

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y MATERIALES

**ESTUDIO EXPERIMENTAL Y MODELO CINÉTICO
DE LA OXIDACIÓN DE PARTÍCULAS SULFUROSAS
EN CONDICIONES NO ISOTÉRMICAS**

TESIS

Que para obtener el grado de:

MAESTRÍA EN POLÍMEROS Y MATERIALES

Presenta:

SILVIA EUGENIA PÉREZ FONTES

Hermosillo, Sonora

Diciembre de 2006

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



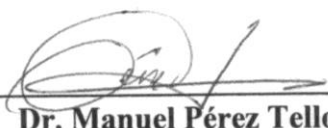
"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



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

CARTA DE APROBACIÓN

LOS MIEMBROS DEL JURADO DESIGNADO PARA LA REVISIÓN DE LA TESIS DE MAESTRÍA DE **SILVIA EUGENIA PÉREZ FONTES**, LA HAN ENCONTRADO SATISFACTORIA Y RECOMIENDAN QUE SEA ACEPTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS, EN EL PROGRAMA DE MAESTRÍA EN POLÍMEROS Y MATERIALES.



Dr. Manuel Pérez Tello
PRESIDENTE



Dra. Mónica Castillo Ortega
SECRETARIO



Dr. Francisco Brown Bojórquez
VOCAL

Dr. Roberto Olayo González
VOCAL EXTERNO



Dra. Rodolfo Bernal Hernández
VOCAL SUPLENTE

*A mis padres, Silvia Eugenia y Jorge Alberto,
mis primeros maestros*

AGRADECIMIENTOS

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** por el apoyo económico otorgado para la realización de este trabajo a través de una beca económica y del proyecto con clave 40922-Y.

A **Mexicana de Cobre S. A. de C. V.** y al **M. C. Antelmo Robles Vega**, por proporcionar los concentrados utilizados durante esta investigación.

A la **Universidad de Sonora**, por prestar sus instalaciones; al **Laboratorio de Servicios Analíticos**, en particular al **M. C. Guillermo Tiburcio Munive**, al **Ing. Ángel Romero Acosta** y **Ing. Jesús Cervantes Soto** por las facilidades al realizar los análisis elementales; al **Dr. Francisco Brown Bojórquez** por el apoyo brindado para la realización de estudios de difracción de rayos X.

Al **Centro de Ciencias de la Materia Condensada (CCMC-UNAM)**, en particular al **Dr. Felipe Castellón Barraza**, al **Dr. Miguel Ávalos Borja**, a la **M. C. Eloísa Aparicio Ceja** y al **Ing. Israel Gradilla Martínez**, por la asesoría brindada en la realización de los estudios de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido durante la estancia de investigación realizada en dicha Institución.

A la **División de Ingeniería** y al **Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales** por el apoyo económico proporcionado durante la asistencia al Sohn Internacional Symposium en el cual se presentaron los avances de este trabajo.

Al **Geol. Carlos Duarte (†)**, a la **I. Q. Lizbeth Ofelia Prieto López**, al **Ing. Carlos Canté** y al **Ing. Isaías Nicanor** por su valiosa colaboración en la parte experimental de este trabajo.

Al **Dr. Manuel Pérez Tello** por su acertada dirección y por fomentar en mí la inquietud de conocer.

A los miembros del **Jurado** por las observaciones realizadas para mejorar este trabajo.

CONTENIDO

	Página
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABLAS	xiv
RESUMEN	xv
OBJETIVOS	xvi
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES	4
3. METODOLOGÍA.....	10
3.1. Variables de Respuesta.....	14
3.1.1. Peso Adimensional	14
3.1.2. Evolución del Calor Exotérmico de Reacción.....	14
3.2. Desarrollo del Modelo Cinético.....	18
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	22
4.1. Caracterización de los Concentrados	22
4.2. Resultados de Calorimetría Diferencial de Barrido	38
4.2.1. Temperatura de Reacción Incipiente, T_{in}	44
4.2.2. Calor Exotérmico, Q_{exo}	46
4.3. Resultados de Análisis Térmico Gravimétrico	55
4.4. Microscopía Electrónica de Barrido de las Partículas Oxidadas	62
4.5. Difracción de Rayos X de Polvos de Partículas Oxidadas	71

4.6. Propuesta de Mecanismo de Oxidación de las Partículas	76
4.7. Cinética Global de la Oxidación	84
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	89
5.1. Conclusiones	89
5.2. Recomendaciones	92
APÉNDICE.....	93
A. Resultados de Análisis Elemental.....	93
B. Resultados de DSC para los Concentrados de Cananea y La Caridad.....	94
C. Descripción de los Balances de Masa y Energía.....	98
D. Ajustes de Valores del Grado de Conversión a obtenidos con el Modelo de Zhuralev, Lesokin y Tempelman	105
F Cinética Global de Oxidación.....	117
ANEXO	118
REFERENCIAS.....	165

LISTA DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
1.1.	Proceso de fusión instantánea de concentrados de cobre.	2
2.1.	Esquema de la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).	5
2.2.	Esquema de la técnica de Análisis Térmico Gravimétrico (TGA).	7
3.1.	Estrategia general de este trabajo.....	11
3.2.	Datos representativos de DSC mostrando la cantidad de calor exotérmico que el proceso de oxidación ha liberado a hasta una temperatura T_f	15
3.3.	Integral acumulativa del pico exotérmico de la Figura 3.2.....	17
4.1	Análisis Elemental para el Concentrado de Cananea por Fracción de Tamaño.	23
4.2.	Análisis Elemental para el Concentrado de La Caridad por Fracción de Tamaño.	25
4.3.	Análisis Comparativo del contenido de Cu en los concentrados de Cananea y La Caridad por fracción de tamaño.....	26
4.4.	Análisis Comparativo del contenido de Fe en los concentrados de Cananea y La Caridad por fracción de tamaño.....	27
4.5.	Análisis Comparativo del contenido de S en los concentrados de Cananea y La Caridad por fracción de tamaño.....	29
4.6.	Análisis Comparativo del contenido de Inertes en los concentrados de Cananea y La Caridad por fracción de tamaño.....	30
4.7.	XRD obtenidos para el concentrado de Cananea sin oxidar con (a) <45 y (b) >150 μm	32
4.8.	XRD obtenidos para el concentrado de La Caridad sin oxidar con (a) <45 y (b) >150 μm	33
4.9	Reconstrucción Mineralógica para el Concentrado de Cananea.	35

Figura	Descripción	Página
4.10.	Reconstrucción Mineralógica para el Concentrado de La Caridad.	37
4.11.	Resultados de DSC para el concentrado de Cananea con 40% de O ₂ como gas de proceso.	39
4.12.	Resultados de DSC para el concentrado de Cananea con 70% de O ₂ como gas de proceso.	40
4.13.	Resultados de DSC para el concentrado de La Caridad con 40% de O ₂ como gas de proceso.	42
4.14.	Resultados de DSC para el concentrado de La Caridad con 70% de O ₂ como gas de proceso.	43
4.15.	Resultados comparativos de la Temperatura de Reacción Incipiente, T_{in} para los concentrados de Cananea y La Caridad obtenidas a partir de los datos de DSC.	45
4.16.	Calor exotérmico de reacción medido con datos de DSC.	47
4.17.	Calor exotérmico de las partículas de concentrado de Cananea con 40 y 70% de O ₂ como gas de proceso.	49
4.18.	Calor exotérmico de las partículas de concentrado de La Caridad con 40 y 70% de O ₂ como gas de proceso.	51
4.19.	Calor exotérmico de las partículas de los concentrados de Cananea y La Caridad con respecto a la relación de $\frac{CuFeS_2}{CuFeS_2 + FeS_2}$ con 40% O ₂ como gas de proceso.	53
4.20.	Calor exotérmico de las partículas de los concentrados de Cananea y La Caridad con respecto a la relación de $\frac{CuFeS_2}{CuFeS_2 + FeS_2}$ con 70% O ₂	54
4.21.	Resultados de TGA para el concentrado de Cananea con 40% O ₂ como gas de proceso.	56
4.22.	Resultados de TGA para el concentrado de Cananea con 70% O ₂ como gas de proceso.	57
4.23.	Resultados de TGA para el concentrado de La Caridad con 40% O ₂ como gas de proceso.	60

Figura	Descripción	Página
4.24.	Resultados de TGA para el concentrado de La Caridad con 70% O ₂ como gas de proceso.	61
4.25.	Morfología de las partículas iniciales de concentrado con fracción de tamaño de 45-53 μm de (a) Cananea y (b) La Caridad.....	63
4.26	Morfología de las partículas del concentrado de Cananea con fracción de tamaño de (a) 74-106 μm y (b)>150 μm oxidadas hasta 800 °C con 40% de O ₂ como gas de proceso.	64
4.27.	Morfología de las partículas del concentrado de La Caridad con fracción de tamaño de (a) 53-74 μm y (b) 106-150 μm oxidadas hasta 800 °C con 40% de O ₂ como gas de proceso.	65
4.28.	Morfología de las partículas totalmente oxidadas del concentrado de Cananea con fracción de tamaño de (a) <45 μm, y (b) 53-74 μm.	67
4.29.	Morfología de las partículas del concentrado de La Caridad totalmente oxidadas con fracción de tamaño de (a) <45 μm, y (b) 53-74 μm.	68
4.30.	Trayectoria propuesta seguida por las partículas de concentrado durante su oxidación a las condiciones de fusión instantánea.	69
4.31.	XRD de partículas de concentrado de Cananea, >150 μm, oxidados hasta 600 °C	72
4.32.	XRD de partículas de concentrado de Cananea, 53-74 μm, oxidado hasta 800 °C.	72
4.33.	XRD de partículas de concentrado de Cananea, < 45μm, oxidado hasta 1400 °C.	74
4.34.	XRD de partículas de concentrado de La Caridad, >150 μm, oxidado hasta 600 °C.....	74
4.35.	XRD de partículas de concentrado de La Caridad, <45 μm, oxidado hasta 800 °C.....	75
4.36.	XRD de partículas de concentrado de La Caridad, 53-74 μm, oxidado hasta 1400 °C.....	75
4.37.	Cálculos de la composición de las partículas durante la oxidación con 40 % de O ₂ como gas de proceso, partiendo de 100 g de concentrado de Cananea con fracción de tamaño de 106-150 μm.....	79

Figura	Descripción	Página
4.38.	Comparación entre los datos de masa adimensional obtenida de forma experimental y la masa adimensional de las partículas calculada a partir del mecanismo de oxidación propuesto, utilizando el concentrado de Cananea con fracción de tamaño de 106-150 μm y oxidado con 40 % de O_2 como gas de proceso.....	80
4.39.	Comparación entre los datos de $Q_e(T)$ experimentales y los valores calculados en base al mecanismo de oxidación propuesto, utilizando el concentrado de Cananea con fracción de tamaño de 106-150 μm y oxidado con 40 % de O_2 como gas de proceso.	82
4.40.	Valores obtenidos de la energía de activación E_a , para las partículas de concentrado de las minas de Cananea y La Caridad con 40 y 70 % de O_2	85
4.41.	Valores obtenidos para el término preexponencial A, para las partículas de concentrado de las minas de Cananea y La Caridad con 40 y 70 % O_2	87
4.42.	Resultados del grado de conversión global obtenido a partir del Modelo Cinético de Zhuralev, Lesokin y Tempelman, para el concentrado de Cananea, 106-150 μm , 40% O_2	88
B-1.	Resultados de DSC para el concentrado de Cananea con 40% de O_2 como gas de proceso.	94
B-2.	Resultados de DSC para el concentrado de Cananea con 70% de O_2 como gas de proceso.	95
B-3.	Resultados de DSC para el concentrado de La Caridad con 40% de O_2 como gas de proceso.	96
B-4.	Resultados de DSC para el concentrado de La Caridad con 70% de O_2 como gas de proceso.	97
C-1.	Coordenada de Reacción para el concentrado de Cananea con fracción de tamaño de 106-150 μm y oxidado con 40% de O_2 como gas de proceso.	104
D-1.	Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de Cananea con fracción de tamaño de <45 μm y 40% de O_2	105
D-2.	Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de Cananea con fracción de tamaño de 45-53 μm y 40% de O_2	105

Figura	Descripción	Página
D-3.	Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de Cananea con fracción de tamaño de 53-74 μm y 40% de O_2	106
D-4.	Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de Cananea con fracción de tamaño de 74-106 μm y 40% de O_2	106
D-5.	Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de Cananea con fracción de tamaño de 106-150 μm y 40% de O_2	107
D-6.	Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de Cananea con fracción de tamaño de >150 μm y 40% de O_2	107
D-7.	Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de Cananea con fracción de tamaño de <45 μm y 70% de O_2	108
D-8.	Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de Cananea con fracción de tamaño de 45-53 μm y 70% de O_2	108
D-9.	Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de Cananea con fracción de tamaño de 53-74 μm y 70% de O_2	109
D-10.	Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de Cananea con fracción de tamaño de 74-106 μm y 70% de O_2	109
D-11.	Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de Cananea con fracción de tamaño de 106-150 μm y 70% de O_2	110
D-12.	Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de Cananea con fracción de tamaño de >150 μm y 70% de O_2	110
D-13.	Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de La Caridad con fracción de tamaño de <45 μm y 40% de O_2	111

Figura	Descripción	Página
D-14.	Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de La Caridad con fracción de tamaño de 45-53 μm y 40% de O_2	111
D-15.	Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de La Caridad con fracción de tamaño de 53-74 μm y 40% de O_2	112
D-16.	Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de La Caridad con fracción de tamaño de 74-106 μm y 40% de O_2	112
D-17.	Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de La Caridad con fracción de tamaño de 106-150 μm y 40% de O_2	113
D-18.	Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de La Caridad con fracción de tamaño de >150 μm y 40% de O_2	113
D-19.	Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de La Caridad con fracción de tamaño de <45 μm y 70% de O_2	114
D-20.	Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de La Caridad con fracción de tamaño de 45-53 μm y 70% de O_2	114
D-21.	Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de La Caridad con fracción de tamaño de 53-74 μm y 70% de O_2	115
D-22.	Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de La Caridad con fracción de tamaño de 74-106 μm y 70% de O_2	115
D-23.	Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de La Caridad con fracción de tamaño de 106-150 μm y 70% de O_2	116
D-24.	Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de La Caridad con fracción de tamaño de 74-106 μm y 70% de O_2	116

LISTA DE TABLAS

Tabla	Descripción	Página
I.	Diseño Experimental para la Oxidación de Partículas de Concentrado en los Equipos DSC y TGA.....	13
II.	Modelos Cinéticos Probados para el Ajuste de los Datos Experimentales.....	21
III.	Mecanismo de Oxidación Propuesto para las Partículas de los Concentrados de Cananea y La Caridad.	77
A-1.	Análisis Elemental para el Concentrado de Cananea por Fracción de Tamaño.	93
A-2.	Análisis Elemental para el Concentrado de La Caridad por Fracción de Tamaño.	93
C-1.	Restricciones de los Balances de Materia.....	103

RESUMEN

Se realizó un estudio experimental de la oxidación de partículas de concentrados de cobre provenientes de las minas de Cananea y La Caridad, localizadas en el estado de Sonora. Muestras de 2-5 mg fueron oxidadas utilizando calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis térmico gravimétrico (TGA) en el intervalo de 25 a 1400 °C a una rapidez de calentamiento de 40 °C/min. Las variables estudiadas incluyeron: seis fracciones de tamaño en el intervalo: <45 a >150 μm y concentración de oxígeno de 40 y 70 % vol. A partir de los datos experimentales se determinó la temperatura de reacción incipiente, el calor neto de las reacciones exotérmicas y la variación de peso de las partículas durante la oxidación. Los resultados de DSC mostraron la existencia de un proceso exotérmico principal, mientras que los resultados de TGA sugirieron la existencia de reacciones múltiples.

En base a las observaciones experimentales y a los estudios de difracción de rayos X de polvos se propuso un mecanismo de reacción de las partículas el cual fue verificado mediante balances de materia y energía para calcular el calor total liberado por las partículas y el peso de las mismas durante la oxidación. Los datos de DSC fueron representados por el modelo cinético de Zhuralev, Lesokin y Tempelman.

OBJETIVOS

Objetivo General

Determinar los mecanismos de oxidación de partículas de concentrado de las minas Cananea y La Caridad en el Estado de Sonora, en condiciones de fusión instantánea utilizando técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis térmico gravimétrico (TGA).

Objetivos Particulares

- Proponer mecanismos de oxidación y modelos cinéticos que describan cualitativa y cuantitativamente los cambios energéticos y de masa registrados durante la oxidación de partículas de concentrado.
- Determinar la temperatura de reacción incipiente (T_{in}) y el calor de reacción de las partículas de concentrado.
- Determinar el efecto del tamaño de partícula y la concentración de oxígeno en el gas de proceso durante la oxidación de las partículas de concentrado.

1. INTRODUCCIÓN

En el Estado de Sonora se produce cobre de alta pureza el cual es extraído en su mayoría de las minas de Cananea y La Caridad. El concentrado de cobre obtenido a partir del material de estas minas presenta las siguientes características: (a) compleja composición mineralógica, (b) amplia distribución de tamaños, y (c) composición mineralógica dependiente del tamaño de partícula. Las partículas que cumplen con las anteriores características son denominadas en este trabajo como partículas sulfurosas complejas.

El presente estudio está relacionado al proceso de fusión instantánea el cual es ilustrado en la Figura 1.1. Éste es un proceso intermedio en la producción pirometalúrgica de cobre. Durante el proceso, partículas de concentrado de cobre finamente divididas (5-200 μm) entran en contacto con una corriente gaseosa rica en oxígeno para ser oxidadas a temperaturas de 1200-1400 °C con generación simultánea de calor. Durante su oxidación en la cámara de reacción, las partículas generan y consumen simultáneamente calor. El resultado neto es de generación de calor por lo cual las partículas incrementan sustancialmente su temperatura durante su estancia en el reactor. La cantidad de calor generado depende de la composición química de las partículas y las condiciones de operación del horno.

El comportamiento de oxidación de las partículas de concentrado es difícil de predecir

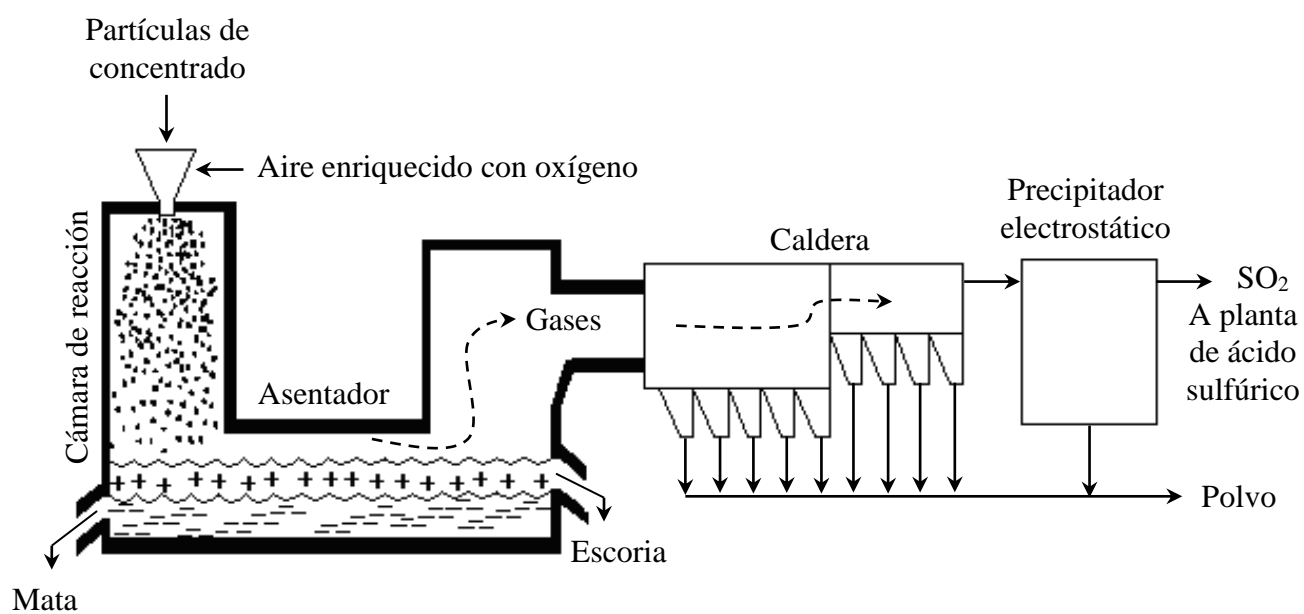


Figura 1.1. Proceso de fusión instantánea de concentrados de cobre.

Fuente: [1]

cuantitativamente. Esto ocasiona incertidumbre en el diseño del reactor de fusión instantánea, así como dificultades para su operación y optimización. Problemas adicionales se presentan cuando el material sulfuroso alimentado al reactor presenta variaciones temporales en su composición [2].

Con el fin de proporcionar información básica útil para el diseño, operación y optimización de este proceso, en el presente trabajo se plantea la necesidad de realizar un estudio del comportamiento de oxidación de las partículas individuales del concentrado utilizando técnicas de análisis térmico. Dicho estudio complementa el trabajo experimental realizado previamente en este laboratorio con partículas de minerales puros [3, 4]. En particular, el estudio se enfoca a la caracterización del comportamiento de oxidación de partículas de los concentrados de cobre de las minas de Cananea y La Caridad en el Estado de Sonora.

2. ANTECEDENTES

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis térmico gravimétrico (TGA) son técnicas de análisis térmico frecuentemente utilizadas para el estudio de reacciones heterogéneas a altas temperaturas. La primera se utiliza para medir el calor neto consumido o liberado en las reacciones químicas conforme éstas se llevan a cabo. La segunda técnica proporciona el cambio en el peso de las partículas conforme se efectúa la reacción.

La calorimetría diferencial de barrido consiste en medir las variaciones energéticas asociadas a los cambios químicos y físicos en las partículas. En la Figura 2.1 se presenta el esquema de un equipo de DSC que consiste de dos crisoles dentro de un horno, los cuales están fabricados del mismo material, generalmente alúmina. Un crisol contiene la muestra a estudiar (S) mientras que el otro es de referencia (R), el cual se mantiene vacío. Tanto la muestra como la referencia se someten a calentamiento, de tal forma que la temperatura aumenta en forma continua; el calor se suministra sobre la muestra ó la referencia con el fin de mantenerlas a una misma temperatura. El calor agregado que se registra, compensa el que se pierde ó se gana como consecuencia de las reacciones endotérmicas ó exotérmicas que tienen lugar en la muestra. El control del horno y análisis de datos se realiza a través de una computadora.

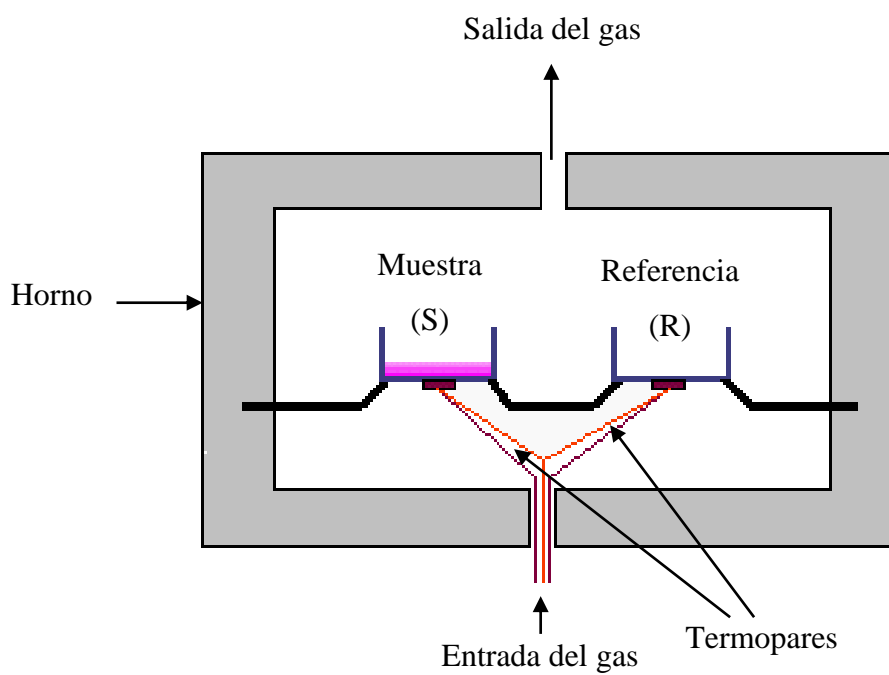


Figura 2.1. Esquema de la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Fuente: [5]

El análisis térmico gravimétrico consiste en medir el peso de la muestra durante el proceso de calentamiento. Un esquema del equipo se presenta en la Figura 2.2. El equipo se compone de un horno, una balanza localizada en la parte superior, un soporte para crisol, un crisol y un termopar. El horno es calentado a una rapidez de calentamiento preestablecida y entra a él un flujo constante del gas oxidante. La información que se obtiene a partir de este análisis es la ganancia o pérdida de peso causado por los cambios químicos y físicos de la muestra analizada como una función del tiempo o la temperatura. El control del horno y análisis de datos se realiza a través de una computadora.

La ventaja principal de las técnicas DSC y TGA consiste en la posibilidad de conocer la trayectoria de oxidación de las partículas conforme ésta ocurre. La rapidez de calentamiento de las partículas depende de la capacidad del equipo. Las técnicas de análisis térmico han sido utilizadas para el estudio de las reacciones de oxidación de concentrados de cobre [6-9], y matas sólidas de cobre [9], entre otros. Los estudios de oxidación realizados han seguido metodologías diversas. Algunos investigadores han utilizado el concentrado original con la distribución completa de tamaños en sus experimentos [10, 11]. Mientras que este enfoque pretende ser lo más apegado posible a las condiciones del horno industrial, la información obtenida de estos experimentos es globalizada y se pierden los detalles relativos a la composición mineralógica de cada tamaño de partícula. Consecuentemente, los resultados experimentales aportan poca información de carácter fenomenológico y son válidos para una población de partículas determinada y una distribución de tamaños fija.

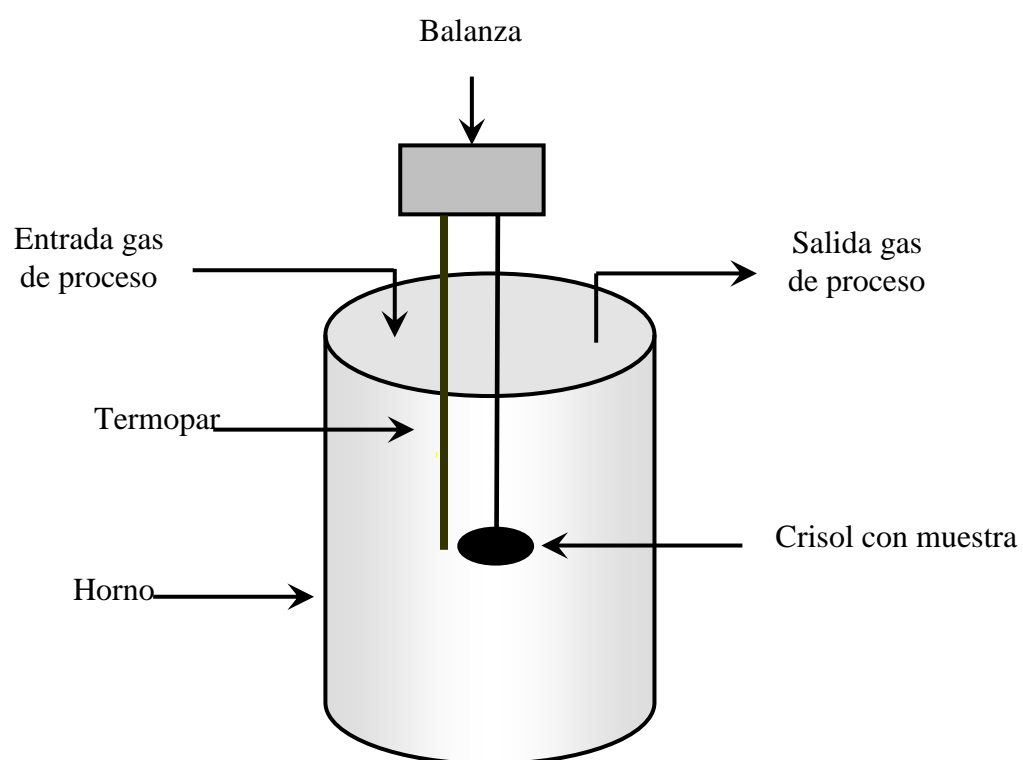


Figura 2.2. Esquema de la técnica de Análisis Térmico Gravimétrico (TGA).

Fuente: [5]

Basándose en lo anterior, algunos investigadores [12-17] han estudiado las diferentes fracciones de tamaño que integran la alimentación al proceso. De este modo ha sido posible identificar el comportamiento individual de las partículas durante su oxidación. Sin embargo, aún en estos casos la interpretación fenomenológica de los resultados es difícil, ya que se manifiesta el efecto de la composición mineralógica de las partículas sobre la complejidad de la trayectoria de reacción.

Un grupo adicional de estudios lo conforman aquellos en los cuales se han realizado experimentos de oxidación con pastillas de minerales puros fabricadas por sinterización o compresión de las partículas individuales [6, 18-22]. Estos estudios no son aplicables a los procesos de fusión instantánea, ya que en las pastillas la rapidez de reacción es afectada por la difusión dentro de ellas. En contraste, bajo condiciones de fusión instantánea, las reacciones de oxidación están controladas por la rapidez de transferencia de masa del oxígeno a la superficie de la partícula.

En este laboratorio, estudios preliminares se llevaron a cabo para caracterizar las reacciones de oxidación de dos concentrados de cobre producidos en el Estado de Sonora [23]. Estudios posteriores de Pérez-Fontes [3] incluyeron experimentos con partículas puras de calcopirita (CuFeS_2), pirita (FeS_2), covelita (CuS) y calcocita (Cu_2S), las cuales son especies mayoritarias en los concentrados de cobre. Se realizaron experimentos con diferentes concentraciones de oxígeno como gas oxidante. Se determinaron la temperatura de reacción incipiente (T_{in}), el calor neto de reacción y el cambio de peso de las partículas en función del tiempo de oxidación. Los experimentos con CuFeS_2 , Cu_2S y CuS sugirieron

mecanismos de reacción complejos con múltiples reacciones consecutivas, mientras que los experimentos con FeS_2 sugirieron un mecanismo de una sola reacción química. A partir de los datos anteriores, Prieto-López [4] desarrolló expresiones matemáticas empíricas para describir la cinética de eliminación de azufre, la liberación del calor total de las reacciones químicas y el grado de oxidación de las partículas.

En el presente trabajo se parte de la hipótesis de que el comportamiento de las partículas de concentrado puede ser explicado cualitativa y cuantitativamente a partir del comportamiento de oxidación de los minerales puros previamente estudiados. Con el fin de probar dicha hipótesis, se realizó el programa experimental descrito a continuación.

3. METODOLOGÍA

La metodología seguida en este trabajo se esquematiza en la Figura 3.1. Las partículas de concentrado fueron molidas y cribadas para obtener diferentes fracciones de tamaño. A cada fracción de tamaño se le realizó un análisis químico para determinar su composición elemental y mediante reconstrucción mineralógica se estimó la composición de las fases presentes utilizando un software especializado [24].

Las partículas de cada fracción de tamaño fueron oxidadas en un calorímetro diferencial de barrido (DSC) Perkin-Elmer DTA-7 y en un analizador térmico gravimétrico (TGA) Perkin-Elmer TGA-7 a condiciones de oxidación preestablecidas.

Los datos experimentales del DSC fueron procesados para obtener la temperatura de reacción incipiente (T_{in}) y el calor neto de las reacciones exotérmicas (Q_{exo}). De los experimentos en el equipo de TGA se obtuvieron las curvas de variación de la masa en las partículas durante su oxidación.

Muestras selectas de partículas oxidadas fueron analizadas por las técnicas de difracción de rayos X de polvos para conocer las fases presentes en ellas y fueron observadas por microscopía electrónica de barrido para determinar su morfología. Esto incluyó las partículas totalmente oxidadas al final de los experimentos, así como partículas

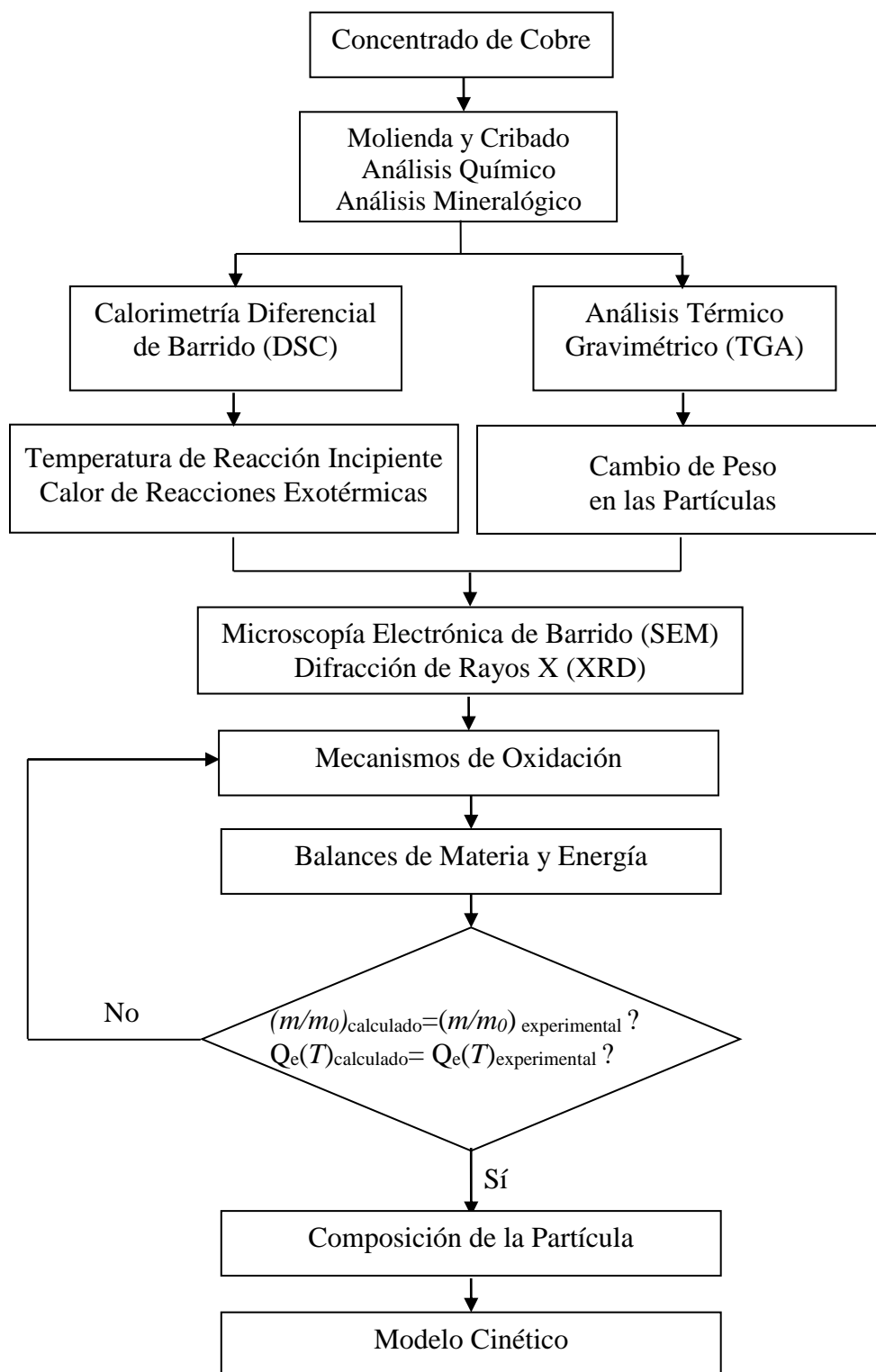


Figura 3.1. Estrategia general de este trabajo.

recolectadas en experimentos interrumpidos a temperaturas inferiores donde se registraron cambios significativos en peso o calor de reacción. En base a la integración de las observaciones anteriores, se propuso un mecanismo de reacción tomando como referencia los mecanismos desarrollados previamente en este laboratorio para los minerales puros [4].

A partir de los balances de materia y energía aplicados a los mecanismos de reacción, se calcularon las curvas experimentales de DSC y TGA, representando los cambios de masa (m/m_0) y energía liberada $Q_e(T)$ durante la oxidación de las partículas. Se realizó la comparación de las curvas calculadas con las curvas obtenidas experimentalmente. La secuencia anterior se llevó a cabo en repetidas ocasiones hasta obtener una diferencia entre los valores de las curvas de Q_{exo} igual o menor a 1000 kJ/kg y en las curvas de TGA igual o menor al 5%.

Una vez lograda la concordancia con los datos experimentales, se procedió al desarrollo de un modelo cinético global de las reacciones de oxidación para representar las variables de respuesta que se describen en el Capítulo 4.

El diseño experimental para la oxidación de las partículas de concentrado se muestra en la Tabla I. Los experimentos se llevaron a cabo con muestras de 5 a 20 mg con un flujo de gas de 20 mL/min NTP y una rapidez de calentamiento de 40 °C/min

Tabla I. Diseño Experimental para la Oxidación de Partículas de Concentrado en los Equipos DSC y TGA.

No. Experimento	Concentrado	Fracción de Tamaño de Partícula, μm	Concentración de O_2 , % vol.
1	Cananea	<45	40
2	Cananea	<45	70
3	Cananea	45-53	40
4	Cananea	45-53	70
5	Cananea	53-74	40
6	Cananea	53-74	70
7	Cananea	74-106	40
8	Cananea	74-106	70
9	Cananea	106-150	40
10	Cananea	106-150	70
11	Cananea	>150	40
12	Cananea	>150	70
13	La Caridad	<45	40
14	La Caridad	<45	70
15	La Caridad	45-53	40
16	La Caridad	45-53	70
17	La Caridad	53-74	40
18	La Caridad	53-74	70
19	La Caridad	74-106	40
20	La Caridad	74-106	70
21	La Caridad	106-150	40
22	La Caridad	106-150	70
23	La Caridad	>150	40
24	La Caridad	>150	70

3.1. Variables de Respuesta

Las principales variables de respuesta evaluadas fueron el peso adimensional de las partículas (m/m_0) y el calor exotérmico de reacción (Q_{exo}).

3.1.1. *Peso Adimensional*

Se define como la masa de las partículas a una temperatura de oxidación T dividida entre la masa inicial de las partículas.

$$m/m_0 = \frac{\text{masa actual de la partícula a la temperatura } T}{\text{masa de la partícula a la temperatura inicial } T_0} \quad (3.1)$$

3.1.2. *Evolución del Calor Exotérmico de Reacción*

Es el calor total liberado por las reacciones exotérmicas durante la oxidación de las partículas dividido entre la masa inicial de las partículas. Se calcula a partir del área bajo la curva del pico exotérmico de la señal de DSC desde T_0 hasta T_f (Figura 3.2).

$$Q_{exo} = \int_{T_0}^{T_f} \frac{q_e(T)}{\beta} dT \quad (3.2)$$

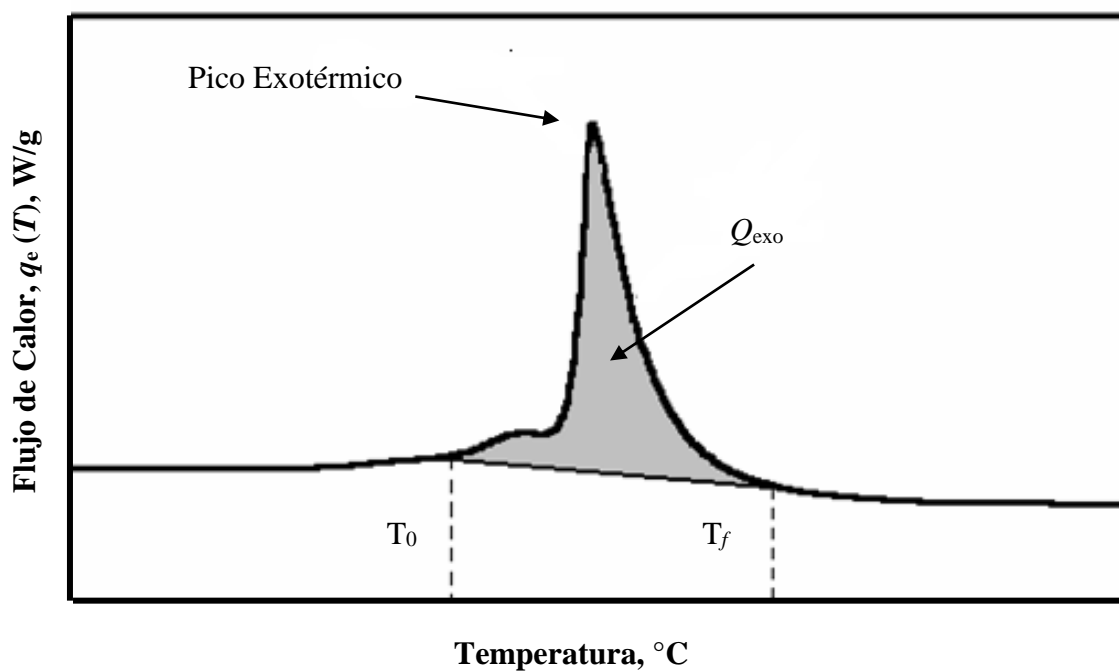


Figura 3.2. Datos representativos de DSC mostrando la cantidad de calor exotérmico que el proceso de oxidación ha liberado a hasta una temperatura T_f . El área total de la curva comprendida entre T_0 y T_f es Q_{exo} .

donde $q_e(T)$ es el flujo de calor liberado por las partículas a la temperatura T por unidad de masa inicial, T_0 es la temperatura a la cual inicia el pico exotérmico, T_f es la temperatura final del pico exotérmico y β es la rapidez de calentamiento, $\frac{dT}{dt}$, el cual es un parámetro conocido con valor de 40 °C/min.

El comportamiento de esta integral desde T_0 hasta T_f se ilustra en la Figura 3.3. $Q_e(T)$ representa el calor liberado por las reacciones de oxidación hasta la temperatura T .

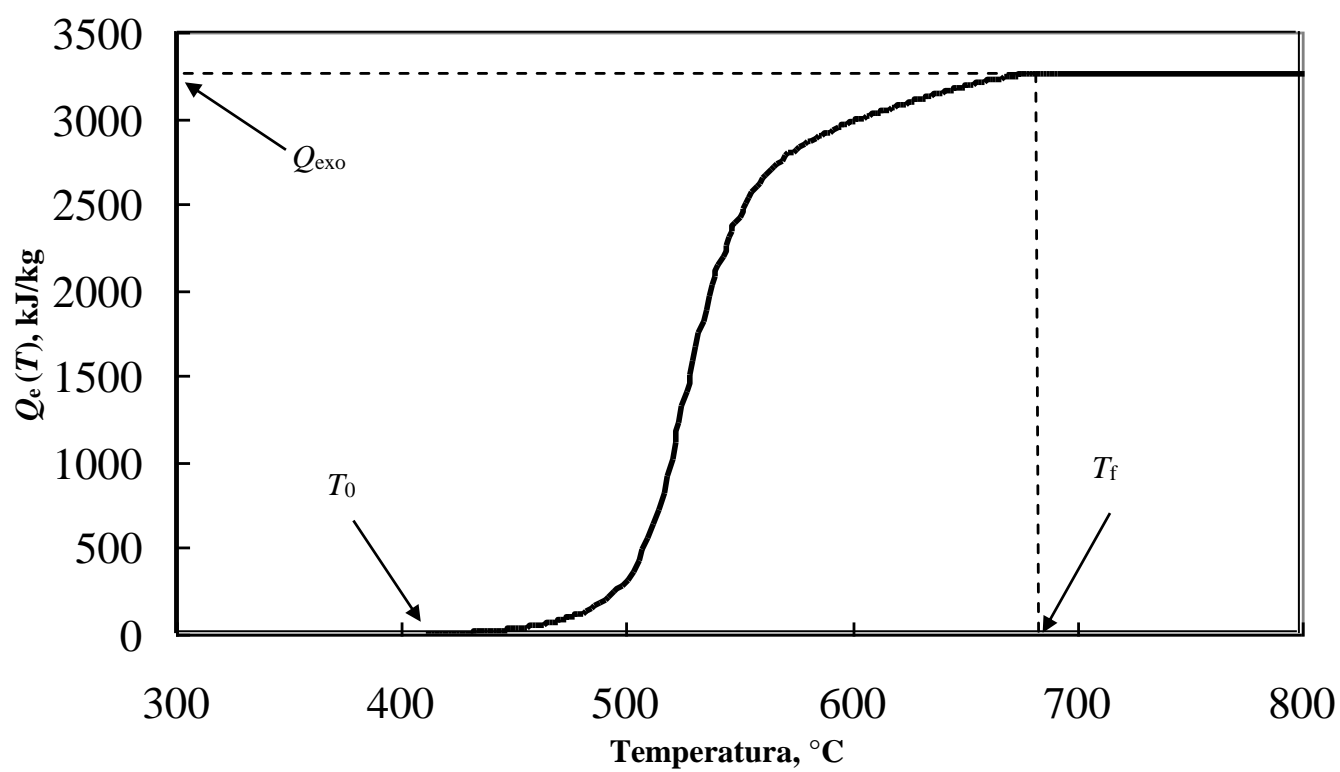


Figura 3.3. Integral acumulativa del pico exotérmico de la Figura 3.2.

3.2. Desarrollo del Modelo Cinético

La determinación de los parámetros cinéticos se llevó a cabo utilizando el método diferencial para datos no isotérmicos descrito por Brown [25]. El método se basa en definir un grado de conversión global α donde $0 \leq \alpha \leq 1$. En este estudio, α representa el grado de conversión con respecto al calor exotérmico producido por las reacciones de oxidación de las partículas; es decir, $\alpha = \frac{Q_e(T)}{Q_{exo}}$, donde $Q_e(T)$ representa el calor liberado por las reacciones de oxidación hasta la temperatura T y Q_{exo} es el calor total liberado medido entre T_0 y T_f , de acuerdo a la Figura 3.2.

La rapidez de reacción global $\frac{d\alpha}{dt}$ se puede expresar en función de α y T si se conoce la rapidez de calentamiento de las partículas $\frac{dT}{dt}$, como se muestra en la siguiente relación:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \cdot \frac{dt}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \cdot \frac{1}{\beta} \quad (3.3)$$

donde α es el grado de conversión, con valores entre cero y la unidad y $\beta = \frac{dT}{dt}$ es la rapidez de calentamiento de las partículas, la cual es un parámetro constante en los experimentos.

La rapidez de reacción se propone proporcional a una función del grado de conversión α :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k f(\alpha) \quad (3.4)$$

donde k es la constante cinética aparente y varía en función de la temperatura de acuerdo a la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (3.5)$$

Sustituyendo las Ecuaciones (3.4) y (3.5) en la Ecuación (3.3) se obtiene:

$$\frac{d\alpha}{dT} = Ae^{-E_a/RT} f(\alpha) \frac{1}{\beta} \quad (3.6)$$

Aplicando logaritmo natural en ambos lados de la ecuación y reacomodando términos se tiene que:

$$\ln \left[\frac{(d\alpha/dT)}{f(\alpha)} \right] = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln \frac{A}{\beta} \quad (3.7)$$

De esta manera se obtiene una expresión de la forma: $y = mx + b$ cuya gráfica

$\ln \left[\frac{(d\alpha / dT)}{f(\alpha)} \right]$ vs $\frac{1}{T}$ proporciona el valor de las constantes cinéticas E_a y A a partir de la

pendiente de la recta y su intersección con el eje de las ordenadas, respectivamente.

La función $f(\alpha)$ fue establecida probando varios modelos matemáticos empíricos reportados en la literatura. Los modelos probados se muestran en el Tabla II. Los criterios empleados para la selección del modelo fueron:

(a) que la gráfica $\ln \left[\frac{(d\alpha / dT)}{f(\alpha)} \right]$ vs $\frac{1}{T}$ siguiera una línea recta, y

(b) que el valor del parámetro de correlación r^2 , obtenida por el modelo fuera lo más cercanamente posible a la unidad.

El parámetro de correlación r^2 está definido como:

$$r^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^m (g(x_i) - f(x_i))^2}{\sum_{i=1}^m (g(x_i) - \overline{g(x_i)})^2} \quad (3.8)$$

donde $g(x_i)$ es el valor obtenido a partir de los datos experimentales a la temperatura T , $f(x_i)$ es el valor calculado para la misma temperatura, $\overline{g(x_i)}$ es el promedio de las serie de datos obtenidos a partir de la experimentación y m es el número de datos experimentales.

Tabla II. Modelos Cinéticos Probados para el Ajuste de los Datos Experimentales.

Número	Nombre	$f(\alpha)$
1	Exponencial de orden cero*	α
2	Exponencial de segundo orden*	$(1-\alpha)^2$
3	Exponencial de tercer orden*	$(1-\alpha)^3$
4	Cilindro de núcleo decreciente*	$2(1-\alpha)^{1/2}$
5	Esfera de núcleo decreciente*	$3(1-\alpha)^{2/3}$
6	Difusión bidimensional*	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$
7	Difusión tridimensional*	$\frac{3}{2}(1-\alpha)^{2/3} \left[1 - (1-\alpha)^{1/3} \right]$
8	Modelo de Zhuralev, Lesokin & Tempelman**	$\frac{3}{2}(1-\alpha)^{4/3} \left[\frac{1}{(1-\alpha)^{1/3}} - 1 \right]^{-1}$
9	Modelo de Jander**	$\frac{3}{2}(1-\alpha)^{2/3} \left[1 - (1-\alpha)^{1/3} \right]^{-1}$
10	Modelo de Ginstling-Brounshtein**	$\frac{3}{2} \left[(1-\alpha)^{1/3} - 1 \right]^{-1}$
11	Modelo sigmoidal de Avrami-Erofeev*	$4(1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$
12	Modelo sigmoidal de Avrami-Erofeev*	$3(1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$

* Brown [25]

** Löttiger [26]

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos siguiendo la estrategia experimental descrita en el capítulo anterior. Para cada concentrado se presentan los resultados de la caracterización del mineral inicial, los resultados del estudio térmico de TGA y DSC.

4.1. Caracterización de los Concentrados

La caracterización de los concentrados por fracción de tamaño consistió en:

- (a) el análisis elemental por absorción atómica,
- (b) el estudio de XRD, y
- (c) la reconstrucción mineralógica.

El análisis elemental del concentrado de Cananea se presenta en la Figura 4.1. Los valores numéricos se muestran en el Apéndice A. Los resultados mostraron la presencia de cobre (Cu), hierro (Fe) y azufre (S) principalmente. Además se detectaron otras especies presentes en cantidades menores como zinc (Zn), plomo (Pb), molibdeno (Mo), alúmina (Al_2O_3) y sílice (SiO_2). Estas especies fueron agrupadas en Inertes. Para las fracciones de < 45 , 45-53 y 53-74 μm , el contenido de cobre fue mayor que para las fracciones de 74-106, 106-150 y > 150 μm . Se puede observar mayor contenido de hierro a medida que aumenta el tamaño

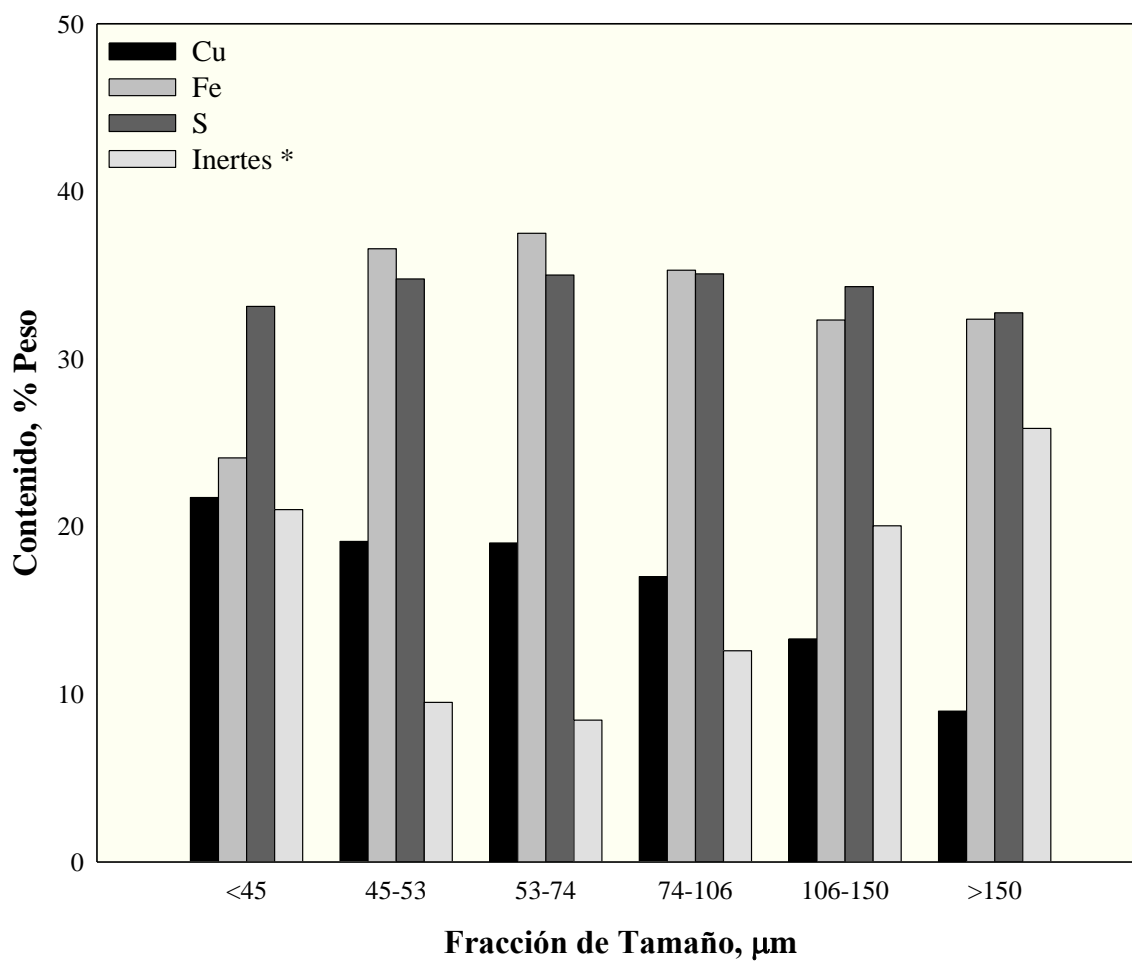


Figura 4.1 Análisis Elemental para el Concentrado de Cananea por Fracción de Tamaño.

*Inertes: Zn, Pb, Mo, Al₂O₃, SiO₂.

de partícula. El contenido de azufre es aproximadamente constante en todas las fracciones de tamaño. La desviación estándar para las mediciones de Cu, Fe y S fue de 3.30, 3.67 y 1.42, respectivamente.

El análisis elemental para el concentrado de La Caridad (Figura 4.2) es similar al análisis del concentrado de Cananea. Los resultados numéricos se muestran en el Apéndice A. Nuevamente se observa mayor contenido de cobre en las fracciones de tamaño que corresponden a las partículas más pequeñas (< 45, 45-53 y 53-74 μm), mientras que para las partículas más grandes (74-106, 106-150 y > 150 μm), el contenido de hierro es mayor. El contenido de azufre es aproximadamente constante para todas las fracciones de tamaño. La desviación estándar para las mediciones de Cu, Fe y S fue de 3.70, 4.34 y 0.97, respectivamente. Los resultados mostraron la presencia de cantidades pequeñas de especies como zinc, plomo, molibdeno, aluminio y sílice. Dichas especies también se consideraron como Inertes.

La Figura 4.3 muestra el análisis comparativo del contenido de Cu en las partículas de los concentrados de Cananea y La Caridad. Se observa que la cantidad de Cu en el concentrado de La Caridad es mayor que en el de Cananea, excepto en las partículas de <45 y >150 μm . La máxima diferencia se presenta en la fracción de tamaño de 106-150 μm , donde el contenido de Cu en concentrado de La Caridad es 5% mayor al de Cananea.

El análisis comparativo del contenido de Fe se muestra en la Figura 4.4. En las partículas de concentrado de La Caridad el contenido de Fe es mayor que en el de Cananea, excepto en

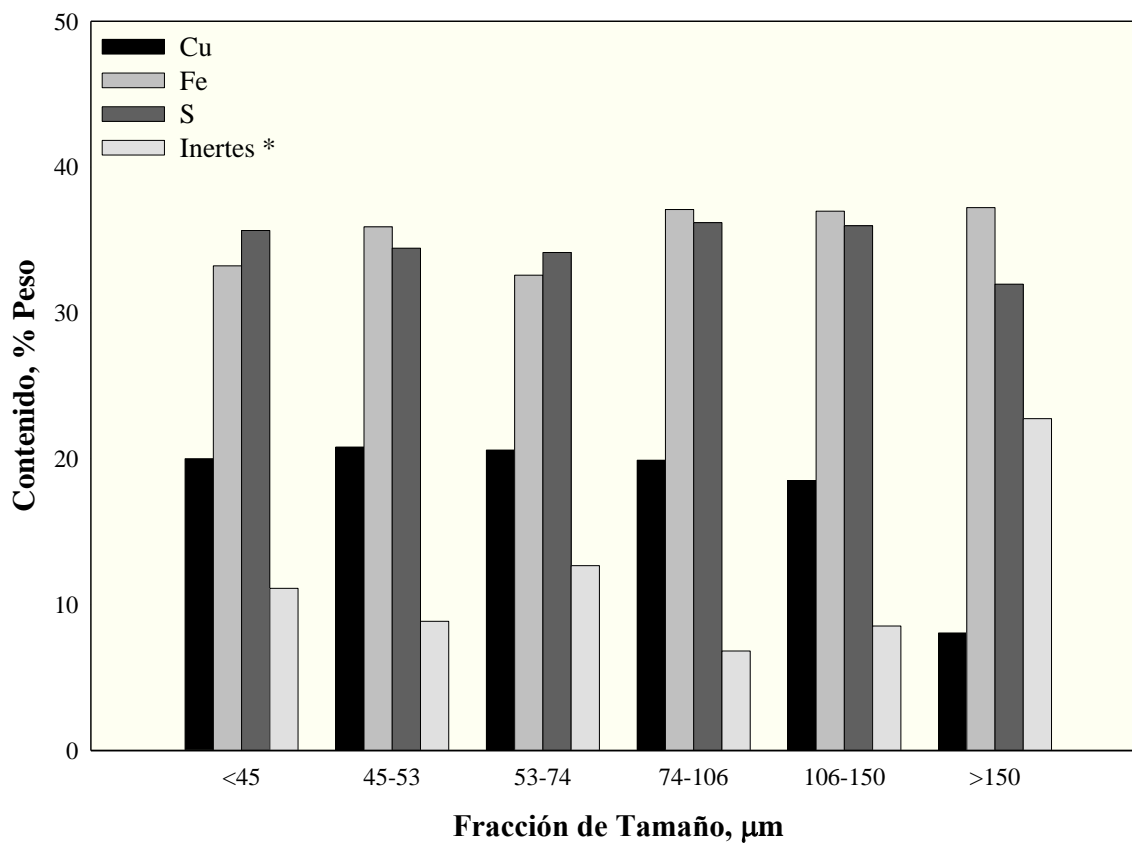


Figura 4.2. Análisis Elemental para el Concentrado de La Caridad por Fracción de Tamaño.

*Inertes: Zn, Pb, Mo, Al₂O₃, SiO₂.

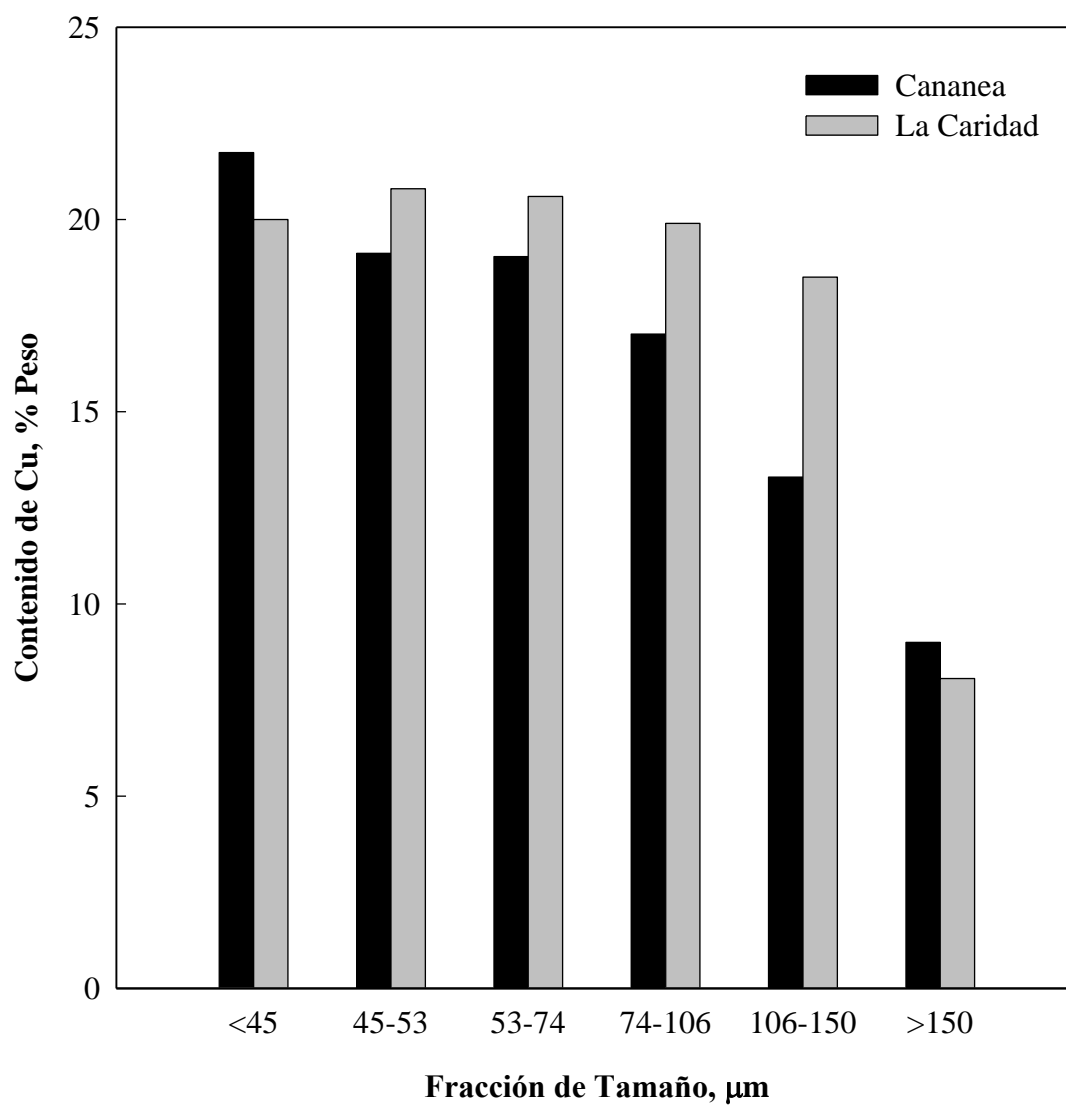


Figura 4.3. Análisis Comparativo del contenido de Cu en los concentrados de Cananea y La Caridad por fracción de tamaño.

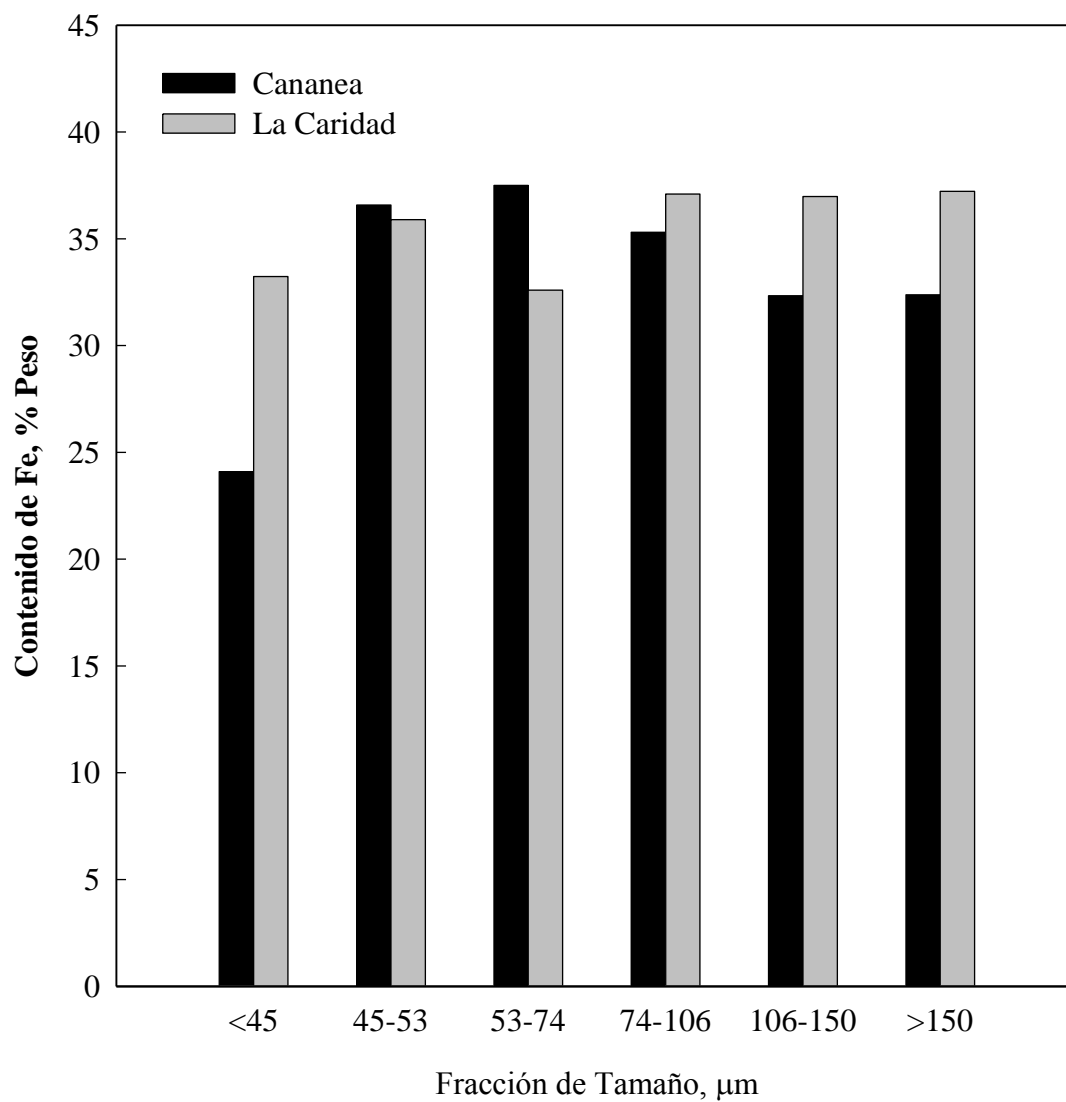


Figura 4.4. Análisis Comparativo del contenido de Fe en los concentrados de Cananea y La Caridad por fracción de tamaño.

las fracciones de tamaño de 45-53 y 53-74 μm . En la fracción de tamaño de $<45 \mu\text{m}$, el contenido de La Caridad es 10% mayor que el de Cananea.

La Figura 4.5 muestra el análisis comparativo del contenido de S en las partículas de ambos concentrados. Se observa que el contenido de S es muy similar para los dos concentrados en todas las fracciones de tamaño analizadas.

La Figura 4.6 muestra el análisis comparativo del contenido de Inertes para ambos concentrados. Para la fracción de tamaño de $<45 \mu\text{m}$, el contenido de Inertes es mayor en las partículas del concentrado de Cananea que el de La Caridad, siendo la diferencia de casi 10% en peso. Para 45-53 μm , el contenido de Inertes es muy similar para ambos concentrados. En la fracción de 53-74 μm , el contenido de Inertes es 4% mayor en las partículas del concentrado de La Caridad, mientras que para 74-106 μm , el concentrado de Cananea presenta 6% más contenido de Inertes que el concentrado de La Caridad. En la fracción 106-150 μm , se observa una diferencia entre ambos concentrados de 10%; para el concentrado de Cananea, el contenido de Inertes es de 16% en peso, mientras que para el concentrado de La Caridad, el contenido es de aproximadamente 6%. La fracción de $>150 \mu\text{m}$ es la que presenta mayor contenido de Inertes en ambos concentrados. Las partículas de Cananea contienen 26% en peso que corresponde a Inertes y las de La Caridad contienen aproximadamente 23%.

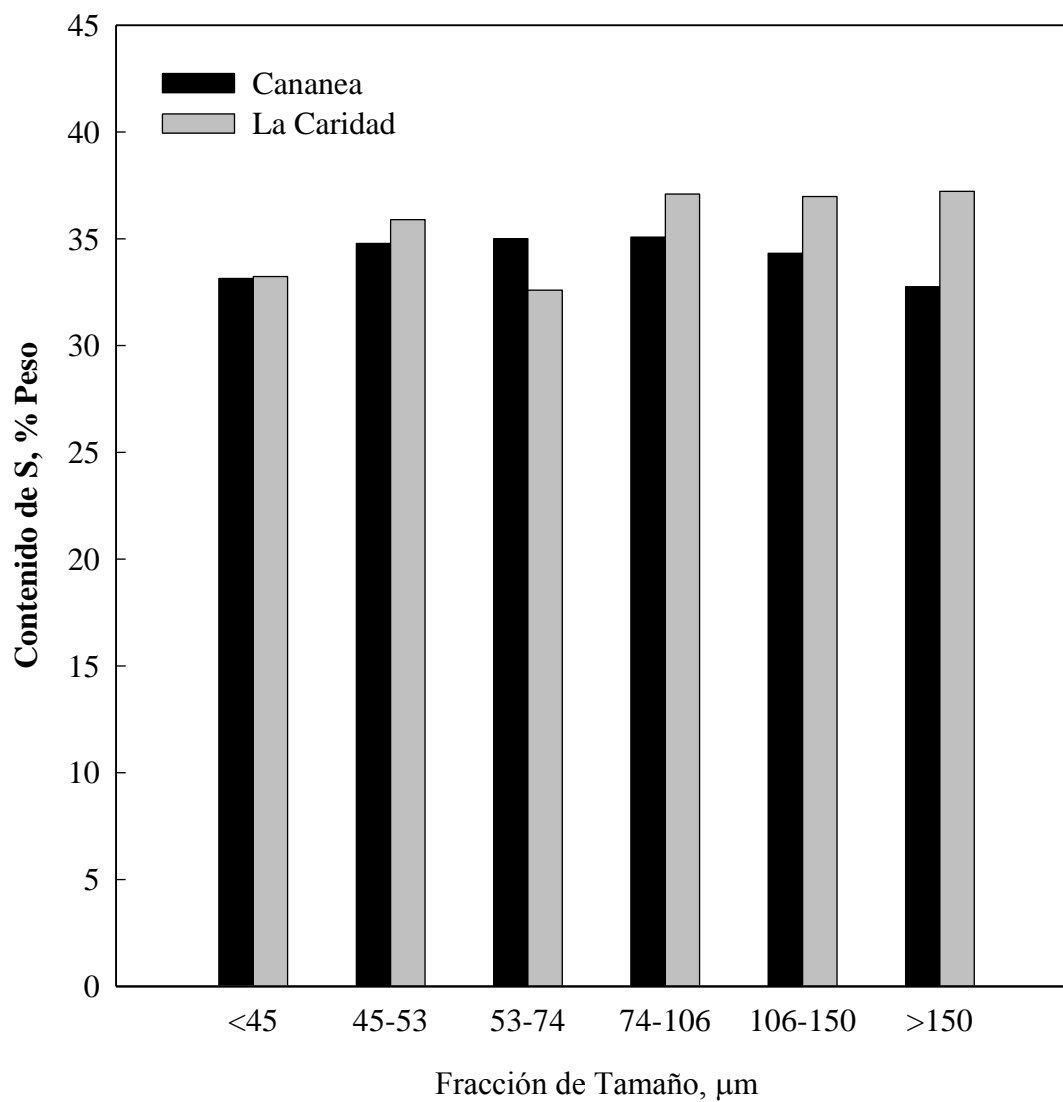


Figura 4.5. Análisis Comparativo del contenido de S en los concentrados de Cananea y La Caridad por fracción de tamaño.

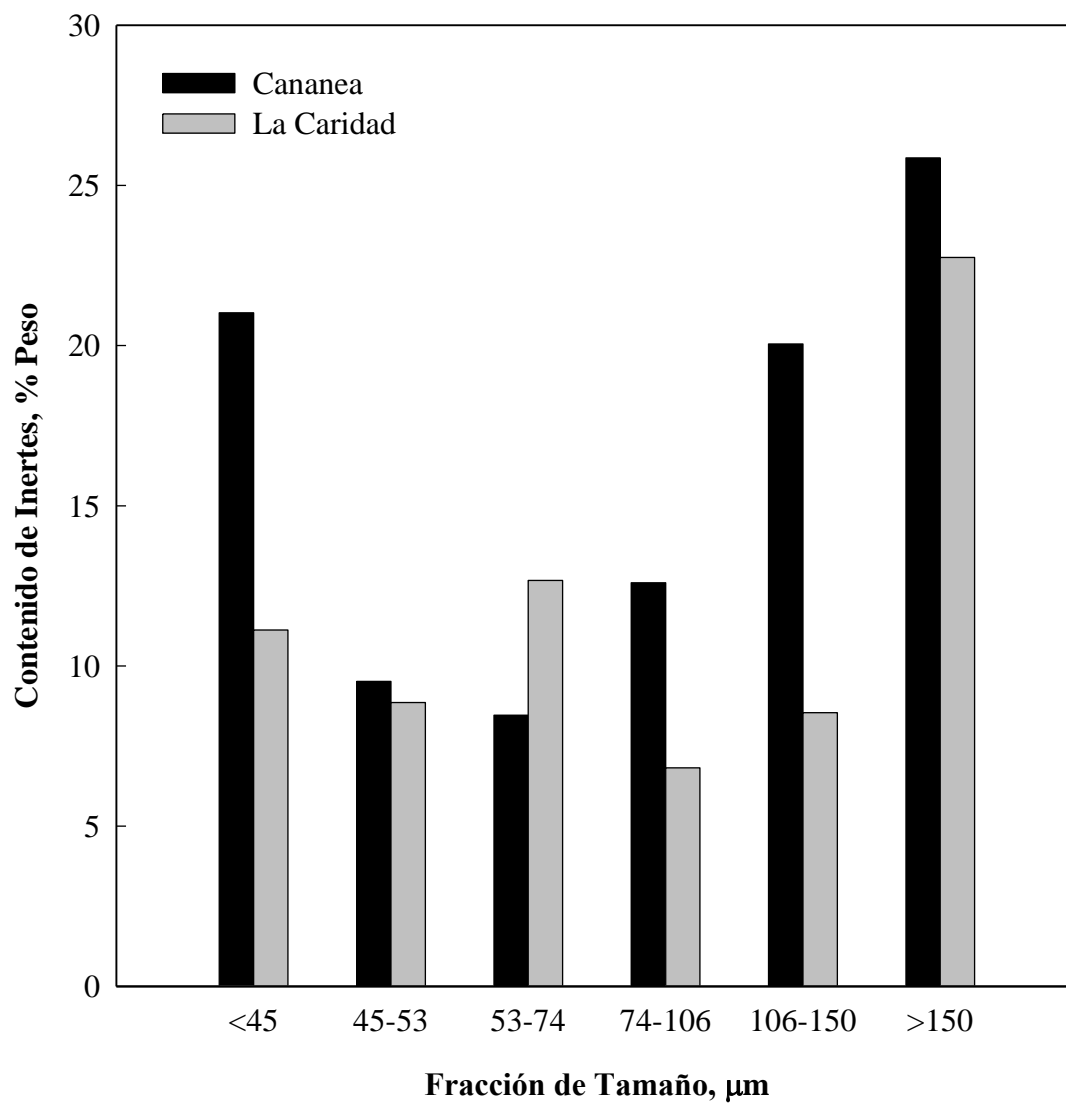


Figura 4.6. Análisis Comparativo del contenido de Inertes en los concentrados de Cananea y La Caridad por fracción de tamaño.

Los estudios de difracción de rayos X (XRD) de las partículas de concentrado de Cananea se muestran en la Figura 4.7. En la fracción de tamaño de $<45 \mu\text{m}$ se observaron picos correspondientes a CuFeS_2 , FeS_2 , Cu_2S , y SiO_2 , siendo los de CuFeS_2 de mayor intensidad (Figura 4.7a). La presencia e intensidad de estos picos varió al aumentar la fracción de tamaño, de tal forma que para la fracción de $>150 \mu\text{m}$, los picos que corresponden a FeS_2 , Al_2O_3 y SiO_2 fueron los de mayor intensidad (Figura 4.7b)

La Figura 4.8 muestra los difractogramas obtenidos para el concentrado de La Caridad con (a) $<45 \mu\text{m}$ y (b) $>150 \mu\text{m}$. Al igual que para las partículas de Cananea, en la fracción de tamaño de $<45 \mu\text{m}$ (Figura 4.8a) se observaron picos de mayor intensidad correspondientes a CuFeS_2 . También se apreciaron picos correspondientes a FeS_2 , Cu_2S , y SiO_2 . Para la fracción de $>150 \mu\text{m}$ (Figura 4.8b), los picos que corresponden a FeS_2 , Al_2O_3 y SiO_2 fueron los de mayor intensidad. Lo anterior muestra que la presencia e intensidad de estos picos varió al aumentar la fracción de tamaño.

A partir de los datos del análisis elemental mostrado en las Figuras 4.1 y 4.2 y del estudio de XRD de las Figuras 4.7 y 4.8, se realizó la reconstrucción mineralógica de las partículas de los concentrados que satisfacen simultáneamente tanto el análisis elemental como la distribución de especies. Con ayuda del software HSC [24] se estimó el contenido de las especies mineralógicas en cada fracción de tamaño para propósito de este estudio.

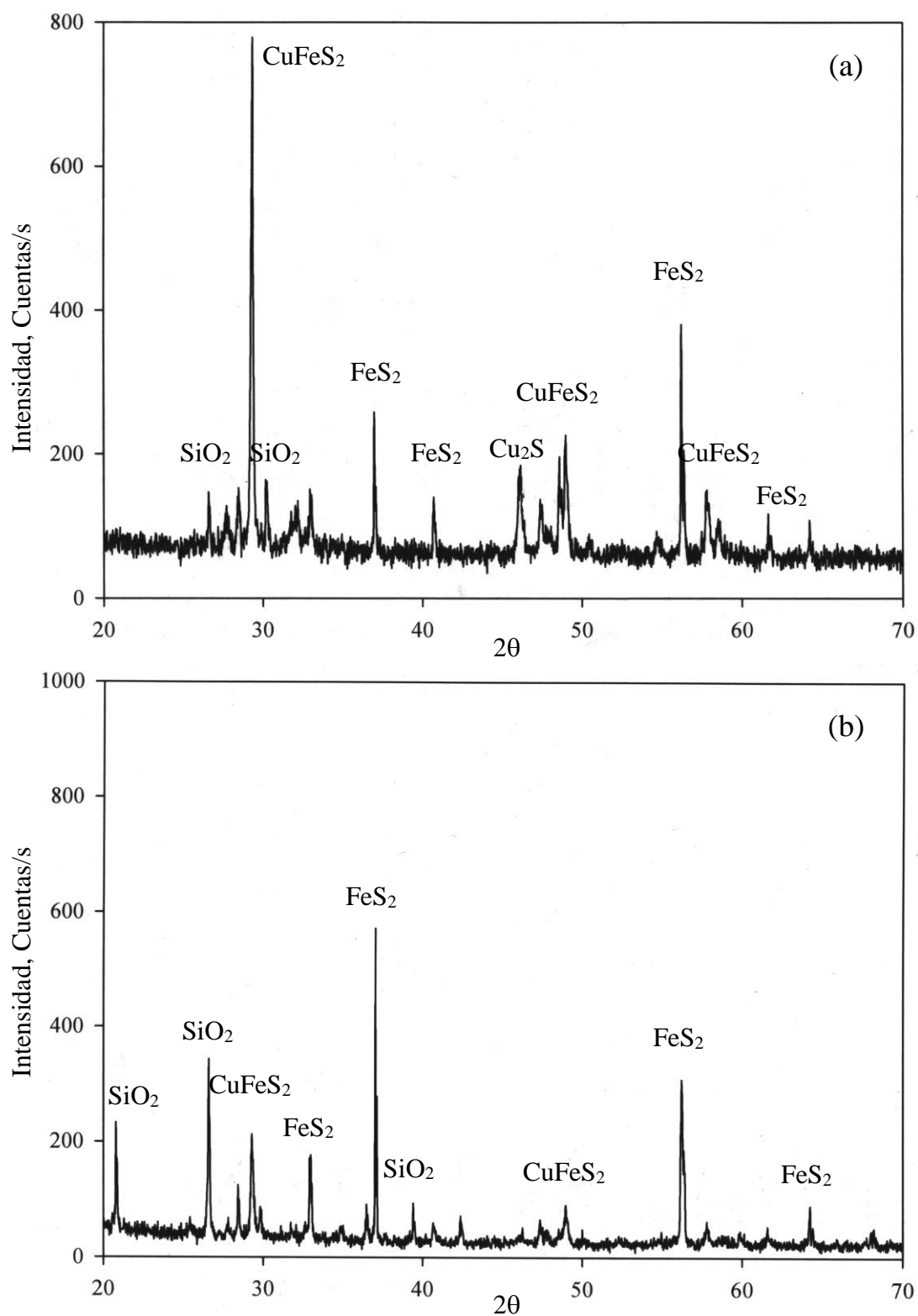


Figura 4.7. XRD obtenidos para el concentrado de Cananea sin oxidar con (a) <45 μm y (b) >150 μm .

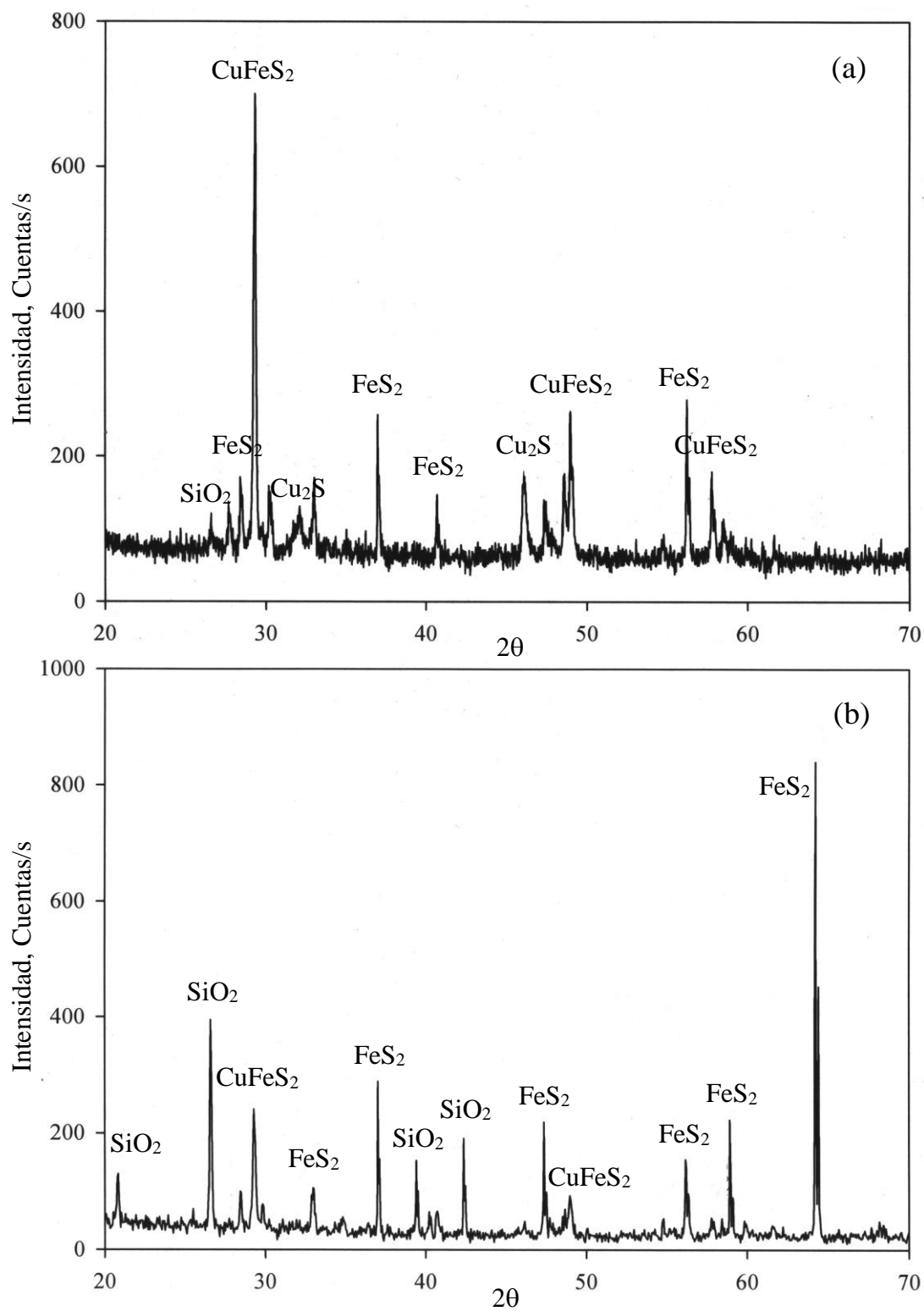


Figura 4.8. XRD obtenidos para el concentrado de La Caridad sin oxidar con (a) <45 y (b) >150 μm .

En la Figura 4.9 se muestra la reconstrucción mineralógica del concentrado de Cananea. Se puede observar que en la fracción de tamaño de $<45 \mu\text{m}$, el contenido de CuFeS_2 y de Cu_2S es mayor que para tamaños de partícula más grandes. Lo contrario ocurre para FeS_2 , la cual se encuentra en mayor porcentaje en fracciones de tamaño mayores como $>150 \mu\text{m}$. Los resultados anteriores no pueden ser explicados en función únicamente de las propiedades de los minerales puros que componen al concentrado (CuFeS_2 , FeS_2 , Cu_2S , SiO_2 , y Al_2O_3) ya que el concentrado en sí tiene propiedades únicas como un todo. El estudio de la distribución de especies en las diferentes fracciones de tamaño forma parte de la investigación que se realiza en el área de molienda de minerales [27] y está más allá de los alcances del presente trabajo.

Los minerales considerados en Inertes se encontraron en mayor cantidad en las fracciones de tamaño de <45 y $>150 \mu\text{m}$ (24 y 21% peso, respectivamente), mientras que la fracción de tamaño de $45\text{-}53 \mu\text{m}$ contiene 2% peso.

El contenido de cada mineral estimado para las partículas de concentrado de La Caridad se muestra en la Figura 4.10. Al igual que para el concentrado de Cananea, en la estimación realizada para el concentrado de La Caridad, los minerales de CuFeS_2 y Cu_2S se encuentran en mayor proporción en fracciones de tamaño de partícula de $<45 \mu\text{m}$ y esta proporción va disminuyendo a medida que aumenta la fracción de tamaño; lo contrario se muestra para FeS_2 , la cual se encuentra en mayor cantidad en partículas con tamaño de $106\text{-}150$ y $>150 \mu\text{m}$. Para la fracción de tamaño de $45\text{-}53 \mu\text{m}$, el contenido porcentual de Inertes es 1%, mientras que en las fracciones de tamaño de $53\text{-}74$ y $>150 \mu\text{m}$ el contenido porcentual de inertes es aproximadamente 20%.

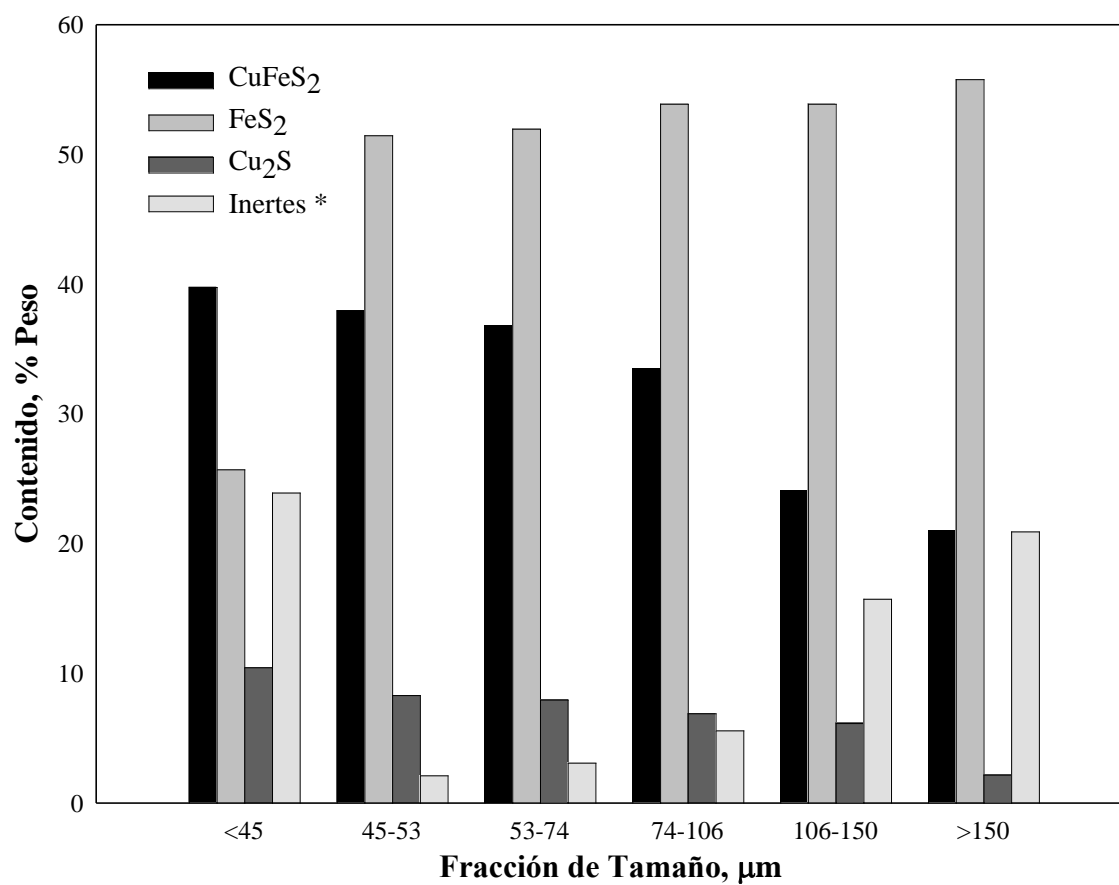


Figura 4.9 Reconstrucción Mineralógica para el Concentrado de Cananea.

*Inertes: Zn, Pb, Mo, Al₂O₃, SiO₂.

En resumen, la caracterización de las diversas fracciones de tamaño de las partículas de concentrado de Cananea y La Caridad indican un comportamiento complejo en base a las siguientes observaciones:

- (a) En ambos concentrados las especies sulfurosas mayoritarias son calcopirita (CuFeS_2) y pirita (FeS_2) y en menor proporción calcocita (Cu_2S). Los inertes son en su mayoría sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3).
- (b) La composición en ambos concentrados depende fuertemente del tamaño de partícula. En las partículas más finas ($<45 \mu\text{m}$) predomina la calcopirita (CuFeS_2) mientras en el resto de las partículas predomina la pirita (FeS_2). Conforme el tamaño de la partícula aumenta, la proporción de calcopirita (CuFeS_2) disminuye y la de pirita (FeS_2) aumenta. La distribución de inertes no sigue una tendencia clara.

Los puntos anteriores son relevantes ya que pueden tener implicaciones prácticas en la producción de calor de reacción y sus consecuentes efectos en el control térmico del horno industrial.

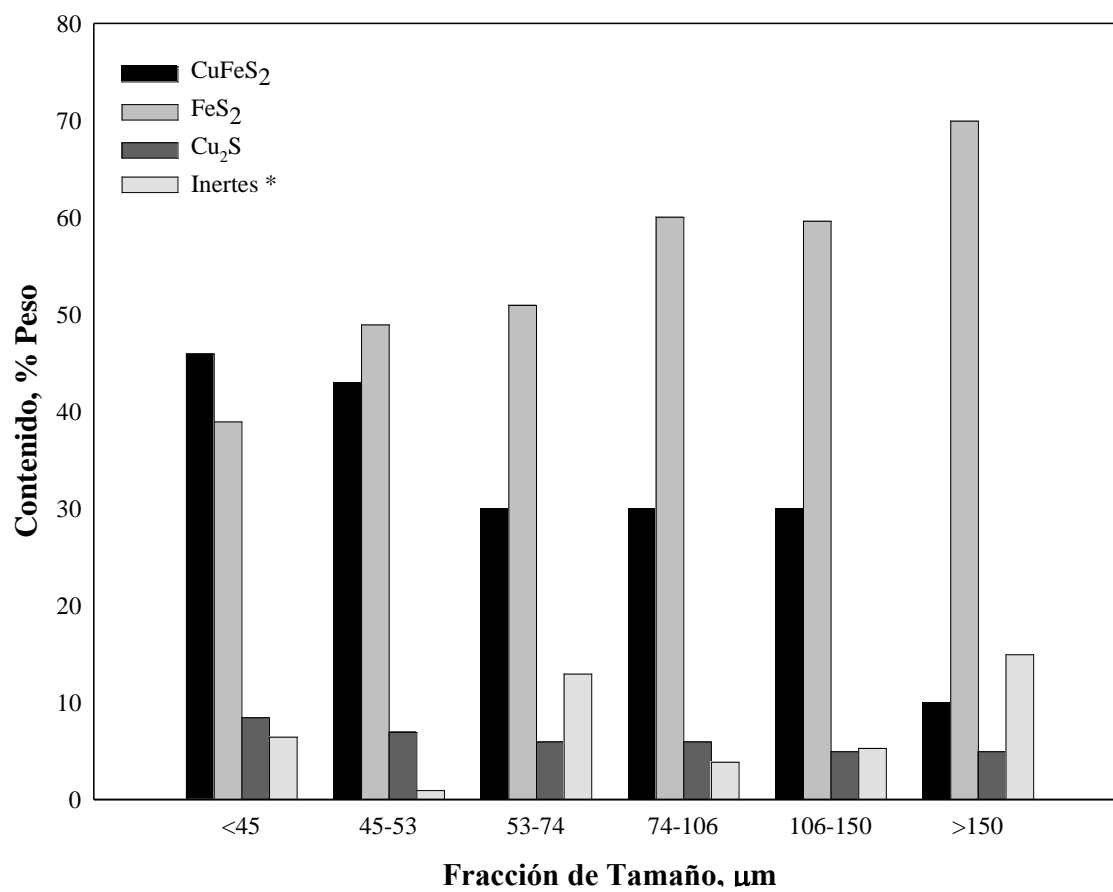


Figura 4.10. Reconstrucción Mineralógica para el Concentrado de La Caridad.

*Inertes: Zn, Pb, Mo, Al₂O₃, SiO₂.

4.2. Resultados de Calorimetría Diferencial de Barrido

A continuación se describen los resultados experimentales de la oxidación de las partículas de los concentrados de Cananea y La Caridad, utilizando 40 y 70 % de O₂ como gas de proceso. Las Figuras 4.11 a 4.14 presentan los resultados obtenidos en el intervalo de temperatura de 200 a 700 °C. En este intervalo se observó la señal más intensa de flujo exotérmico. Arriba de 700 °C, se observaron procesos exotérmicos y endotérmicos de menor intensidad, por lo que no fueron considerados en esta investigación. Los resultados obtenidos hasta 1400°C se muestran en el Apéndice B.

La Figura 4.11 muestra los resultados de DSC para el concentrado de Cananea utilizando 40% O₂ como gas de proceso. La señal del flujo de calor se mantiene constante inicialmente para las seis fracciones de tamaño. Las curvas mostraron un aumento súbito en el flujo de calor en el intervalo de 415 a 490 °C, produciendo un pico exotérmico entre 550 y 600 °C. Esto indica la existencia de al menos un proceso exotérmico en dicho intervalo de temperatura. La temperatura a la cual inicia el pico exotérmico varía con el tamaño de partícula, siendo menor para la fracción de tamaño de <45 µm, y mayor para la fracción de tamaño de >150 µm.

La Figura 4.12 muestra los resultados de DSC para las partículas del concentrado de Cananea utilizando 70% O₂ como gas de proceso. Estos resultados muestran un comportamiento similar al obtenido para los experimentos realizados con 40% O₂.

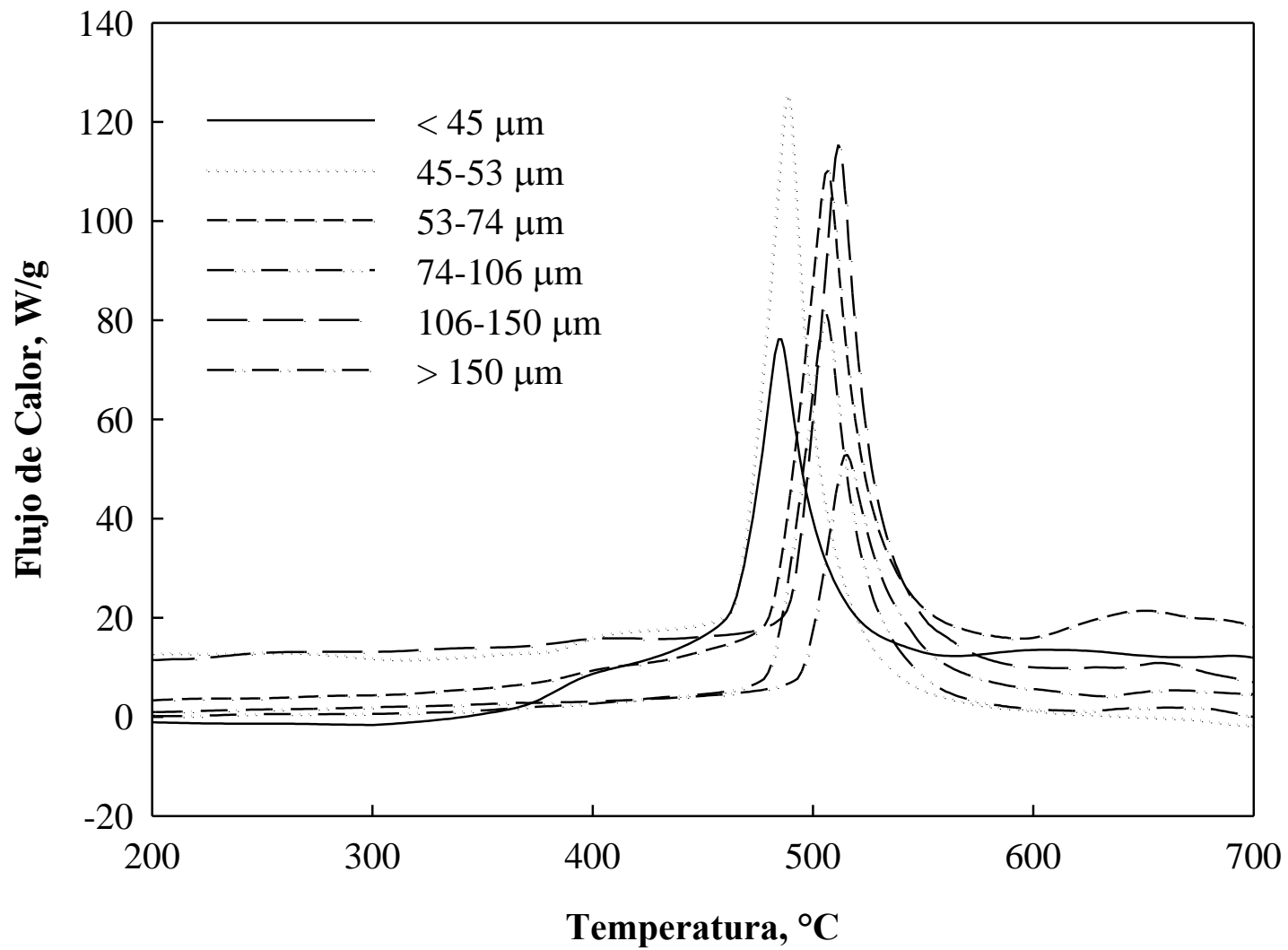


Figura 4.11. Resultados de DSC para el concentrado de Cananea con 40% de O₂ como gas de proceso.

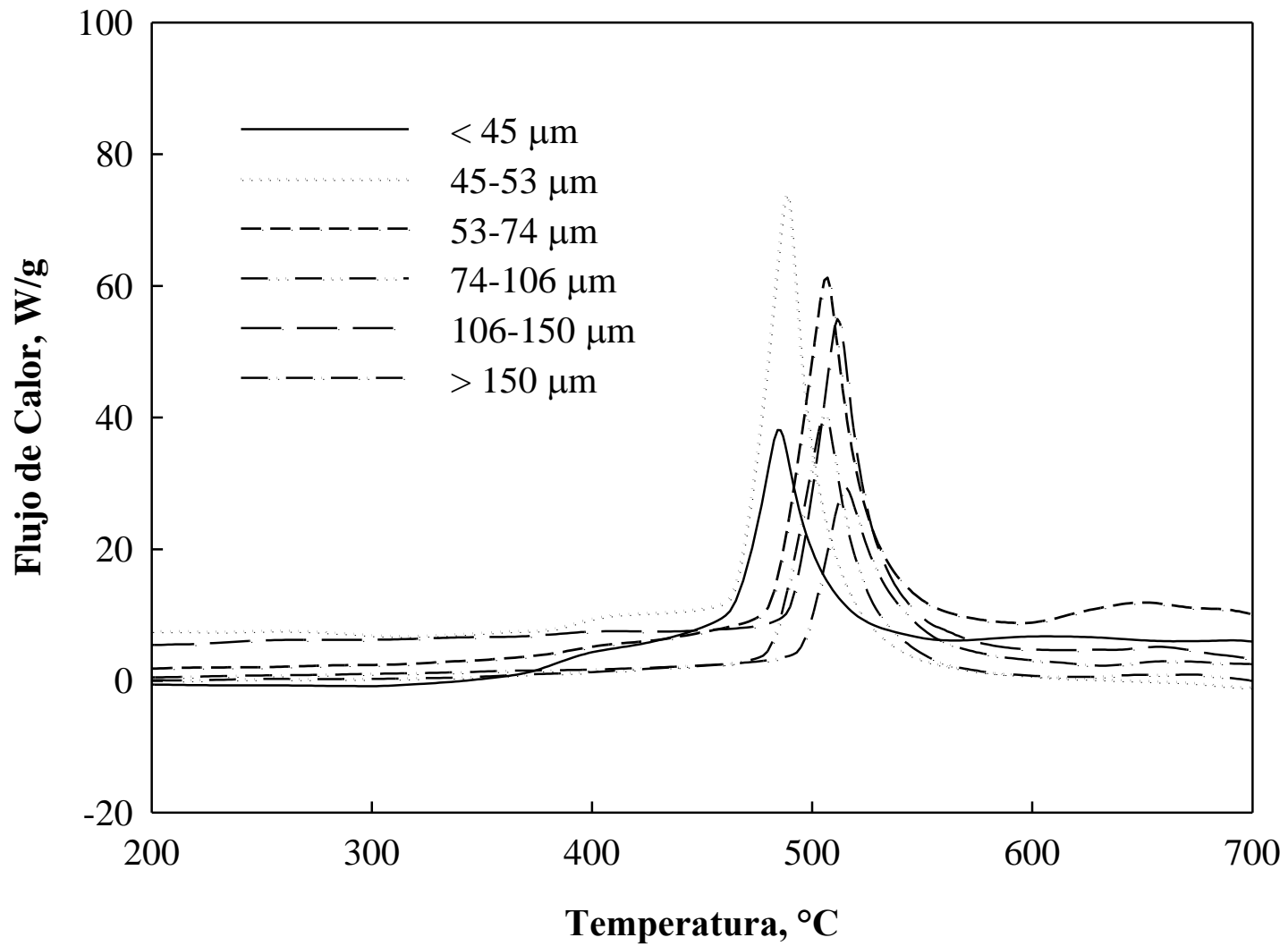


Figura 4.12. Resultados de DSC para el concentrado de Cananea con 70% de O_2 como gas de proceso.

Los resultados de DSC para el concentrado de La Caridad utilizando 40% O₂ como gas de proceso se muestran en la Figura 5.13. Puede observarse que al inicio, la señal del flujo de calor se mantiene constante para todas las fracciones de tamaño. Se observó un pico exotérmico que inicia en la temperatura aproximada de 410 °C y termina a 600 °C. La temperatura a la cual se detectó el inicio del pico varió en función de la fracción de tamaño, siendo menor para la fracción de tamaño de <45 μm y mayor para la fracción de tamaño de 106-150 μm. Se muestran procesos exotérmicos de menor magnitud en todas las fracciones de tamaño en el intervalo de 600 a 700 °C debido posiblemente a reacciones exotérmicas. No se observaron procesos exotérmicos o endotérmicos significativos al continuar la oxidación hasta 1400 °C.

Los resultados de DSC para el concentrado de La Caridad utilizando 70% O₂ como gas de proceso se muestran en la Figura 4.14. Estos resultados muestran un comportamiento similar al obtenido para los experimentos realizados con 40% O₂ con este concentrado.

El comportamiento de los termogramas descritos anteriormente es similar para ambos concentrados, observándose un pico exotérmico de gran intensidad en el intervalo de 450 a 550 °C aproximadamente.

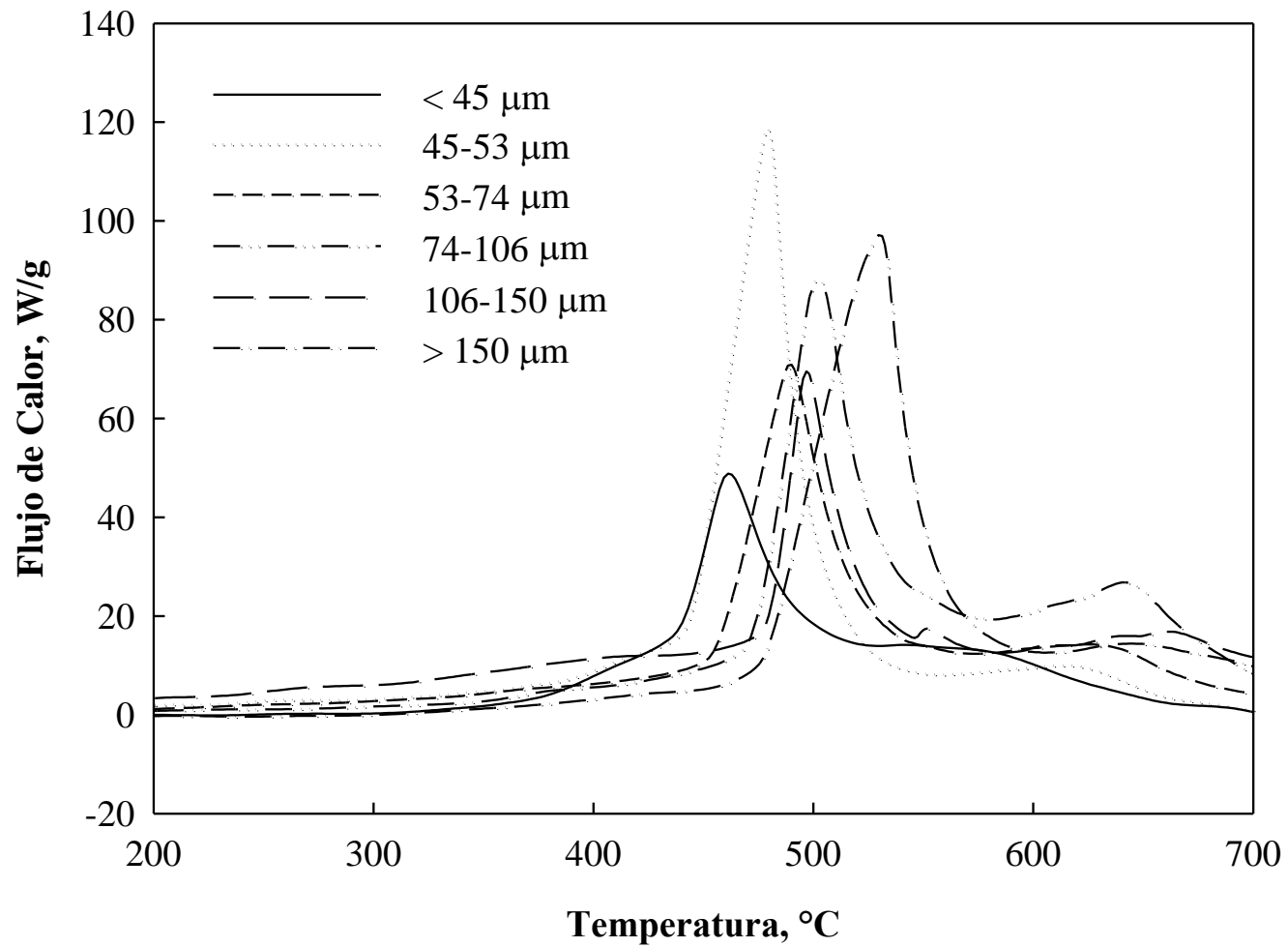


Figura 4.13. Resultados de DSC para el concentrado de La Caridad con 40% de O₂ como gas de proceso.

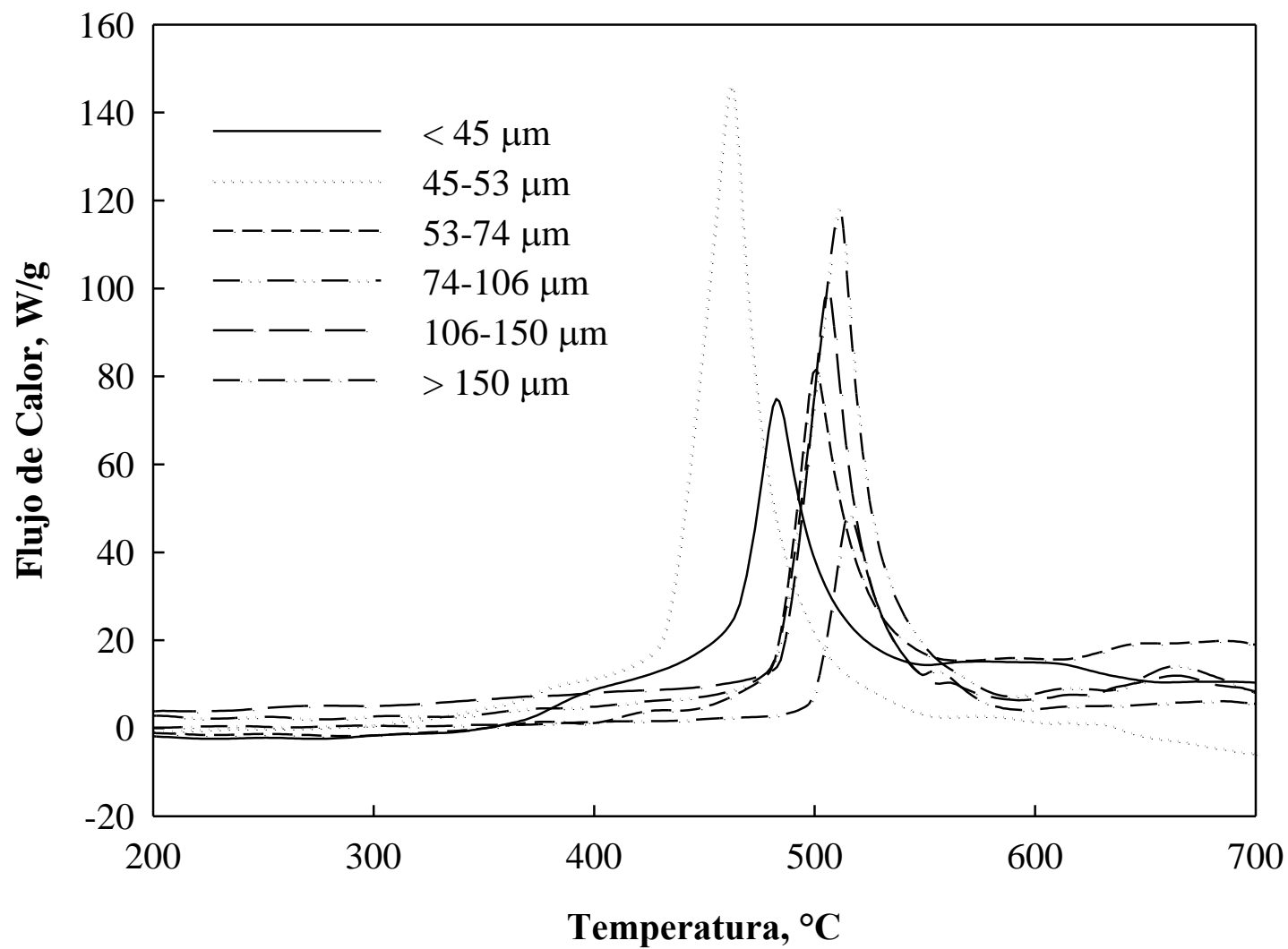


Figura 4.14. Resultados de DSC para el concentrado de La Caridad con 70% de O_2 como gas de proceso.

4.2.1. Temperatura de Reacción Incipiente, T_{in}

En este estudio, la temperatura de reacción incipiente se definió como la temperatura a la cual se inicia el primer pico exotérmico en el termograma de DSC. Este valor se determinó con ayuda del paquete computacional proporcionado por el fabricante del equipo.

La Figura 4.15 muestra los resultados de la temperatura de reacción incipiente de las partículas para los concentrados de Cananea y La Caridad como función del tamaño promedio de las partículas a distintas condiciones de oxidación. En este estudio, el tamaño promedio de las partículas fue calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{Tamaño promedio} = \frac{\text{Tamaño A} + \text{Tamaño B}}{2} \quad (4.1)$$

donde A y B corresponde a los límites superior y inferior en cada fracción de tamaño.

La Figura 4.15 muestra que la temperatura de reacción incipiente crece al aumentar el tamaño de partícula. Asimismo, se aprecia el efecto de la concentración de oxígeno: las partículas de ambos concentrados oxidadas con 70% de O_2 como gas de proceso muestran valores más altos de T_{in} que en las partículas oxidadas con 40% de O_2 . Es decir, un aumento en la concentración de O_2 en el gas de proceso ocasiona un incremento en la temperatura de reacción incipiente.

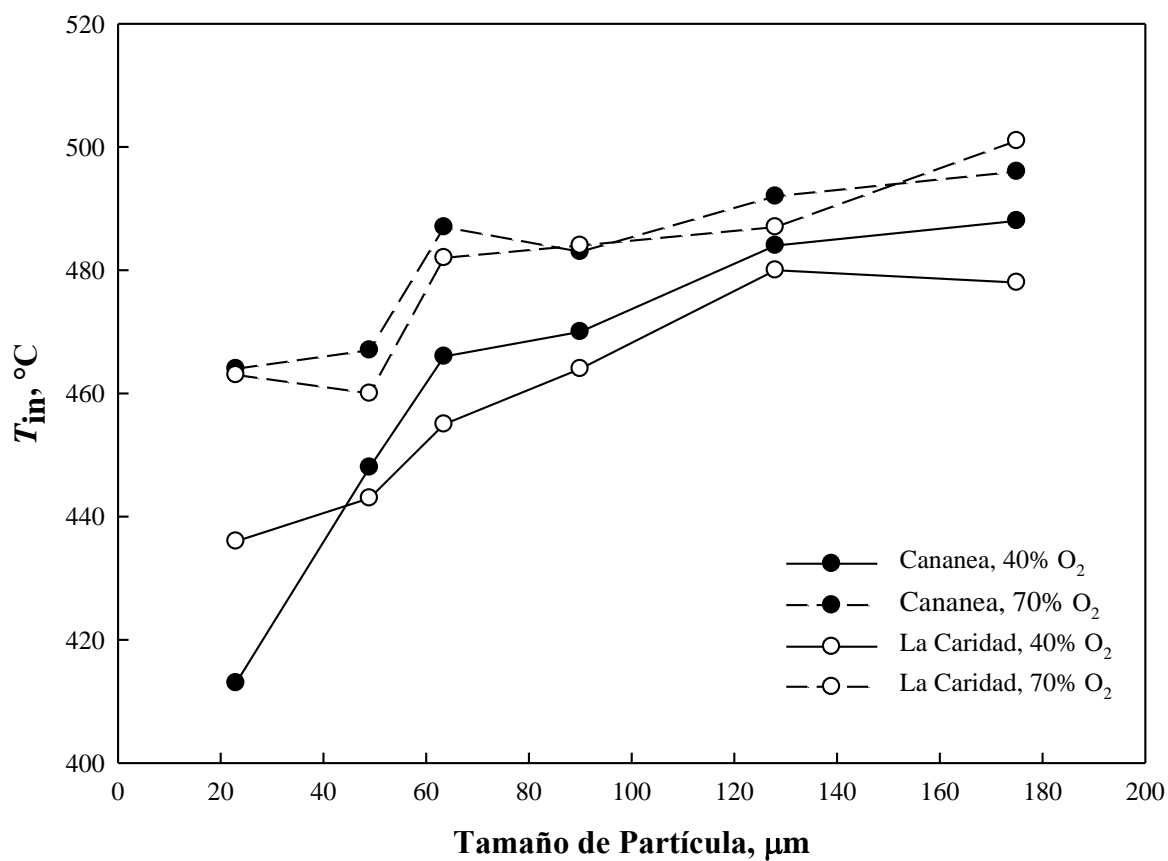


Figura 4.15. Resultados comparativos de la Temperatura de Reacción Incipiente, T_{in} para los concentrados de Cananea y La Caridad obtenidas a partir de los datos de DSC.

Estos resultados confirman las observaciones cualitativas de las Figuras 4.7 a 4.11. No se aprecian diferencias significativas en los valores de T_{in} entre ambos concentrados a las mismas condiciones de oxidación. Por lo tanto, la temperatura de reacción incipiente se considera función del tamaño de partícula y la concentración de O_2 , e independiente de la procedencia del concentrado.

4.2.2. Calor Exotérmico, Q_{exo}

El calor exotérmico se define como el calor cedido por las partículas hacia los alrededores a causa de las reacciones exotérmicas. La Figura 4.16 muestra las mediciones del calor exotérmico para ambos concentrados. Para este estudio, el tamaño de partícula promedio de cada fracción se calculó de acuerdo a la Ecuación (4.1). La Figura 4.16 sugiere una aparente tendencia en la cual el calor exotérmico de las partículas disminuye al aumentar el tamaño de partícula. Sin embargo, se presentan algunas excepciones: las partículas de la fracción de tamaño de $<45 \mu m$ de ambos concentrados con 40 y 70% de O_2 , y las partículas de $>150 \mu m$ del concentrado de La Caridad oxidadas con 40% de O_2 .

Con el fin de explicar los resultados anteriores, se decidió compararlos con los valores obtenidos de los minerales puros y el porcentaje de éste en el concentrado por medio de la siguiente ecuación:

$$Q_{exo,c}(T) = \sum_{i=1}^n (w_i Q_i) \quad (4.2)$$

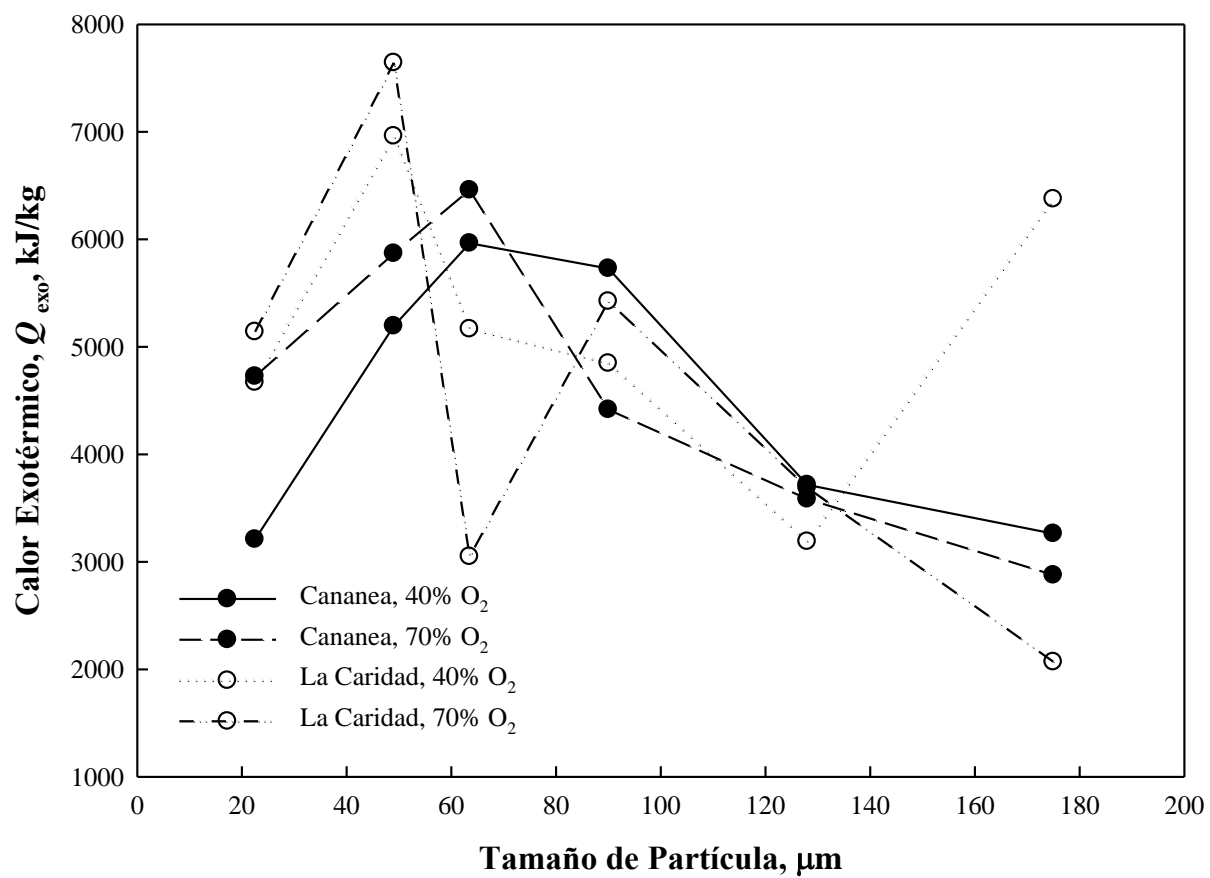


Figura 4.16. Calor exotérmico de reacción medido con datos de DSC.

donde w_i representa la fracción peso del mineral puro i en el concentrado, el cual fue calculado a partir de los datos de la reconstrucción mineralógica (sección 4.1), Q_i es el calor exotérmico total liberado por el mineral puro i bajo las mismas condiciones de oxidación, obtenidos previamente [3] y n representa el número total de especies que contribuyen a la liberación de calor, que en el presente caso es de tres especies (CuFeS_2 , FeS_2 y Cu_2S).

La Ecuación (4.2) supone que el calor liberado por cada mineral dentro de las partículas del concentrado es independiente de la presencia de las otras especies; por lo tanto, la liberación de calor de las partículas de concentrado resulta ser la suma del calor liberado por cada mineral puro.

A partir de la anterior hipótesis, se compararon los valores calculados de calor exotérmico de acuerdo a la Ecuación (4.2) con los valores experimentales para cada concentrado. La Figura 4.17 muestra los resultados obtenidos para el concentrado de Cananea. Se puede apreciar que las líneas correspondientes a las predicciones de acuerdo a la Ecuación (4.2) no reproducen los datos experimentales. Un comportamiento similar para el concentrado de la Caridad se observa en la Figura 4.18. Nuevamente, la liberación de calor del concentrado no sigue la tendencia sugerida por la Ecuación (4.2).

Los resultados mostrados en las Figuras 4.17 y 4.18 sugieren la existencia de interacciones entre los minerales que forman parte del concentrado. Dichas interacciones provocan que el

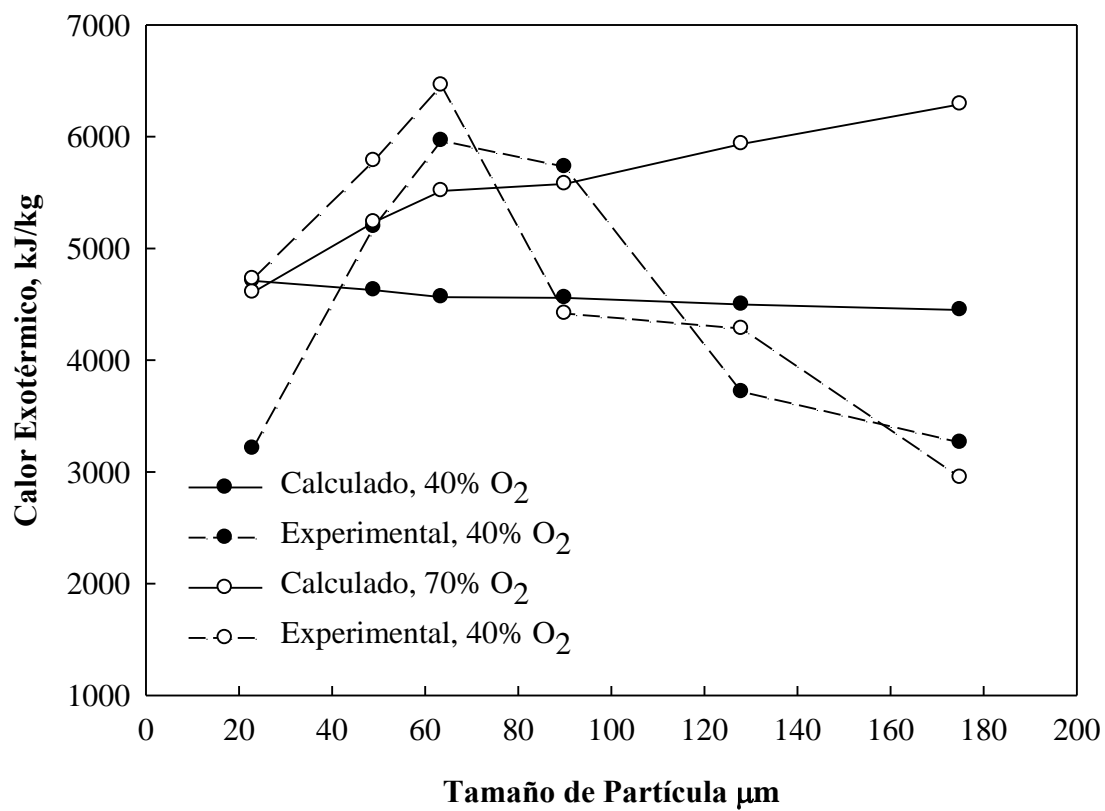


Figura 4.17 Calor exotérmico de las partículas de concentrado de Cananea con 40 y 70% de O₂ como gas de proceso.

calor exotérmico no se comporte linealmente como lo sugiere la Ecuación (4.2). Las interacciones pueden deberse a que el calor producido por las reacciones químicas en el concentrado se distribuya de manera diferente a como ocurre en los minerales puros, ocasionando que la temperatura dentro de las partículas no sea uniforme.

Asimismo, es posible que se presenten zonas de alta temperatura dentro de las partículas de concentrado debido a la no uniformidad de su composición química y a la diversidad en la exotermicidad de las reacciones químicas. La presencia de material inerte en las partículas puede producir que el calor liberado por las reacciones de oxidación sea absorbido por dichos materiales en lugar de ser liberado al gas circundante; esto en principio ocasionaría que la señal de calor liberado por las partículas en el equipo de DSC disminuyera con respecto al mineral puro. Este último fenómeno en principio puede explicar una parte de los resultados mostrados en las Figuras 4.17 y 4.18.

Con el propósito de encontrar una tendencia más clara en los datos de calor exotérmico, éstos se graficaron con respecto a la relación másica de $\frac{CuFeS_2}{CuFeS_2 + FeS_2}$ obtenida a partir de la reconstrucción mineralógica descrita en el capítulo 4.1. La elección de estos minerales se debe a las siguientes razones: (a) se encuentran en mayor cantidad en las partículas de concentrados, y (b) las partículas de los minerales de calcopirita y pirita liberan mayor cantidad de calor al ser oxidadas bajo las condiciones antes mencionadas [3].

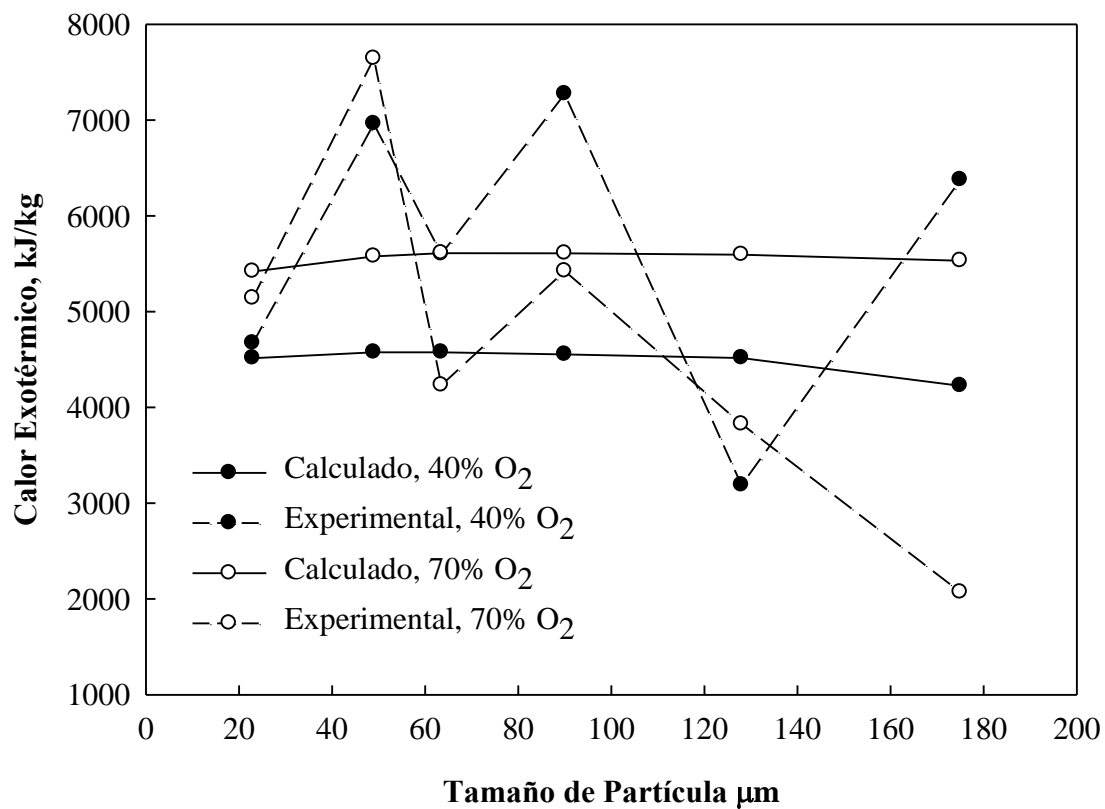


Figura 4.18. Calor exotérmico de las partículas de concentrado de La Caridad con 40 y 70% de O₂ como gas de proceso.

Las Figuras 4.17 y 4.18 presentan la tendencia que siguen todos los datos de calor exotérmico obtenidos para los concentrados de Cananea y La Caridad respectivamente con 40% de O₂ como función de la relación $\frac{CuFeS_2}{CuFeS_2 + FeS_2}$. Los datos se ajustaron mediante un polinomio de tercer orden (línea continua) que muestra mínimos en 0.244 y 0.175, mientras que los máximos se encuentran en 0.481 y 0.498 de la relación de $\frac{CuFeS_2}{CuFeS_2 + FeS_2}$ para las partículas de los concentrados de Cananea y La Caridad, respectivamente. Para ambas Figuras, se obtuvieron pocos valores en las regiones de 0 a 0.2 y superiores a 0.5 de la relación $\frac{CuFeS_2}{CuFeS_2 + FeS_2}$, por lo que se considera necesario trabajar con las partículas de concentrado de ambas minas que satisfagan los valores que se encuentren en los intervalos mencionados con el fin de comprobar la tendencia observada. Este comportamiento requiere de un estudio fundamental más profundo con el fin de establecer las causas que lo originan. Tal estudio está más allá de los alcances de este trabajo.

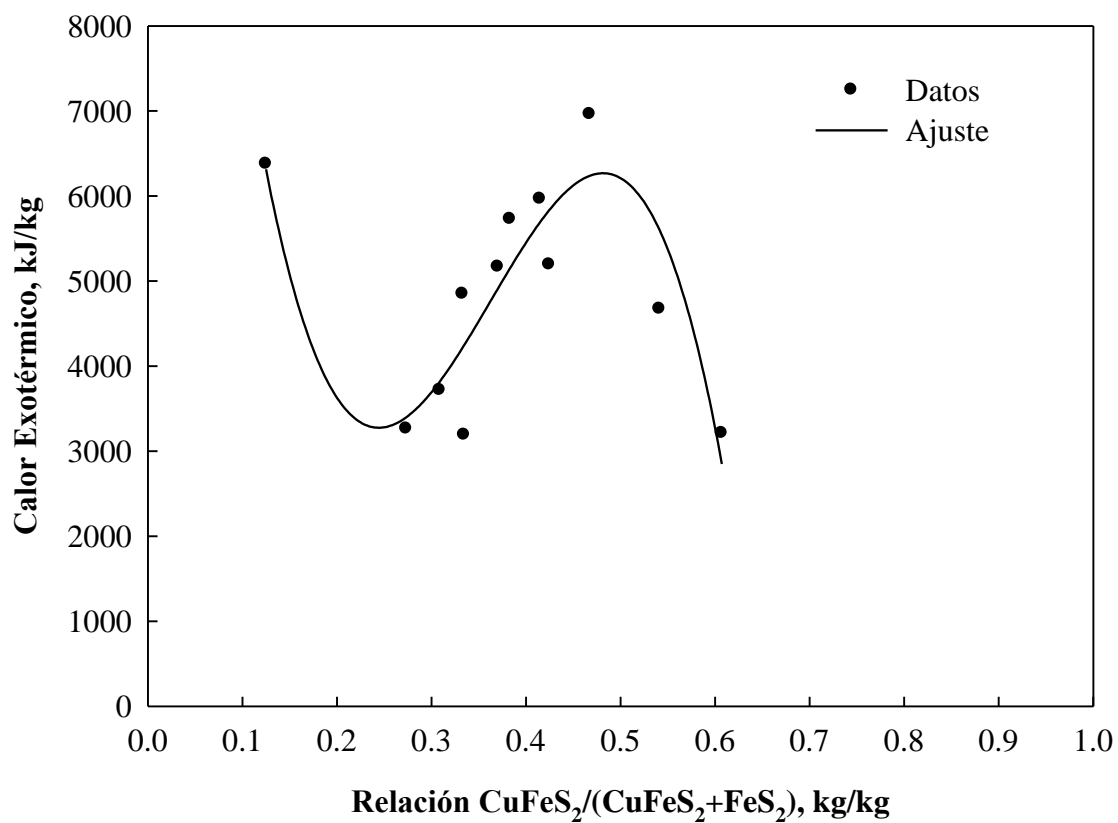


Figura 4.19. Calor exotérmico de las partículas de los concentrados de Cananea y La Caridad con respecto a la relación de $\frac{CuFeS_2}{CuFeS_2 + FeS_2}$ con 40% O₂ como gas de proceso.

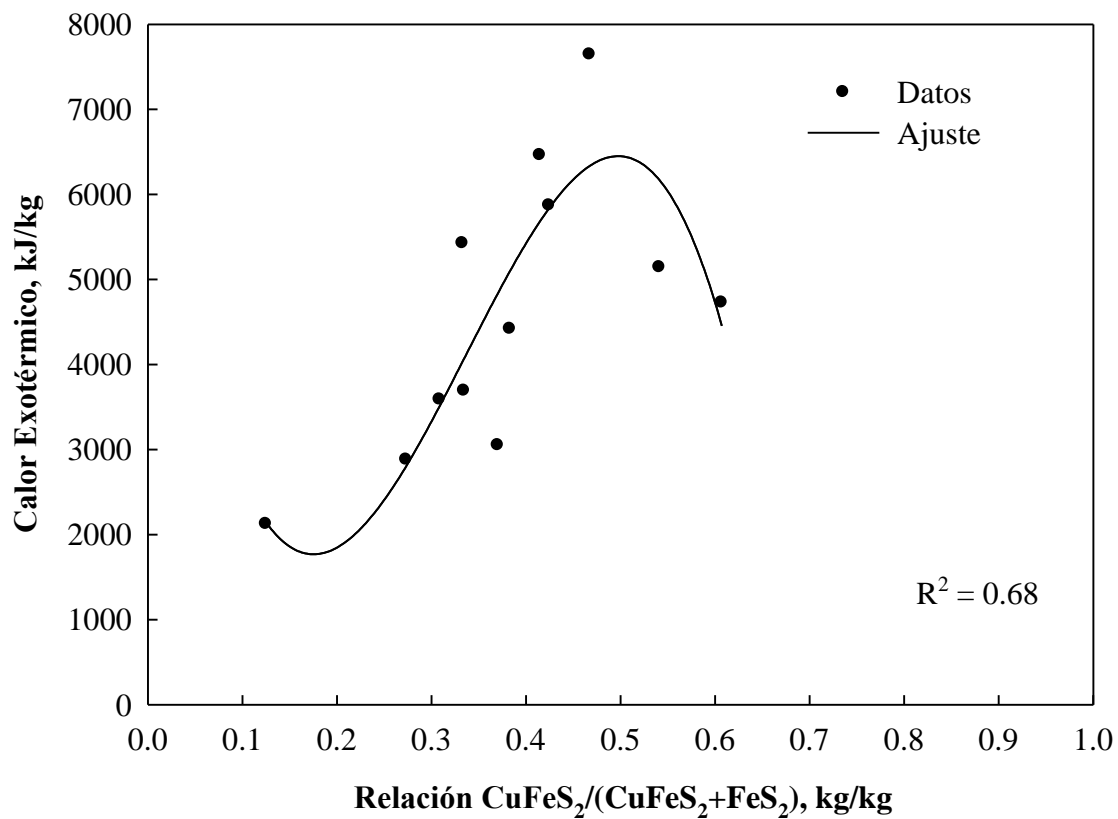


Figura 4.20. Calor exotérmico de las partículas de los concentrados de Cananea y La Caridad con respecto a la relación de $\frac{\text{CuFeS}_2}{\text{CuFeS}_2 + \text{FeS}_2}$ con 70% O_2 .

4.3. Resultados de Análisis Térmico Gravimétrico

Los termogramas de TGA del concentrado de Cananea utilizando 40 y 70% de O₂ como gas de proceso se muestran en las Figuras 4.21 y 4.22 respectivamente. Para propósitos de comparación, en ambas Figuras se han incluido los termogramas de los minerales puros de CuFeS₂ y FeS₂ obtenidos previamente en este laboratorio [3].

Los análisis de TGA para las partículas de Cananea con 40 y 70% de O₂ muestran un comportamiento similar. Se observan cambios de masa importantes durante la oxidación de las partículas: el primer cambio corresponde a una pérdida gradual de masa en el intervalo de 300 a 430 °C, seguida de una pérdida súbita de masa en el intervalo de 450 a 500 °C. A continuación se tiene un aumento en la masa de las partículas, alcanzando un máximo a una temperatura aproximada de 700 °C, seguido por una disminución de masa hasta una temperatura aproximada de 800 °C. Por último, se observa un descenso gradual del peso hasta la temperatura final del proceso de 1400 °C. Se puede apreciar el efecto de la concentración de O₂ sobre la oxidación: para los experimentos realizados con 70 % O₂ se registraron cambios de masa mayores que en los experimentos realizados con 40% O₂.

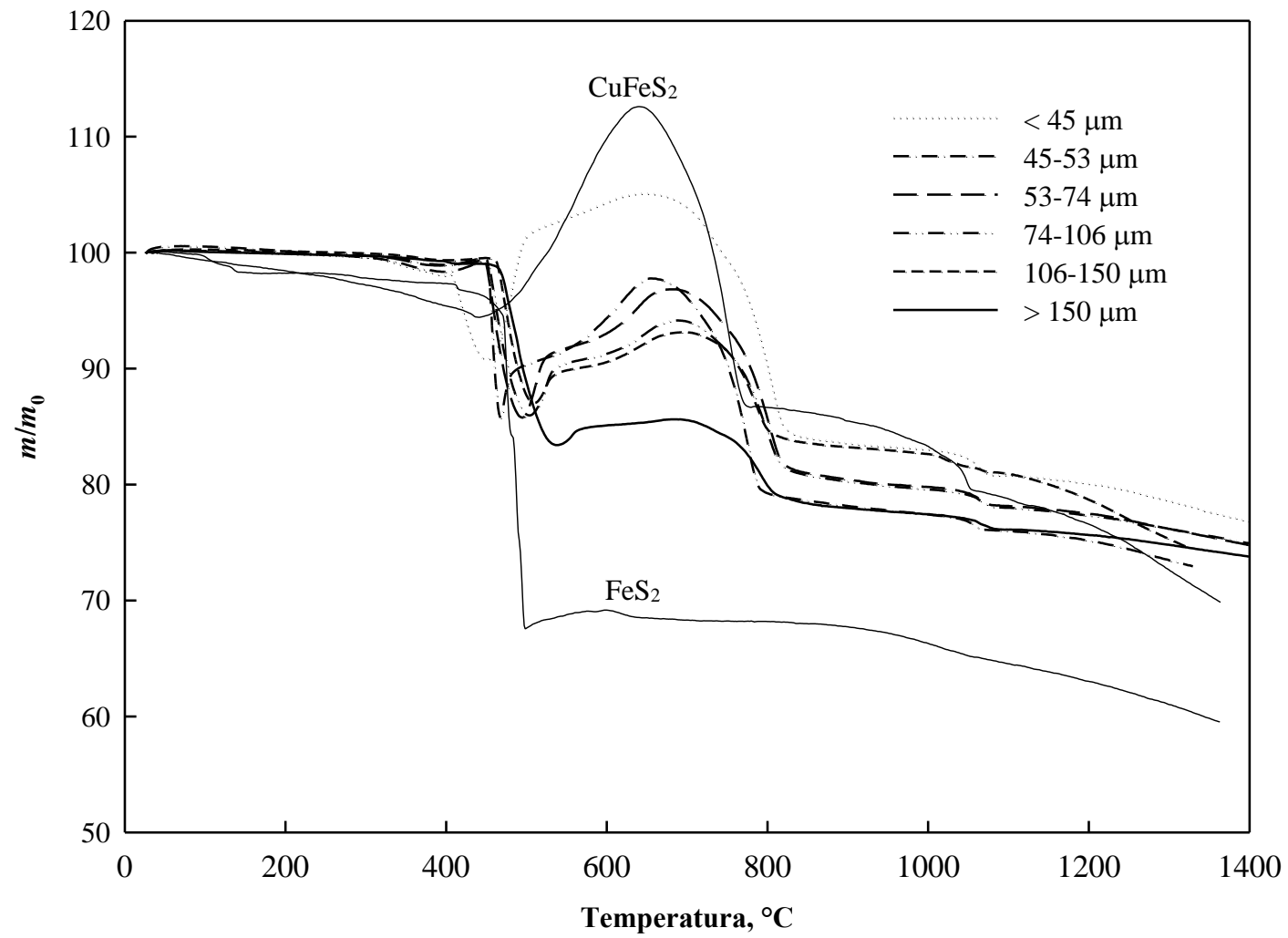


Figura 4.21. Resultados de TGA para el concentrado de Cananea con 40% O_2 como gas de proceso.

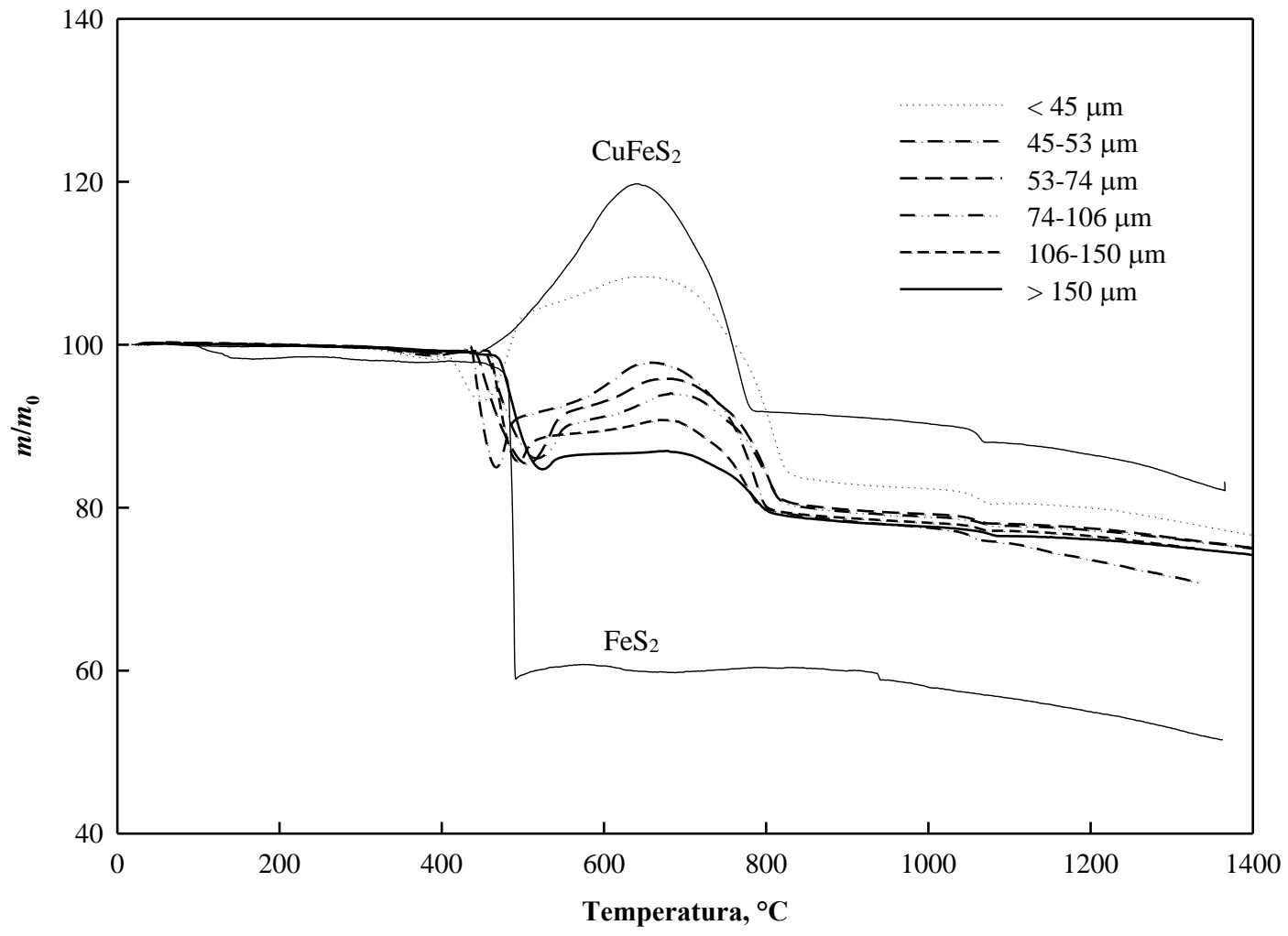


Figura 4.22. Resultados de TGA para el concentrado de Cananea con 70% O_2 como gas de proceso.

Es de interés notar que la Figura 4.21 presenta tres grupos de curvas bien diferenciados en el intervalo de temperatura de 600 a 800 °C. La curva de <45 µm muestra la mayor ganancia de peso; las curvas de 45-53, 53-74, 74-106 y 106-150 µm tienen ganancias similares, mientras que la curva de >150 µm tiene la menor ganancia de peso. Lo anterior no se presenta en la Figura 4.22 donde sólo la curva de <45 µm tiene una ganancia muy superior a las curvas de 45-53, 53-74, 74-106, 106-150 y >150 µm en el intervalo de 600 a 800 °C. Esto es atribuible a las diferencias en la composición mineralógica de dichas fracciones, como fue establecido en la Sección 4.1.

Las Figuras 4.23 y 4.24 muestran los termogramas de TGA del concentrado de La Caridad utilizando 40 y 70% O₂ como gas de proceso. Las curvas de TGA para La Caridad mostraron un comportamiento similar a las curvas de Cananea discutidas anteriormente. La diferencia radica en la ganancia de peso a 600-800 °C ya que las Figuras 4.23 y 4.24 muestran mayor ganancia de peso en este intervalo de temperatura.

Los resultados mostrados en las Figuras 4.21 a 4.24 indican que las pérdidas y ganancias de masa fueron función del tamaño de partícula, siendo más significativas en las fracciones de menor tamaño. El comportamiento de las partículas de <45 µm de ambos concentrados es semejante al comportamiento que mostraron las partículas de CuFeS₂ pura en condiciones de oxidación similares en un estudio anterior [3]. Por otra parte, las partículas de los concentrados con fracción de tamaño de >150 µm es similar al mostrado por las partículas de FeS₂ en condiciones de oxidación similares [3]. Esto puede atribuirse al contenido mineralógico de cada fracción de tamaño de los concentrados mostrado en las Figuras 4.9 y

4.10. Basado en las reconstrucciones mineralógicas realizadas en el capítulo 4.1, las partículas de ambos concentrados de $<45 \mu\text{m}$ tienen mayor cantidad de CuFeS_2 mientras que las partículas de $>150 \mu\text{m}$ tienen mayor cantidad de FeS_2 .

El comportamiento observado en las curvas de DSC y TGA sugiere un mecanismo de oxidación complejo de reacciones consecutivas en las partículas de ambos concentrados. En vista de la similitud de comportamientos, es razonable asumir que los mecanismos de reacción en ambos concentrados sean, para propósitos prácticos, los mismos mecanismos de reacción.

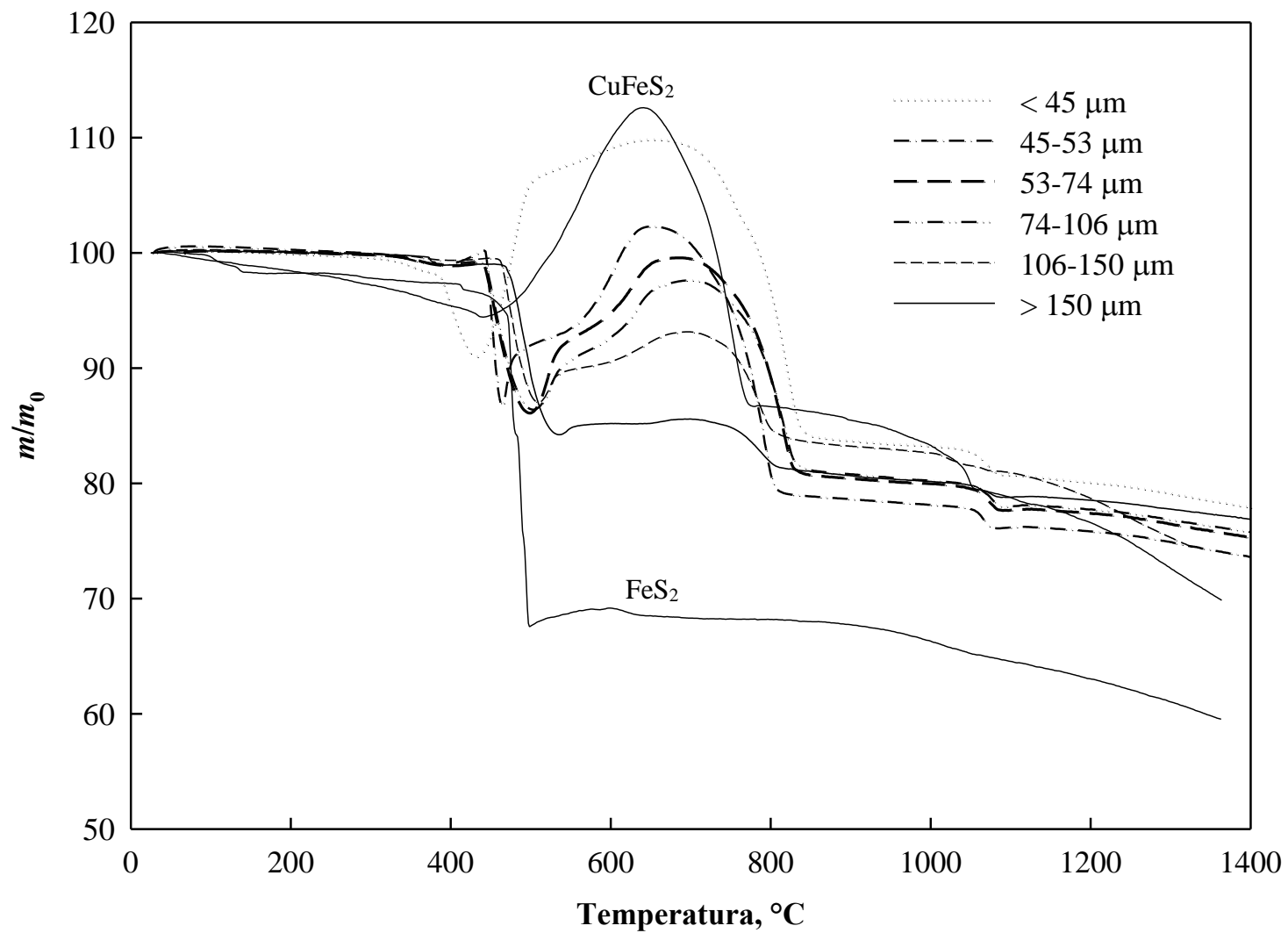


Figura 4.23. Resultados de TGA para el concentrado de La Caridad con 40% O₂ como gas de proceso.

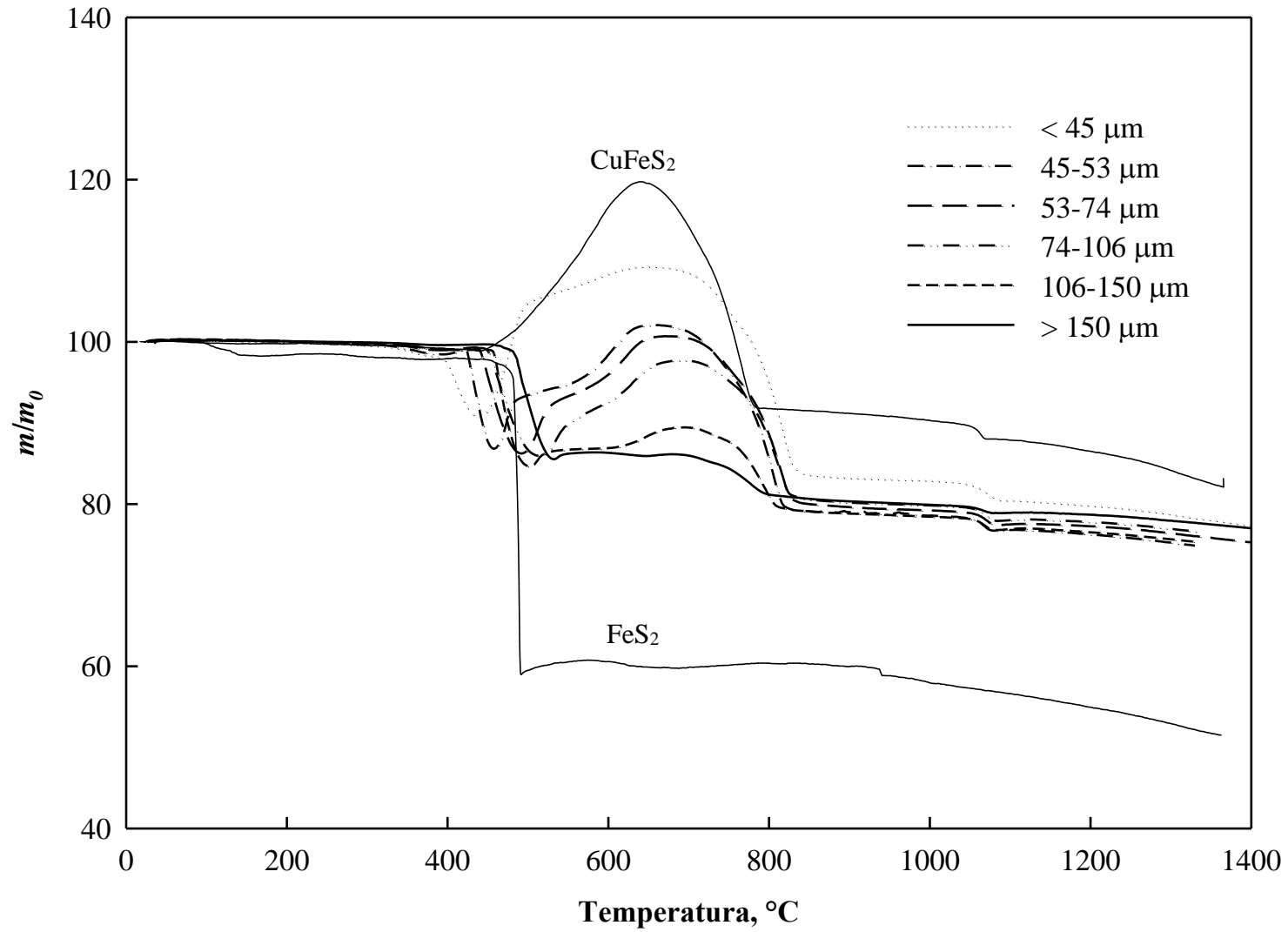


Figura 4.24. Resultados de TGA para el concentrado de La Caridad con 70% O_2 como gas de proceso.

4.4. Microscopía Electrónica de Barrido de las Partículas Oxidadas

En esta sección se presentan los cambios observados por microscopía electrónica de barrido de las partículas de los concentrados de Cananea y La Caridad antes y después de ser oxidadas. Se describen también partículas oxidadas hasta 600 y 800 °C ya que de acuerdo a los experimentos de análisis térmico descritos en las secciones 4.2 y 4.3, es en este intervalo donde ocurren los mayores cambios en las partículas.

La Figura 4.25 muestra la morfología de las partículas de concentrado de (a) Cananea y (b) La Caridad con fracción de tamaño de 45-53 μm antes de la oxidación. Las partículas de ambos concentrados muestran geometría irregular con extremos angulares y no presentan porosidad. Esta morfología se obtuvo después de moler las partículas de concentrado en un molino de bolas industrial para reducir su tamaño al orden de micras.

La Figura 4.26 muestra las partículas de concentrado de Cananea, con fracción de tamaño de (a) 74-106 μm y (b) $>150 \mu\text{m}$, oxidadas hasta 800 °C. Algunas partículas adoptaron una (a) forma redondeada debido a que en la superficie se ha formado una capa de óxido. Otras partículas (b) presentaron porosidad como indicio del intercambio de gases en la superficie de la partícula.

La Figura 4.27 presenta la micrografía de partículas de concentrado de La Caridad con fracción de tamaño de (a) 53-74 μm y (b) 106-150 μm , oxidadas a 800 °C. Algunas

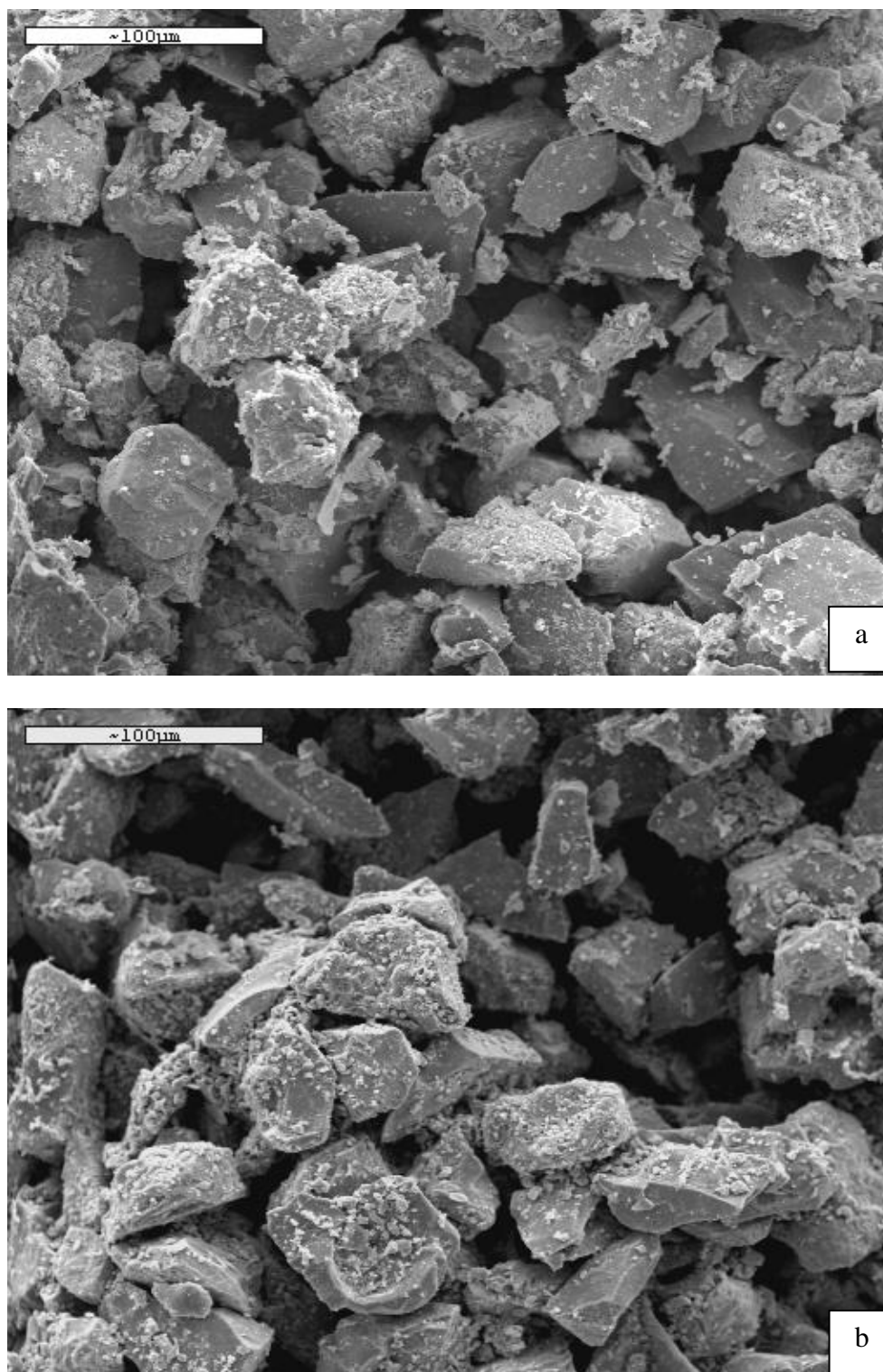


Figura 4.25. Morfología de las partículas iniciales de concentrado con fracción de tamaño de 45-53 μm de (a) Cananea y (b) La Caridad.

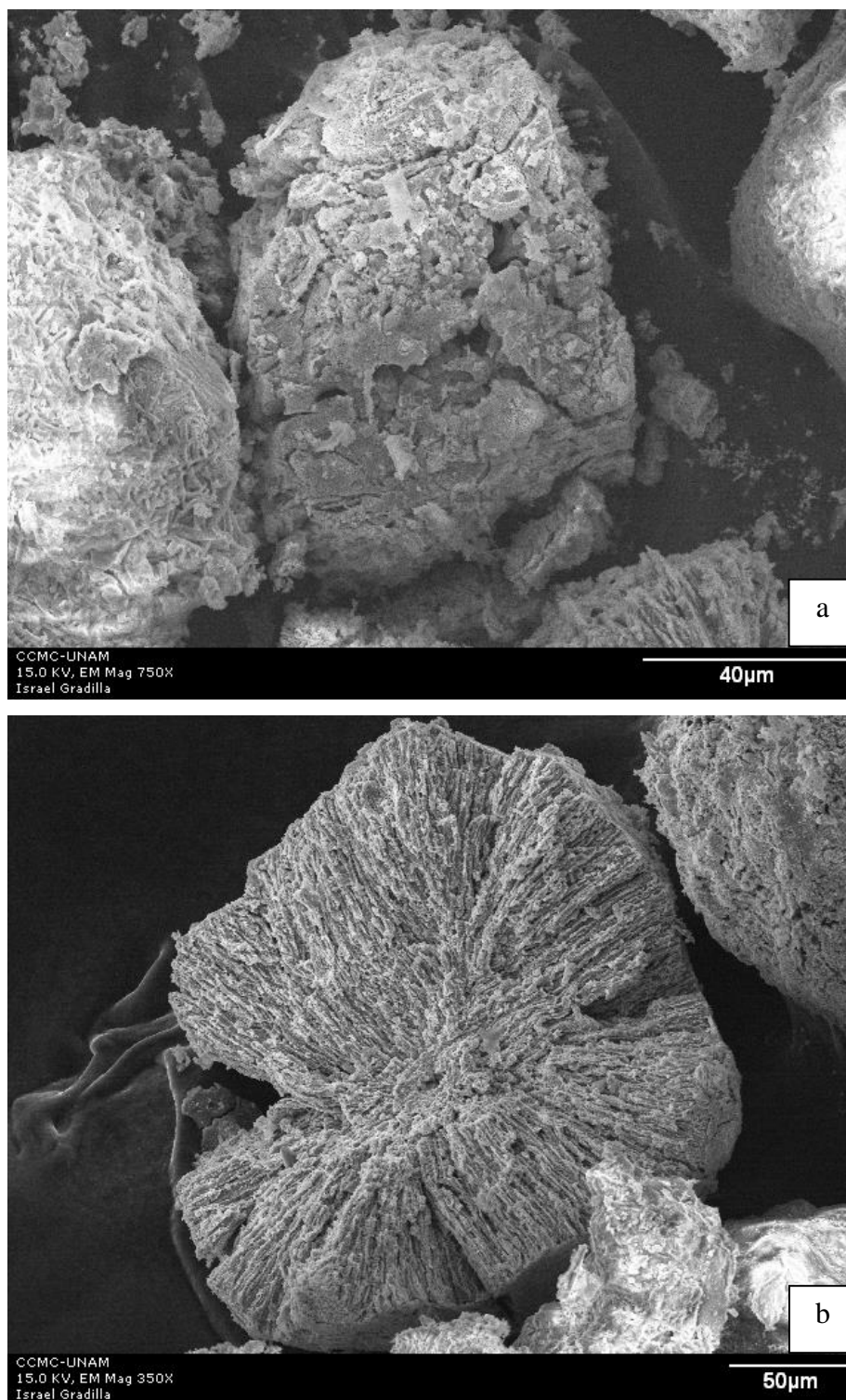


Figura 4.26 Morfología de las partículas del concentrado de Cananea con fracción de tamaño de (a) 74-106 μm y (b) >150 μm oxidadas hasta 800 °C con 40% de O₂ como gas de proceso.

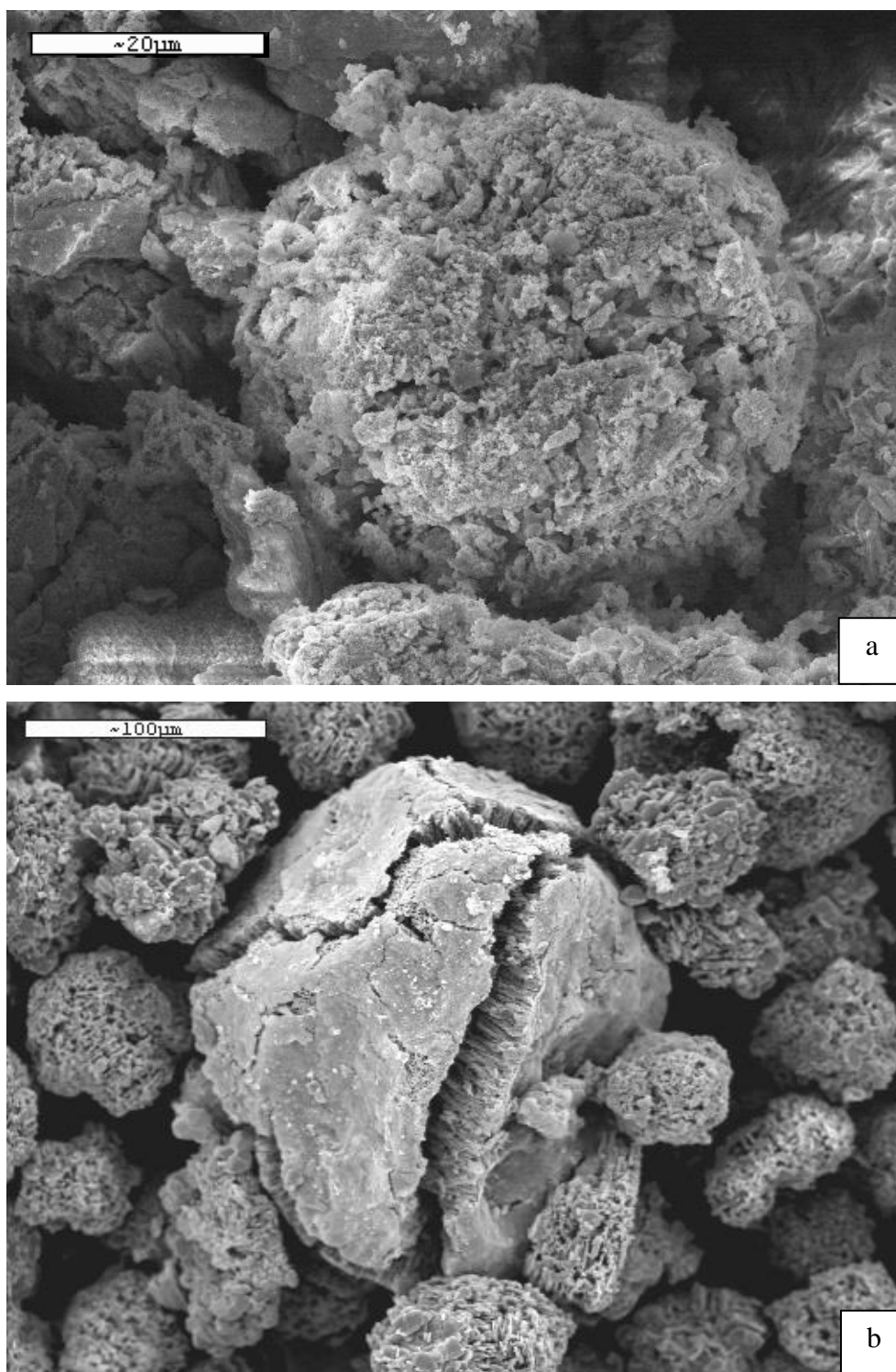


Figura 4.27. Morfología de las partículas del concentrado de La Caridad con fracción de tamaño de (a) 53-74 μm y (b) 106-150 μm oxidadas hasta 800 $^{\circ}\text{C}$ con 40% de O_2 como gas de proceso.

partículas mostraron la misma morfología que las partículas obtenidas a partir de la oxidación parcial del concentrado de Cananea, siendo (a) redondeadas y porosas debido a la formación de óxidos de cobre y hierro; y al intercambio de gases en la superficie de la partícula. Otras partículas (b) presentaron evidencias de fragmentación a causa del crecimiento de la partícula y posterior rompimiento de la costra de óxido.

La morfología de las partículas totalmente oxidadas de los concentrados de Cananea se muestra en la Figura 4.28, (a) $<45 \mu\text{m}$ y (b) $53-74 \mu\text{m}$. La Figura 4.29 presenta las partículas del concentrado de La Caridad con fracciones de tamaño de $<45 \mu\text{m}$ (a) y $53-74 \mu\text{m}$. En ambas Figuras se observan partículas fundidas y aglomeradas después de la oxidación. Esta morfología no es común a nivel industrial debido a que las partículas no se encuentran estáticas como en esta investigación. Por otra parte, la posibilidad de que dos o más partículas de concentrado choquen durante su oxidación en el horno industrial es muy pequeña debido a su baja concentración volumétrica en la cámara de reacción.

El comportamiento morfológico mostrado por las partículas de los concentrados durante la oxidación puede explicarse a partir de la Figura 4.30, donde se muestra la trayectoria propuesta en la literatura para la oxidación de partículas durante la fusión instantánea. Al iniciar la oxidación, la partícula sólida de concentrado reacciona con el gas de proceso formándose en su superficie una capa de óxidos de cobre y hierro que dificulta el intercambio de gases con los alrededores. Luego, el interior de la partícula se funde y se

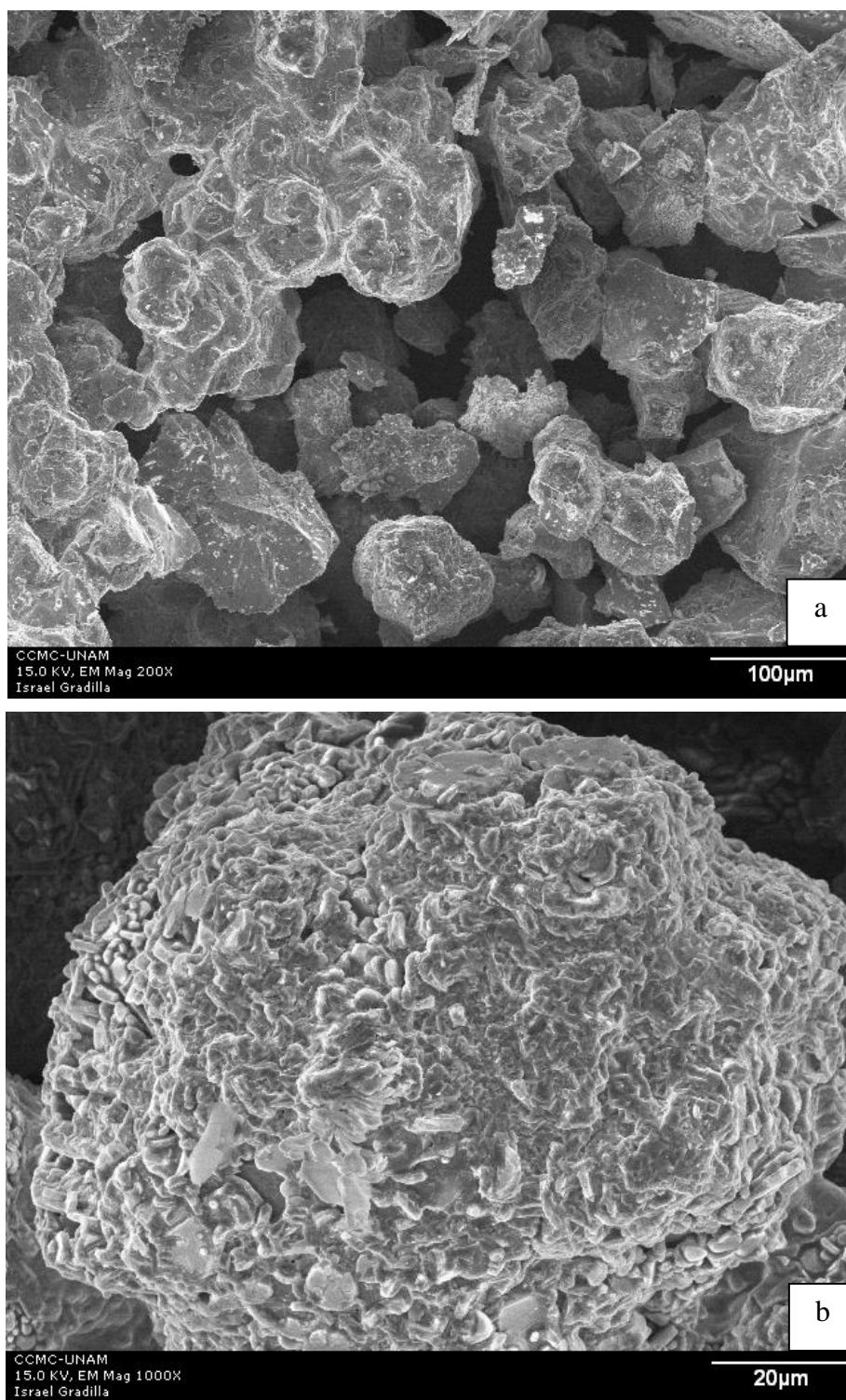


Figura 4.28. Morfología de las partículas totalmente oxidadas del concentrado de Cananea con fracción de tamaño de (a) $<45 \mu\text{m}$, y (b) $53\text{-}74 \mu\text{m}$.

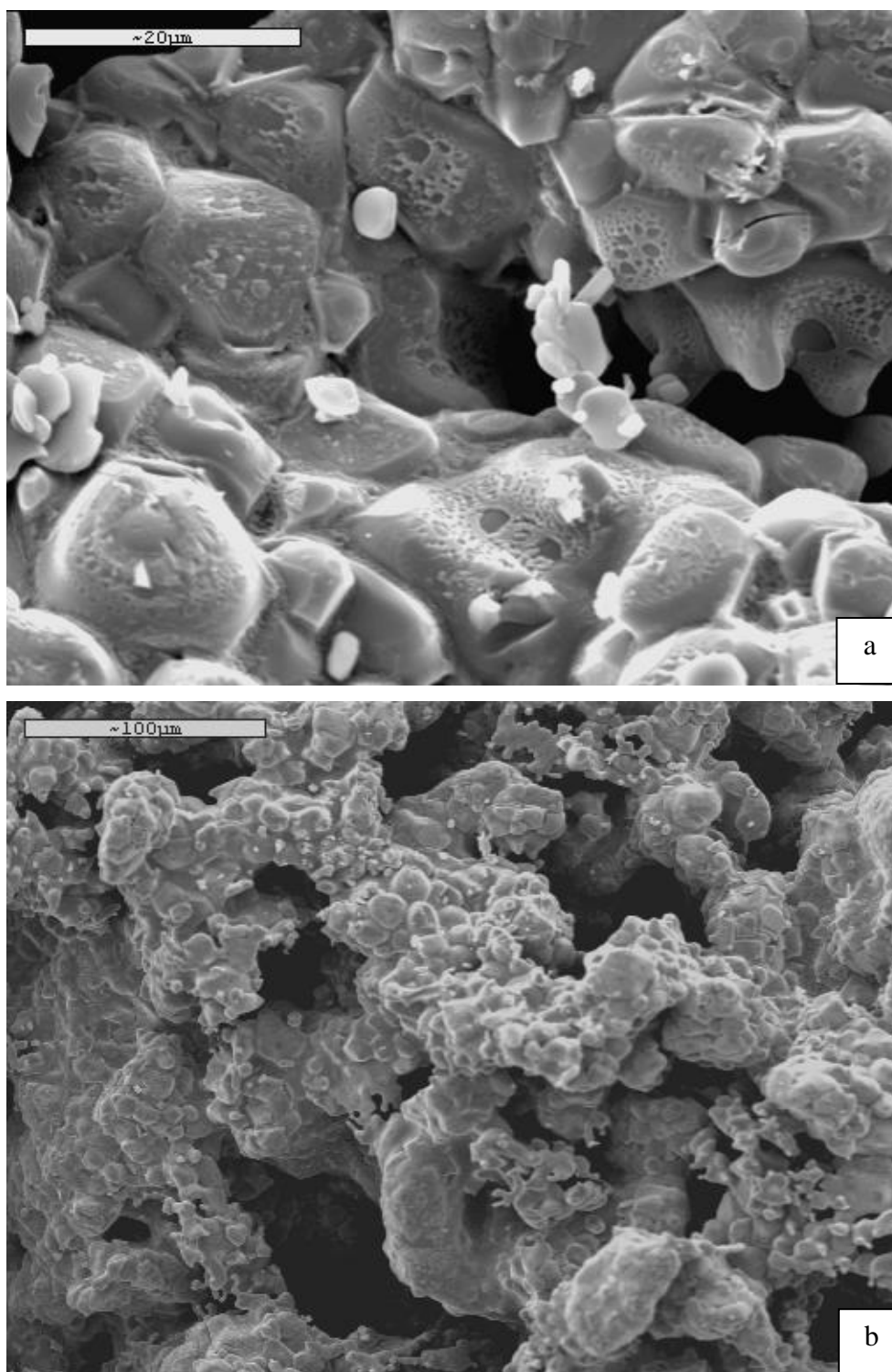


Figura 4.29. Morfología de las partículas del concentrado de La Caridad totalmente oxidadas con fracción de tamaño de (a) $<45 \mu\text{m}$, y (b) $53\text{-}74 \mu\text{m}$.

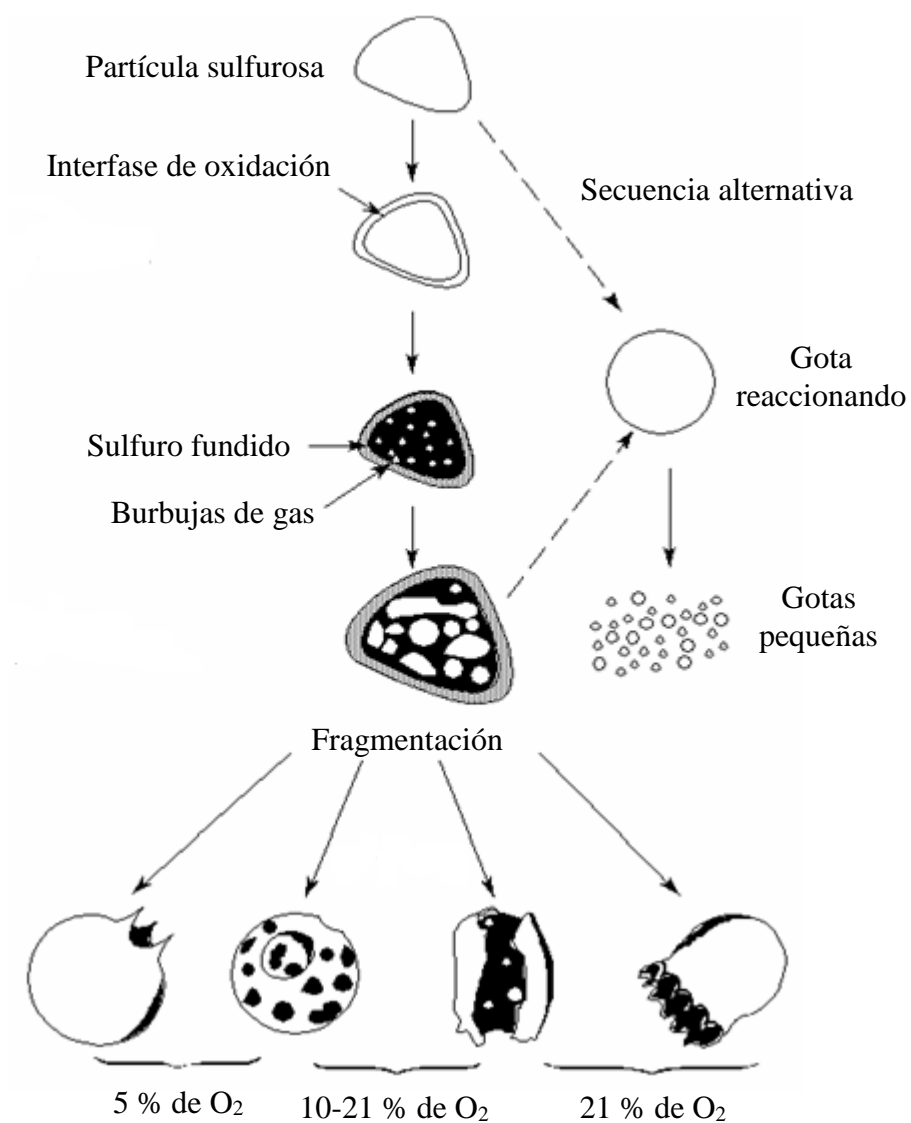


Figura 4.30. Trayectoria propuesta seguida por las partículas de concentrado durante su oxidación a las condiciones de fusión instantánea.

Fuente: [28]

forman burbujas de gas que no escapan a través de la costra de óxidos, por lo que el gas se acumula dentro de la partícula. Esta acumulación de gas provoca el crecimiento y fragmentación de la partícula por explosión o ruptura de la costra de óxido, seguido por la liberación del gas y de los sulfuros fundidos en forma de gotas.

Una trayectoria alternativa se puede presentar cuando la rapidez de calentamiento de la partícula es tan alta que la partícula se funde sin permitir la formación de la costra sólida de óxidos. La partícula fundida se fragmentará para producir gotas pequeñas, las cuales reaccionan posteriormente en la cámara.

La morfología seguida por las partículas oxidadas en este estudio, es probable que hayan seguido una trayectoria similar a la trayectoria principal mostrada en la Figura 4.30, esto debido a que las partículas presentan cambios en su geometría, crecimiento, formación de costra de óxidos e indicios de fragmentación.

4.5. Difracción de Rayos X de Polvos de Partículas Oxidadas

En esta sección se muestran los difractogramas realizados a las partículas completamente oxidadas hasta 1400 °C. Con el fin de seguir la trayectoria de las reacciones de oxidación se realizaron también difractogramas a partículas oxidadas hasta 600 y 800 °C ya que según los experimentos de análisis térmico descritos en las secciones 4.2 y 4.3, es en este intervalo donde ocurren los mayores cambios en las partículas.

La Figura 4.31 presenta el análisis de XRD para el concentrado de Cananea con la fracción de tamaño de >150 μm oxidado hasta 600 °C. Los picos con mayor intensidad fueron los correspondientes a Fe_2O_3 y CuSO_4 .

El difractograma obtenido para el concentrado de Cananea (53-74 μm), oxidado hasta 800 °C se exhiben en la Figura 4.32. Los picos más intensos observados corresponden a Fe_2O_3 y CuO . También se observaron picos de baja intensidad que corresponden a Fe_3O_4 .

A partir de la oxidación hasta 1400 °C del concentrado de Cananea con fracción de tamaño de < 45 μm se obtuvo el difractograma de la Figura 4.33, siendo los picos correspondientes a Fe_3O_4 , Cu_2O y Al_2O_3 los más intensos.

La Figura 4.34 muestra el análisis de XRD para el concentrado de La Caridad con la

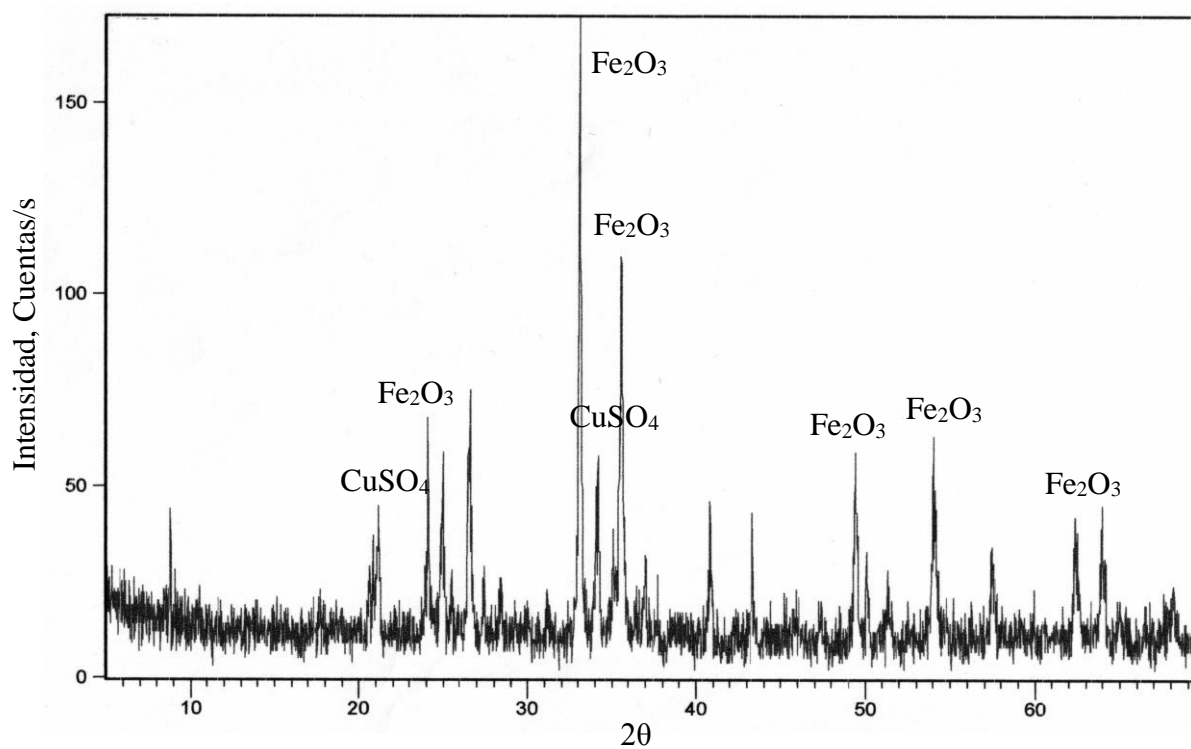


Figura 4.31. XRD de partículas de concentrado de Cananea, >150 μm , oxidados hasta 600 $^{\circ}\text{C}$

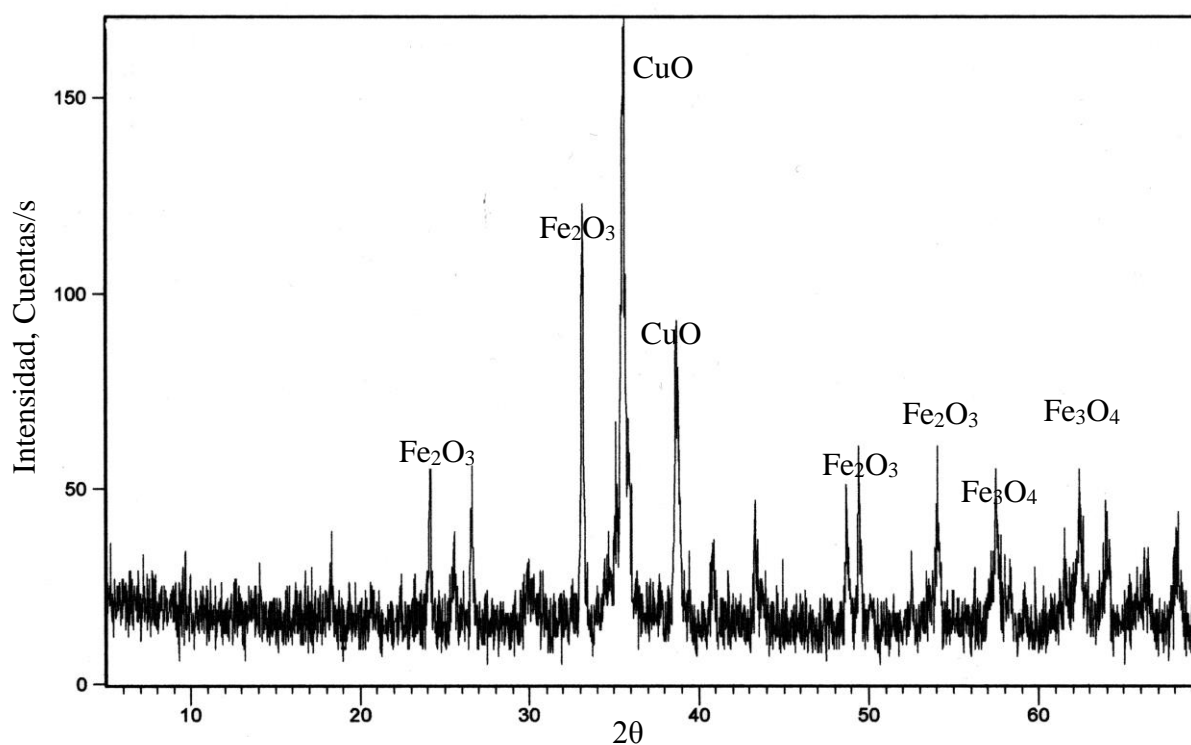


Figura 4.32. XRD de partículas de concentrado de Cananea, 53-74 μm , oxidado hasta 800 $^{\circ}\text{C}$.

fracción de tamaño de $>150 \mu\text{m}$, oxidado hasta $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Al igual que el análisis de XRD realizado al concentrado de Cananea bajo las mismas condiciones de oxidación, los picos con mayor intensidad fueron los correspondientes a Fe_2O_3 y CuSO_4 .

El difractograma obtenido para el concentrado de La Caridad con la fracción de tamaño de $<45 \mu\text{m}$, oxidado hasta $800 \text{ }^\circ\text{C}$ se muestra en la Figura 4.35. Los picos más intensos corresponden a Fe_3O_4 y CuO .

El difractograma obtenido para los productos finales de la oxidación a $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ con el concentrado de La Caridad ($< 45\mu\text{m}$) se muestra en la Figura 4.36. Los picos más intensos corresponden a Fe_3O_4 , Cu_2O , Al_2O_3 , y SiO_2 .

A partir de los resultados anteriores se puede inferir que algunos productos intermedios de la oxidación de las partículas de ambos concentrados son Fe_2O_3 y CuSO_4 , mientras que los productos finales son Fe_3O_4 , y Cu_2O . Los minerales de Al_2O_3 , y SiO_2 se consideran inertes en el proceso de oxidación.

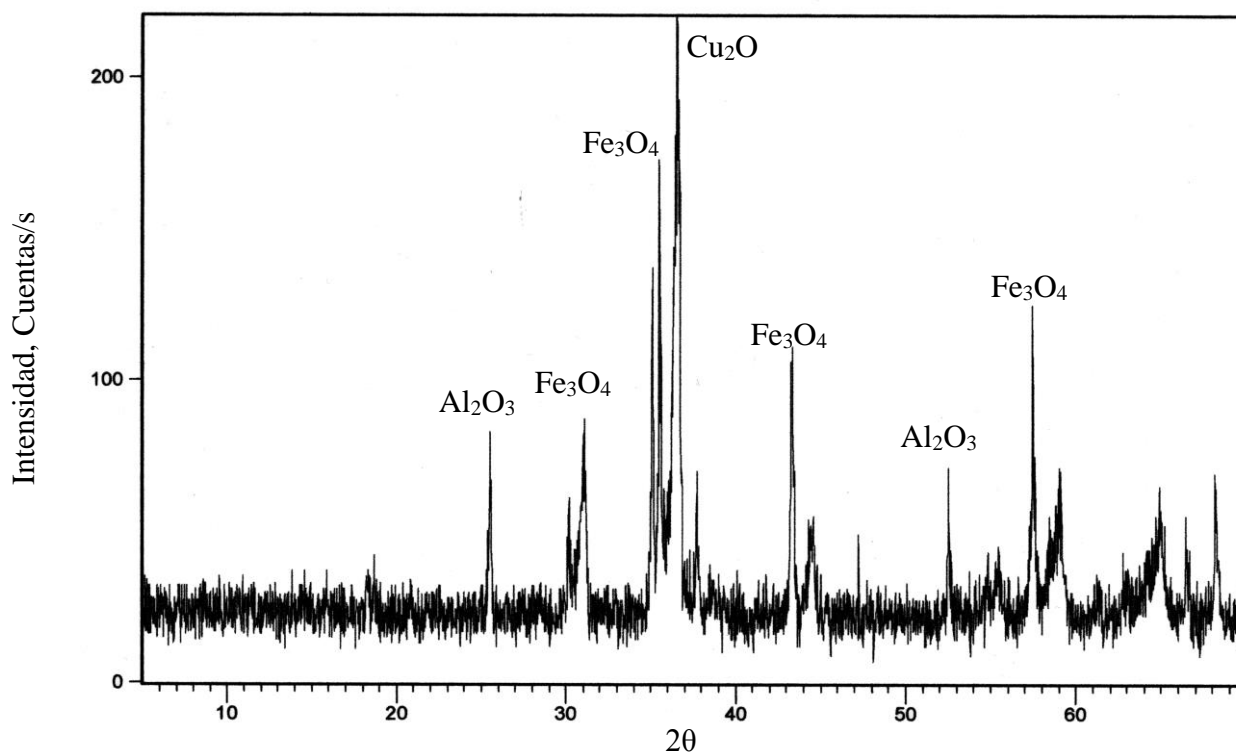


Figura 4.33. XRD de partículas de concentrado de Cananea, < 45μm, oxidado hasta 1400 °C.

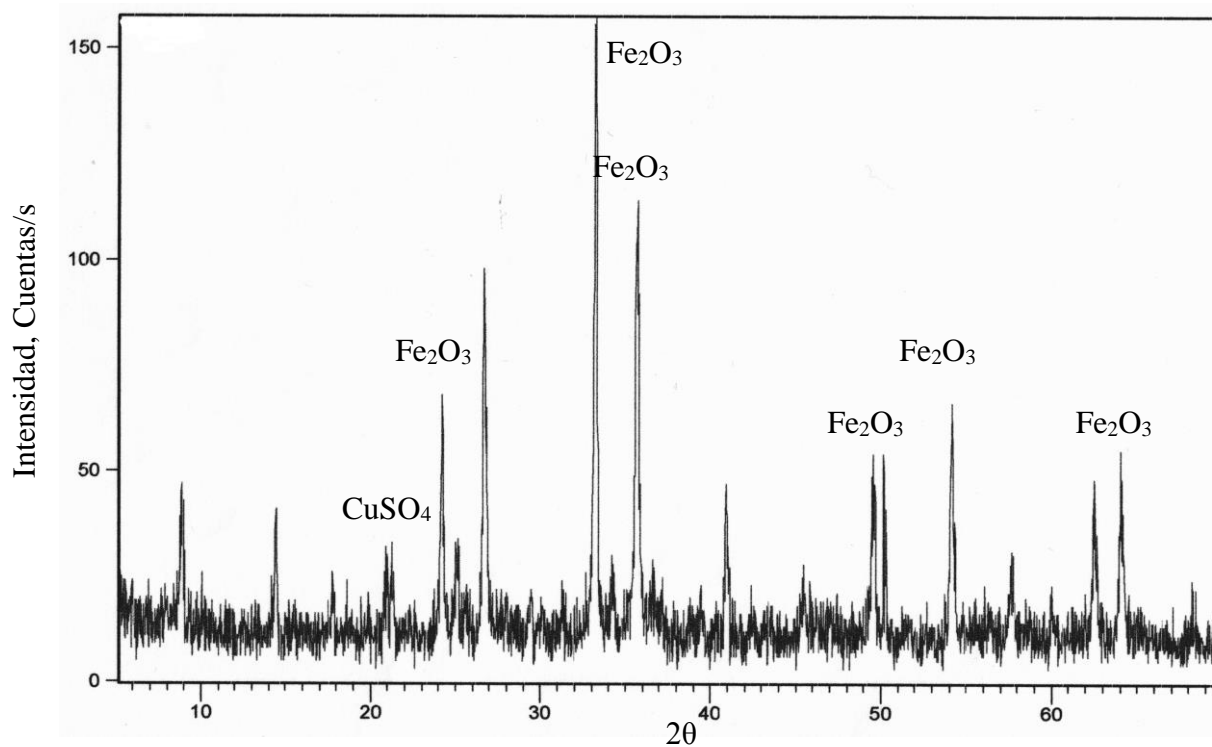


Figura 4.34. XRD de partículas de concentrado de La Caridad, >150 μm, oxidado hasta 600 °C.

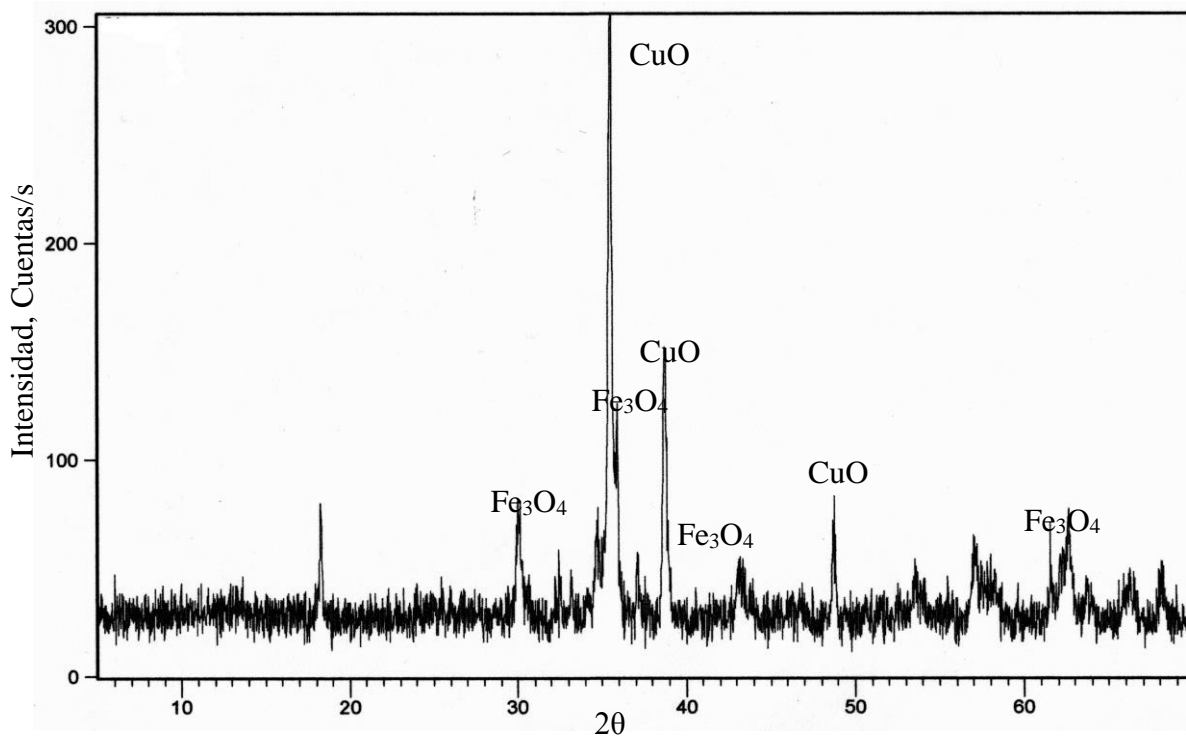


Figura 4.35. XRD de partículas de concentrado de La Caridad, <45 μm , oxidado hasta 800 $^{\circ}\text{C}$.

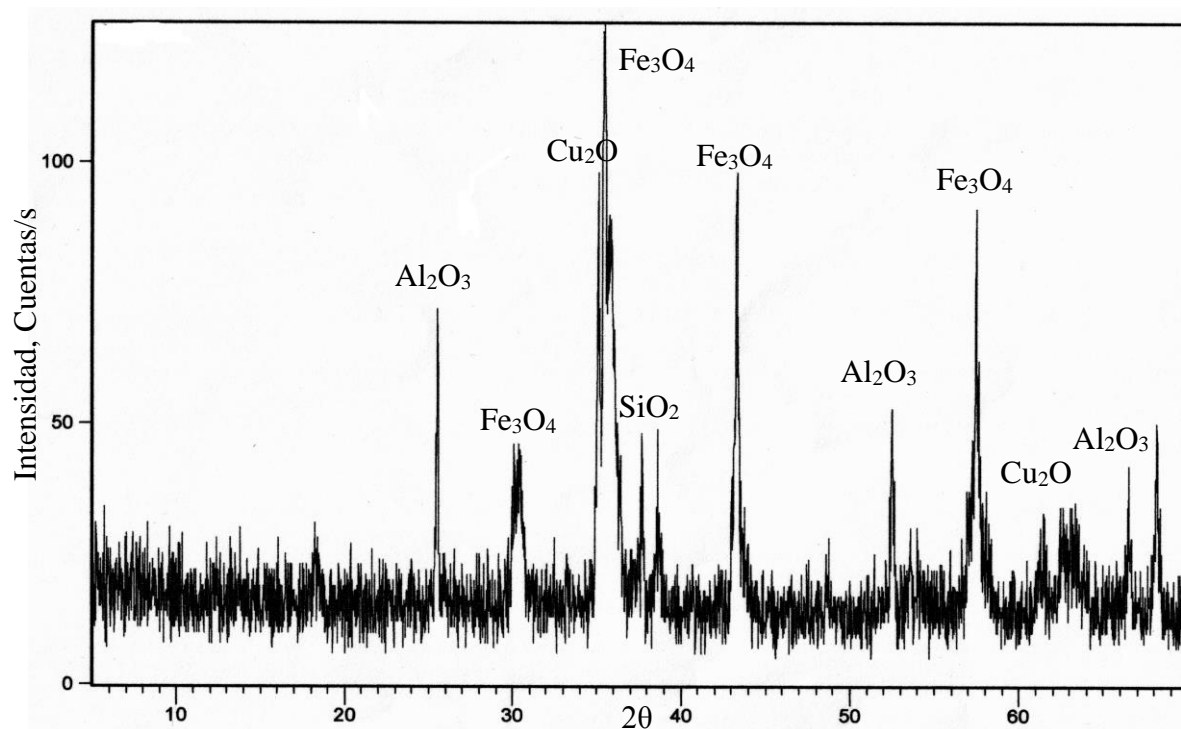


Figura 4.36. XRD de partículas de concentrado de La Caridad, 53-74 μm , oxidado hasta 1400 $^{\circ}\text{C}$.

4.6. Propuesta de Mecanismo de Oxidación de las Partículas

Los cambios observados en las partículas de ambos concentrados a las condiciones de oxidación antes mencionadas pueden explicarse mediante el mecanismo de reacción que se describe en la Tabla III. Este mecanismo está basado en los estudios anteriores con minerales puros realizados en este laboratorio [3, 4].

El símbolo ε_j mostrado en las reacciones 4.1 a 4.10 se define como coordenada de reacción y representa el número de moles del mineral que se han consumido por la reacción j hasta la temperatura indicada. Con el fin de calcular la masa de las especies presentes en las partículas durante los experimentos, se realizaron balances de masa de acuerdo al procedimiento descrito en el Apéndice C. A partir de dichas ecuaciones, se asignaron valores de ε_j y se calculó la masa de la partícula a la temperatura T y el calor exotérmico Q_{exo} .

Como un ejemplo, en la Figura 4.37 se muestran los resultados obtenidos tomando como base de cálculo 100 g de concentrado de Cananea y la fracción de tamaño de 106-150 μm , oxidados con 40 % de O_2 como gas de proceso. Se observa que la oxidación de CuFeS_2 y FeS_2 empieza a una temperatura superior a 400 °C para formar Cu_5FeS_4 y Fe_2O_3 como se describe en las reacciones 4.1 y 4.4 respectivamente. La reacción 4.4 es la principal responsable del descenso de peso de las partículas observado en las curvas de TGA a esta temperatura.

Tabla III. Mecanismo de Oxidación Propuesto para las Partículas de los Concentrados de Cananea y La Caridad.

Reacción	ε	$T_R, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_R, \text{kJ}$	No. Reacción
$\text{CuFeS}_2 + \frac{9}{5}\text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{5}\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + \frac{2}{5}\text{Fe}_2\text{O}_3 + \frac{6}{5}\text{SO}_2$	ε_1	200	-572	4.1
$\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + \frac{29}{4}\text{O}_2 \rightarrow 5\text{CuO} + \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$	ε_2	300	-2014	4.2
$\text{Cu}_2\text{S} + \frac{5}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$	ε_3	400	-850	4.3
$\text{FeS}_2 + \frac{11}{4}\text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{SO}_2$	ε_4	400	-834	4.4
$\text{CuFeS}_2 + \frac{9}{5}\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{SO}_2 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \frac{1}{2}\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	ε_5	500	-1713	4.5
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2 + \frac{3}{2}\text{O}_2$	ε_6	800	851	4.6
$\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuO} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	ε_7	900	300	4.7
$\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4 \rightarrow 2\text{CuO} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	ε_8	900	300	4.8
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \frac{2}{3}\text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{1}{6}\text{O}_2$	ε_9	900	80	4.9
$\text{CuO} \rightarrow \frac{1}{2}\text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{4}\text{O}_2$	ε_{10}	1200	64	4.10

T_R es la temperatura de referencia para evaluar la entalpía de reacción.

A 500 °C, empieza a formarse $\text{CuO}\cdot\text{CuSO}_4$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y CuSO_4 a partir Cu_2S y CuFeS_2 de acuerdo a las reacciones 4.3 y 4.5, respectivamente. El subproducto Cu_5FeS_4 reacciona con O_2 a 550 °C para producir Fe_2O_3 (reacción 4.2). Las reacciones anteriores provocan un aumento en el peso de las partículas de concentrado, el cual es observado en las curvas de TGA.

Cerca de 600 °C comienza la descomposición de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ para formar Fe_2O_3 , desprendiendo SO_2 y O_2 , de acuerdo a la reacción 4.6. Luego, comienza la descomposición de CuSO_4 formando CuO según la ecuación 4.7. A partir de los 700 °C, las reacciones 4.6 y 4.7 causan la pérdida de peso de las partículas, como se observó en la curva de TGA.

Después de 700 °C, comienza la descomposición de $\text{CuO}\cdot\text{CuSO}_4$ en CuO (reacción 4.8) y de Fe_2O_3 en Fe_3O_4 (reacción 4.9). Estas reacciones también originan pérdida de peso debido a la liberación de SO_2 y O_2 por parte de las reacciones 4.8 y 4.9. Alrededor de 800 °C, el CuO se descompone en Cu_2O y O_2 mediante la reacción 4.10.

A partir de los datos de la Figura 4.37 es posible calcular la masa de las partículas a cada temperatura durante los experimentos de TGA. Los valores de ϵ_j para los datos de la Figura 4.37 se muestran en la Figura C-1 del Apéndice C. La Figura 4.38 muestra la comparación entre los valores calculados en base al mecanismo propuesto y los datos experimentales de termogravimetría, m/m_0 a partir de la ecuación A.9:

$$m_p = \sum_{i=1}^k n_i M_i \quad (\text{A.9})$$

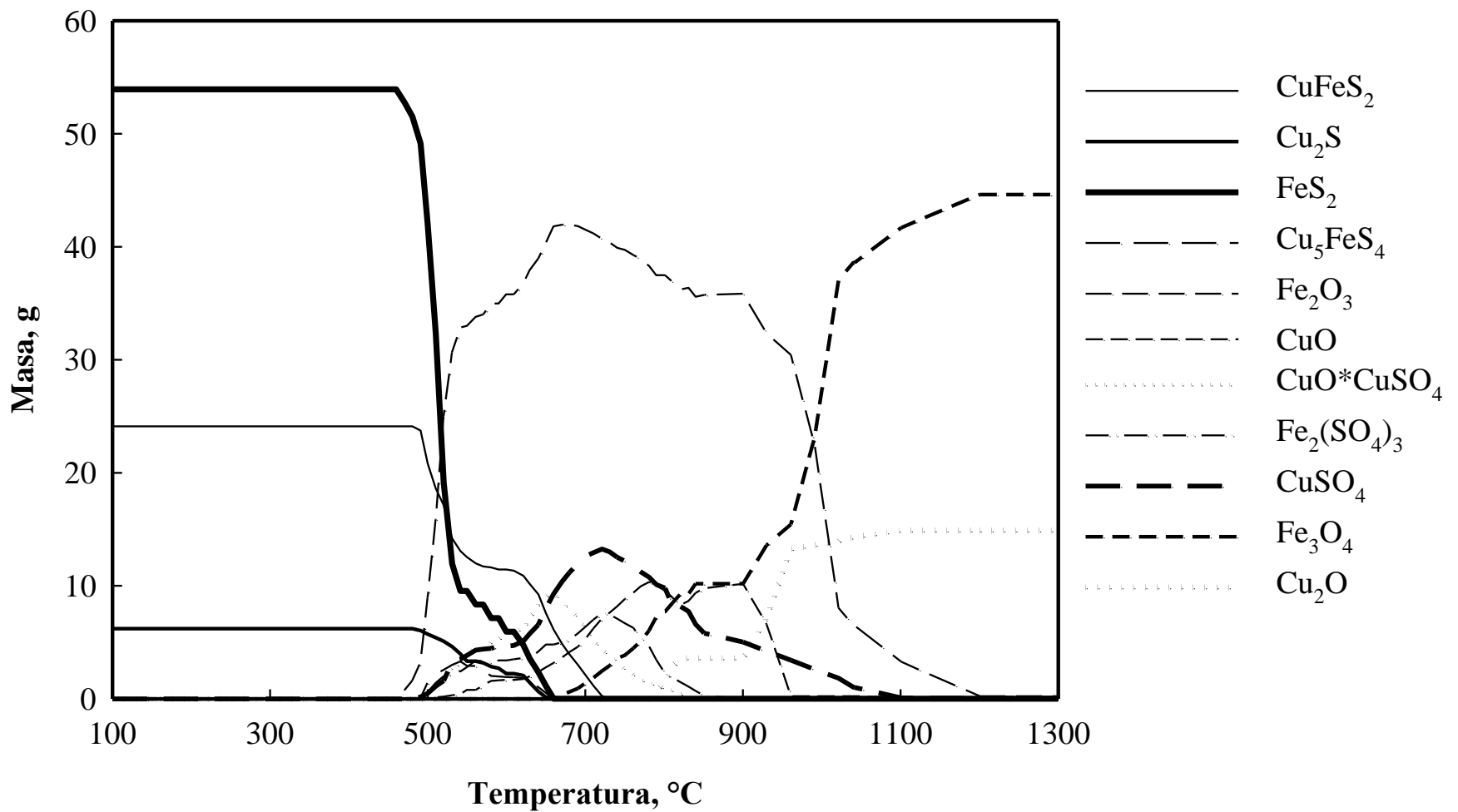


Figura 4.37. Cálculos de la composición de las partículas durante la oxidación con 40 % de O_2 como gas de proceso, partiendo de 100 g de concentrado de Cananea con fracción de tamaño de 106-150 μm .

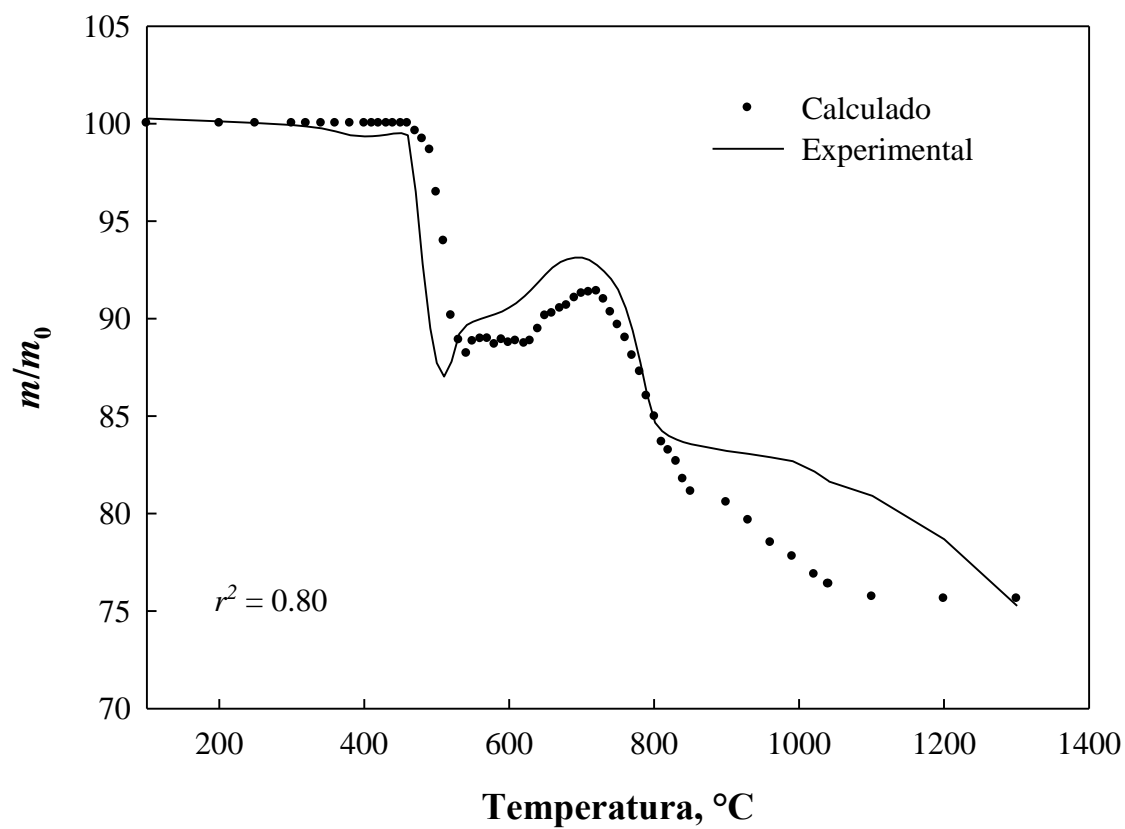


Figura 4.38. Comparación entre los datos de masa adimensional obtenida de forma experimental y la masa adimensional de las partículas calculada a partir del mecanismo de oxidación propuesto, utilizando el concentrado de Cananea con fracción de tamaño de 106-150 μm y oxidado con 40 % de O_2 como gas de proceso.

donde m_p es la masa de la partícula, n_i y M_i son, respectivamente, el número de moles y el peso molecular de la i -ésima especie, y k es el número total de especies presentes en la partícula. Se observa que los valores de m/m_0 calculados reproducen aceptablemente los datos experimentales. A temperaturas arriba de 800 °C, la diferencia entre los valores calculados y los experimentales aumenta pero esta diferencia no resulta mayor a 5%, por lo que se considera que los valores calculados representan razonablemente los valores experimentales en todo el intervalo de temperatura.

En la Figura 4.39 se muestran los valores del calor exotérmico $Q_e(T)$, calculados a partir de la siguiente ecuación:

$$Q_e(T) = \sum_{j=1}^m \varepsilon_j \Delta H_j \quad (\text{A.10})$$

donde Q_e es el calor liberado por la partículas hasta la temperatura T , ε_j representa la coordenada de reacción, ΔH_j es el calor de reacción de la j -ésima reacción química, y m es el número total de reacciones químicas en el mecanismo propuesto.

En general, los valores obtenidos para $Q_e(T)$ muestra una concordancia razonable entre las predicciones del mecanismo propuesto y los datos experimentales. Se observa que la diferencia entre sus valores se incrementa a temperaturas superiores a 530 °C. Lo anterior

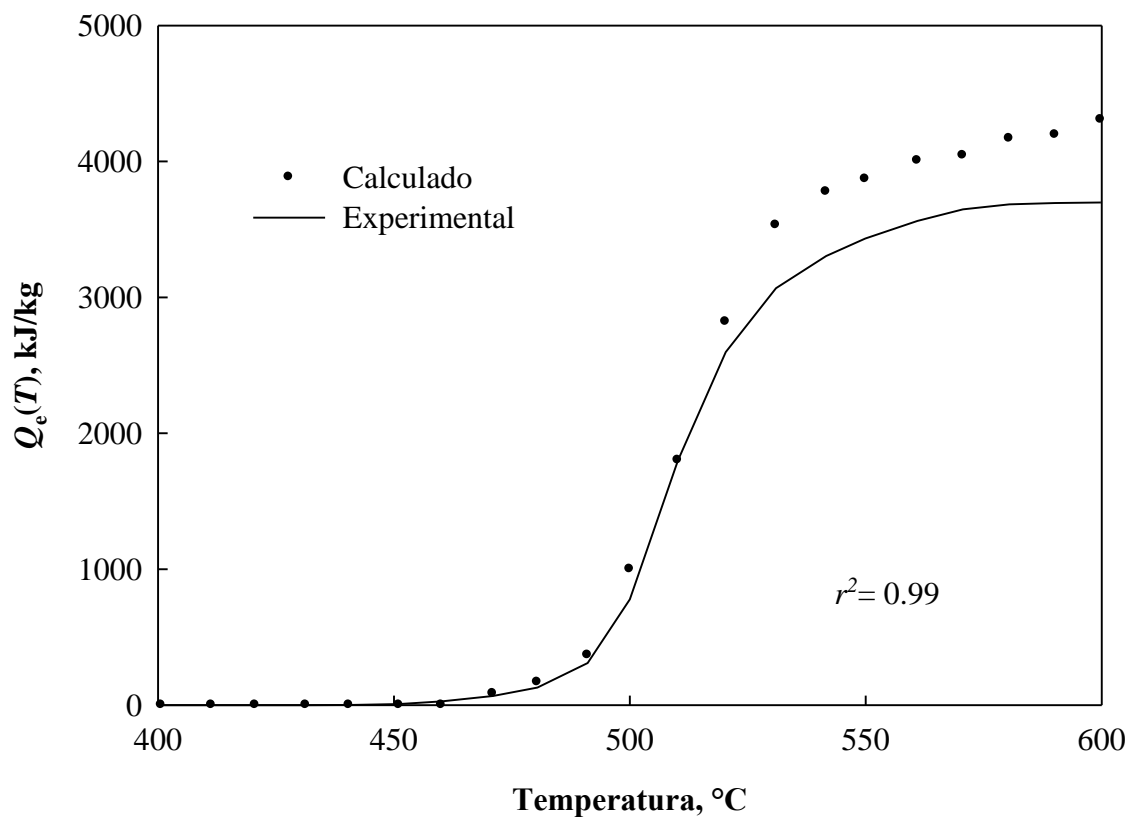


Figura 4.39. Comparación entre los datos de $Q_e(T)$ experimentales y los valores calculados en base al mecanismo de oxidación propuesto, utilizando el concentrado de Cananea con fracción de tamaño de 106-150 μm y oxidado con 40 % de O_2 como gas de proceso.

se atribuye a la complejidad de las reacciones de oxidación. No obstante lo anterior, el presente mecanismo es capaz de reproducir la tendencia general de los datos experimentales. La validación mostrada en las Figuras 4.38 y 4.39 se realizó para varios experimentos, obteniéndose resultados similares. Por lo anterior, se considera que el mecanismo propuesto (ecuaciones 4.1 a 4.10) representa razonablemente las reacciones de oxidación de las partículas de ambos concentrados.

4.7. Cinética Global de la Oxidación

En base a la metodología planteada en la sección 3.2, se desarrollaron modelos cinéticos para describir el grado de conversión α en términos del calor exotérmico de reacción para cada experimento en la Tabla I. El modelo seleccionado según los criterios descritos en la sección 4.2 fue el de Zhuralev, Lesokin y Tempelman:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \left\{ \frac{3}{2} (1-\alpha)^{4/3} \left[\frac{1}{(1-\alpha)^{1/3}} - 1 \right]^{-1} \right\} \quad (4.2)$$

Los ajustes de los valores del grado de conversión α obtenidos con este modelo, basados en el calor exotérmico de las partículas del concentrado de Cananea y La Caridad, se muestran en el Apéndice D. Los valores de r^2 obtenidos variaron entre 0.80 y 0.97 siendo 0.91 el valor promedio.

Los valores calculados para la energía de activación, E_a , se muestran en la Figura 4.40. Los valores numéricos se muestran en el Apéndice F. Dichos valores tienden a ser mayores al aumentar el tamaño de partícula, a pesar de tener el mismo orden de magnitud. Las partículas de la fracción $>150 \mu\text{m}$ tienen una E_a menor que las partículas de la fracción de $106-150 \mu\text{m}$, por lo que no siguen la tendencia descrita anteriormente.

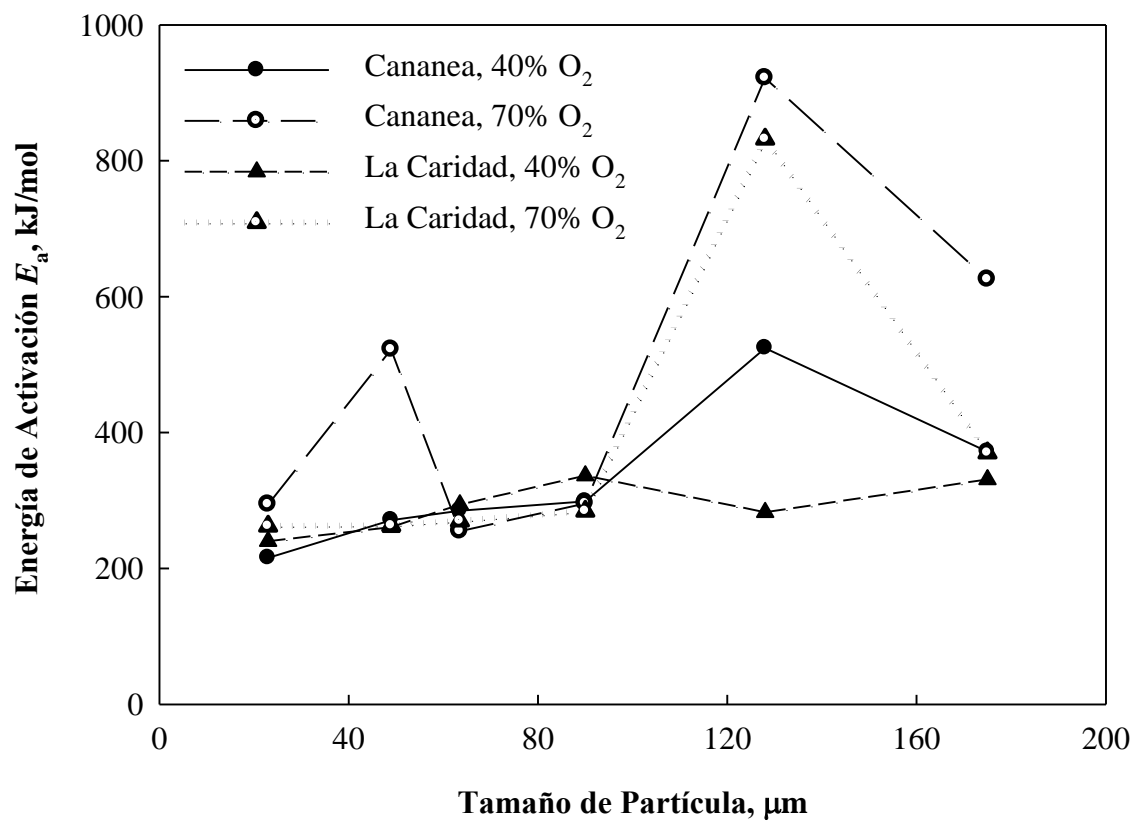


Figura 4.40. Valores obtenidos de la energía de activación E_a , para las partículas de concentrado de las minas de Cananea y La Caridad con 40 y 70 % de O_2 .

Un comportamiento similar presenta el término preexponencial A mostrado en la Figura 4.41. Los valores numéricos se encuentran en el Apéndice F. En este caso, la variación entre el valor máximo y mínimo es de 50 órdenes de magnitud, lo que indica una drástica variación en la rapidez de reacción al cambiar las condiciones de operación de las partículas.

Para verificar la consistencia en los valores de los parámetros E_a y A obtenidos mediante el ajuste estadístico, se realizó el siguiente cálculo. Los valores de E_a y A obtenidos a partir del ajuste del modelo de Zhuralev, Lesokin y Tempelman para Cananea 106-150 μm y 40 % de O_2 (Tabla F-1 del Apéndice F) se sustituyeron en la Ecuación 3.5 con el fin de obtener la constante cinética aparente k a cada temperatura. Este valor fue sustituido en la Ecuación 4.2. Al integrar numéricamente la ecuación, se obtiene la predicción del grado de conversión α que permite conocer el calor liberado por las partículas en el intervalo de temperaturas de 200-700 $^{\circ}\text{C}$.

La Figura 4.42 muestra la comparación entre los valores de α calculados a partir del modelo cinético y los obtenidos experimentalmente a partir de los datos de calor exotérmico. Se observa que el ajuste del modelo es consistente al reproducir los valores de α entre cero y la unidad. No obstante, es claro que las reacciones de oxidación ocurren a una rapidez más alta que la calculada por el modelo. Tomando en cuenta la complejidad de las reacciones involucradas, se considera que este modelo es razonable y a partir de él es posible desarrollar otros modelos más precisos en el futuro.

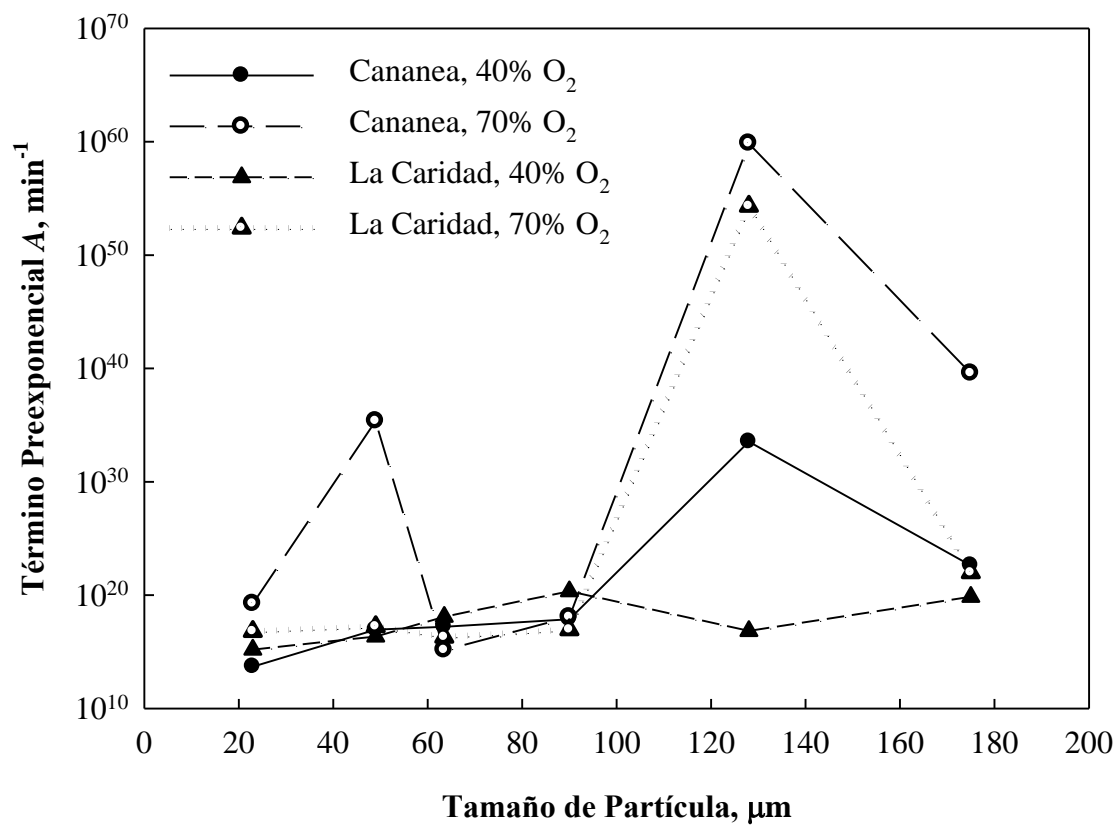


Figura 4.41. Valores obtenidos para el término preexponencial A , para las partículas de concentrado de las minas de Cananea y La Caridad con 40 y 70 % de O_2 .

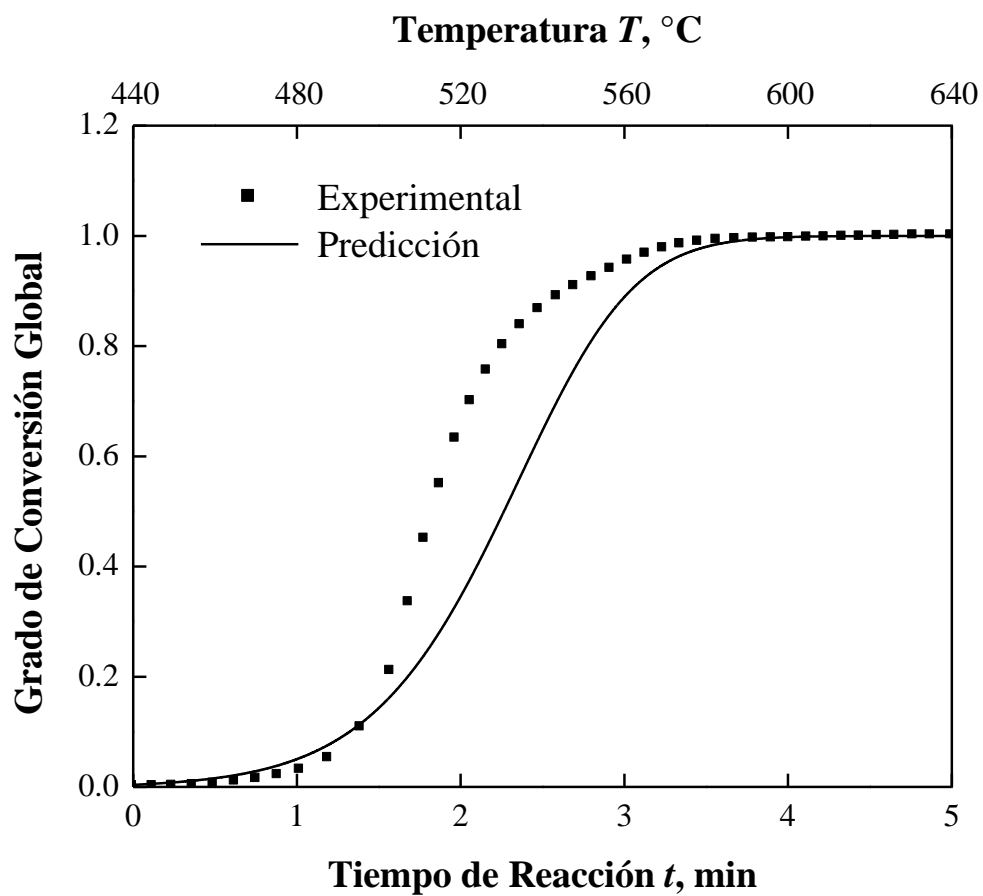


Figura 4.42. Resultados del grado de conversión global obtenido a partir del Modelo Cinético de Zhuralev, Lesokin y Tempelman, para el concentrado de Cananea, 106-150 μm , 40% O_2 .

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

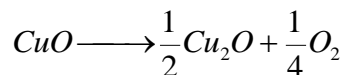
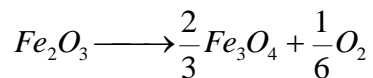
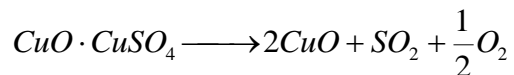
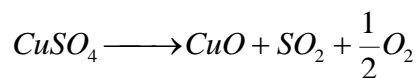
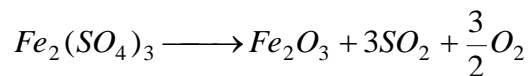
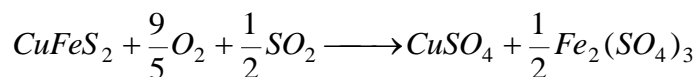
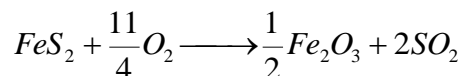
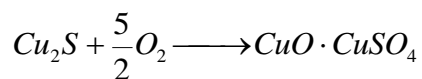
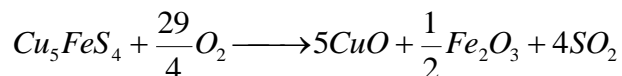
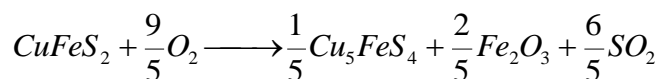
5.1. Conclusiones

Los resultados del presente trabajo se pueden resumir a continuación:

1. Se llevó a cabo un estudio experimental de la oxidación de las partículas de concentrado de Cananea y La Caridad, utilizando calorimetría diferencial de barrido y análisis térmico gravimétrico.
2. El análisis químico mostró que los concentrados de Cananea y La Caridad tienen una composición mineralógica similar. En ambos concentrados las especies sulfurosas mayoritarias son calcopirita (CuFeS_2) y pirita (FeS_2) y en menor proporción calcocita (Cu_2S). Los inertes son en su mayoría sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3).
3. La composición de ambos concentrados depende significativamente del tamaño de partícula. En las partículas más finas ($<45 \mu\text{m}$) predomina la calcopirita (CuFeS_2) mientras en el resto de las partículas predomina la pirita (FeS_2). Conforme el tamaño de la partícula aumenta, la proporción de calcopirita (CuFeS_2) disminuye y la de pirita (FeS_2) aumenta. La distribución de inertes (SiO_2 , Al_2O_3) no sigue una tendencia clara.

4. Todos los experimentos de DSC mostraron un solo pico exotérmico de alta intensidad en el intervalo de temperatura de 460 a 600 °C para partículas de ambos concentrados oxidadas con 40 y 70% de O₂ como gas de proceso.
5. En todas las curvas de TGA se observó que las pérdidas y ganancias de masa fueron función del tamaño de partícula, siendo más significativas en las fracciones de menor tamaño. Los cambios se encuentran dentro de las curvas correspondientes a los minerales puros de calcopirita (CuFeS₂) y pirita (FeS₂).
6. La temperatura de reacción incipiente, T_{in} , aumenta con el tamaño de partícula y la concentración de O₂.
7. Al oxidar parcialmente las partículas de concentrado, éstas adoptaron una forma redondeada debido a que en la superficie se formó una capa de óxido. Otras partículas presentaron porosidad, lo cual es indicio del intercambio de gases a través de la superficie de la partícula. Las partículas oxidadas hasta 1400 °C se funden y aglomeran después de la oxidación.
8. Los análisis de XRD de partículas parcialmente oxidadas mostraron la presencia de Fe₂O₃, CuO y CuSO₄. Los productos de oxidación finales obtenidos a 1400 °C fueron principalmente Cu₂O y Fe₃O₄.

9. En base a los resultados experimentales se propuso el siguiente mecanismo de reacción de las partículas de concentrado:



Dicho mecanismo mostró una concordancia razonable con los datos experimentales en términos de la masa de las partículas y el calor total liberado por las reacciones de oxidación.

10. La cinética global de oxidación basada en el calor exotérmico de las partículas fue representada razonablemente por el modelo de Zhuralev, Lesokin y Tempelman.

5.2. Recomendaciones

Se recomienda llevar a cabo una investigación de la cinética de molienda con el fin de conocer las causas de la distribución de especies encontrada en las diferentes fracciones de tamaño de los concentrados.

Se recomienda profundizar el estudio de la dependencia de la temperatura de reacción incipiente con el tamaño de partícula y la concentración de oxígeno con el fin de aportar una interpretación fenomenológica a los resultados obtenidos en este trabajo.

Realizar un estudio fundamental de la transferencia de calor y masa entre las partículas y sus alrededores con el fin de lograr mayor concordancia en los valores de $Q_c(T)$ y m/m_0 calculados y los obtenidos experimentalmente.

APÉNDICE

A. Resultados de Análisis Elemental

Tabla A-1. Análisis Elemental para el Concentrado de Cananea por Fracción de Tamaño.

Tamaño de Partícula, μm	Contenido, % Peso			
	Cu	Fe	S	Otros
< 45	21.74	24.1	33.14	21.02
45-53	19.12	36.58	34.78	9.52
53-74	19.03	37.5	35.01	8.46
74-106	17.02	35.3	35.08	12.60
106-150	13.30	32.33	34.32	20.05
> 150	9.00	32.38	32.76	25.86

Tabla A-2. Análisis Elemental para el Concentrado de La Caridad por Fracción de Tamaño.

Tamaño de Partícula, μm	Contenido, % Peso			
	Cu	Fe	S	Otros
< 45	20.00	33.23	35.65	11.12
45-53	20.80	35.90	34.44	8.86
53-74	20.60	32.59	34.14	12.67
74-106	19.90	37.09	36.19	6.82
106-150	18.50	36.98	35.98	8.54
> 150	8.06	37.22	31.97	22.75

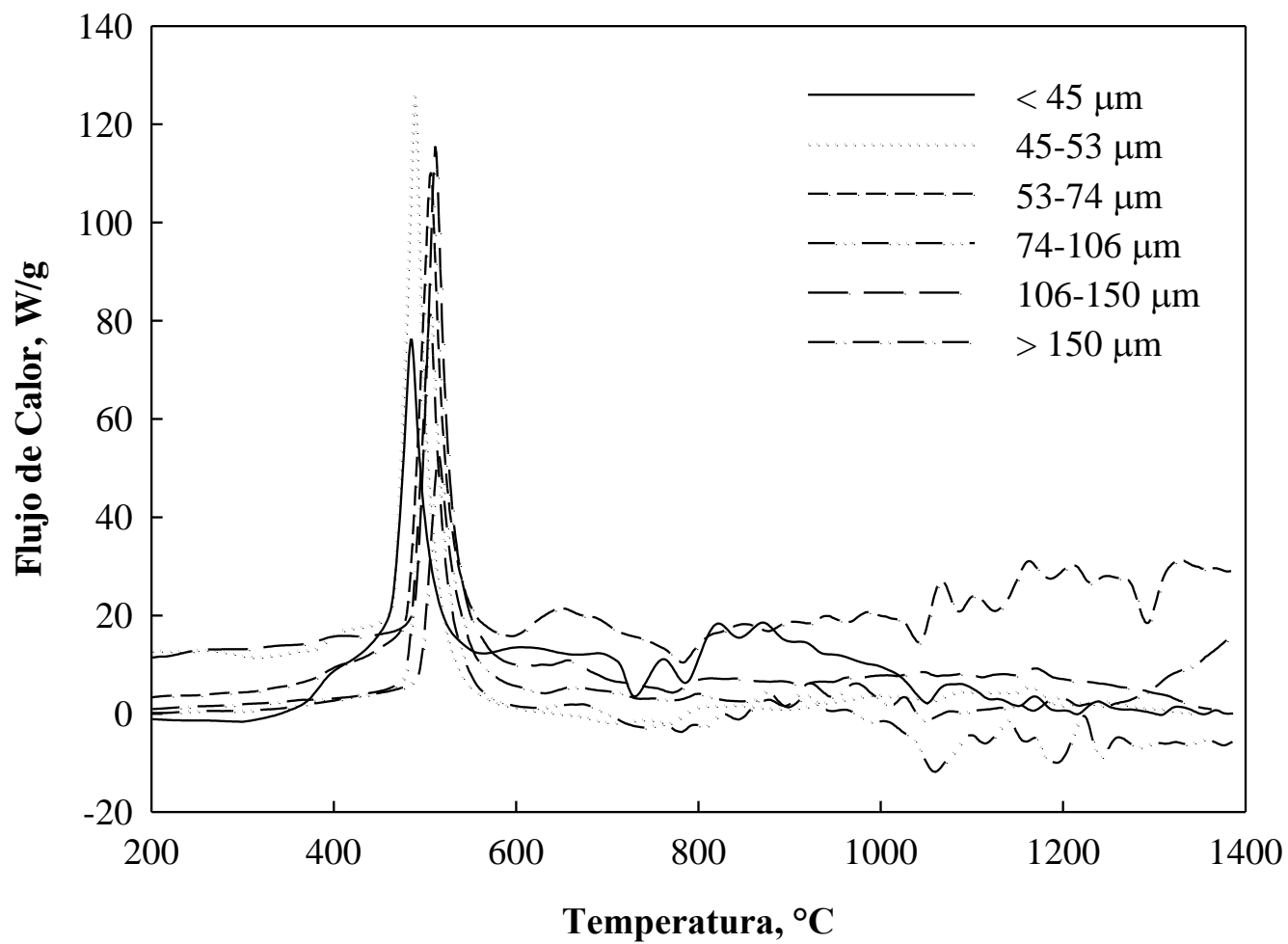


Figura B-1. Resultados de DSC para el concentrado de Cananea con 40% de O₂ como gas de proceso.

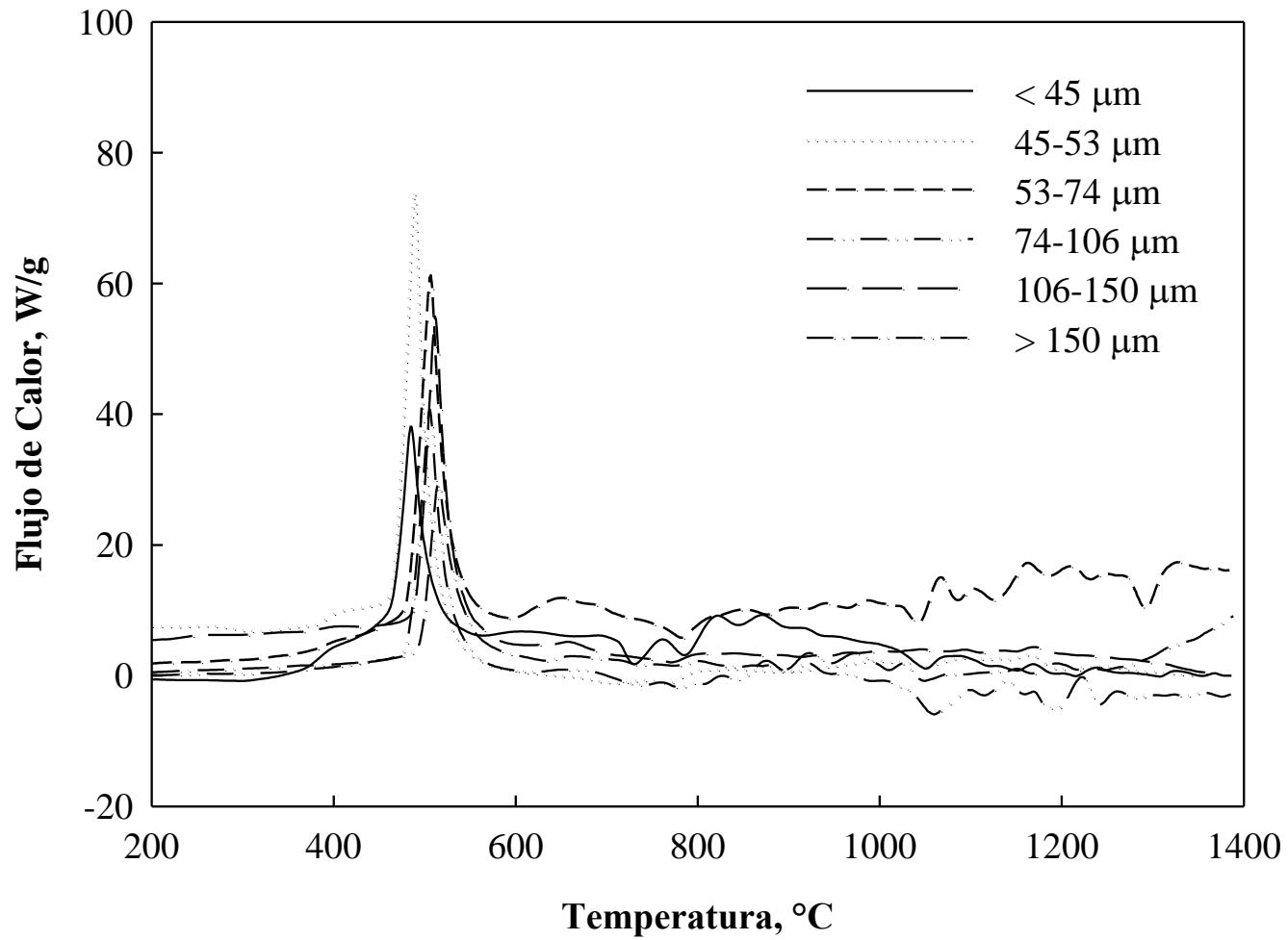


Figura B-2. Resultados de DSC para el concentrado de Cananea con 70% de O_2 como gas de proceso.

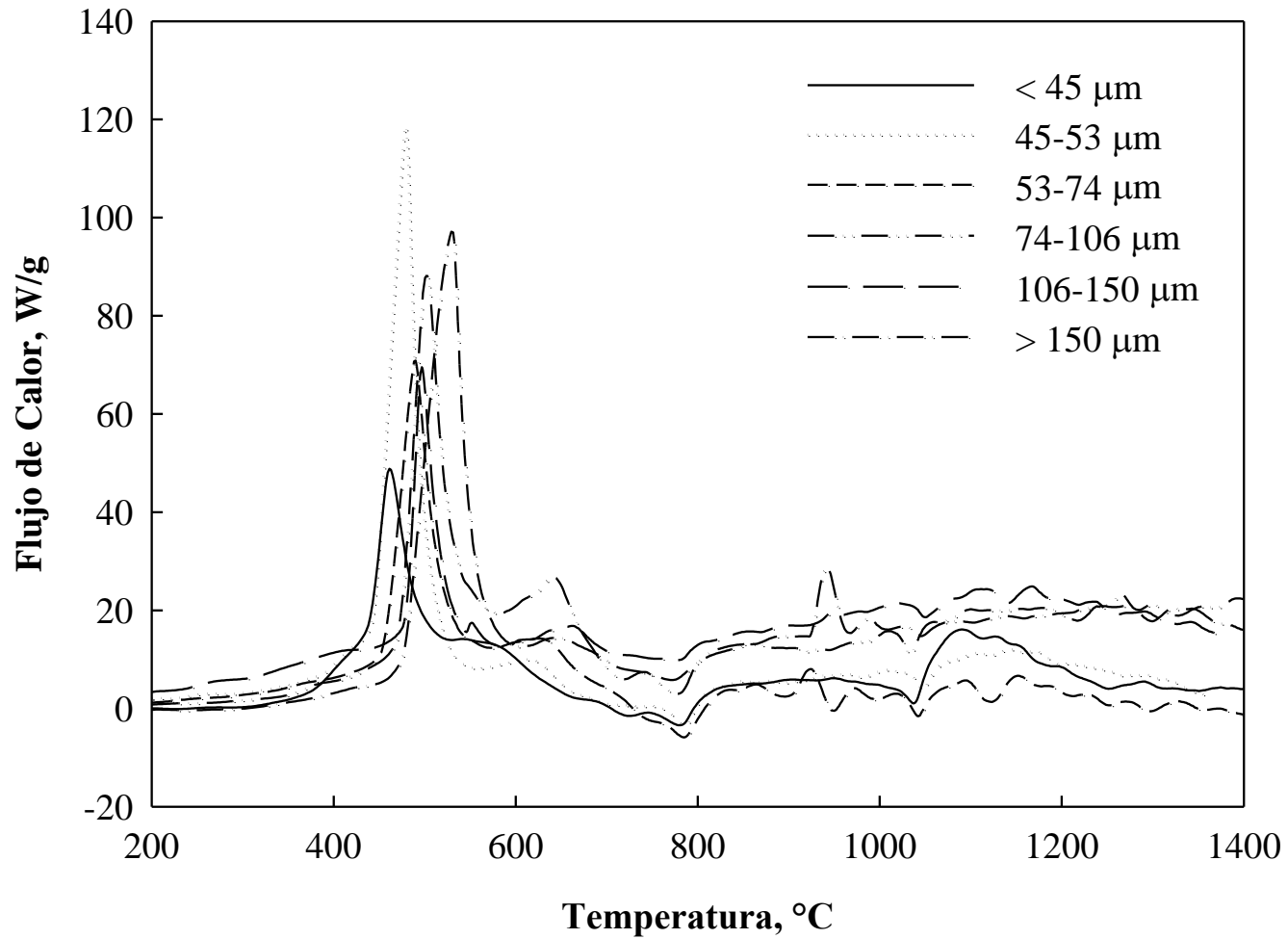


Figura B-3. Resultados de DSC para el concentrado de La Caridad con 40% de O₂ como gas de proceso.

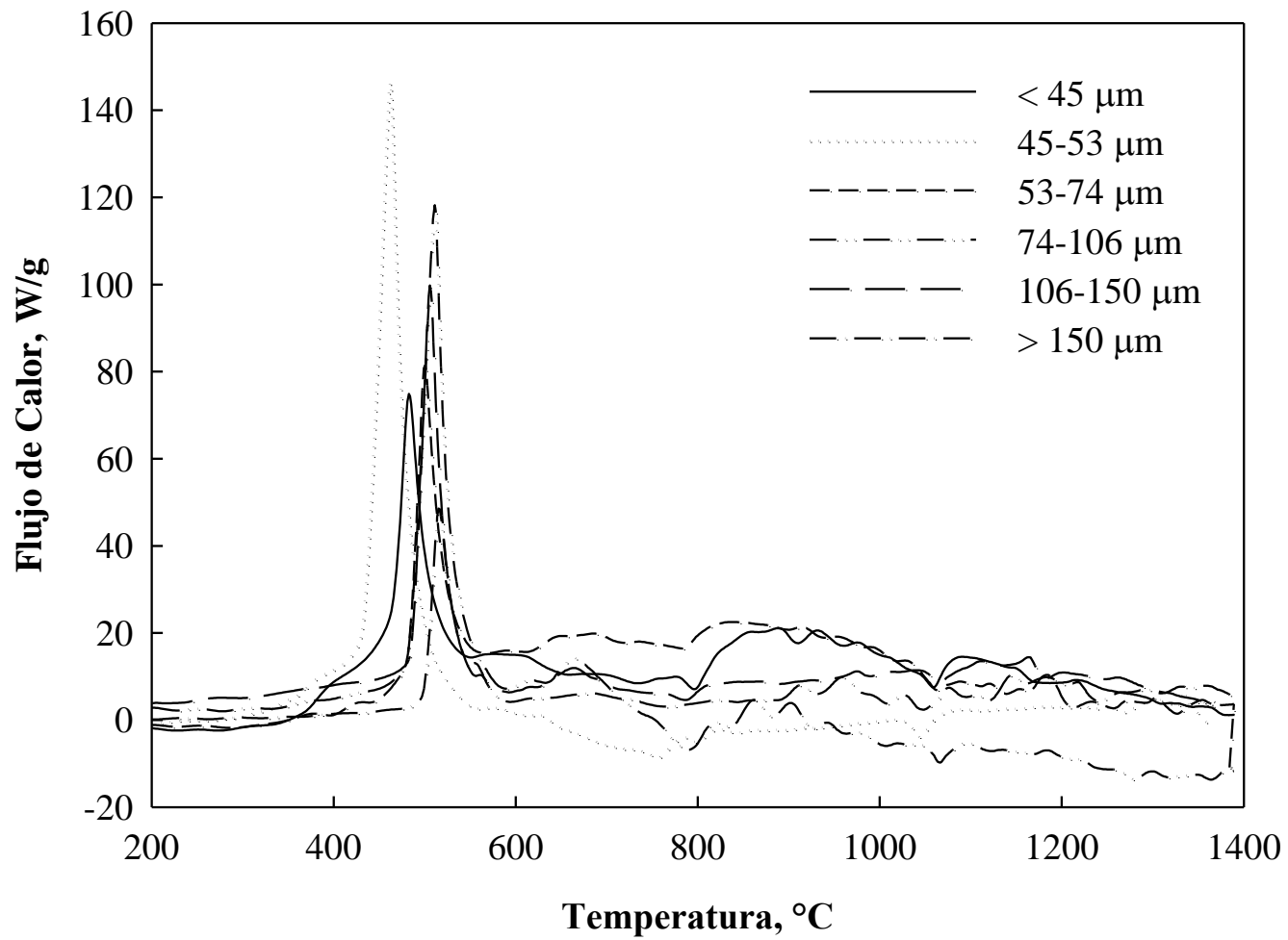


Figura B-4. Resultados de DSC para el concentrado de La Caridad con 70% de O₂ como gas de proceso.

C. Descripción de los Balances de Masa y Energía

Se realizaron balances de materia para cada especie participante así como también un balance de materia y energía global [29] del sistema de reacciones químicas propuestas para ambos concentrados.

En este trabajo se utiliza el concepto de coordenada de reacción, ε [29]. La coordenada de reacción indica la extensión a la cual se ha llevado a cabo una reacción química determinada, y tiene unidades de moles. Por ejemplo, en la reacción química:



la coordenada de reacción está definida por:

$$d\varepsilon = \frac{dn_A}{a} = \frac{dn_B}{b} = \frac{dn_C}{c} = \frac{dn_D}{d} \quad (\text{A.2})$$

donde n_A , n_B , n_C , y n_D son las moles de las especies A , B , C y D , respectivamente, presentes en la mezcla reaccionante cuando la coordenada de reacción es ε , y a , b , c , d son los coeficientes estequiométricos de cada especie en la reacción A.1.

El número de moles presentes de cada especie en la mezcla reaccionante en cualquier instante puede obtenerse integrando la ecuación (A.2) para dar:

$$n_A = n_A^0 - a\varepsilon \quad (\text{A.3})$$

$$n_B = n_B^0 - b\varepsilon \quad (\text{A.4})$$

$$n_C = n_C^0 + c\varepsilon \quad (\text{A.5})$$

$$n_D = n_D^0 + d\varepsilon \quad (\text{A.6})$$

donde n_A^0, n_B^0, n_C^0 y n_D^0 son las moles iniciales de cada especie al tiempo cero. Por lo tanto, si se conocen las moles iniciales de cada especie en la mezcla y el valor de la coordenada de reacción ε en un instante dado, pueden calcularse las moles de cada especie presente en la mezcla a partir de las ecuaciones (A.3) a (A.6). El calor de reacción asociado con dicha coordenada de reacción será:

$$Q_R(T) = \varepsilon \cdot \Delta H_R(T) \quad (\text{A.7})$$

donde $\Delta H_R(T)$ es la entalpía de la reacción de acuerdo a la estequiometría de la ecuación (A.1), y está evaluada a la temperatura a la cual se mide la coordenada de reacción ε .

El procedimiento anterior puede extenderse fácilmente para una serie de reacciones químicas simultáneas, en cuyo caso se definen tantas coordenadas de reacción como reacciones químicas independientes ocurran. Así, el número de moles de cierta especie

participante en una serie de reacciones simultáneas, en un tiempo dado se puede calcular mediante la expresión:

$$n_i = n_i^0 + \sum_{j=1}^R \varepsilon_j \nu_{ji} \quad (\text{A.8})$$

donde n_i^0 es el número de moles iniciales de la especie i , ε_j la coordenada de la reacción j , ν_{ji} es el coeficiente estequiométrico de la especie i en la reacción j , el cual tiene signo positivo cuando participa como producto y negativo cuando es reactivo y R es el número total de reacciones del mecanismo.

En este trabajo, los balances de materia y energía se realizaron partiendo de 100 gramos del concentrado inicial. A partir de los balances de materia se obtuvieron expresiones en términos de las coordenadas de reacción ε_i ($i = 1, 2, 3 \dots n$) para calcular la cantidad de moles de cada especie presente en la partícula, la masa total de la partícula y la cantidad total de calor liberada por las reacciones de oxidación a valores de temperatura preestablecidos. A continuación se detallan dichos cálculos.

La expresión general para obtener la masa de la partícula a partir del número de moles de cada especie presentes en ella es la siguiente:

$$m_p = \sum_{i=1}^k n_i M_i \quad (\text{A.9})$$

donde m_p es la masa de la partícula, n_i y M_i son, respectivamente, el número de moles y el peso molecular de la i -ésima especie, y k es el número total de especies presentes en la partícula.

El calor exotérmico generado hasta una temperatura determinada se obtiene con la sumatoria del calor de reacción multiplicado por la coordenada de reacción de la primera hasta la j -ésima reacción, la expresión es la siguiente:

$$Q_e(T) = \sum_{j=1}^m \varepsilon_j \Delta H_j \quad (\text{A.10})$$

donde ε_j y ΔH_j son, respectivamente, la coordenada de reacción y el calor de reacción de la j -ésima reacción química, y m es el número total de reacciones químicas en el mecanismo propuesto. En esta notación, el valor de ΔH_j es positivo cuando la reacción es endotérmica, y negativo cuando es exotérmica.

Las expresiones del balance de materia de cada especie presente se muestran en la Tabla C-1. Los cálculos se basaron en 100 gramos de cada concentrado de acuerdo a las reacciones (4.1) a (4.10) del mecanismo de oxidación propuesto para los concentrados de

Cananea y La Caridad en el Capítulo 4.6. n_{CuFeS_2} , $n_{Cu_5FeS_4}$, n_{Cu_2S} , n_{FeS_2} , $n_{Fe_2O_3}$, n_{CuO} , n_{CuSO_4} , $n_{CuO \cdot CuSO_4}$, $n_{Fe_2(SO_4)_3}$, n_{Cu_2O} , $n_{Fe_3O_4}$ corresponden al número de moles de $CuFeS_2$, Cu_5FeS_4 , Cu_2S , FeS_2 , Fe_2O_3 , CuO , $CuSO_4$, $CuO \cdot CuSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, Cu_2O , y Fe_3O_4 respectivamente, presentes en la partícula a la temperatura indicada. ε_1 a ε_{10} son las coordenadas de reacción correspondientes a las ecuaciones (4.1) a (4.10).

Con el fin de evitar números de moles negativos se establecieron restricciones dentro de las cuales los valores de ε pueden variar.

Tabla C-1. Restricciones de los Balances de Materia.

$$n_{CuFeS_2}^0 - \varepsilon_1 - \varepsilon_5 \geq 0 \quad (\text{A.11})$$

$$n_{FeS_2}^0 - \varepsilon_4 \geq 0 \quad (\text{A.12})$$

$$n_{Cu_2S}^0 - \varepsilon_3 \geq 0 \quad (\text{A.13})$$

$$\frac{1}{5}\varepsilon_1 - \varepsilon_2 \geq 0 \quad (\text{A.14})$$

$$\frac{2}{5}\varepsilon_1 + \frac{1}{2}\varepsilon_2 + \frac{1}{2}\varepsilon_4 + \varepsilon_6 - \varepsilon_9 \geq 0 \quad (\text{A.15})$$

$$\frac{1}{2}\varepsilon_5 - \varepsilon_6 \geq 0 \quad (\text{A.16})$$

$$\varepsilon_5 - \varepsilon_7 \geq 0 \quad (\text{A.17})$$

$$5\varepsilon_2 + \varepsilon_7 + 2\varepsilon_8 - \varepsilon_{10} \geq 0 \quad (\text{A.18})$$

$$\varepsilon_3 - \varepsilon_8 \geq 0 \quad (\text{A.19})$$

$$\frac{2}{3}\varepsilon_9 \geq 0 \quad (\text{A.20})$$

$$\frac{1}{2}\varepsilon_{10} \geq 0 \quad (\text{A.21})$$

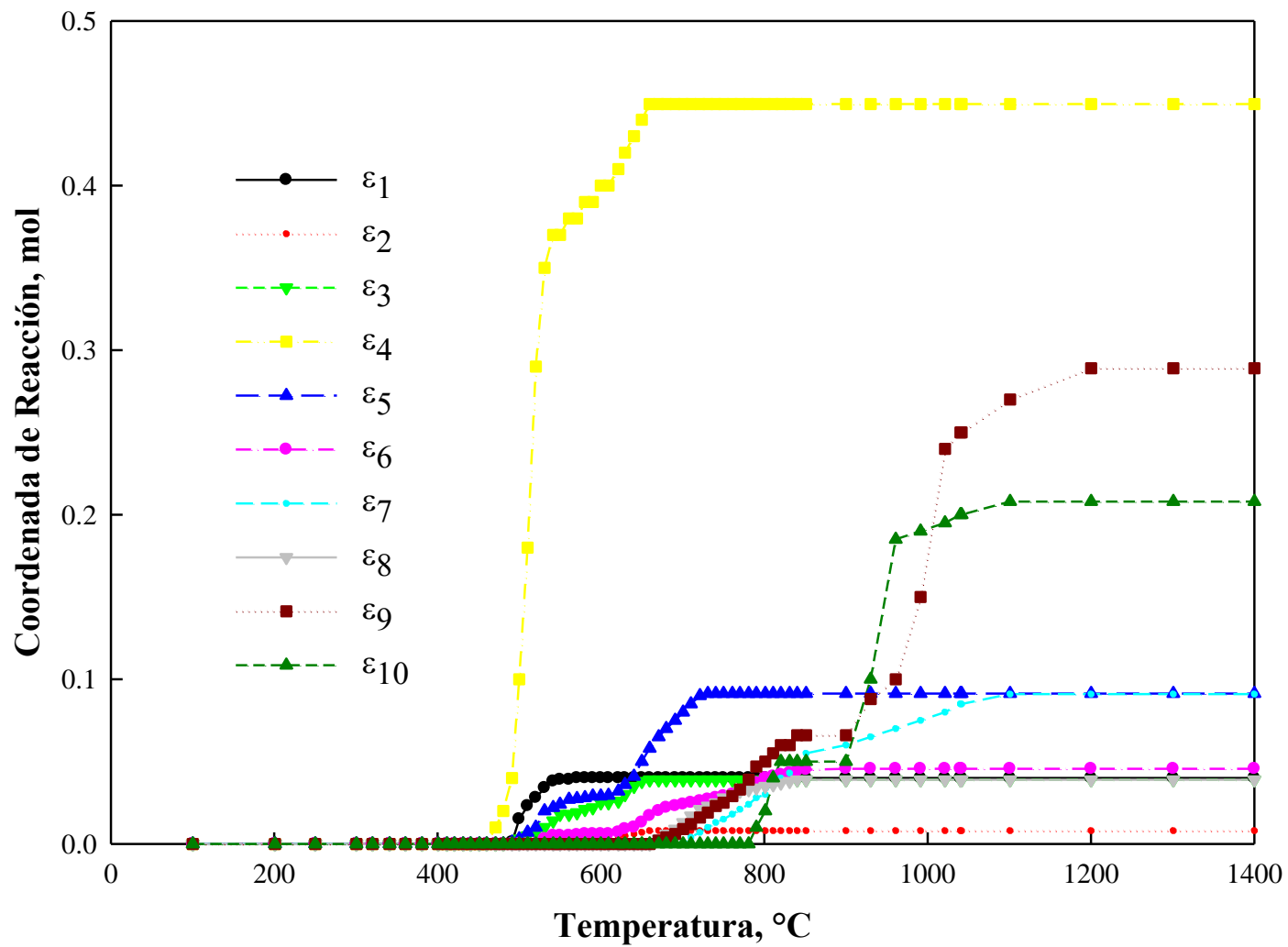


Figura C-1. Coordenada de Reacción para el concentrado de Cananea con fracción de tamaño de 106-150 μm y oxidado con 40% de O_2 como gas de proceso.

D. Ajustes de Valores del Grado de Conversión a obtenidos con el Modelo de Zhuralev, Lesokin y Tempelman.

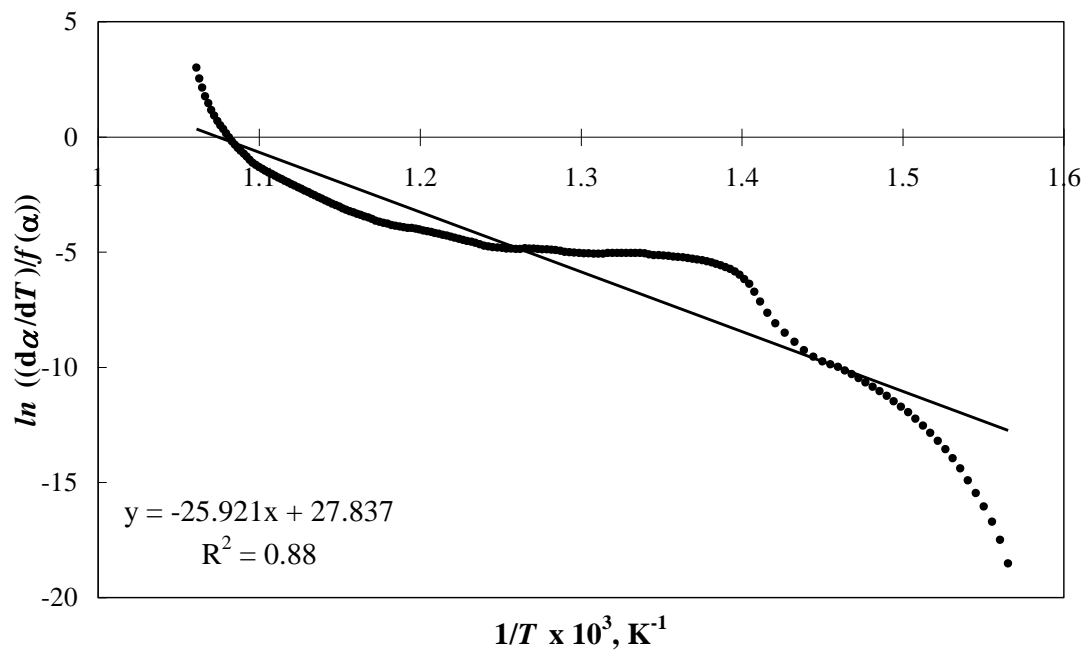


Figura D-1. Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de Cananea con fracción de tamaño de $<45 \mu\text{m}$ y 40% de O_2 .

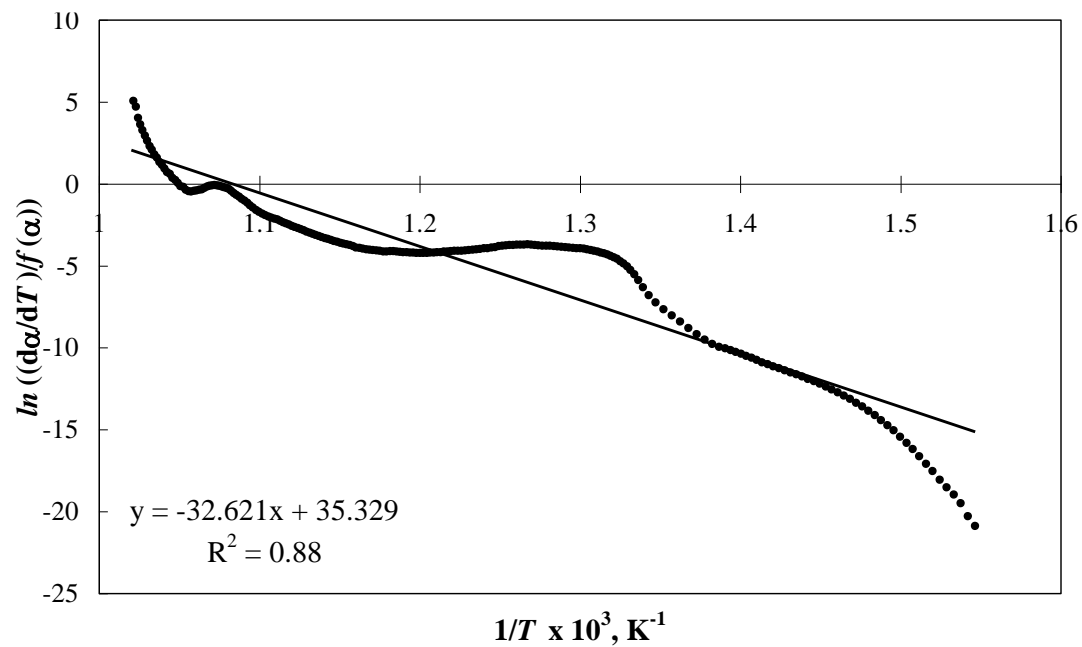


Figura D-2. Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de Cananea con fracción de tamaño de $45\text{-}53 \mu\text{m}$ y 40% de O_2 .

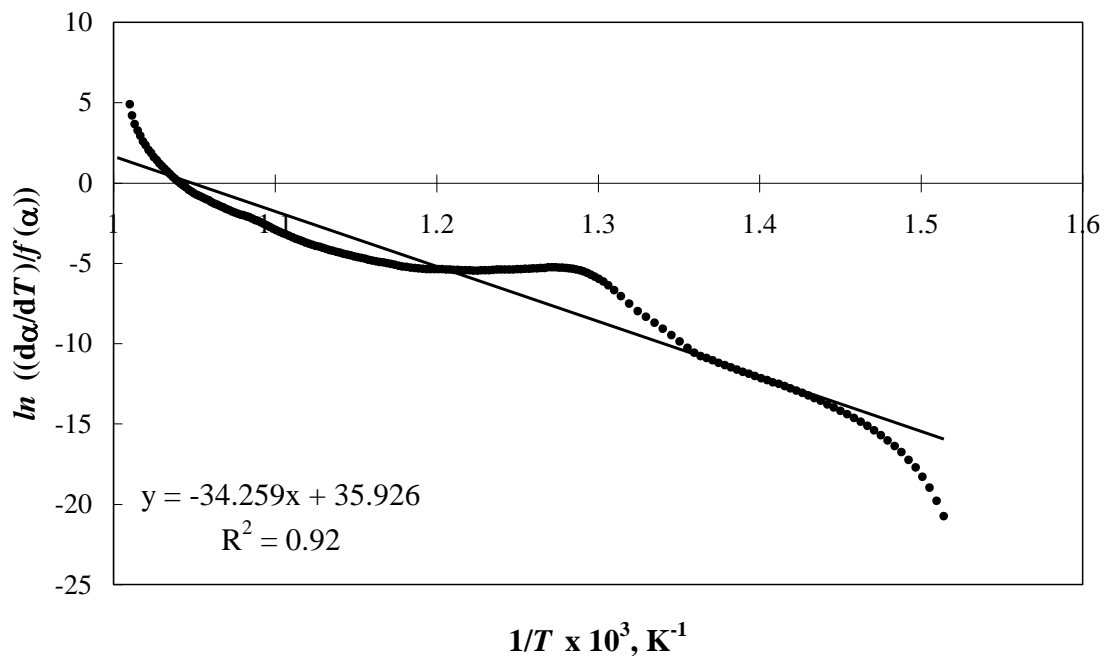


Figura D-3. Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de Cananea con fracción de tamaño de 53-74 μm y 40% de O_2 .

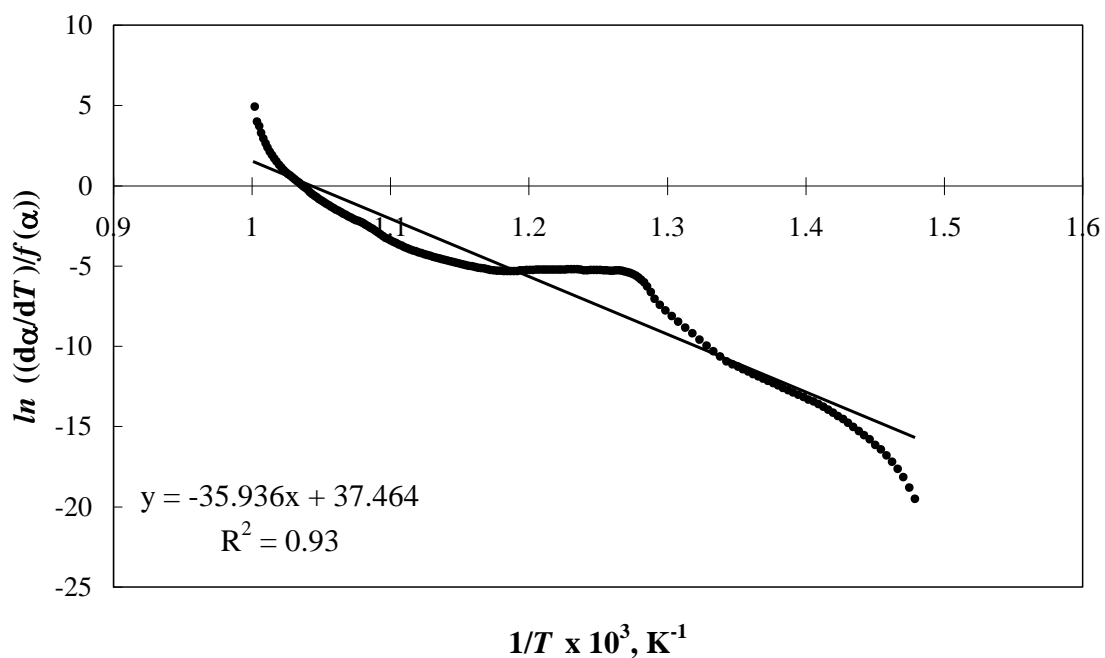


Figura D-4. Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de Cananea con fracción de tamaño de 74-106 μm y 40% de O_2 .

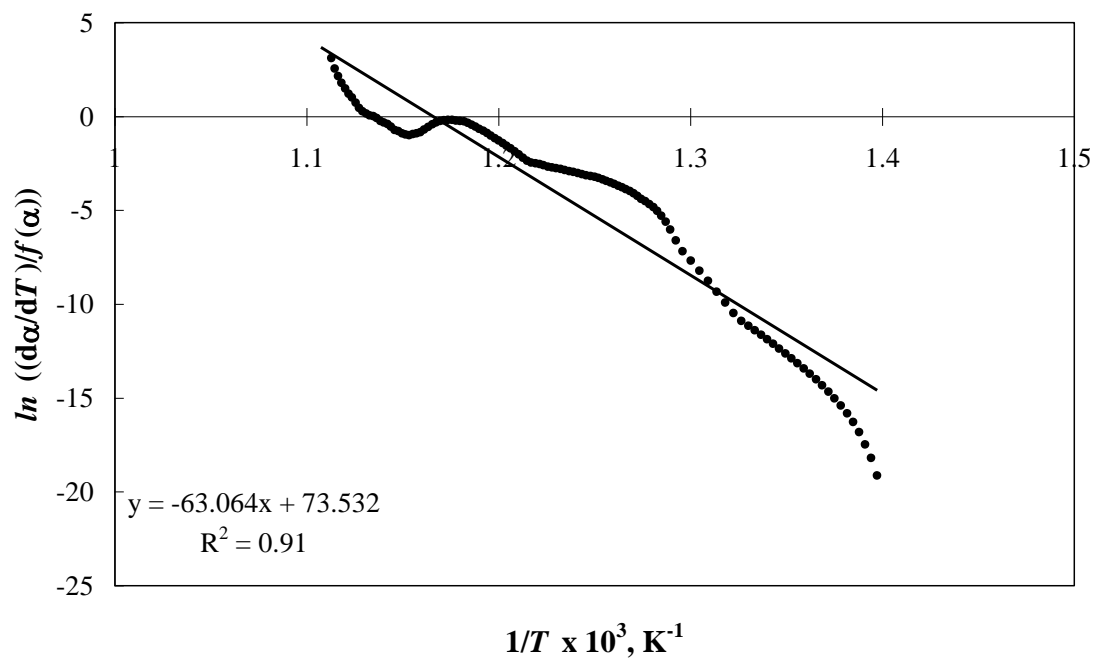


Figura D-5. Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de Cananea con fracción de tamaño de 106-150 μm y 40% de O_2 .

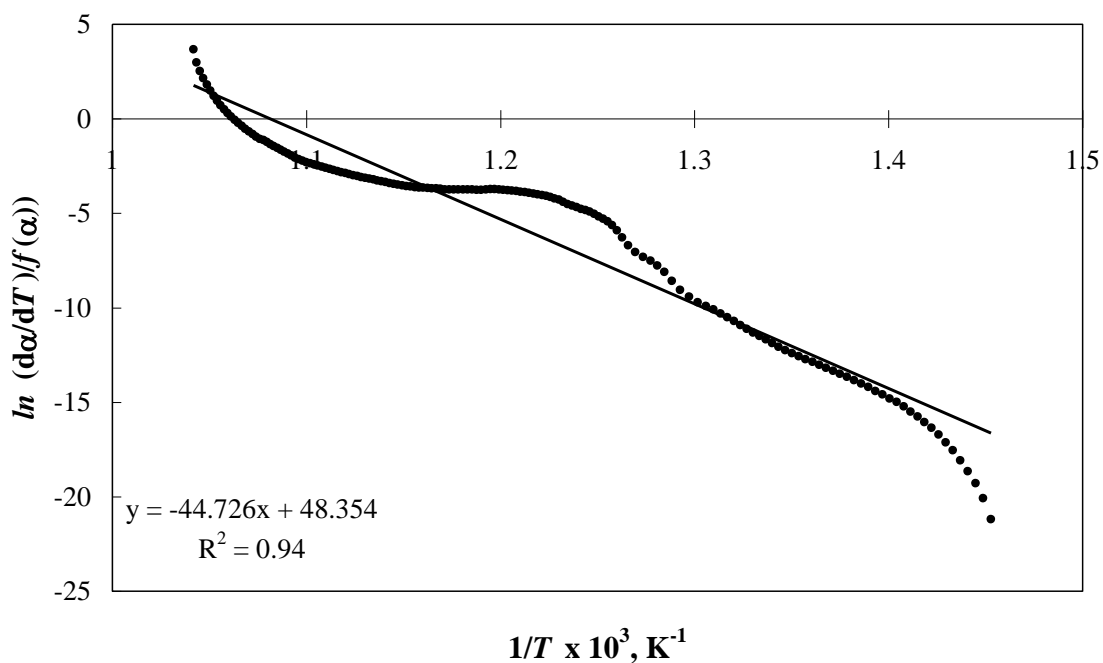


Figura D-6. Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de Cananea con fracción de tamaño de $>150 \mu\text{m}$ y 40% de O_2 .

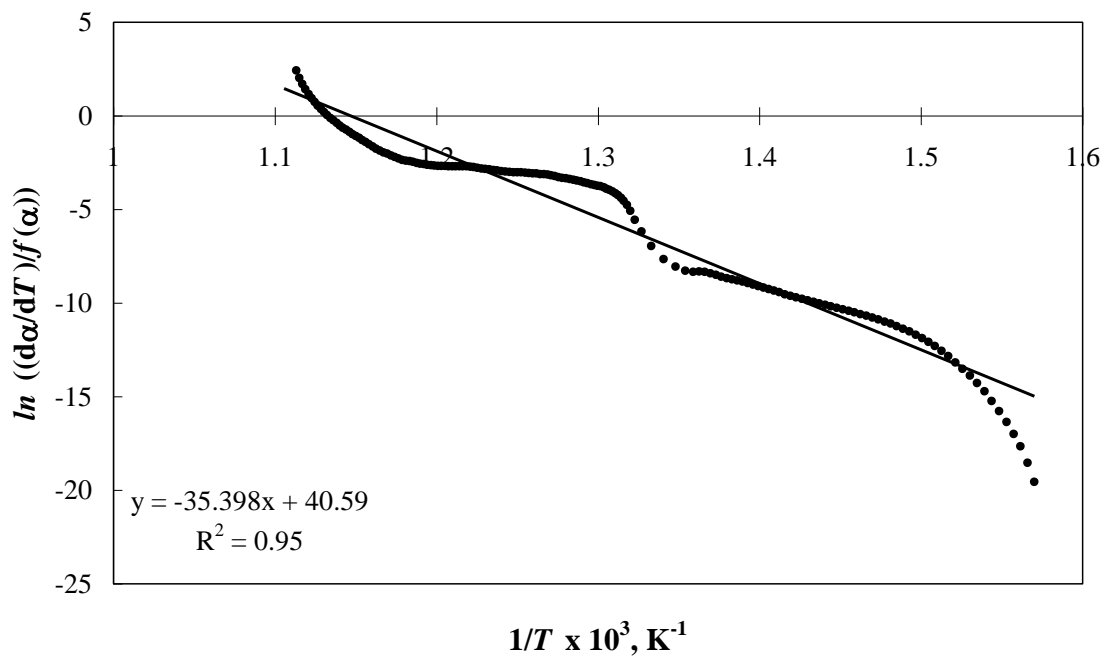


Figura D-7. Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de Cananea con fracción de tamaño de $<45 \mu\text{m}$ y 70% de O_2 .

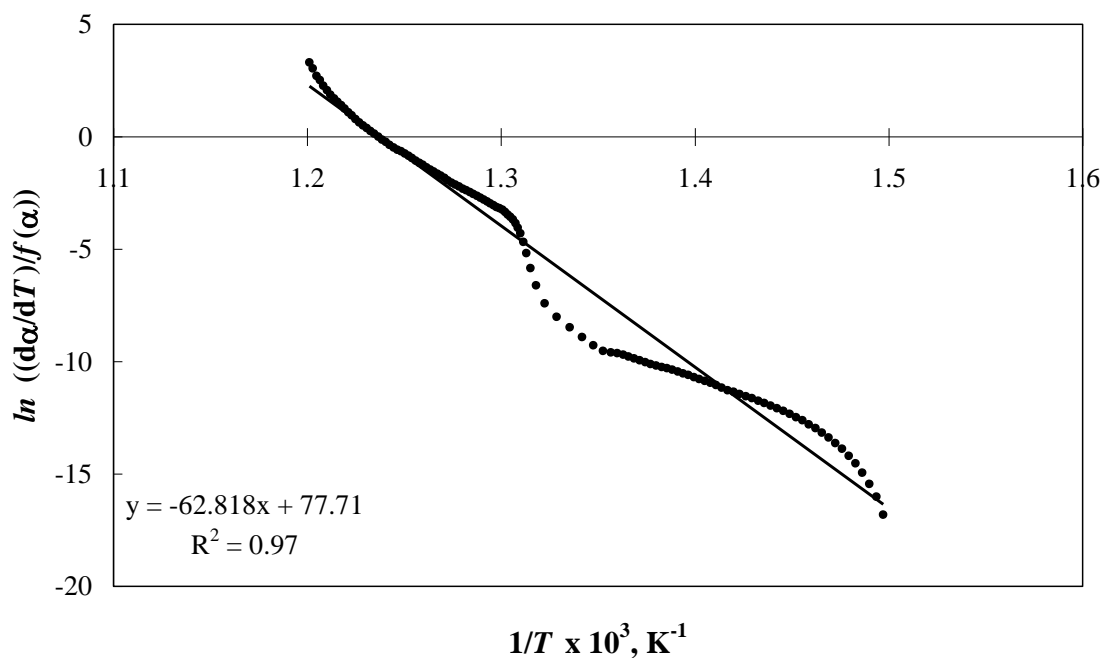


Figura D-8. Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de Cananea con fracción de tamaño de $45\text{-}53 \mu\text{m}$ y 70% de O_2 .

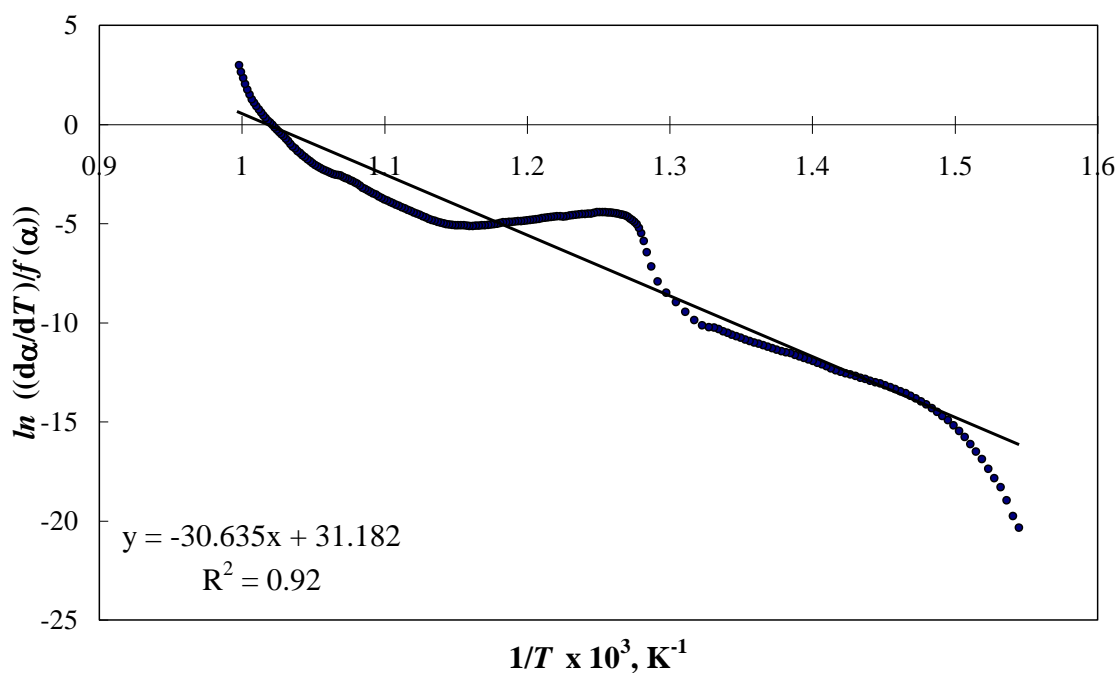


Figura D-9. Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de Cananea con fracción de tamaño de 53-74 μm y 70% de O_2 .

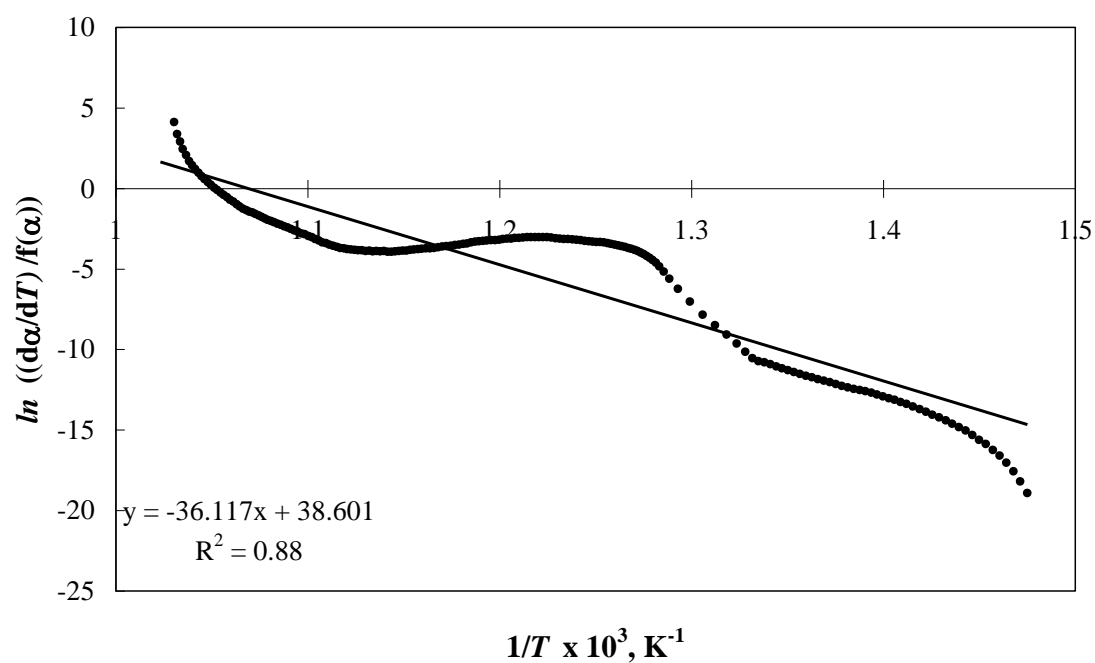


Figura D-10. Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de Cananea con fracción de tamaño de 74-106 μm y 70% de O_2 .

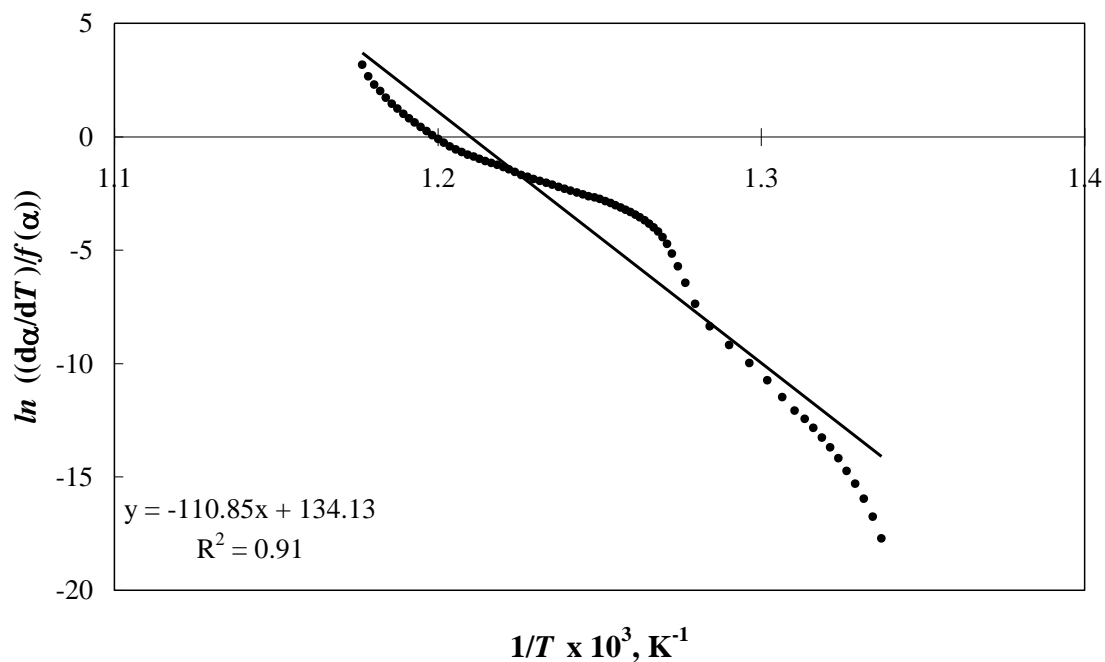


Figura D-11. Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de Cananea con fracción de tamaño de 106-150 μm y 70% de O_2 .

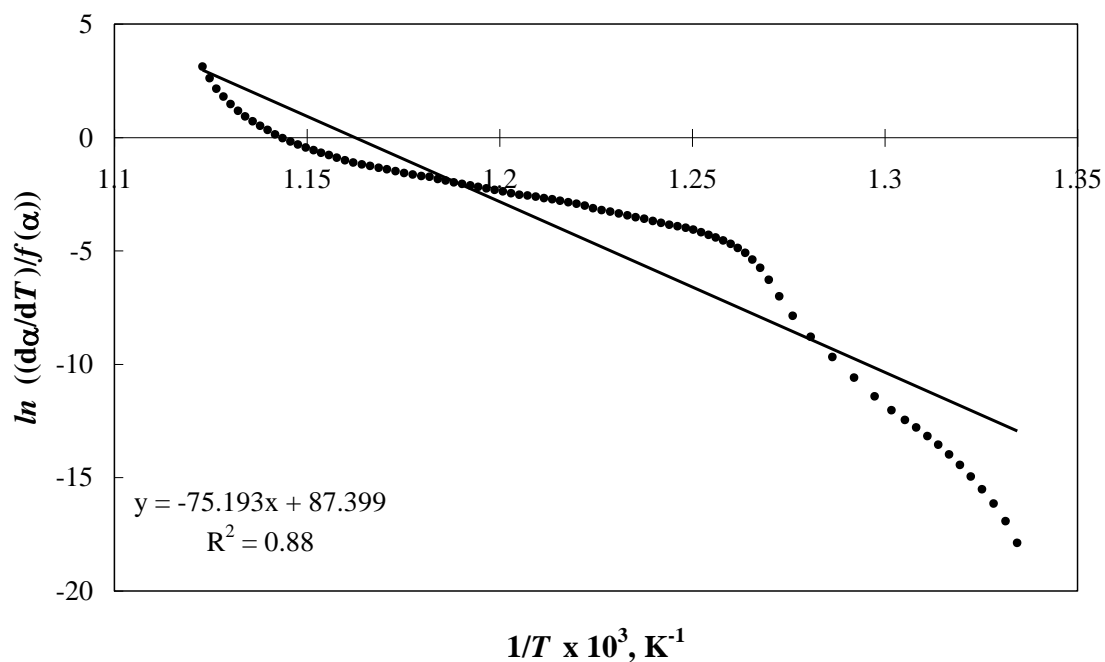


Figura D-12. Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de Cananea con fracción de tamaño de $>150 \mu\text{m}$ y 70% de O_2 .

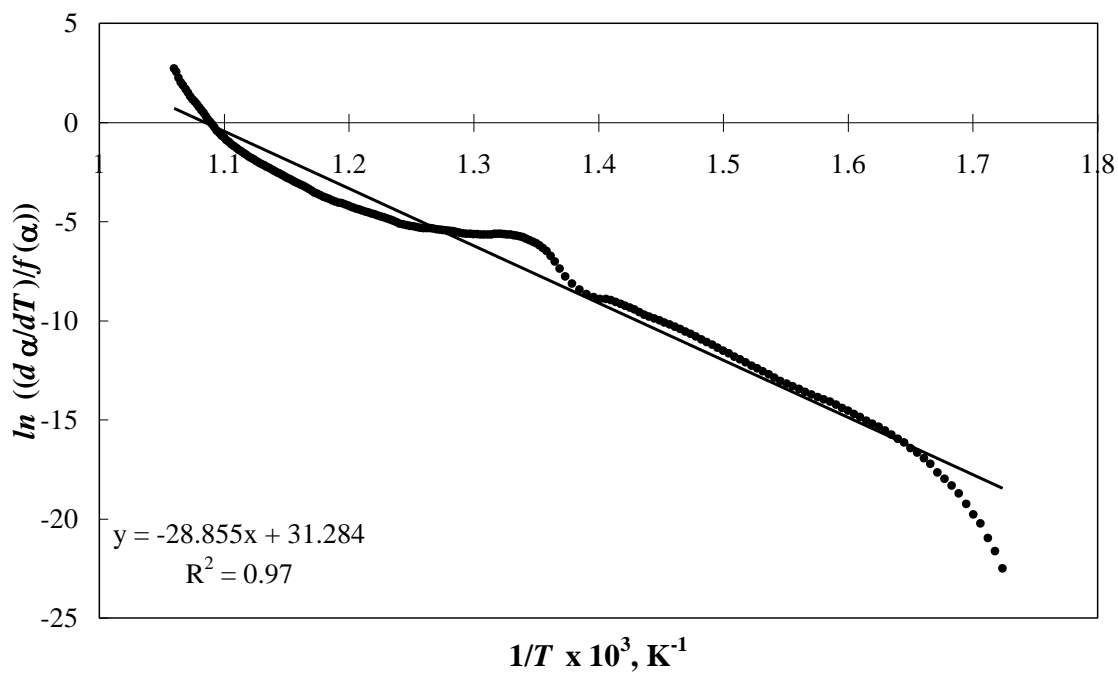


Figura D-13. Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de La Caridad con fracción de tamaño de $<45 \mu\text{m}$ y 40% de O_2 .

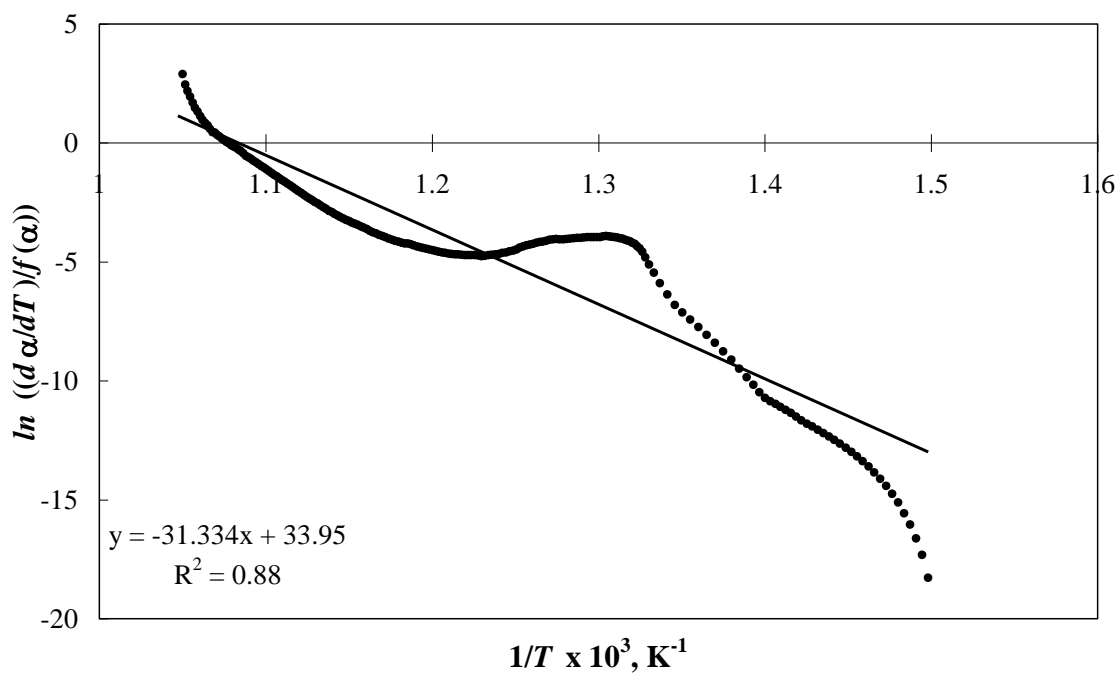


Figura D-14. Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de La Caridad con fracción de tamaño de $45\text{-}53 \mu\text{m}$ y 40% de O_2 .

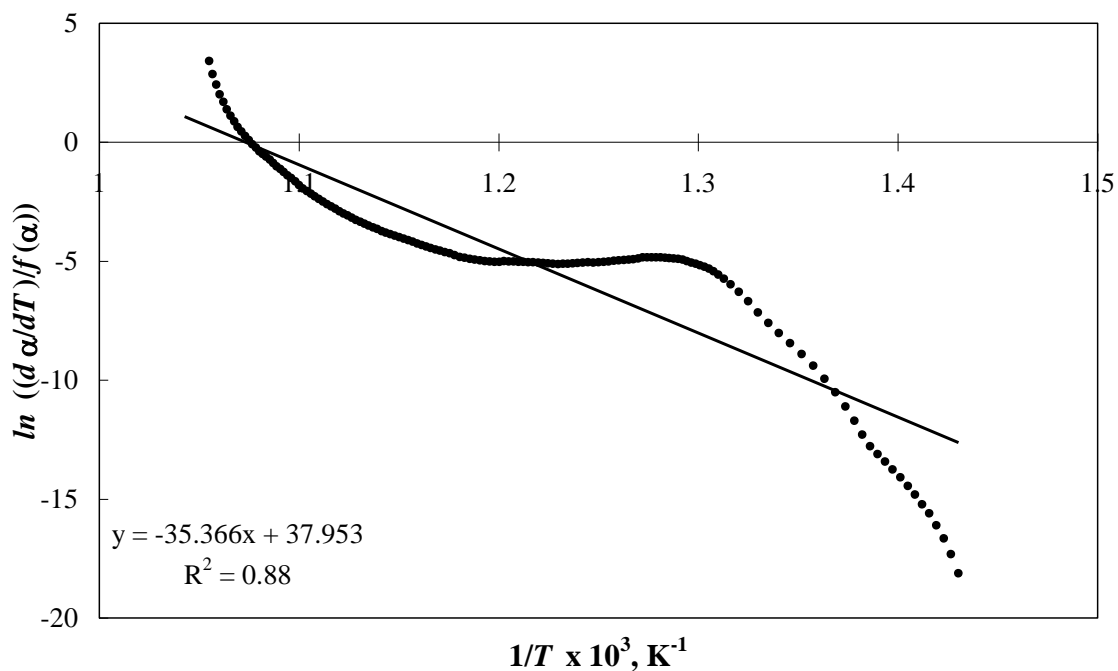


Figura D-15. Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de La Caridad con fracción de tamaño de 53-74 μm y 40% de O_2 .

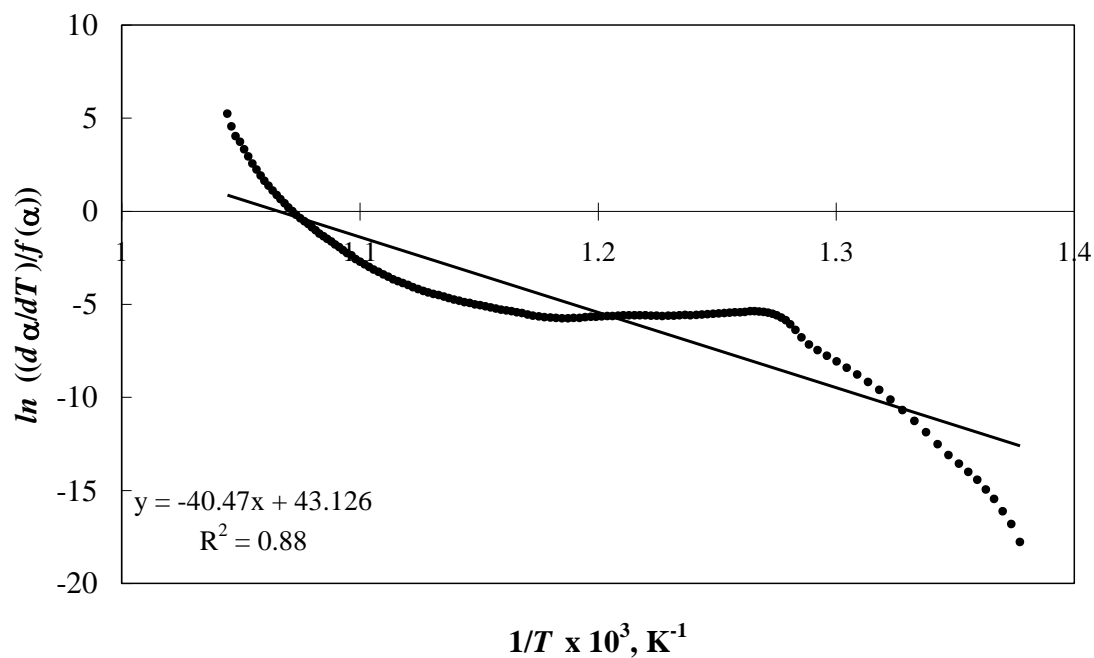


Figura D-16. Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de La Caridad con fracción de tamaño de 74-106 μm y 40% de O_2 .

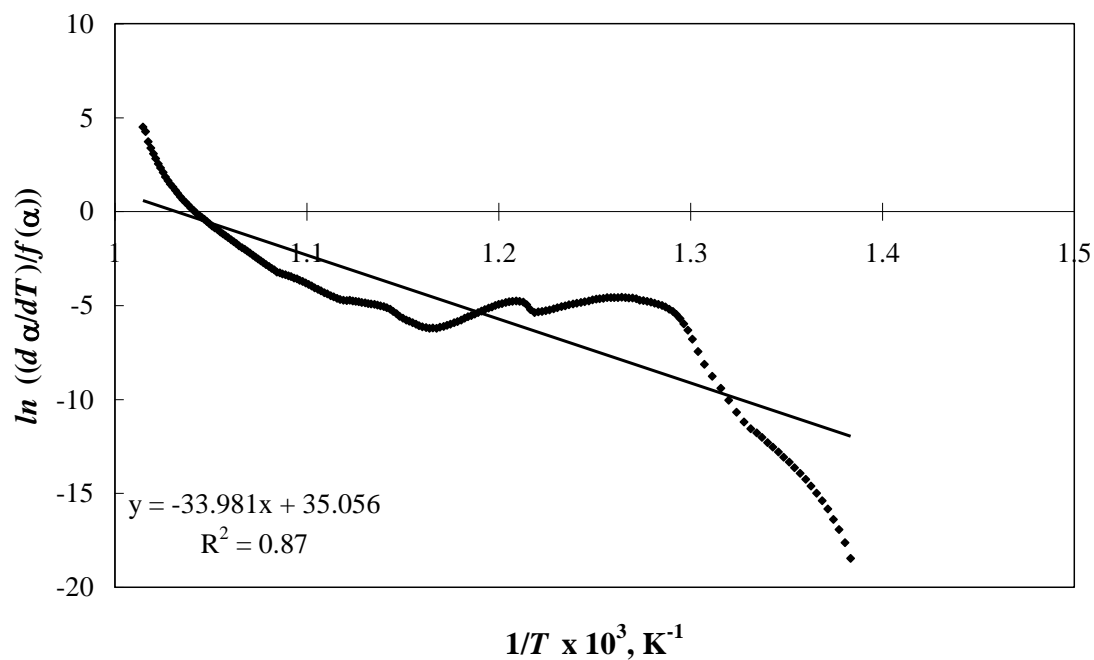


Figura D-17. Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de La Caridad con fracción de tamaño de 106-150 μm y 40% de O_2 .

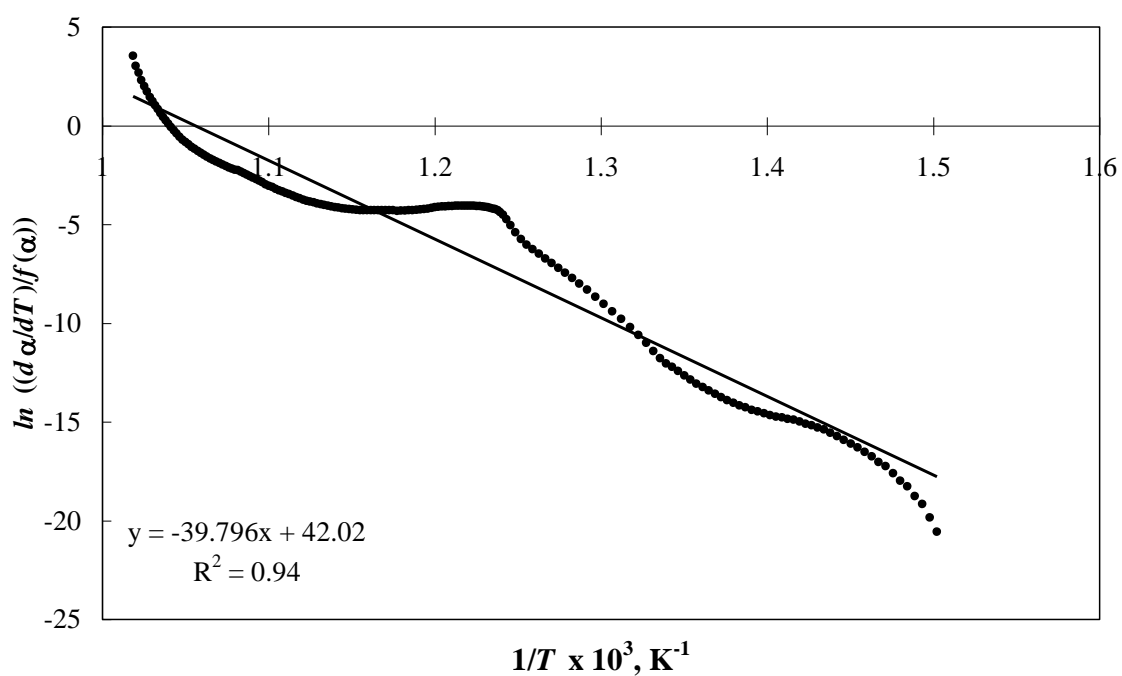


Figura D-18. Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de La Caridad con fracción de tamaño de $>150 \mu\text{m}$ y 40% de O_2 .

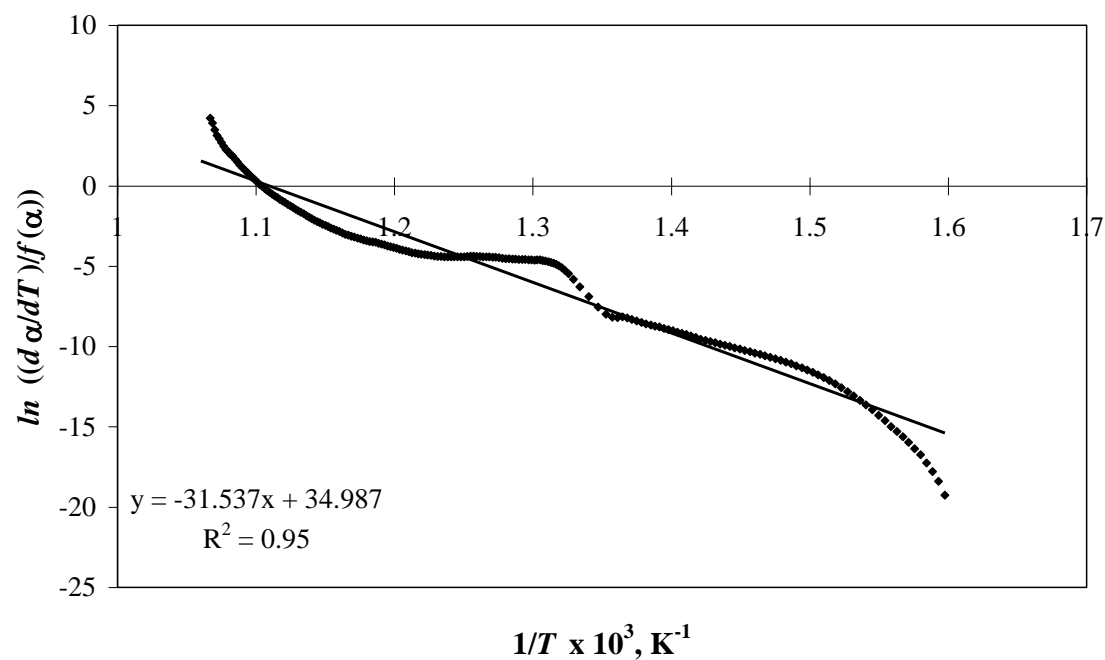


Figura D-19. Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de La Caridad con fracción de tamaño de $<45 \mu\text{m}$ y 70% de O_2 .

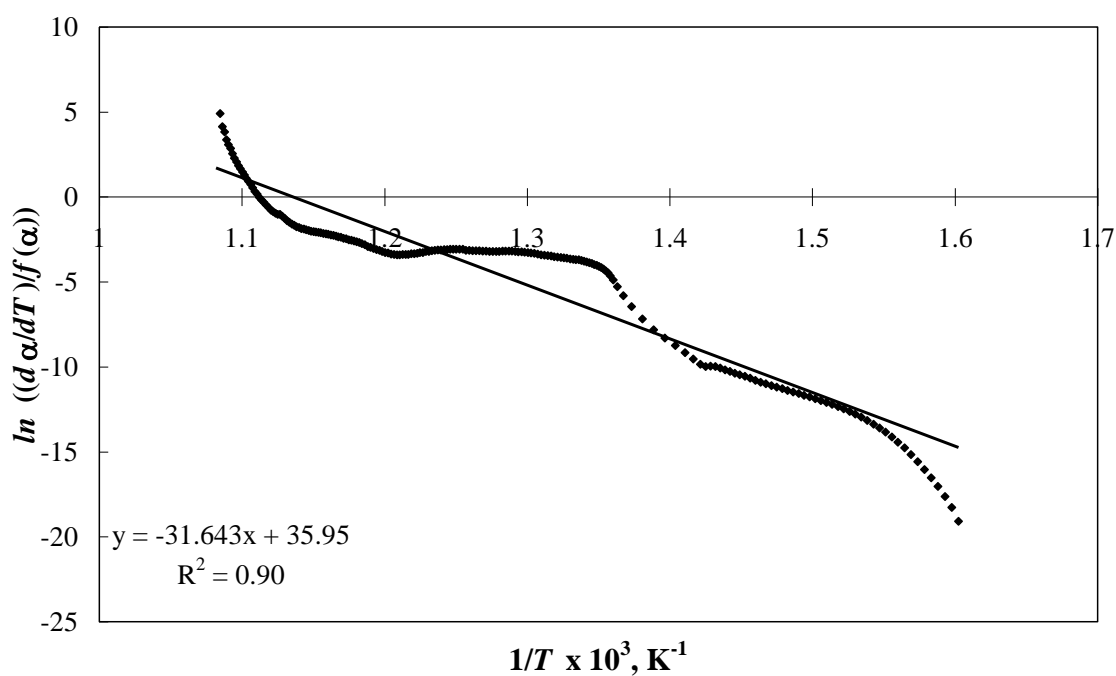


Figura D-20. Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de La Caridad con fracción de tamaño de $45\text{-}53 \mu\text{m}$ y 70% de O_2 .

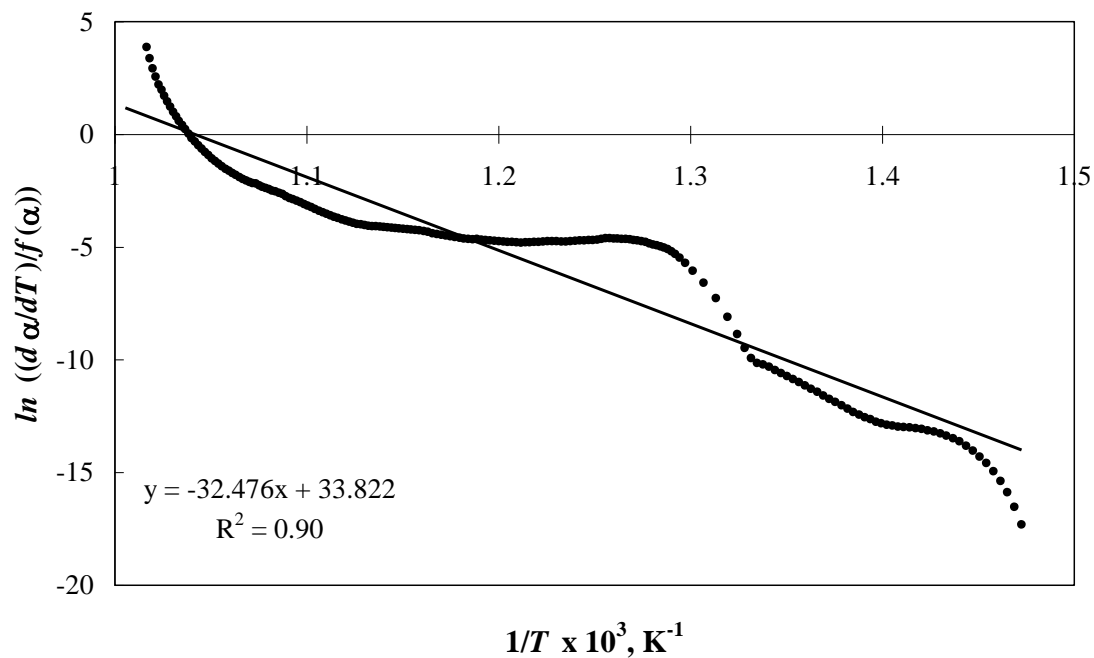


Figura D-21. Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de La Caridad con fracción de tamaño de 53-74 μm y 70% de O_2 .

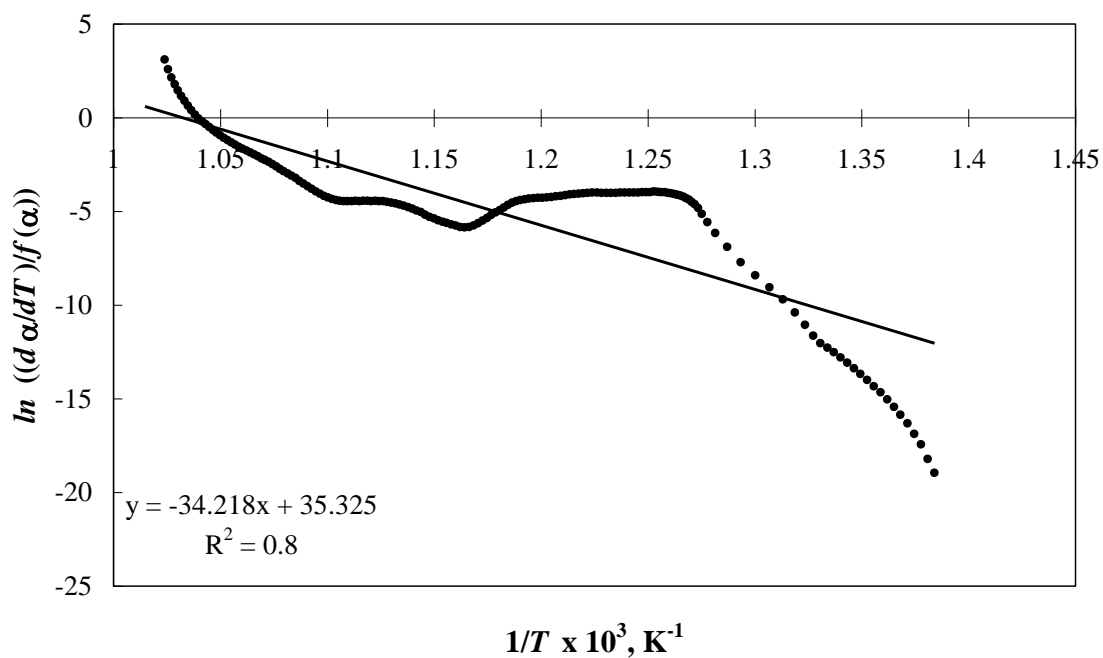


Figura D-22. Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de La Caridad con fracción de tamaño de 74-106 μm y 70% de O_2 .

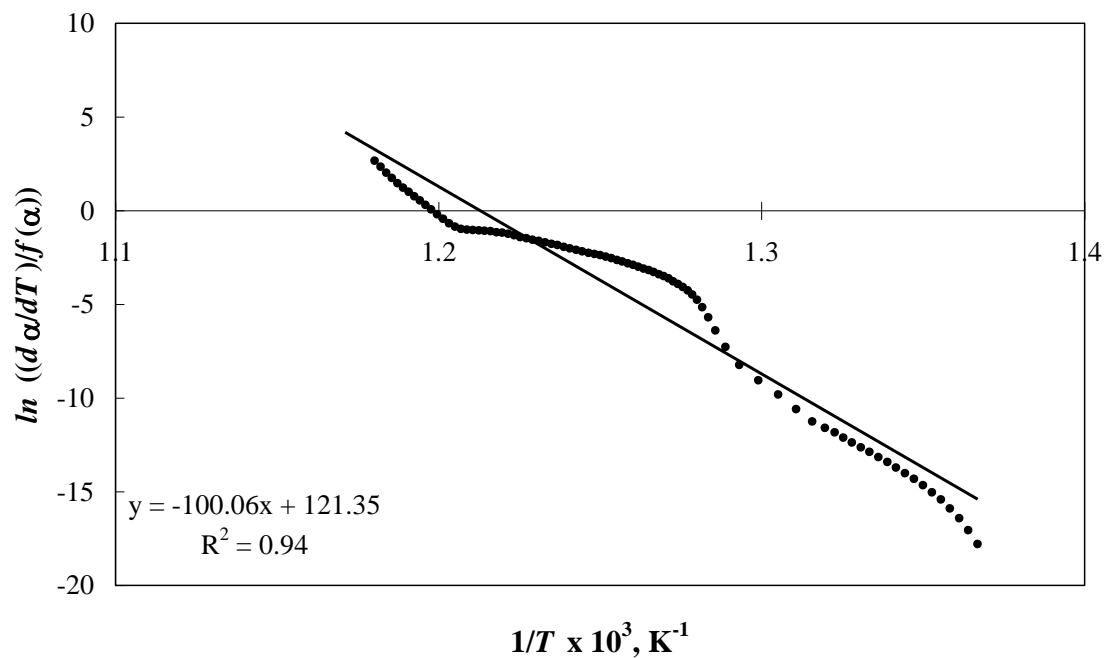


Figura D-23. Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de La Caridad con fracción de tamaño de 106-150 μm y 70% de O_2 .

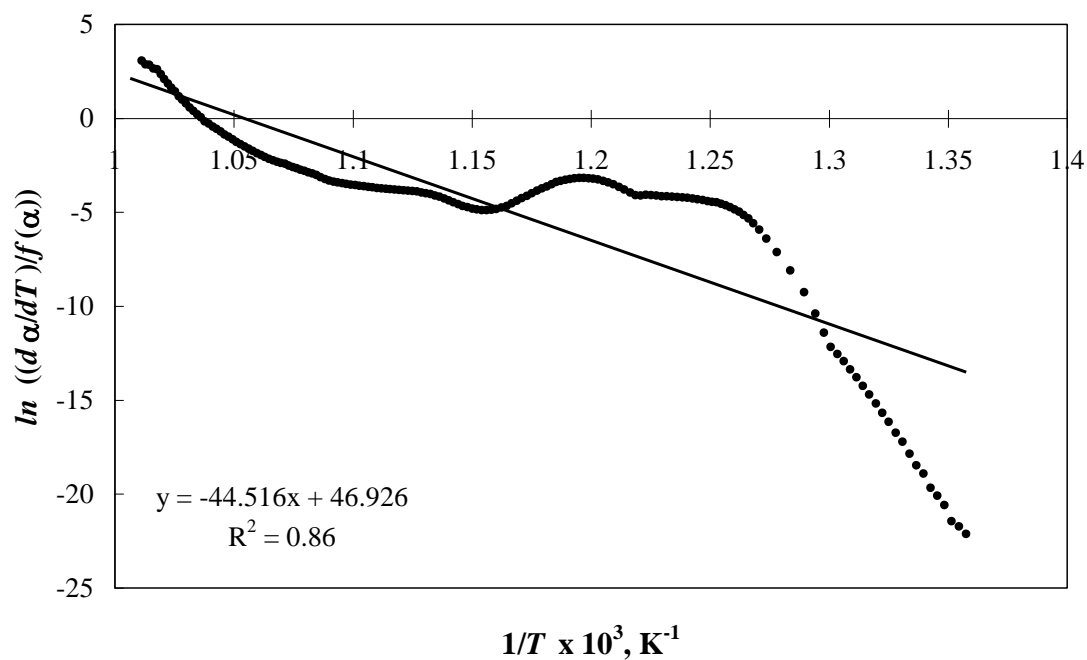


Figura D-24. Ajuste de los resultados obtenidos para la cinética de las partículas de concentrado de La Caridad con fracción de tamaño de 74-106 μm y 70% de O_2 .

F. Cinética Global de Oxidación

Tabla F-1. Parámetros Cinéticos Aparentes de la Oxidación de Partículas de los Concentrados utilizando el Modelo de Zhuralev, Lesokin y Tempelman.

No. Exp	Concentrado	Fracción de Tamaño de Partícula, μm	Conc. O_2 , % vol.	E_a (kJ/mol)	A (min^{-1})	r^2
1	Cananea	<45	40	215	4.91×10^{13}	0.88
2	Cananea	<45	70	294	1.70×10^{19}	0.95
3	Cananea	45-53	40	271	8.82×10^{16}	0.88
4	Cananea	45-53	70	522	2.24×10^{35}	0.97
5	Cananea	53-74	40	285	1.60×10^{17}	0.92
6	Cananea	53-74	70	254	1.39×10^{15}	0.92
7	Cananea	74-106	40	299	7.46×10^{17}	0.93
8	Cananea	74-106	70	296	1.13×10^{18}	0.88
9	Cananea	106-150	40	524	3.44×10^{33}	0.91
10	Cananea	106-150	70	921	7.14×10^{59}	0.91
11	Cananea	>150	40	372	4.00×10^{22}	0.94
12	Cananea	>150	70	625	3.62×10^{39}	0.88
13	La Caridad	<45	40	240	1.54×10^{15}	0.97
14	La Caridad	<45	70	262	6.26×10^{16}	0.95
15	La Caridad	45-53	40	260	2.22×10^{16}	0.88
16	La Caridad	45-53	70	263	1.64×10^{17}	0.90
17	La Caridad	53-74	40	294	1.22×10^{18}	0.88
18	La Caridad	53-74	70	270	1.95×10^{16}	0.90
19	La Caridad	74-106	40	336	2.15×10^{20}	0.88
20	La Caridad	74-106	70	284	8.78×10^{16}	0.80
21	La Caridad	106-150	40	282	6.71×10^{16}	0.87
22	La Caridad	106-150	70	832	2.01×10^{54}	0.94
23	La Caridad	>150	40	331	7.10×10^{19}	0.94
24	La Caridad	>150	70	370	9.59×10^{21}	0.86

ANEXO

Artículo enviado para publicación relacionado con la tesis de maestría:

“THERMOANALYTICAL STUDY ON THE OXIDATION OF SULFIDE MINERALS AT HIGH TEMPERATURES”

S. E. Pérez-Fontes, M. Pérez-Tello, L. O. Prieto-López, F. Brown and F. Castellón-Barraza

Society for Mining, Metallurgy, and Exploration

30-Nov-2006

Dear Dr. Manuel Perez-Tello:

Your manuscript entitled "THERMOANALYTICAL STUDY ON THE OXIDATION OF SULFIDE MINERALS AT HIGH TEMPERATURES" has been successfully submitted online and is presently being given full consideration for publication by SME.

Your manuscript ID is XXX-XX-XX.

Please mention the above manuscript ID in all future correspondence or when calling the office for questions.

SME must receive a signed copyright form before it can review your paper. You may download the form from the "Instructions and Forms" tab at the top of the authors' center pages. For your convenience, a PDF of the form is also attached to this e-mail. Fax the form to SME (303-973-3845), attention Georgene Renner -- OR submit the completed form by e-mail to renner@smenet.org.

IF this is a REVISED PAPER and you have already submitted a copyright form, you DO NOT NEED to submit a new form.

Thank you for submitting your manuscript to SME.

Sincerely,

Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Editorial Office

THERMOANALYTICAL STUDY ON THE OXIDATION OF SULFIDE MINERALS AT HIGH TEMPERATURES

S. E. Pérez-Fontes¹, M. Pérez-Tello², L. O. Prieto-López², F. Brown¹

¹Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales

²Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia

Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora 83000 México

F. Castellón-Barraza

Centro de Ciencias de la Materia Condensada, Universidad Nacional Autónoma de México,
Ensenada, B.C., México.

Keywords: flash smelting, thermal analysis, sulfide particles

Abstract

An experimental study on the oxidation of chalcopyrite (CuFeS_2), pyrite (FeS_2), covellite (CuS) and chalcocite (Cu_2S) particles was conducted by means of differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) techniques. Oxygen concentration in the process gas was set to 40 and 70% by vol. and a heating rate of 40 °C/min was used. Response variables included: the temperature of incipient reaction, the total exothermic heat of reaction, particle mass, morphology, and mineralogy of the reacted particles. Based on the experimental data and phase stability calculations, reaction

mechanisms were proposed to represent the behavior of the particles during oxidation. The reaction mechanisms were verified by X-ray diffraction (XRD) analyses of the oxidized particles, and by thermochemical and mass balance calculations to reproduce the DSC and TGA thermograms. Overall kinetic models were developed to represent the evolution of the exothermic heat of reaction as a function of time.

Introduction

The oxidation of sulfide minerals at high temperatures is of interest for flash smelting of copper concentrates [1]. Copper concentrate particles used in flash smelting consists of copper and iron sulfide minerals which are subject to an oxidization process at high temperatures in an oxygen-enriched atmosphere. The optimization of the flash smelting process greatly depends on the knowledge of the oxidation behavior of the minerals making up the concentrate.

The oxidation of sulfide particles at high temperatures has been reported in the literature using essentially two approaches. The first approach consists of oxidizing the original particles making up the concentrate in a controlled environment. Both laminar-flow reactors [12, 13, 15, 16] and thermal analysis techniques [9, 10, 18, 23] have been used for that purpose. A second approach consists of analyzing the oxidation behavior of pure minerals making up the concentrate. The present paper focuses on the latter approach.

Several authors have studied the oxidation of sulfide minerals at high temperatures. Early investigations by Professor Jorgensen and his group on the oxidation of pyrite [15] and chalcopyrite [16] particles were conducted under laminar flow conditions. The oxidation mechanism of natural pyrite by thermal analysis techniques was studied [22]. The particles were oxidized in an air atmosphere at a heating rate of 10 °C/min. The authors conducted isothermal experiments at 1000 °C to determine the overall kinetic parameters by the Kissinger and Ozawa relationship. Covellite (CuS) and calcocite (Cu₂S) particles were also studied [11]. Based on thermodynamic calculations, the authors developed a reaction mechanism to explain the reaction behavior of the particles during oxidation.

Stefanova et al. [30] studied the oxidation of natural pyrite, chalcopyrite and bornite. The experiments were carried out in a laminar flow reactor under simulated flash smelting conditions. The authors studied the effect of temperature and oxygen partial pressure on the oxidation behavior of the particles. Based on their observations, the authors proposed reaction mechanisms for the oxidation of pyrite, chalcopyrite and bornite during flash smelting.

The understanding of the oxidation behavior of sulfide particles at high temperatures is still uncertain. This is because the reaction path of the individual particles seems to be strongly dependent upon a number of factors, such as particle size, heating rate, and oxygen partial pressure, among others [7, 19]. As an example, Dunn [7] showed that the reaction path followed by pyrite particles under mild oxidizing conditions (10 °C/min) may be substantially different from that observed under highly oxidizing conditions (40 °C/min).

Based on the above considerations, the goal of this investigation was threefold: (a) determine the oxidation behavior of chalcopyrite (CuFeS_2), pyrite (FeS_2), covellite (CuS) and chalcocite (Cu_2S) particles by means of thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) under conditions resembling as much as possible those of a flash smelting reactor, (b) develop quantitative reaction mechanisms to represent the oxidation of the particles, and (c) represent the overall kinetics of the particle oxidation by a simple mathematical relationship.

Experimental Work

Figure 1 shows the overall strategy of this investigation. Pure chalcopyrite (CuFeS_2), pyrite (FeS_2), covellite (CuS) and chalcocite (Cu_2S) particles provided by Ward's Natural Science were used in the present study. The particles were ground and sieved. Particles of sizes $< 80 \mu\text{m}$ were used in all the experiments. A Thermal Analysis SDT2960 simultaneous TGA-DSC unit was used for the oxidation tests. In a typical experiment, 1 mg of particles

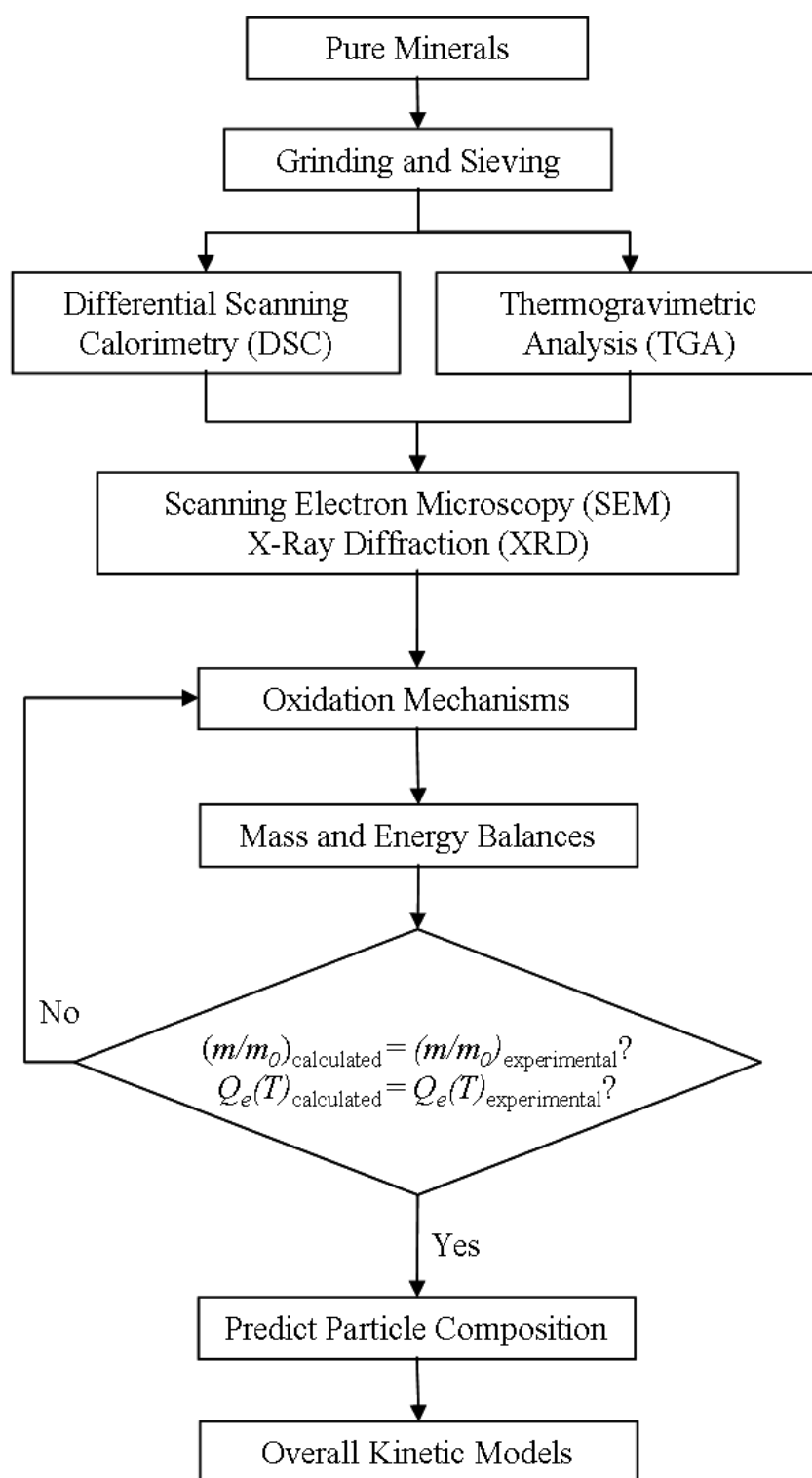


Figure 1. Overall Strategy of this Investigation

was placed in the sample crucible of the unit whereas the reference crucible was left empty. A bed of alumina particles were used to protect the crucibles from potential chemical reactions with the samples during the oxidation tests. The particles were oxidized with an oxygen-enriched gas stream at a flow rate of 20 mL/min @NTP. The oxygen content in the process gas was set to 40 and 70% by volume. A heating rate of 40 °C/min was used in all the experiments.

From the TGA data, the mass of the particles were measured as a function of temperature during the oxidation. From the DSC data, the temperature of incipient reaction (T_{in}) and the total exothermic heat evolved by the reactions (Q_{exo}) were obtained. The morphology of the particles was observed by scanning electron microscopy (SEM) in a JEOL 5410LV electronic microscope. The phases present in the particles were determined by X-ray diffraction (XRD) techniques. Both SEM and XRD analyses included totally oxidized particles as well as particles from interrupted runs.

The interrupted experiments consisted of repeating a typical experiment in the DSC/TGA unit up to a pre-specified temperature. Upon reaching the temperature indicated, the heat source to the particles was shut down, the process gas was switched to nitrogen and the particles were cooled down and collected for SEM and XRD analyses.

Based on the experimental observations and thermodynamic calculations, reaction mechanisms were proposed to represent the oxidation of individual particles of CuFeS_2 , FeS_2 , CuS and Cu_2S in the simultaneous DSC/TGA unit. The reaction mechanisms were

used to predict the particle mass and the amount of heat released by the particles during oxidation. The predicted values were compared with the experimental values to verify the validity of the reaction mechanisms. Upon validation, the particle composition was predicted along the reaction path. Finally, empirical expressions were developed to represent the kinetics of the evolution of heat during the oxidation of particles.

Discussion of Results

Experimental Observations

Figures 2 through 5 show the thermograms obtained for the minerals studied in this work. Overall, the oxidation behavior of the particles was substantially different, as discussed below.

Chalcopyrite (CuFeS_2) particles (Figure 2) showed a complex behavior. The DSC runs indicated that the exothermic reactions occurred in the range of 450 to 720 °C, regardless of the oxygen concentration. The shape and magnitude of the DSC thermograms were similar for both 40 and 70% O_2 in the process gas, which indicates that the reaction mechanism did not depend on the oxygen concentration. The TGA runs showed a significant mass increase in the range of 400-600 °C, followed by a large mass loss in the range of 600-800 °C, and a gradual mass loss up to the final temperature. The major particle mass variations agreed with the evolution of heat in the DSC thermograms, thus suggesting a coupling between the two processes.

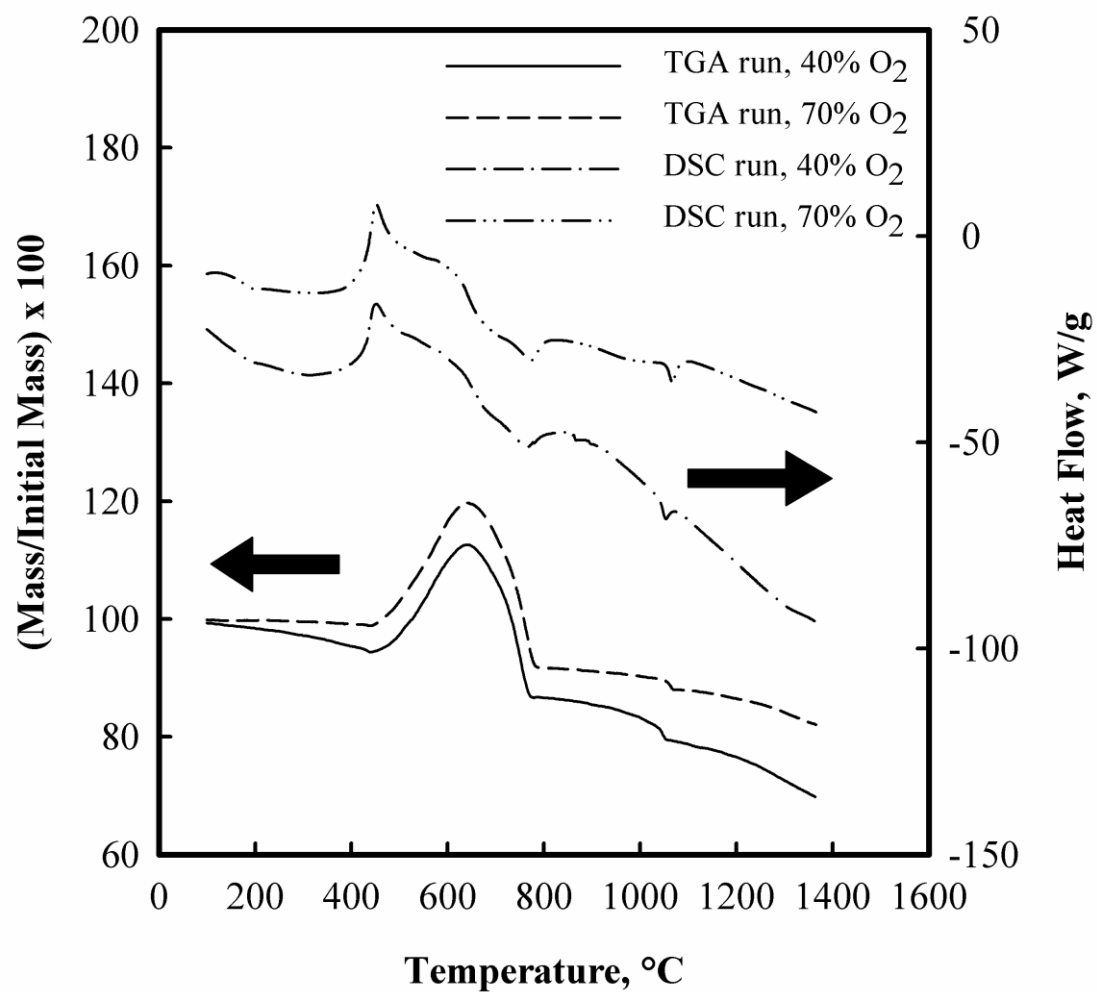
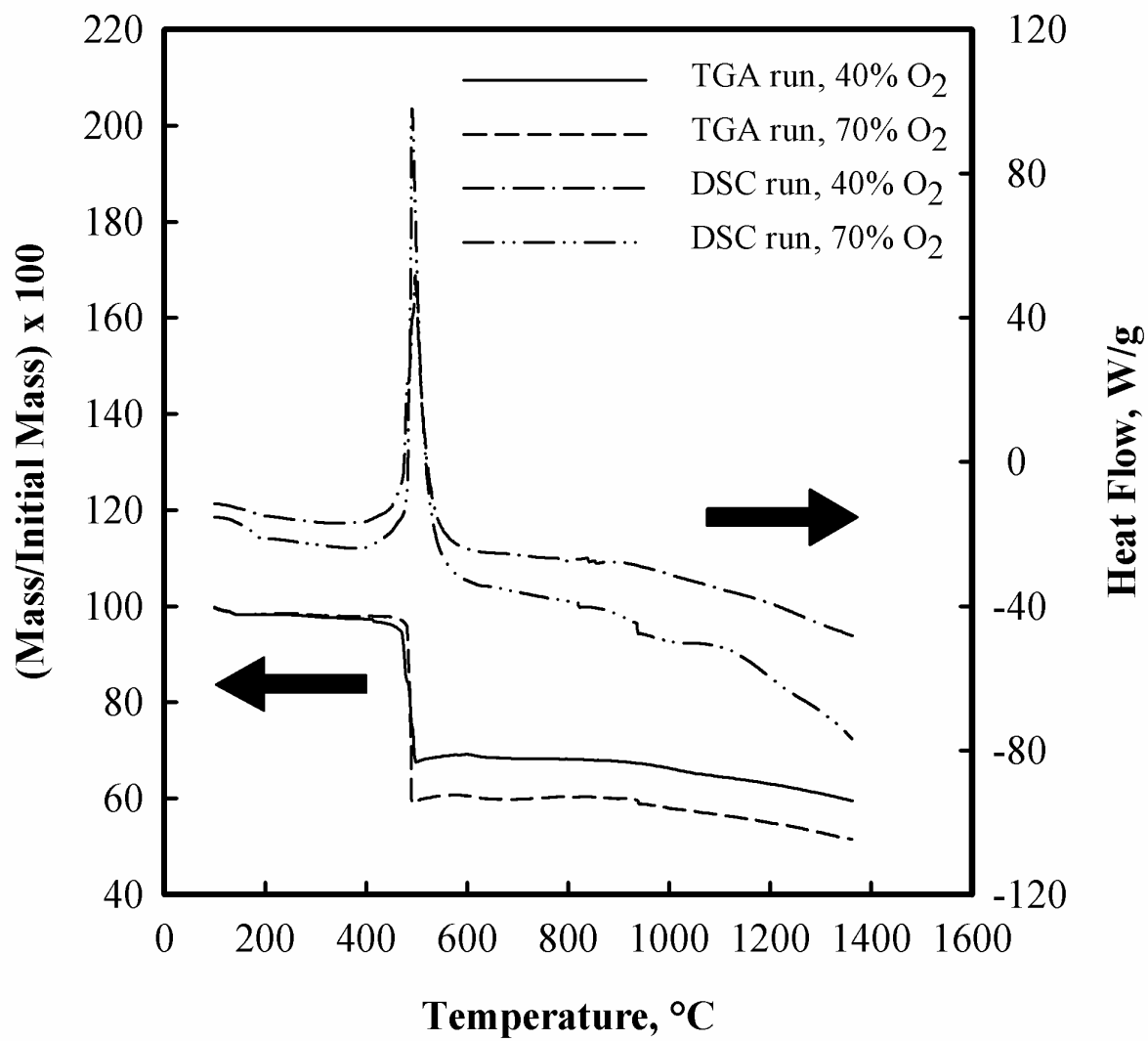


Figure 2. DSC and TGA Results for chalcopyrite (CuFeS₂) Particles

The results for pyrite (FeS_2) particles are shown in Figure 3. In this case, the DSC thermograms showed a sharp exothermic peak in the range of 485-625 °C. The TGA thermograms showed a significant mass loss in the range of 450-500°C, thus suggesting a simple reaction mechanism. The DSC and TGA runs for 70% O_2 showed a small endothermic peak and mass loss, respectively, in the range of 935-945 °C. Such a process was not observed in the experiments conducted at 40% O_2 . It is of interest to note that oxygen concentration in the process gas had a strong effect on the magnitude of both DSC and TGA signals; i.e., the oxidation reactions were faster at 70% O_2 than at 40% O_2 .

Figure 4 shows the experimental data obtained for covellite (CuS). In the DSC runs, three exothermic peaks are observed in the range of 350-525 °C. At 750 °C, a small endothermic process was also noted. The TGA thermograms showed a substantial mass loss in the range of 350-400 °C, followed by a mass increase in the range of 400-600 °C. In the range of 600 °C up to the final temperature, the particle mass decreased.

The results for chalcocite (Cu_2S) particles are shown in Figure 5. In the range of 400 to 700 °C significant exothermic processes were observed in the DSC thermograms. At 40% O_2 , two exothermic peaks of similar intensity were observed. At 70% O_2 , the first exothermic peak was larger than the second peak. The TGA thermograms were similar to those of covellite (Figure 4) in the range of 400-1400 °C. This suggests that the first mass loss experienced by covellite particles in the range of 350-400 °C may be the transformation of covellite (CuS) to chalcocite (Cu_2S).

Figure 3. DSC and TGA Results for FeS₂ Particles

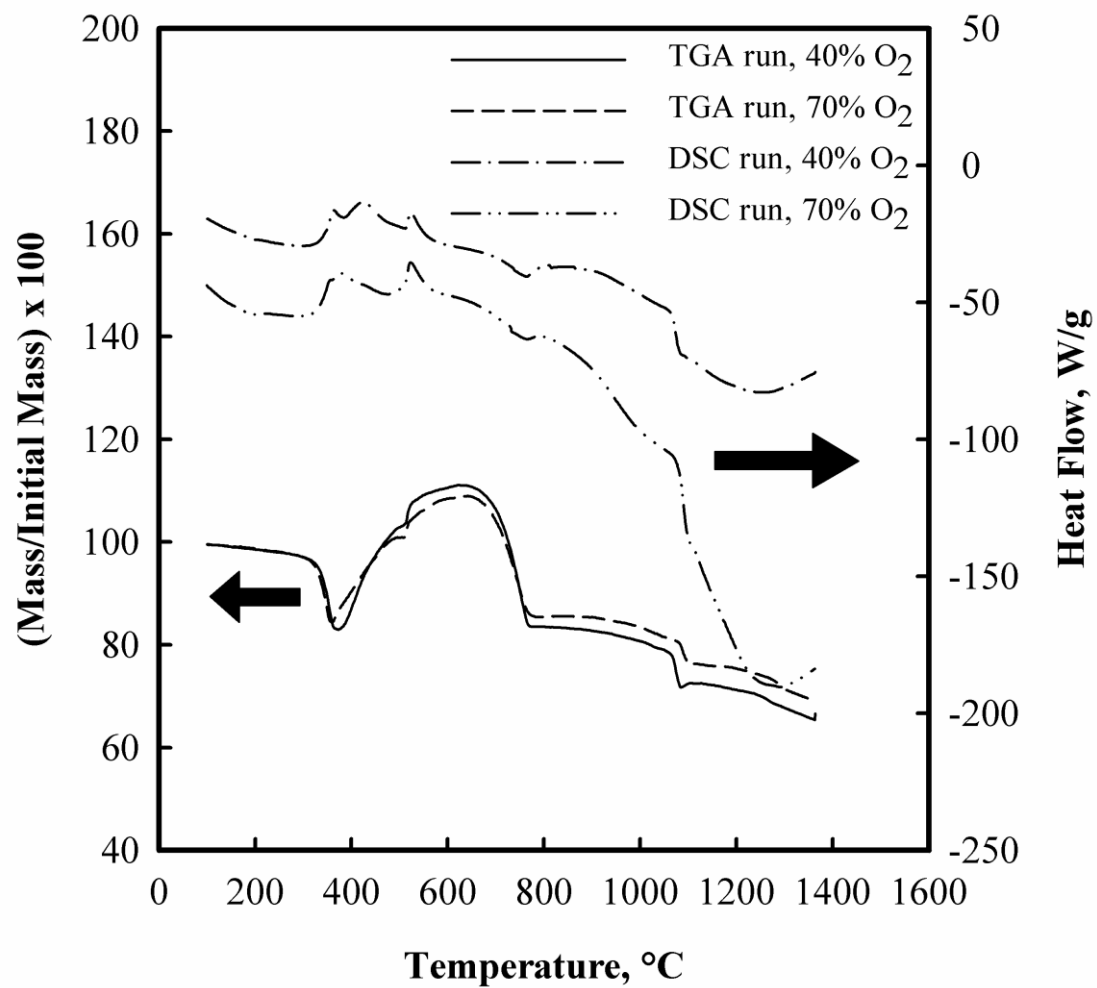
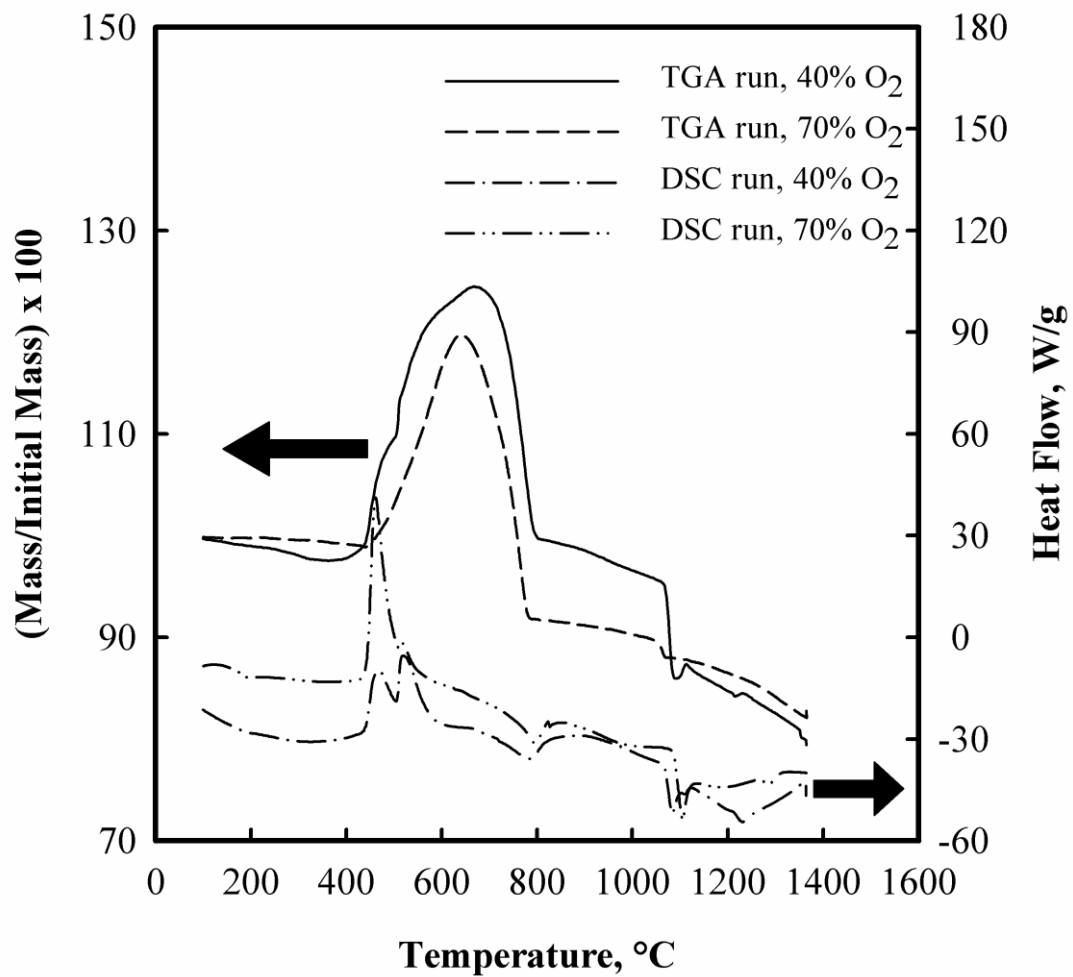


Figure 4. DSC and TGA Results for CuS Particles

Figure 5. TGA and DSC Results for Cu₂S Particles

From the DSC thermograms shown in Figures 2 through 5, the temperature of incipient reaction (T_{in}) of the particles was determined. In this study, the temperature of incipient reaction was defined as the temperature at which the first large exothermic peak initiates in a DSC thermogram.

Figure 6 shows the values of T_{in} obtained under all the experimental conditions. It is noted that particles of covellite (CuS) and chalcocite (Cu₂S) showed T_{in} values which depended on the oxygen concentration in the process gas. On the other hand, particles of chalcopyrite (CuFeS₂) and pyrite (FeS₂) showed T_{in} values which were not affected by the oxygen concentration. Attempts were made to correlate this behavior with the physical and chemical properties of the minerals. However, no apparent trends were found. Further investigation is necessary to clarify this point.

The exothermic heat of reaction (Q_{exo}) was defined as the total heat released by the particles to the surroundings due to the exothermic reactions and was calculated by integration of the exothermic peaks in the DSC thermograms. Figure 7 shows the experimental values of Q_{exo} for all the minerals. Overall, Q_{exo} increased as the oxygen concentration increased. The exception to this behavior was covellite (CuS) which presented the opposite trend. It is noted that chalcopyrite (CuFeS₂) and pyrite (FeS₂) particles showed higher values of Q_{exo} than covellite (CuS) and chalcocite (Cu₂S) particles.

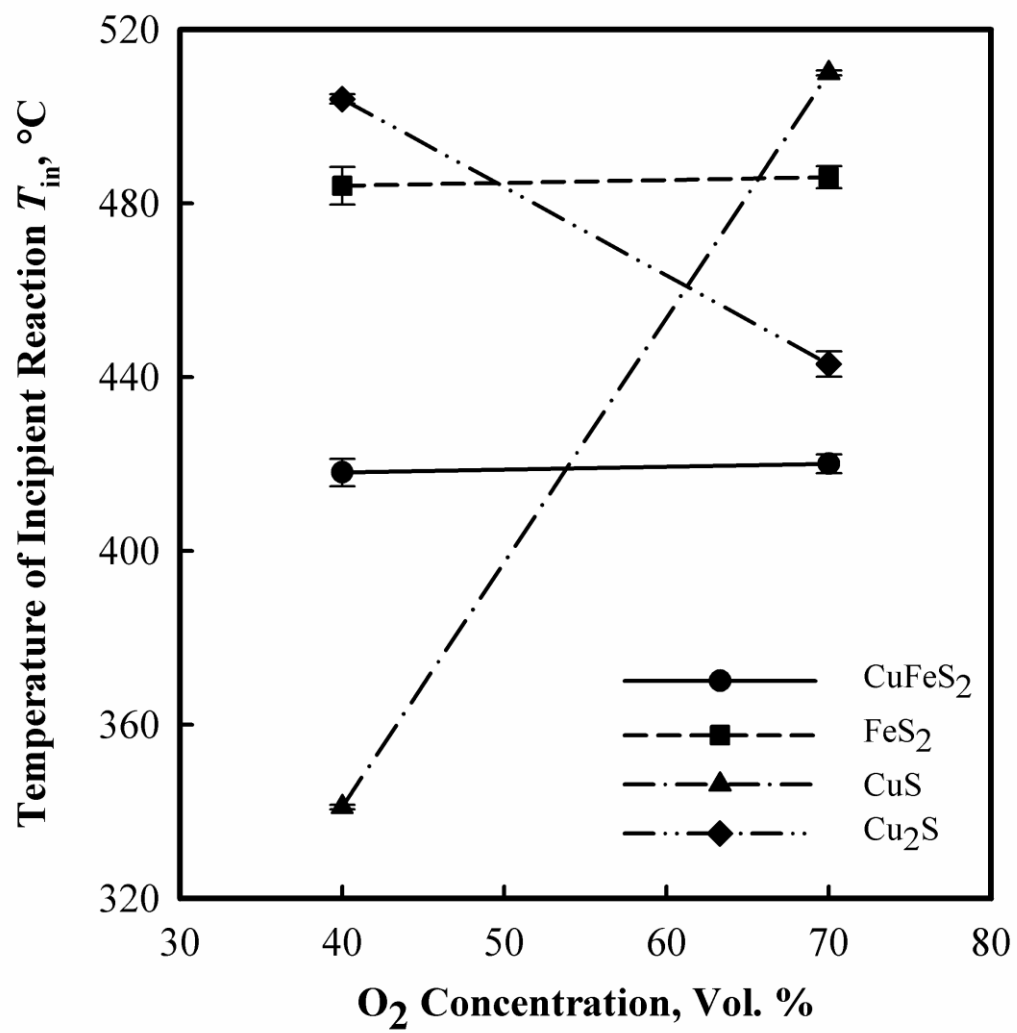


Figure 6. Temperature of Incipient Reaction of the Minerals

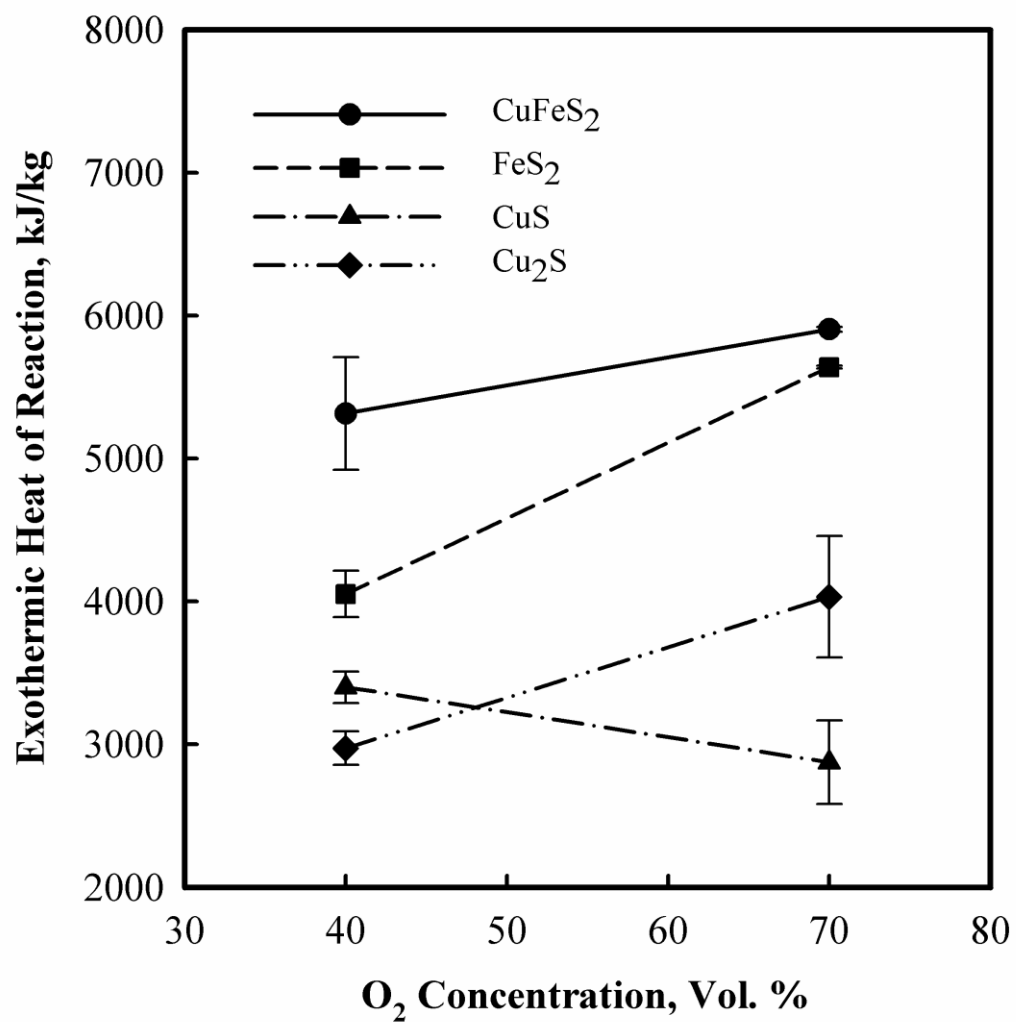


Figure 7. Q_{exo} from DSC Data for all Minerals at different O_2 Concentrations

Figure 8 shows the morphology of chalcopyrite (CuFeS_2), pyrite (FeS_2), covellite (CuS) and chalcocite (Cu_2S) particles prior to oxidation. Particles of CuFeS_2 (a), FeS_2 (b) and Cu_2S (d) were initially nonporous and showed irregular shape. In contrast, the initial CuS (c) particles presented a porous structure. Upon oxidation, the morphology of the particles changed drastically, as is shown in Figure 9. Particles of chalcopyrite at 800 °C (9a), covellite at 1400 °C (9c) and chalcocite (9d) were porous and round. On the other hand, pyrite particles at 1400 °C (9b) looked melted and agglomerated.

A series of interrupted experiments were also conducted to determine the morphology and phases present in the particles during oxidation. In these experiments, the particles were oxidized in the DSC/TGA unit up to a pre-specified temperature. Upon reaching the temperature indicated, the experiment was interrupted, the process gas was switched to nitrogen and the particles were cooled down and collected for SEM and XRD analysis.

Table I shows a summary of the phases present in the particles at the temperatures indicated. The results in Table I were obtained from the interrupted runs described previously and the corresponding XRD analyses of the samples.

Proposed Reaction Mechanisms and Their Validation

Based on the XRD analyses shown in Table I and equilibrium calculations by means of the

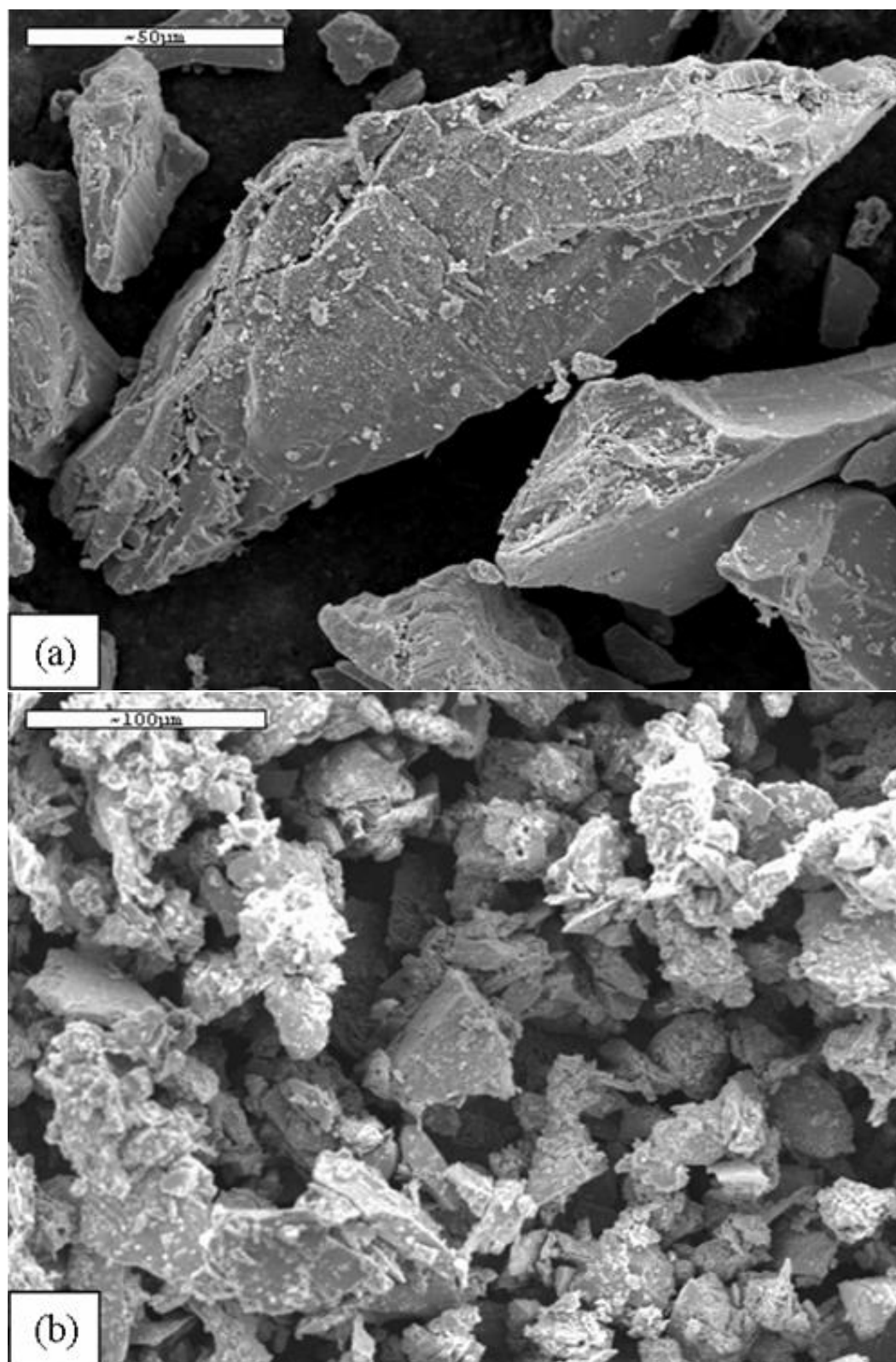


Figure 8. Morphology of the Initial Particles (a) CuFeS_2 , (b) FeS_2 , (c) CuS and (d) Cu_2S

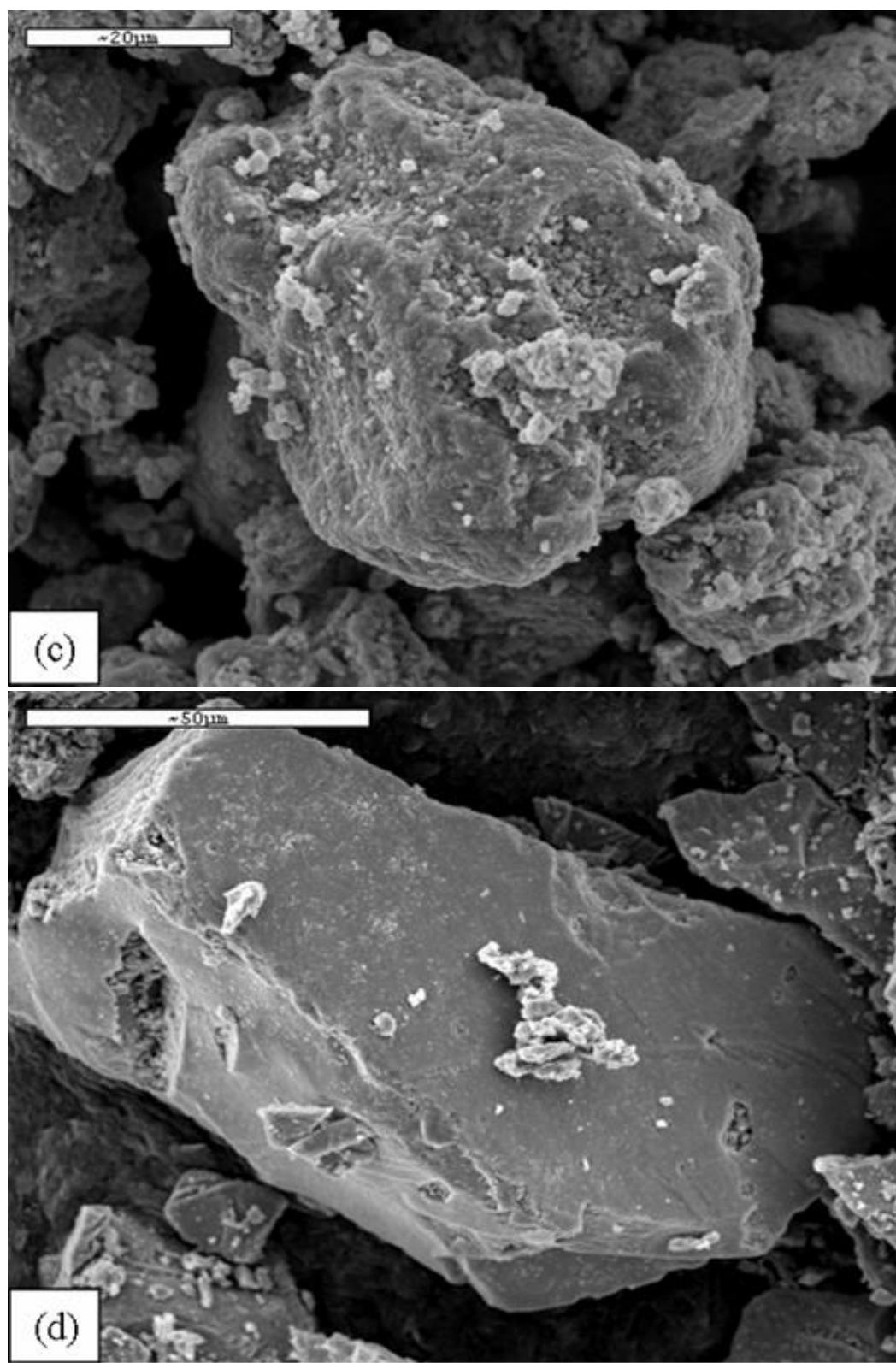


Figure 8. Morphology of the Initial Particles (a)CuFeS₂, (b)FeS₂, (c)CuS and (d)Cu₂S

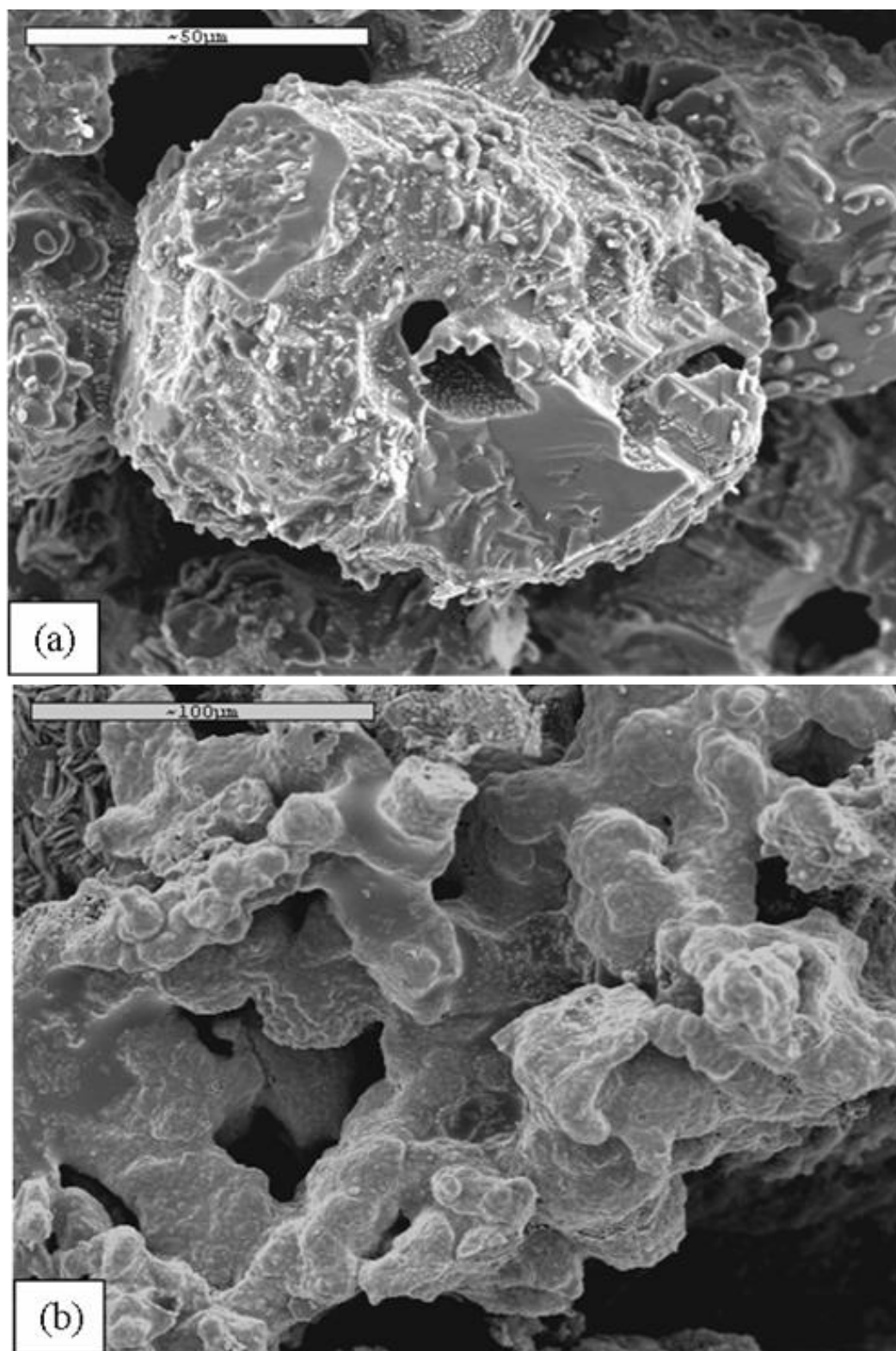


Figure 9. Morphology of oxidized particles (a) CuFeS_2 at 800 °C and (b) FeS_2 at 1400 °C
(c) CuS at 1400 °C and (d) Cu_2S at 800 °C

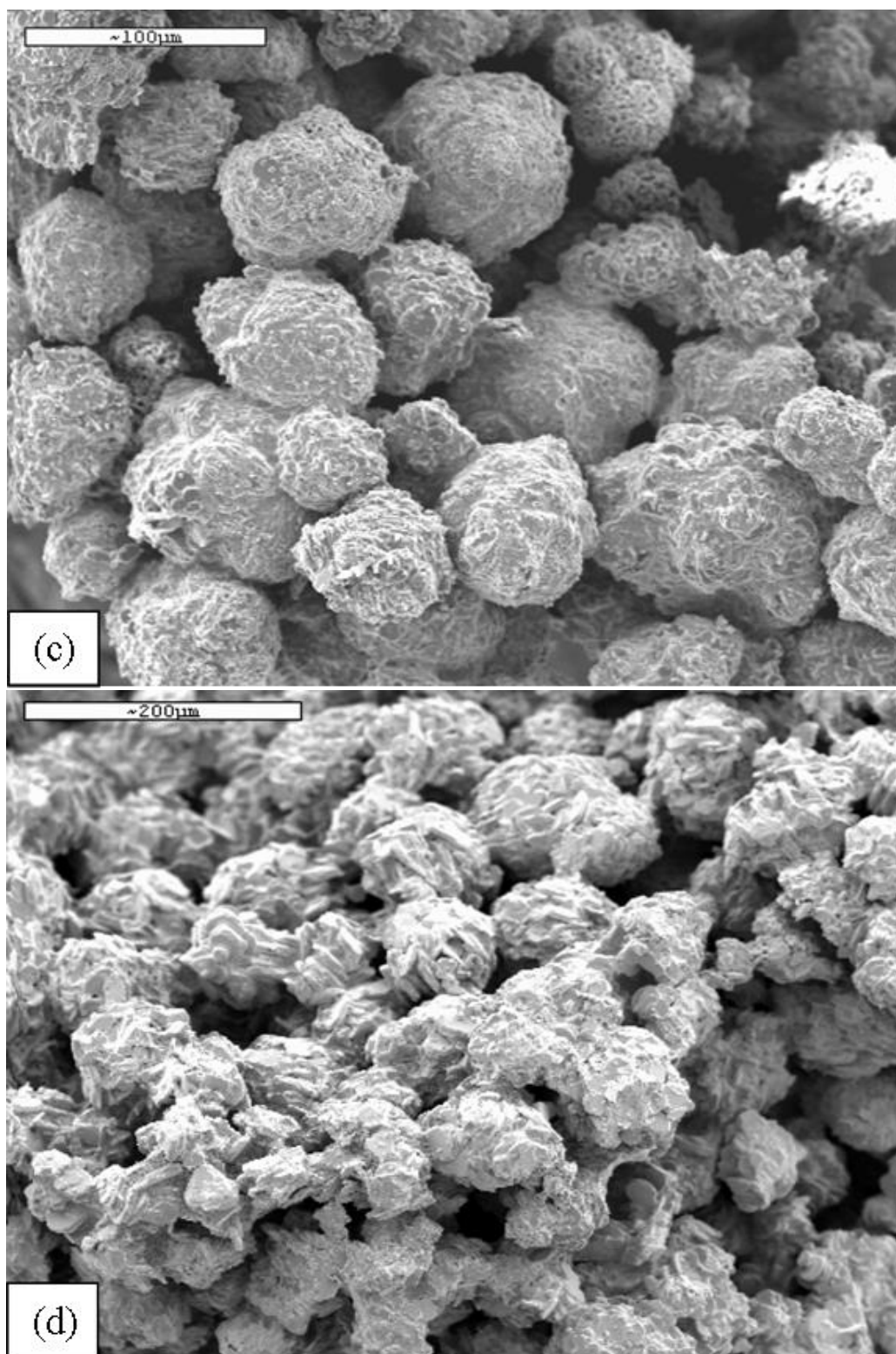


Figure 9. Morphology of oxidized particles (a) CuFeS_2 at 800 °C and (b) FeS_2 at 1400 °C
(c) CuS at 1400 °C and (d) Cu_2S at 800 °C

Table I.

XRD Results of the Reacted Particles

Initial particles	Temperature, °C	Phases Present
CuFeS ₂	800	CuO, Fe ₂ O ₃ , CuSO ₄ , CuO·CuSO ₄
	1400	Fe ₃ O ₄ , Cu ₂ O, CuO
FeS ₂	500	Fe ₂ O ₃
	1000	Fe ₂ O ₃
	1500	Fe ₃ O ₄
CuS	300	CuS, Cu ₂ O, Cu ₂ S
	700	CuO·CuSO ₄ , CuO, Cu ₂ O
	1500	Cu ₂ O, CuO
Cu ₂ S	800	CuO
	1300	Cu ₂ O, CuO

HSC software [24], the reaction mechanisms shown in Table II were developed. Such set of reactions were aimed at representing the overall trends observed in the DSC and TGA experiments. The validation of the reaction mechanisms was done as follows. First, mass and energy balance equations were written for a given particle in terms of the extent of the *i*-th chemical reaction, ε_i . By arbitrarily specifying the values of ε_i , the mass of the particles as well as the amount of heat released or consumed by the chemical reactions was computed as functions of temperature. Such calculations were compared with the experimental DSC and TGA values to verify the validity of the proposed reaction mechanism.

The starting point for the mass and energy balances in a given particle is an arbitrary chemical reaction written as follows:



for which the reaction coordinate is defined by [29]:

$$d\varepsilon = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (2)$$

where n_i are the moles of the i -th species in the reacting mixture; namely, A , B , C , and D ; symbol ν_i represents the stoichiometric coefficient of the i -th species in the chemical

Table II.
Reaction Mechanisms Proposed for the Sulfide Particles

Mineral	Reaction Mechanism	Heat of Reaction [24], kJ	Reaction Number
CuFeS ₂	$CuFeS_2 + \frac{9}{5}O_2 \rightarrow \frac{1}{5}Cu_5FeS_4 + \frac{2}{5}Fe_2O_3 + \frac{6}{5}SO_2$	-572	1
	$Cu_5FeS_4 + \frac{29}{4}O_2 \rightarrow 5CuO + \frac{1}{2}Fe_2O_3 + 4SO_2$	-2014	2
	$CuFeS_2 + \frac{17}{4}O_2 \rightarrow \frac{1}{2}CuO \cdot CuSO_4 + \frac{1}{2}Fe_2(SO_4)_3$	-1571	3
	$Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3SO_2 + \frac{1}{2}O_2$	851	4
	$CuO \cdot CuSO_4 \rightarrow 2CuO + SO_2 + \frac{1}{2}O_2$	296	5
	$CuO \rightarrow \frac{1}{2}Cu_2O + \frac{1}{4}O_2$	64	6
	$Fe_2O_3 \rightarrow \frac{2}{3}Fe_3O_4 + \frac{1}{6}O_2$	77	7
FeS ₂	$FeS_2 + \frac{11}{4}O_2 \rightarrow \frac{1}{2}Fe_2O_3 + 2SO_2$	-834	8
	$Fe_2O_3 \rightarrow \frac{2}{3}Fe_3O_4 + \frac{1}{6}O_2$	482	9
CuS	$CuS + \frac{5}{4}O_2 \rightarrow \frac{1}{2}Cu_2O + SO_2$	-329	10
	$CuS + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow \frac{1}{2}Cu_2S + \frac{1}{2}SO_2$	-130	11
	$Cu_2S + \frac{5}{2}O_2 \rightarrow CuO \cdot CuSO_4$	-849	12
	$CuO \cdot CuSO_4 \rightarrow 2CuO + SO_2 + \frac{1}{2}O_2$	296	13
	$CuO \rightarrow \frac{1}{2}Cu_2O + \frac{1}{4}O_2$	64	14
Cu ₂ S	$Cu_2S + \frac{5}{2}O_2 \rightarrow CuO \cdot CuSO_4$	-849	15
	$CuO \cdot CuSO_4 \rightarrow 2CuO + SO_2 + \frac{1}{2}O_2$	296	16
	$CuO \rightarrow \frac{1}{2}Cu_2O + \frac{1}{4}O_2$	64	17

reaction; namely, a , b , c , and d . In the present context, A typically represents molecular oxygen, B represents the initial sulfide mineral, C indicates the solid product, and D may represent a gaseous product.

The number of moles of every species in the reacting mixture at any time can be obtained by integration of equation (2) to yield:

$$n_i = n_{i_0} + \nu_i \varepsilon \quad (3)$$

where n_{i_0} are the initial moles of the i -th species. Therefore, if the initial amount of every species and the reaction coordinate are known, the amount of all the species in the reacting mixture can be calculated from equation (3). The heat of reaction released or consumed by the chemical reaction up to temperature T will be:

$$Q_e(T) = \varepsilon \cdot \Delta H \quad (4)$$

where ΔH is the reaction enthalpy. In this notation, the value of ΔH is positive when the reaction is endothermic and negative when the reaction is exothermic.

The above procedure can readily be extended to a series of simultaneous chemical reactions. In such a case, the generalization of Equations (3) and (4) yield:

$$n_i = n_i^0 + \sum_{j=1}^R \varepsilon_j \nu_{ji} \quad (5)$$

and:

$$Q_e(T) = \sum_{j=1}^R \varepsilon_j \Delta H_j \quad (6)$$

in which n_i^0 is the initial number of moles of the i -th species in the reacting mixture, ε_j is the j -th reaction coordinate, ν_{ji} is the stoichiometric coefficient of the i -th species in the j -th chemical reaction, ΔH_j is the reaction enthalpy of the j -th chemical reaction, and R is the number of chemical reactions occurring simultaneously. Once n_i is computed from Equation (5), the mass of the particles at any time can be computed from:

$$m_p = \sum_{i=1}^k n_i M_i \quad (7)$$

where m_p is the particle mass, n_i and M_i are the number of moles and the molecular weight of the i -th species, respectively, and k is the total number of species present in the particle.

Table III shows the mass balance relationships developed for every species in the particles. The expressions in Table III were developed from the reaction mechanisms presented in Table II.

Table III.

Mass balance expressions for the species present in the particle.

Mineral	Equations	Restrictions
CuFeS ₂	$n_{\text{CuFeS}_2} = 1 - \varepsilon_1 - \varepsilon_3$ $n_{\text{Cu}_5\text{FeS}_4} = \frac{1}{5}\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ $n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{2}{5}\varepsilon_1 + \frac{1}{2}\varepsilon_2 + \varepsilon_4 - \varepsilon_7$ $n_{\text{CuO}} = 5\varepsilon_2 + \varepsilon_5 - \varepsilon_6$ $n_{\text{CuSO}_4} = \varepsilon_3 - \varepsilon_5$ $n_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{1}{2}\varepsilon_3 - \varepsilon_4$	$1 \geq \varepsilon_1 + \varepsilon_3$ $\frac{1}{5}\varepsilon_1 \geq \varepsilon_2$ $\frac{2}{5}\varepsilon_1 + \frac{1}{2}\varepsilon_2 + \varepsilon_4 \geq \varepsilon_7$ $5\varepsilon_2 + \varepsilon_5 \geq \varepsilon_6$ $\varepsilon_3 \geq \varepsilon_5$ $\frac{1}{2}\varepsilon_3 \geq \varepsilon_4$
FeS ₂	$n_{\text{FeS}_2} = 1 - \varepsilon_1$ $n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{1}{2}\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ $n_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \frac{2}{3}\varepsilon_2$	$\varepsilon_1 \leq 1$ $\frac{1}{2}\varepsilon_1 \geq \varepsilon_2$
CuS	$n_{\text{CuS}} = 1 - \varepsilon_1 - \varepsilon_2$ $n_{\text{Cu}_2\text{O}} = \frac{1}{2}\varepsilon_1 + \frac{1}{2}\varepsilon_5$ $n_{\text{Cu}_2\text{S}} = \frac{1}{2}\varepsilon_2 - \varepsilon_3$ $n_{\text{CuO} \bullet \text{CuSO}_4} = \varepsilon_3 - \varepsilon_4$ $n_{\text{CuO}} = 2\varepsilon_4 - \varepsilon_5$	$1 \geq \varepsilon_1 + \varepsilon_2$ $\frac{1}{2}\varepsilon_2 \geq \varepsilon_3$ $\varepsilon_3 \geq \varepsilon_4$ $2\varepsilon_4 \geq \varepsilon_5$
Cu ₂ S	$n_{\text{Cu}_2\text{S}} = 1 - \varepsilon_1$ $n_{\text{CuO} \bullet \text{CuSO}_4} = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$ $n_{\text{CuO}} = 2\varepsilon_2 - \varepsilon_3$ $n_{\text{Cu}_2\text{O}} = \frac{1}{2}\varepsilon_3$	$\varepsilon_1 \leq 1$ $\varepsilon_1 \geq \varepsilon_2$ $\varepsilon_3 \leq 2\varepsilon_2$

In this work, arbitrary values for the reaction coordinates ε_j were specified to compute the particle composition (Equation 5), heat of reaction (Equation 6) and particle mass (Equation 7) along the reaction path. The resulting values were compared with the experimental values obtained in the DSC and TGA experiments. Because a large number of ε_j values are possible that may fit the experimental data, the following criteria were established to restrict the ε_j values to those with physical significance: (a) all the ε_j values have an initial value of zero and increase with temperature up to an asymptotic value, (b) the values of n_i computed from Equation (5) may not be negative, (c) the chemical composition computed from Equation (5) should satisfy phase stability calculations at the given temperature by means of the HSC software [24], and (d) the chemical composition computed from Equation (5) should satisfy the XRD data reported in Table I. Table III shows the restrictions imposed from criterion (b).

Figure 10 shows the values of the reaction coordinates obtained from the above procedure for Reactions 1 through 17 in Table II. Figure 11 shows the corresponding species composition computed. All the calculations are based on 1 mol of the initial sulfide mineral. Figures 12 and 13 show that the comparison of the predicted values with the experimental values for the TGA and DSC data, respectively. In both cases, good agreement between the calculated and the experimental values is observed. This suggests that the proposed reaction mechanisms reasonably represent the actual reaction path of the particles during oxidation in the DSC/TGA unit.

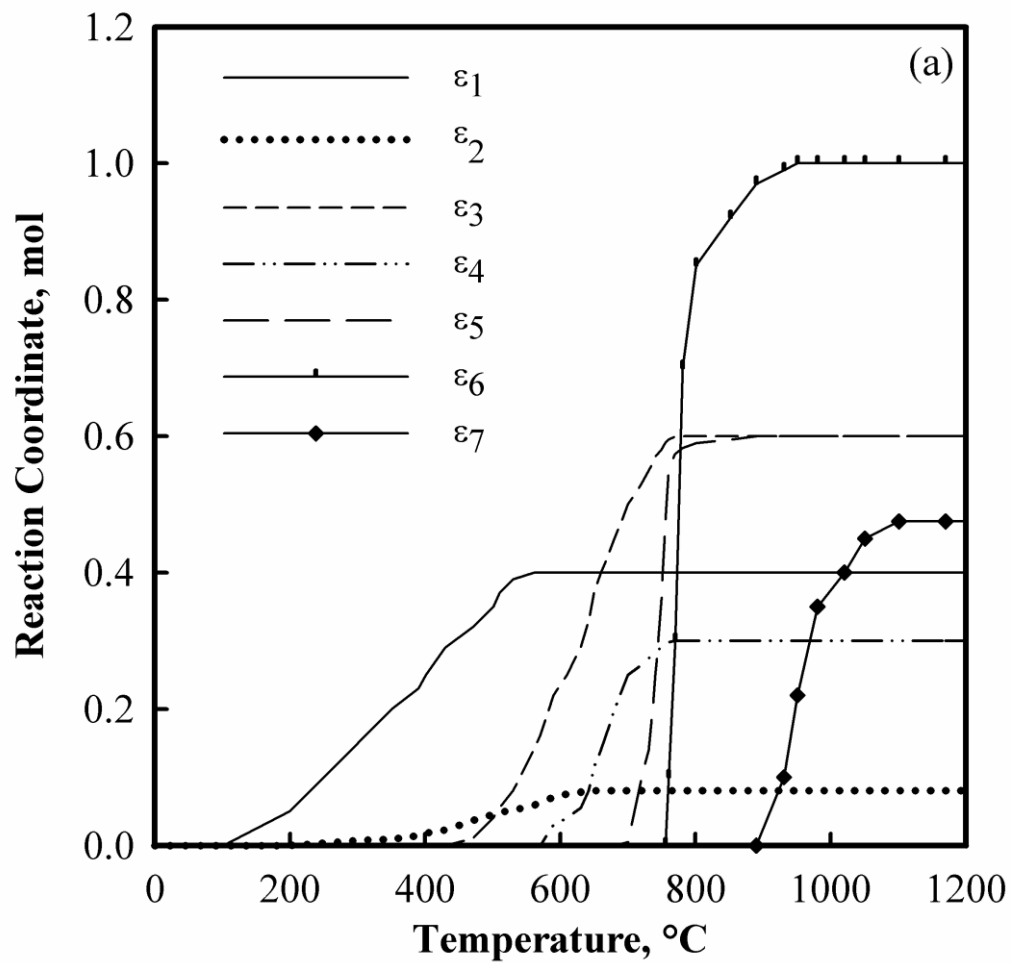


Figure 10. Values of the coordinate of reaction obtained for (a) CuFeS_2 , (b) FeS_2 , (c) CuS and (d) Cu_2S with 40 % O_2 ;

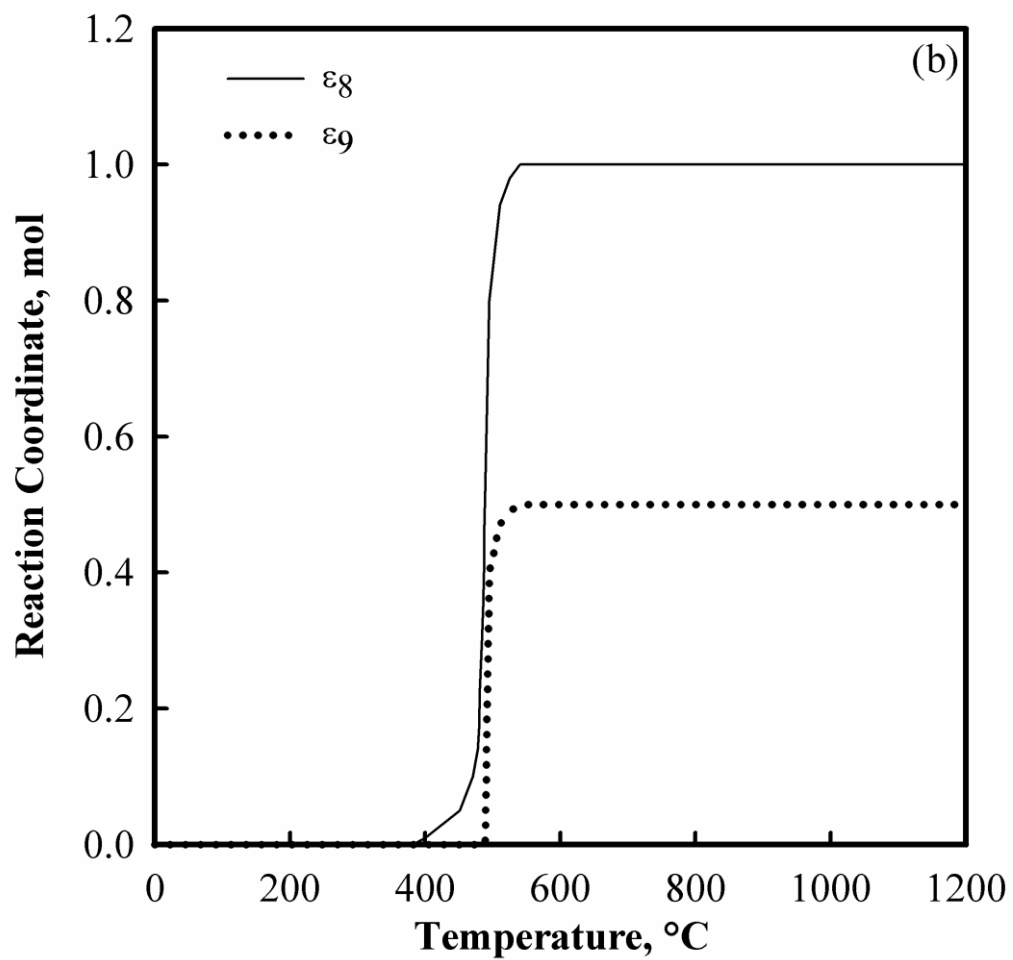


Figure 10. Values of the coordinate of reaction obtained for (a)CuFeS₂, (b)FeS₂, (c)CuS and (d)Cu₂S with 40 % O₂;

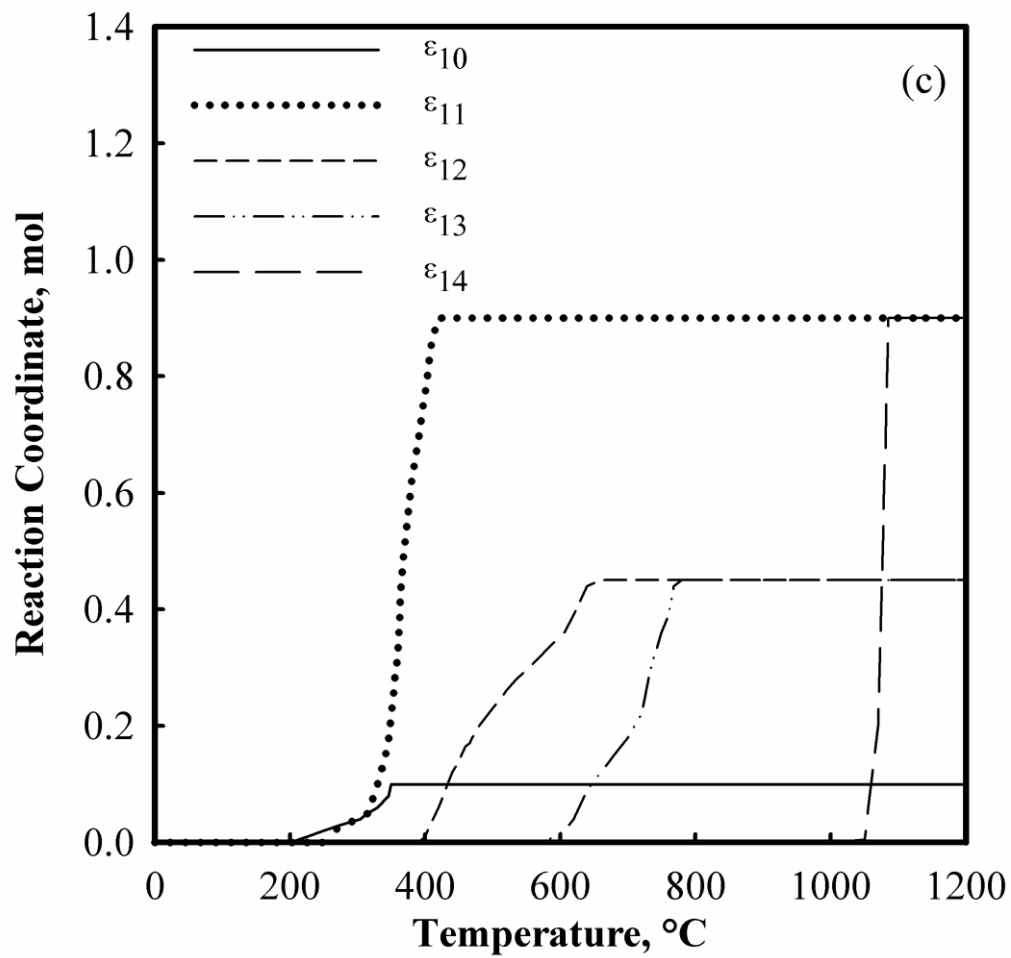


Figure 10. Values of the coordinate of reaction obtained for (a)CuFeS₂, (b)FeS₂, (c)CuS and (d)Cu₂S with 40 % O₂;

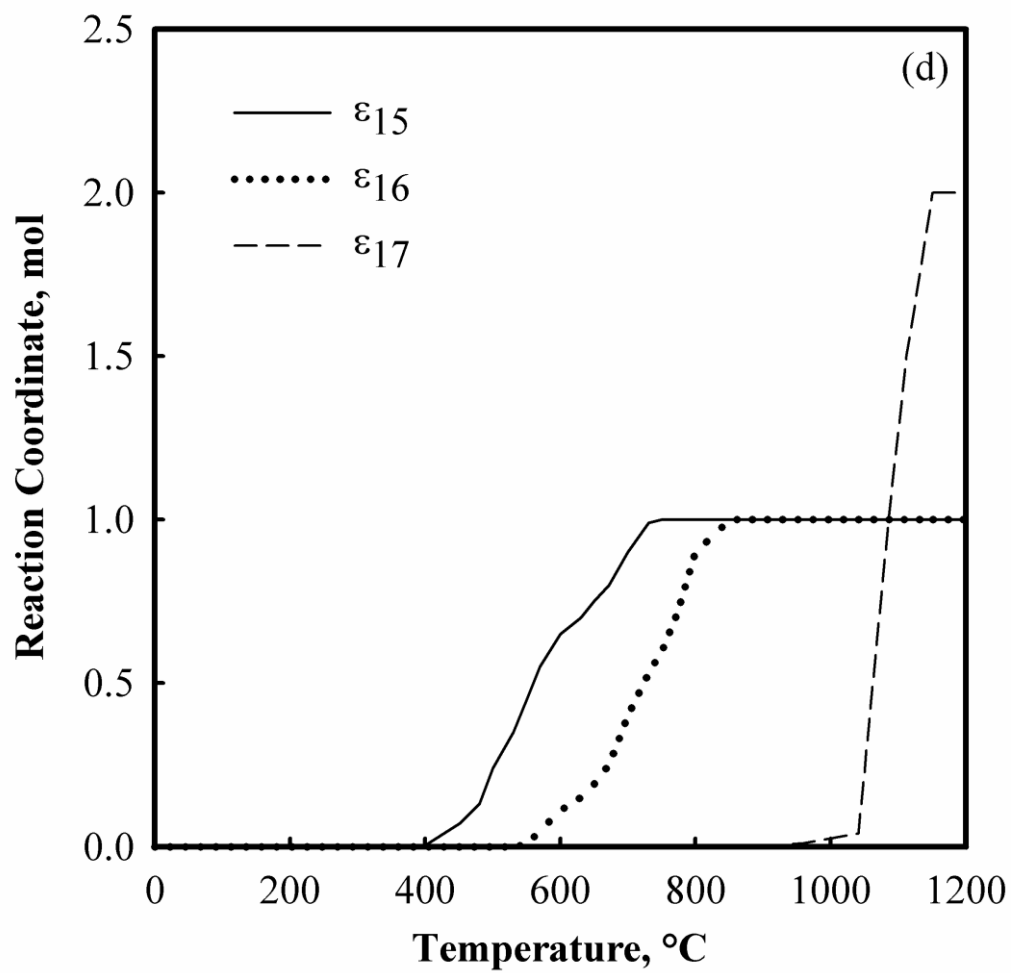


Figure 10. Values of the coordinate of reaction obtained for (a)CuFeS₂, (b)FeS₂, (c)CuS and (d)Cu₂S with 40 % O₂;

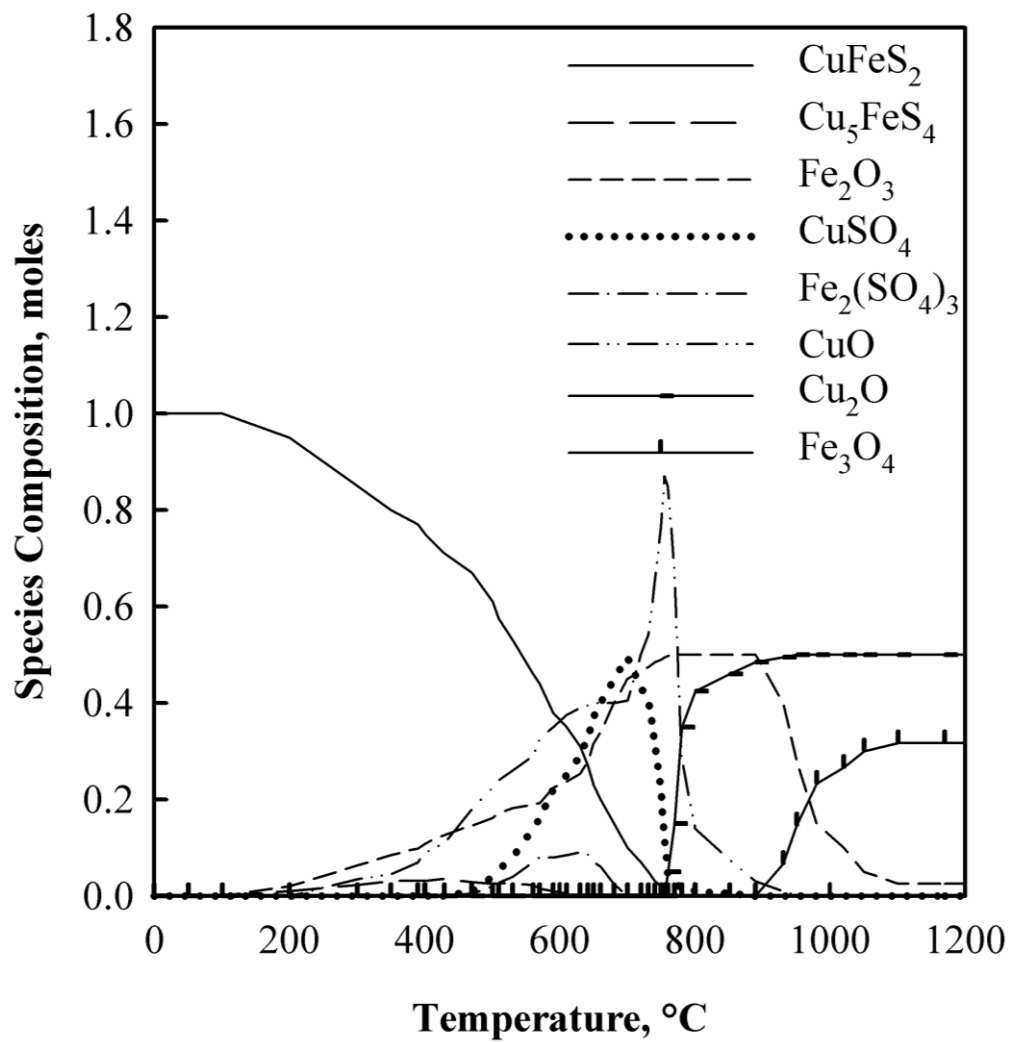


Figure 11. Species composition computed for the oxidation with 40 % O_2 ; (a) CuFeS_2 ,
(b) FeS_2 , (c) CuS and (d) Cu_2S

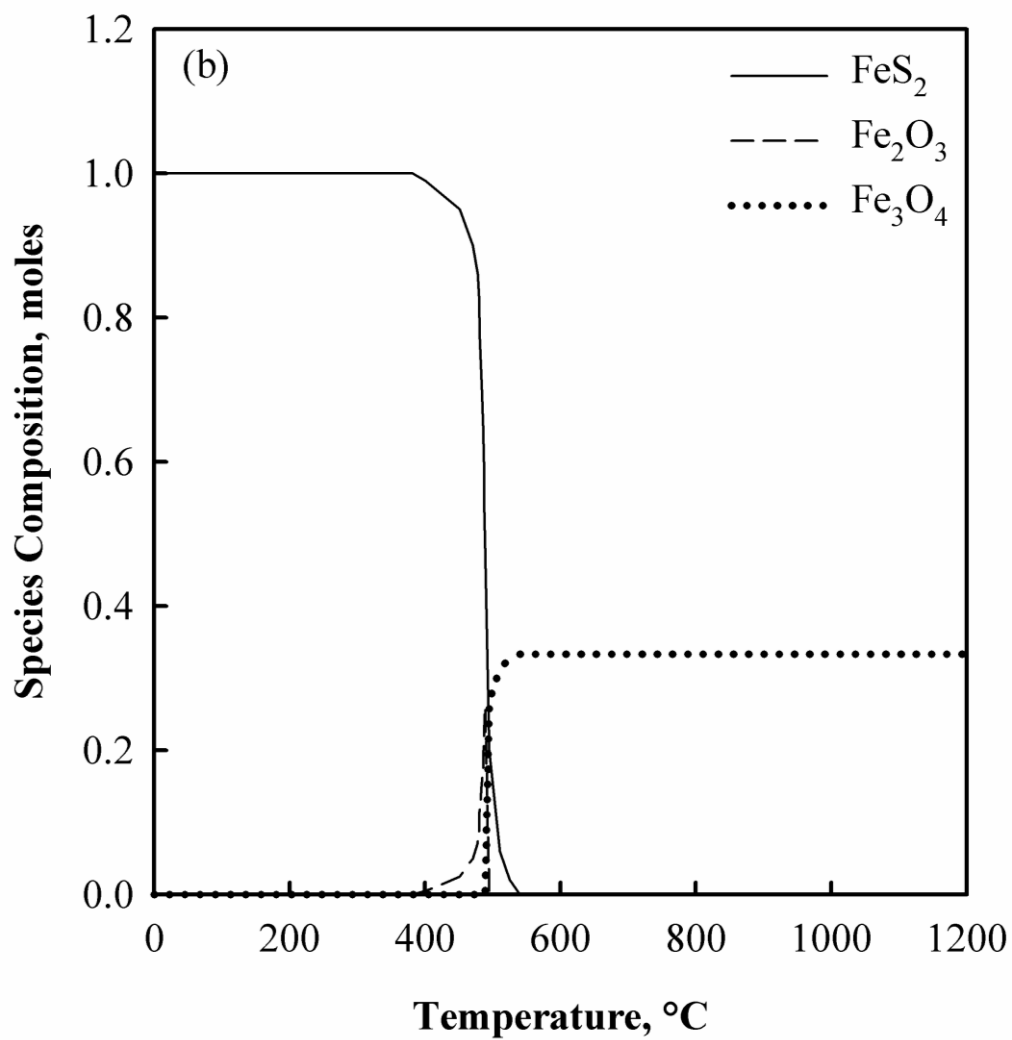


Figure 11. Species composition computed for the oxidation with 40 % O₂; (a)CuFeS₂, (b)FeS₂, (c)CuS and (d)Cu₂S

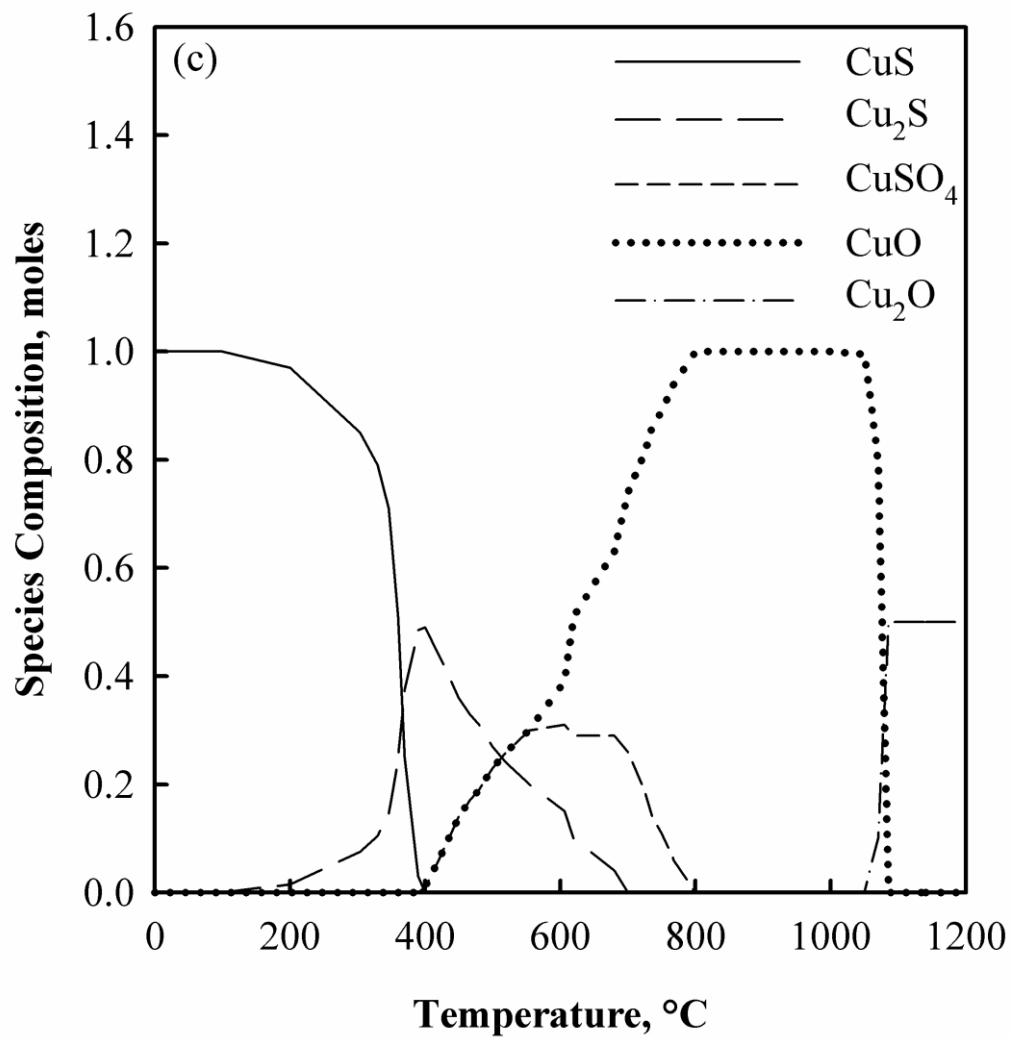


Figure 11. Species composition computed for the oxidation with 40 % O₂; (a)CuFeS₂, (b)FeS₂, (c)CuS and (d)Cu₂S

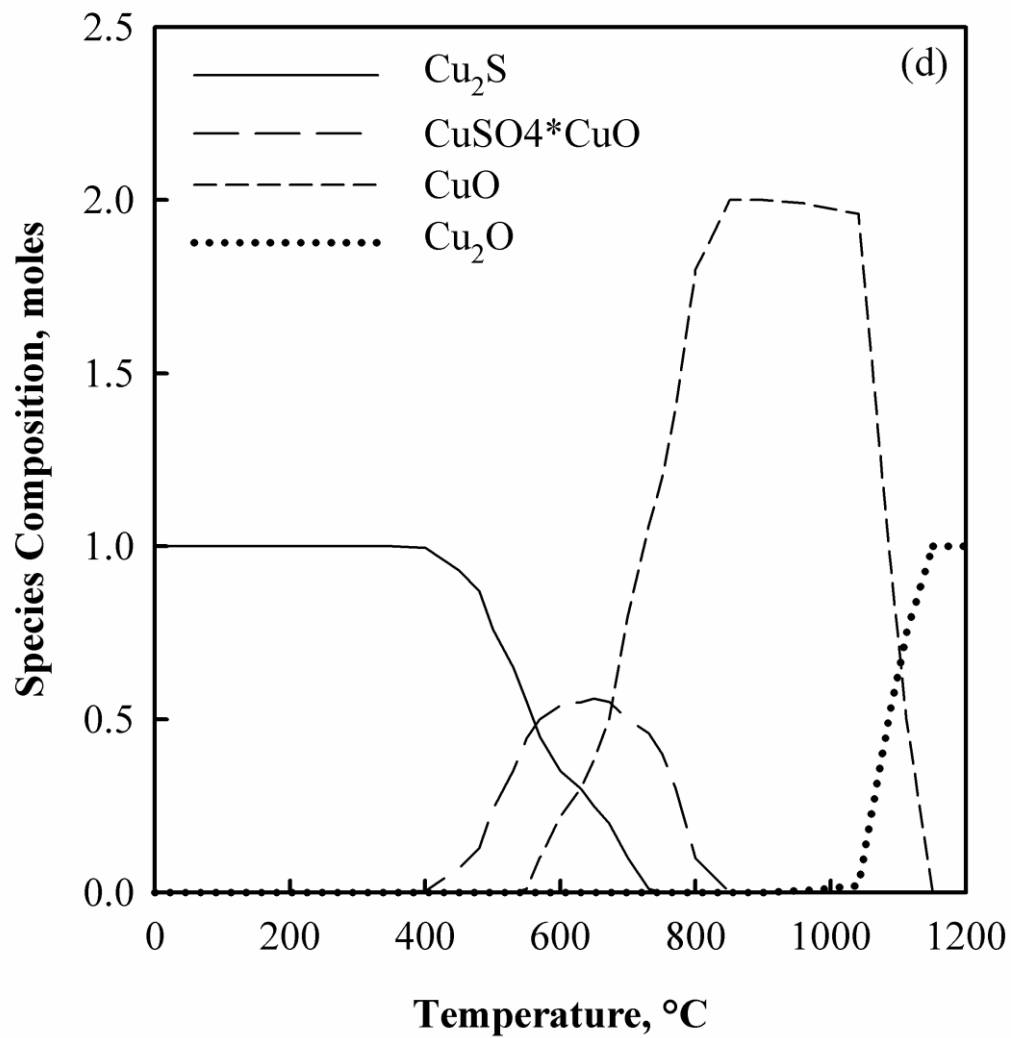


Figure 11. Species composition computed for the oxidation with 40 % O₂; (a)CuFeS₂, (b)FeS₂, (c)CuS and (d)Cu₂S

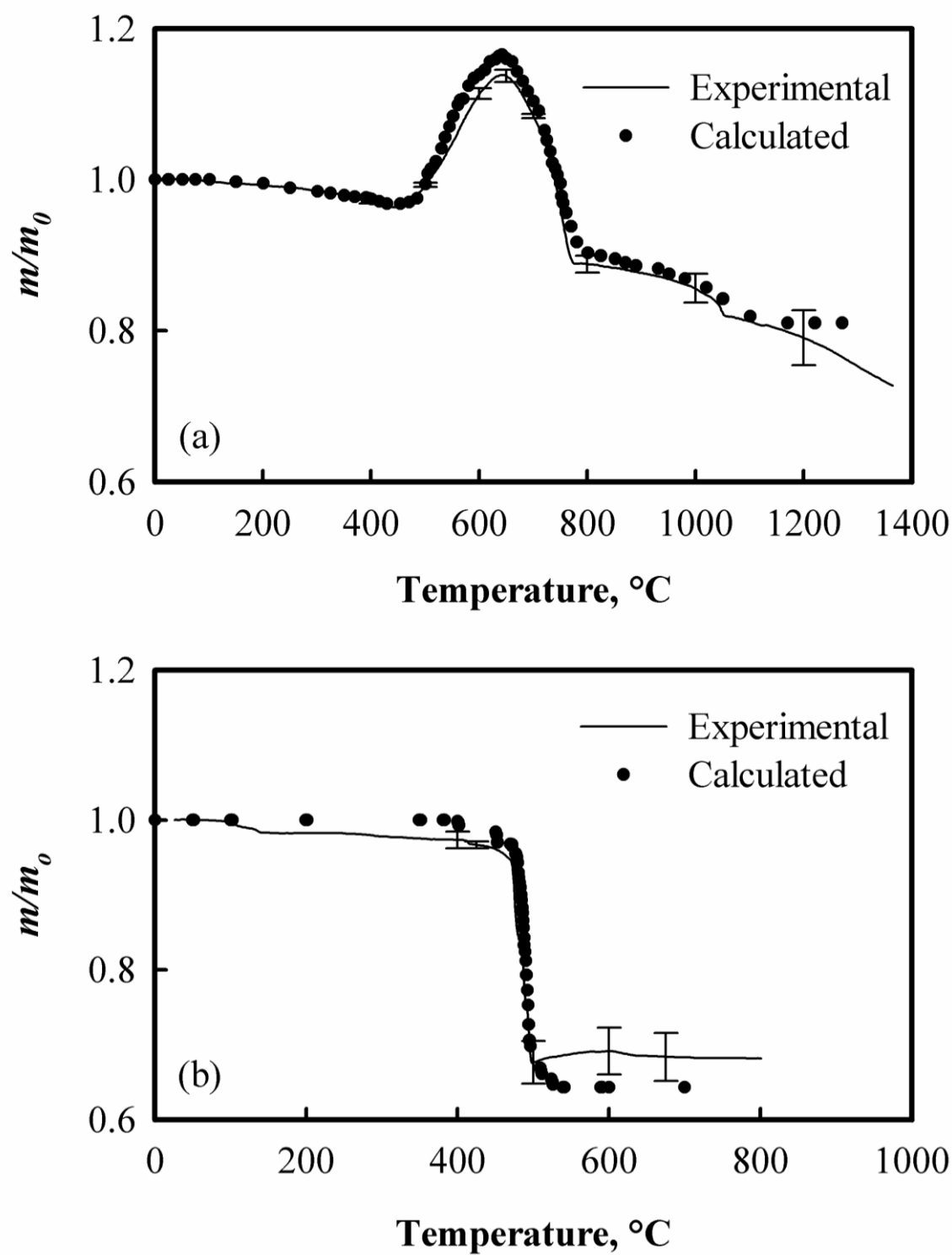


Figure 12. Experimental and calculated values of particle mass for the oxidation with 40 % O_2 ; (a) CuFeS_2 , (b) FeS_2 , (c) CuS and (d) Cu_2S

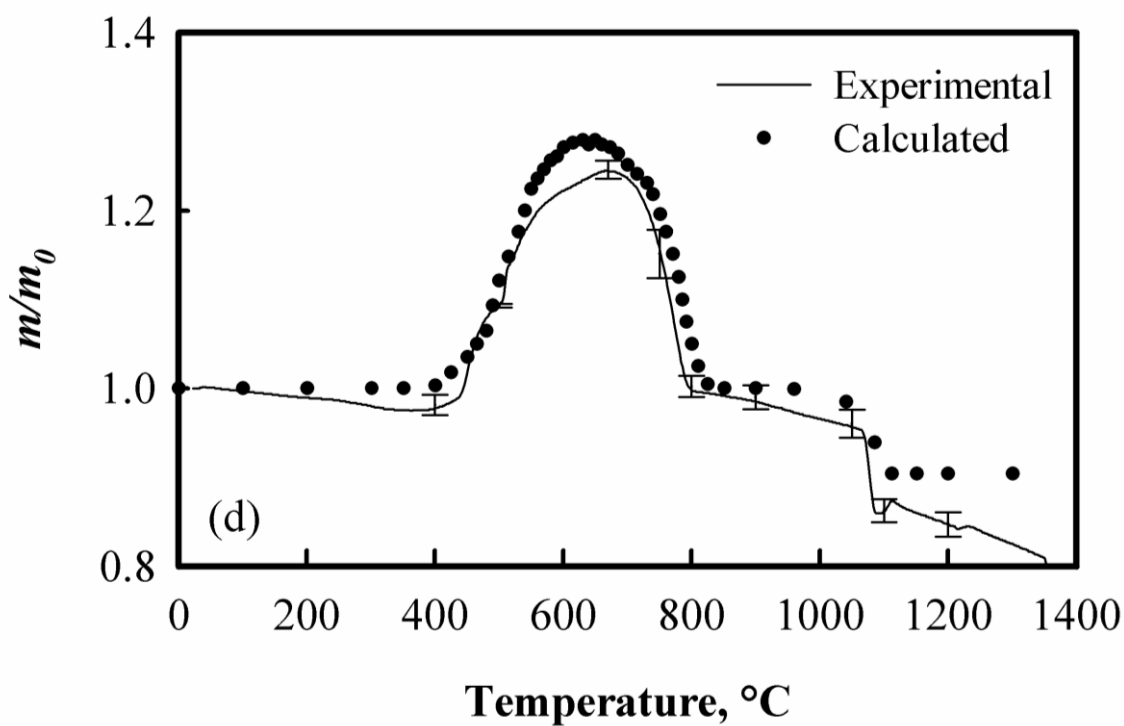
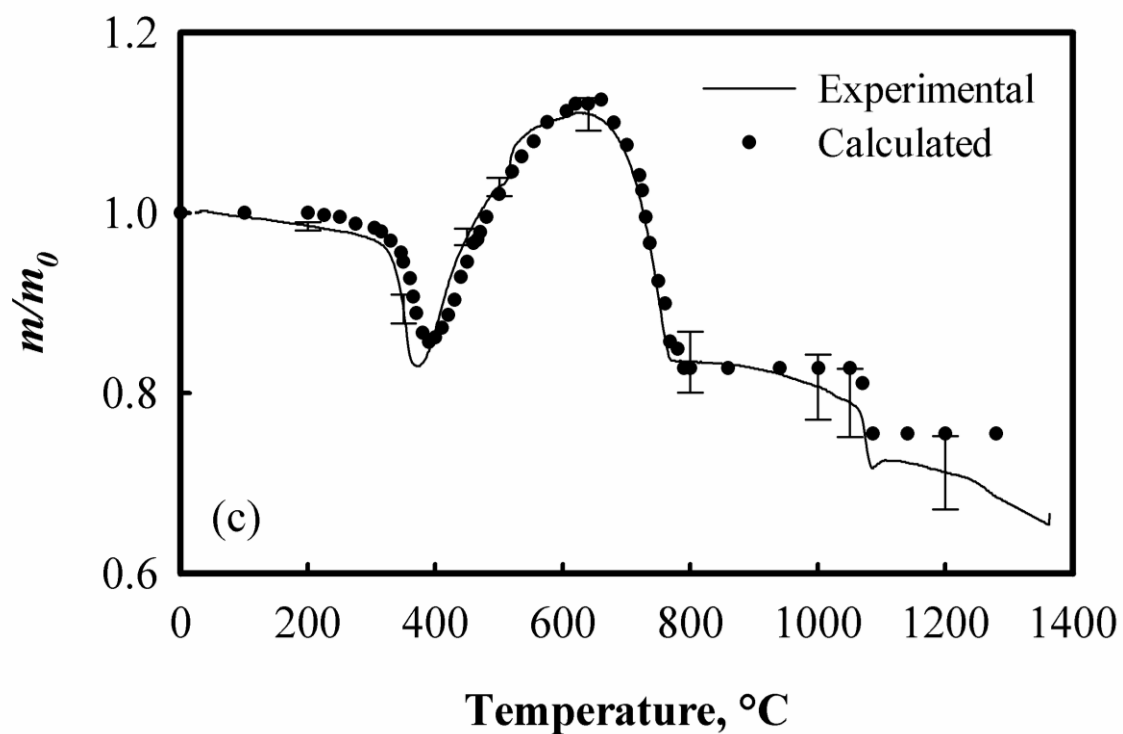


Figure 12. Experimental and calculated values of particle mass for the oxidation with 40 % O_2 ; (a) CuFeS_2 , (b) FeS_2 , (c) CuS and (d) Cu_2S

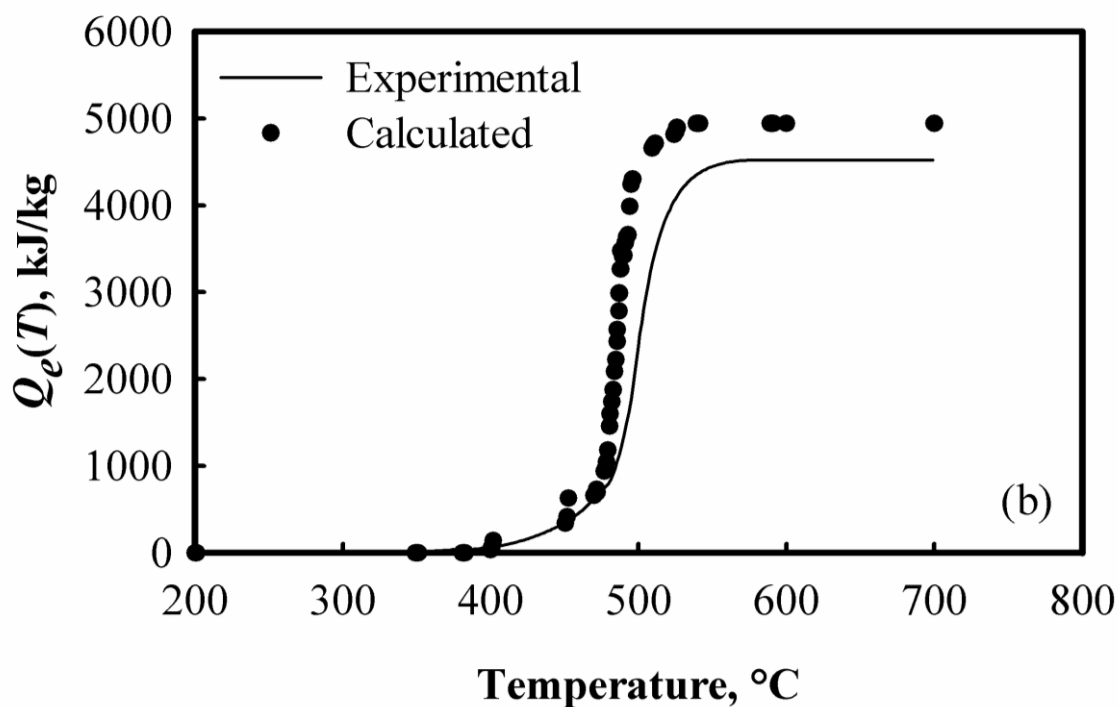
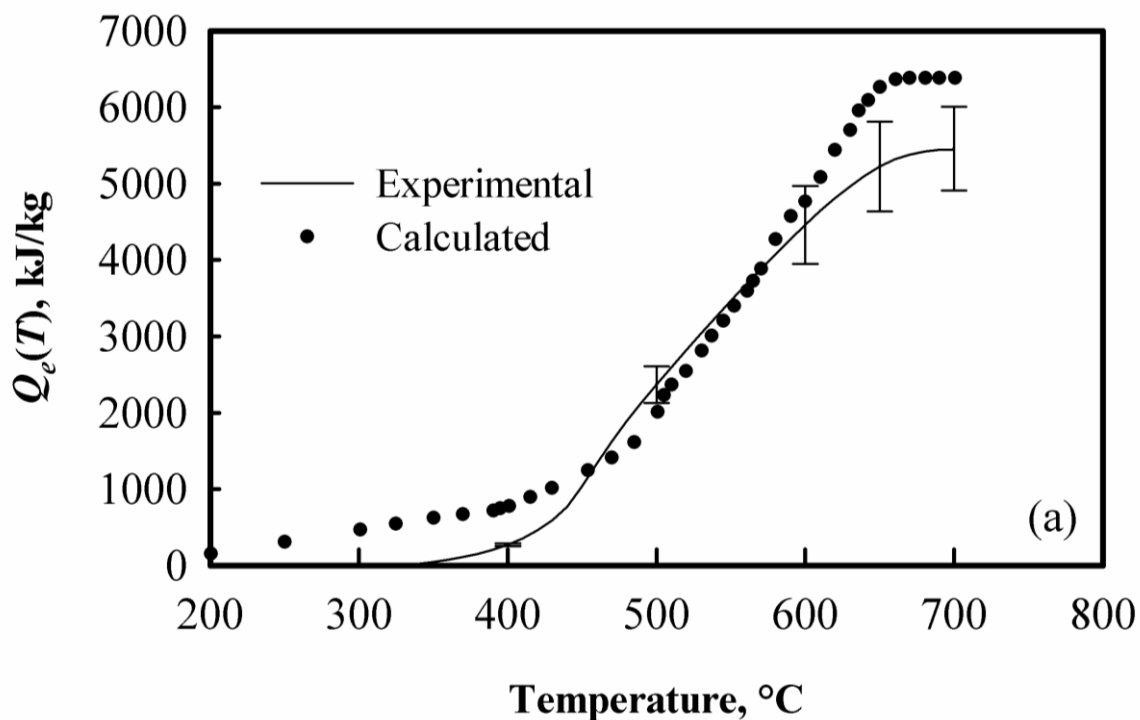


Figure 13. Experimental and calculated values of the cumulative exothermic heat of reaction with 40% O_2 in the process gas; (a) CuFeS_2 , (b) FeS_2 , (c) CuS and (d) Cu_2S

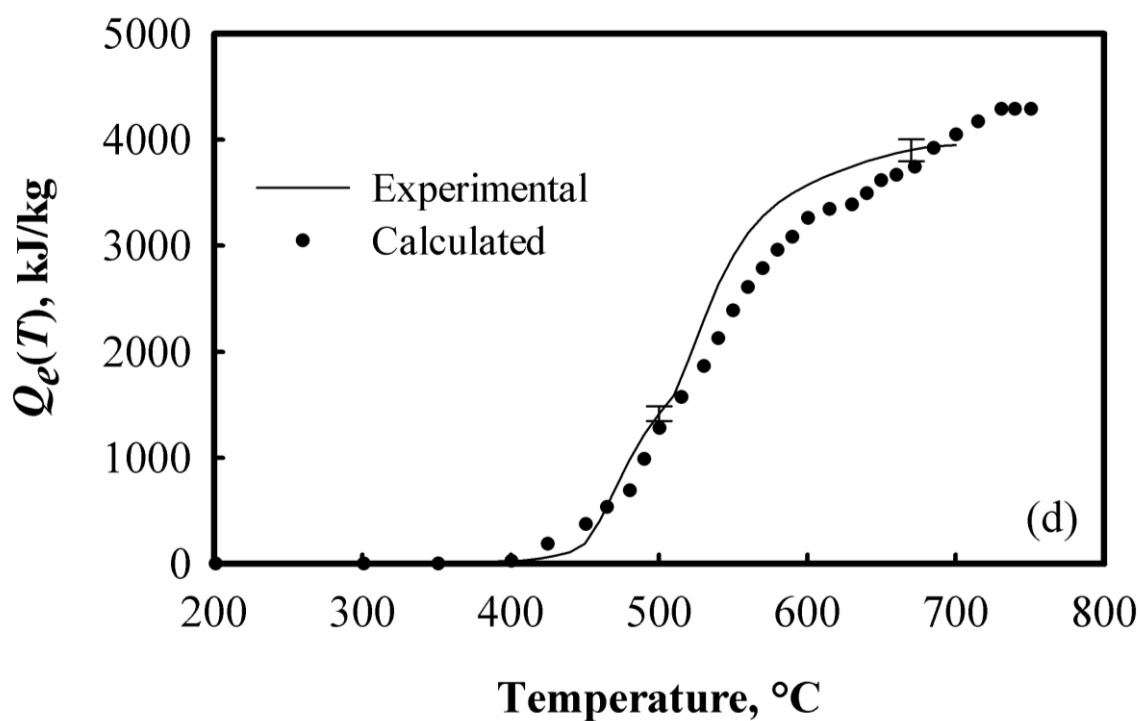
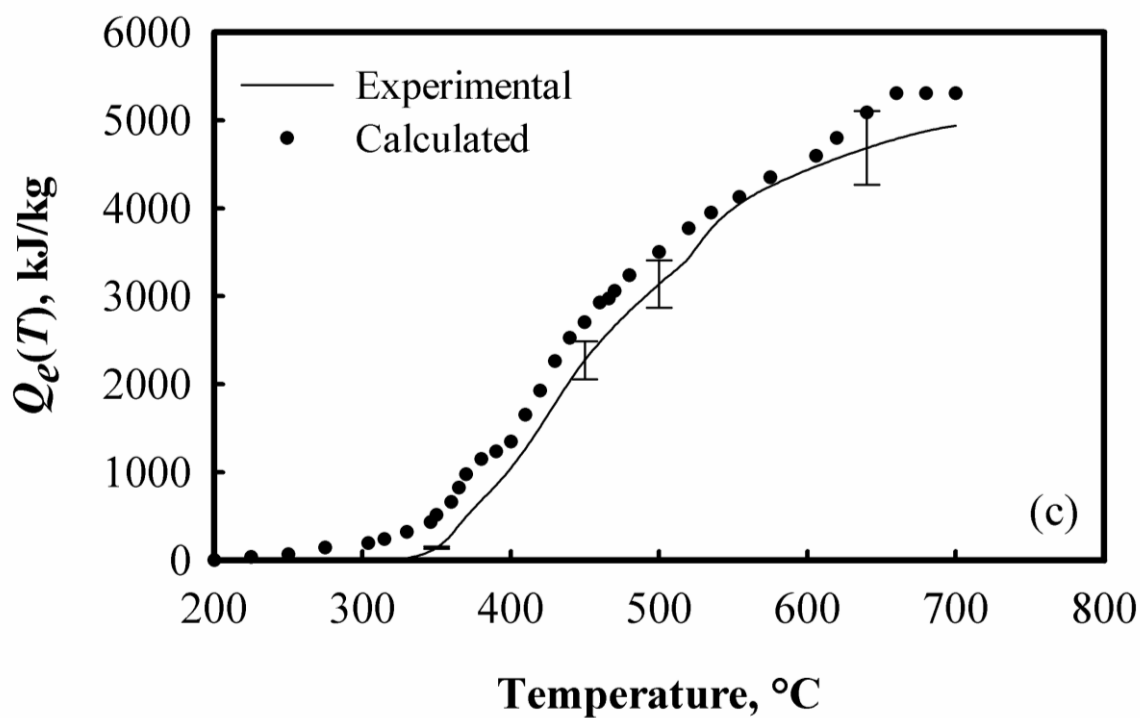


Figure 13. Experimental and calculated values of the cumulative exothermic heat of reaction with 40% O_2 in the process gas; (a) CuFeS_2 , (b) FeS_2 , (c) CuS and (d) Cu_2S

Development of Overall Kinetic Models

Because the reaction path represented by reactions (1) through (17) are complex, the development of a comprehensive kinetic model should involve the incorporation of the transport of heat, mass, and reaction kinetics. In this work, a simplified approach was followed by representing the global evolution of heat from the reacting particles during oxidation. An overall conversion α was defined by:

$$\alpha = \frac{Q_e(T)}{Q_{exo}} \quad (8)$$

where $Q_e(T)$ is the cumulative exothermic heat of reaction up to temperature T , and Q_{exo} is the total heat of reaction of the exothermic processes, shown in Figure 7. The overall reaction rate $d\alpha/dt$ was assumed to be proportional to a function of the overall conversion:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k f(\alpha) \quad (9)$$

where k is the apparent kinetic constant and was assumed to obey the Arrhenius equation. Let β be the heating rate of the particles; the following expression is obtained upon algebraic manipulations:

$$\ln \frac{(d\alpha/dT)}{f(a)} = -\frac{E_a}{RT} + \ln \frac{A}{\beta} \quad (10)$$

Thus, by plotting the left-hand side of Equation (10) versus $1/T$, the apparent kinetic constants E_a and A may be obtained by fitting the experimental data to a linear relationship. Function $f(\alpha)$ was selected by testing several functions reported in literature and choosing the expression providing the best fit.

From the above procedure, the Zhuralev, Lesokin and Tempelman model was selected to represent the oxidation of chalcopyrite, pyrite and covellite:

$$f(\alpha) = \frac{3}{2}(1-\alpha)^{\frac{4}{3}} \left\{ \left[\frac{1}{(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}} \right] - 1 \right\}^{-1} \quad (11)$$

For chalcocite, the second order law model was used:

$$f(a) = (1-\alpha)^2 \quad (12)$$

The resulting values of the model parameters are shown in Table IV. Overall, a good agreement between the computed and the experimental data was obtained, as the correlation parameters reported in Table IV are all in the range of 0.968 to 0.994.

Table IV.

Kinetic Models for the Oxidation of Mineral Particles

Mineral	Selected Model	A (min ⁻¹)	E _a (kJ/mol)	r ²
CuFeS ₂	Zhuralev, Lesokin and Tempelman	7.45x10 ¹²	210.17	0.968
FeS ₂	Zhuralev, Lesokin and Tempelman	4.45x10 ³⁰	461.67	0.997
CuS	Zhuralev, Lesokin and Tempelman	6.92x10 ⁵	0.10	0.975
Cu ₂ S	Second order law	2.84x10 ¹¹	0.17	0.974

Conclusions

In this work, an experimental study on the oxidation of CuFeS_2 , FeS_2 , CuS and Cu_2S at high temperatures was conducted by means of DSC and TGA techniques. The oxidation characteristics of all the minerals were determined in terms of the temperature of incipient reaction, the total exothermic heat of reaction, morphology, and mineralogy of the reacted particles.

The SEM analyses showed that particles of CuFeS_2 , FeS_2 and Cu_2S were initially nonporous and presented irregular shapes, whereas CuS particles presented a porous structure. The oxidation products of CuFeS_2 , CuS and Cu_2S particles were porous and round in shape, whereas the pyrite oxidations products looked melted and agglomerated.

Reaction mechanisms were proposed to explain the behavior of the DSC and TGA experiments during particle oxidation. The proposed reactions mechanisms were validated by comparing the calculated DSC and TGA thermograms with the experimental values.

Overall kinetic expressions were developed to represent the evolution of the heat of reaction during particle oxidation. The Zhuralev, Lesokin and Tempelman model was used for chalcopyrite, pyrite, and covellite particles. The second order law model was used for chalcocite particles.

Acknowledgments

The authors acknowledge the financial support by CONACYT (National Council of Science and Technology of Mexico) under Grant CONACYT-40922U, which provided the funds for this investigation and a scholarship grant for SEPF. The authors thank Mr. Israel Gradilla for his help during the SEM analyses and Mrs. Eloisa Aparicio for conducting the XRD analyses of the reacted particles.

REFERENCIAS

1. Davenport, W.G. and Partelpoeg, E.H., *Flash Smelting: Analysis, Control, and Optimization*. 1987, Oxford: Pergamon.
2. Matousek, J.W., *The Influence of Concentrate Grade on the Performance of a Copper Flash Smelting Furnace*. Cim Bulletin, 1993. **86**(971): p. 126-129.
3. Perez-Fontes, S.E., *Determinación de las Características de Oxidación de Minerales Sulfurosos a Altas Temperaturas*, in *Ingeniería Química*. 2004, Universidad de Sonora: Hermosillo, Sonora.
4. Prieto-Lopez, L.O., *Mécanismos de Oxidación de Minerales Sulfurosos a Altas Temperaturas*, in *Ingeniería Química*. 2005, Universidad de Sonora: Hermosillo.
5. Speyer, T., *Thermal Analysis of Materials*, ed. M.D. Inc. 1993, New York.
6. Tsukada, H., Asaki, Z., Tanabe, T., and Kondo, Y., *Oxidation of Mixed Copper-Iron Sulfide*. Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy, 1981. **12**(3): p. 603-609.
7. Dunn, J.G., *The oxidation of sulphide minerals*. Thermochemica Acta, 1997. **300**(1-2): p. 127-139.
8. Dimitrov, R.I. and Boyanov, B.S., *Oxidation of metal sulphides and determination of characteristic temperatures by DTA and TG*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2000. **61**(1): p. 181-189.
9. Perez-Tello, M., Sohn, H.Y., and Lottiger, J., *Determination of the oxidation characteristics of solid copper matte particles by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis*. Minerals & Metallurgical Processing, 1999. **16**(2): p. 1-7.
10. Dunn, J.G. and Jayaweera, S.A.A., *Applications of Thermoanalytical Methods to Studies of Flash Smelting Reactions*. Thermochemica Acta, 1985. **85**(APR): p. 115-118.
11. Zivkovic, Z., Strbac, N., Zivkovic, D., Velinovski, V., and Mihajlovic, I., *Kinetic study and mechanism of chalcocite and covellite oxidation process*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2005. **79**(3): p. 715-720.

12. Chaubal, P.C., in *Chemical Engineering*. 1986, University of Utah: Salt Lake City.
13. Jorgensen, F.R. and Segnit, E.R., *Copper Flash Smelting Simulation Experiments*. Proc. Australas. Inst. Min. Metall, 1977. **261**: p. 39-46.
14. Jorgensen, F.R., *Heat Transfer Mechanism in Ignition of Nickel Sulphide Concentrate under Simulated Flash Smelting Conditions*. Australas Inst. Min. Metall, 1979(271): p. 21-25.
15. Jorgensen, F.R.A., *Combustion of Pyrite Concentrate under Simulated Flash-Smelting Conditions*. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy Section C-Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 1981. **90**(MAR): p. C1-C9.
16. Jorgensen, F.R., *Single Particle Combustion of Chalcopyrite*. Australas Inst. Min. Metall, 1983: p. 37-46.
17. Thomas, A., Grace, J.R., and Samarasekera, I.V., *Combustion of copper concentrate particles in a stagnant gas furnace*. Canadian Metallurgical Quarterly, 2000. **39**(2): p. 187-193.
18. Rao, V.V.N.S. and Abraham, K.P., *Kinetics of Oxidation of Copper Sulfide*. Metall. Trans, 1971(2): p. 2463-2470.
19. Dunn, J.G. and Muzenda, C., *Thermal Oxidation of Covellite (CuS)*. Thermochemica Acta, 2001. **369**(1-2): p. 117-123.
20. Asaki, Z., Atsumi, T., and Kondo, Y., *Oxidation of Fe1-Xs Pellet*. Transactions of the Japan Institute of Metals, 1986. **27**(5): p. 351-360.
21. Asaki, Z., Ueguchi, A., Tanabe, T., and Kondo, Y., *Oxidation of Cu2s Pellet*. Transactions of the Japan Institute of Metals, 1986. **27**(5): p. 361-371.
22. Zivkovic, Z.D., Milosavljevic, N., and Sestak, J., *Kinetics and Mechanism of Pyrite Oxidation*. Thermochemica Acta, 1990. **157**(2): p. 215-219.
23. Pérez-Tello, M. Nicanor, B.I., Robles, V.A., and Brown, F. *Determinación de las Características de Oxidación de Partículas de Concentrados Mediante Técnicas de Análisis Térmico*. in *XII Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva*. 2002. Morelia, Michoacan.

24. Outokumpu, O., *HSC Chemistry for Windows*. 2002, Outokumpu Research: Pori, Finland.
25. Brown, M.E., *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2003, Netherlands: Rhodes University.
26. Löttiger, J., *Oxidation Characteristics of Solid Copper Matte Particles*. 1995, Royal Institute of Technology: Stockholm.
27. Kelly, E.G. and Spottiswood, D.J., *Introducción al Procesamiento de Minerales*, ed. E. Limusa. 1990.
28. Suominen, R.O., Jokilaakso, A., Taskinen, P., and Lilius, K., *Morphology and Mineralogy of Copper Matte Particles Reacted in Simulated Flash Converting Conditions*, ed. S.J.o. Metallurgy. Vol. 23. 1994, New York.
29. Smith, J.M. and Van Ness, H.C., *Introducción to Chemical Engineering Thermodynamics*. 3rd ed. 1985, Singapore: Mc-Graw Hill.
30. Stefanova, V., Genevski, K., and Stefanov, B., *Mechanism of Oxidation of Pyrite, Chalcopyrite and Bornite during Flash Smelting*. Canadian Metallurgical Quarterly, 2004. **43**(1): p. 75-88.