Condiciones experimentales: $>150 \mu\text{m}$, 70% O_2 en gas de proceso. $r^2 = 0.97$.

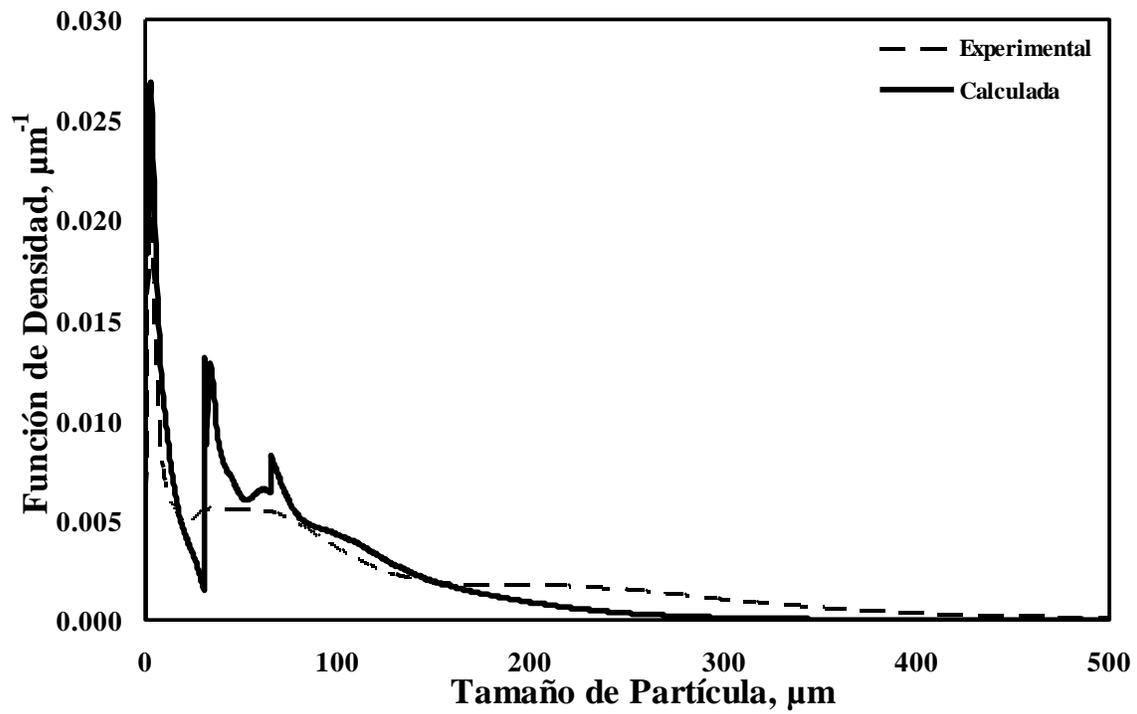


Figura C.13.- Funciones de densidad experimental y calculada en el receptáculo para el Experimento No. 13. Condiciones experimentales: sin cribar, 40% O_2 en gas de proceso.

$$r^2 = 0.75.$$

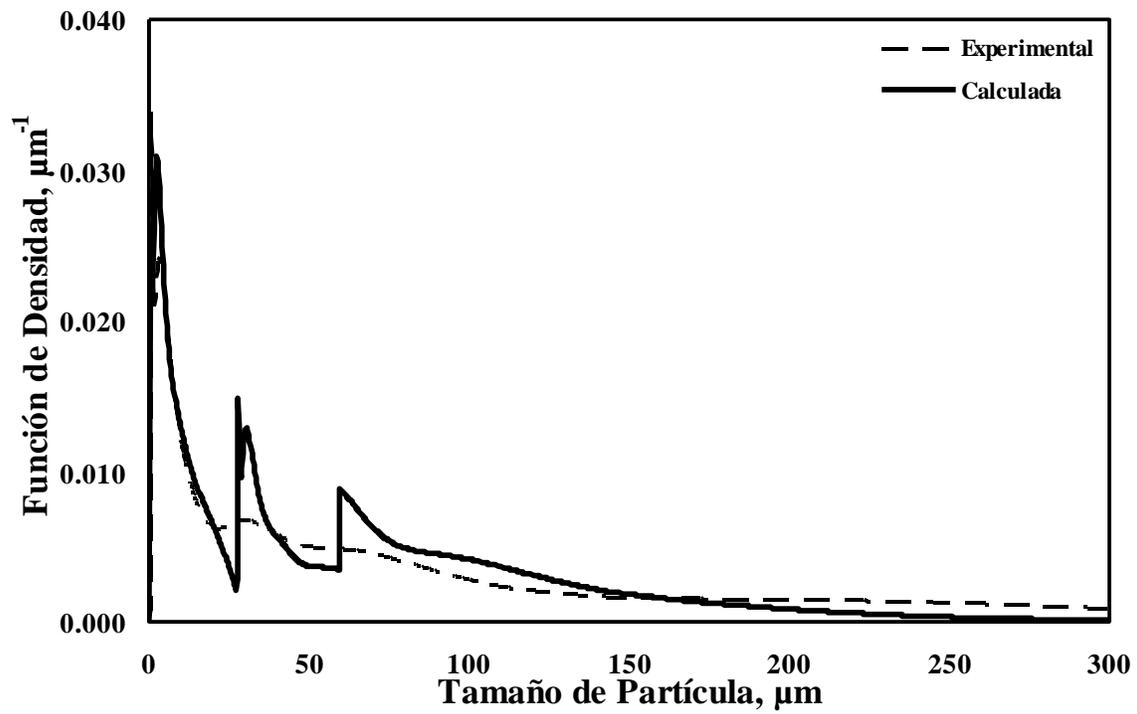


Figura C.14.- Funciones de densidad experimental y calculada en el receptáculo para el Experimento No. 14. Condiciones experimentales: sin cribar, 70% O_2 en gas de proceso.

$$r^2 = 0.86.$$