

# Universidad de Huelva

Departamento de Ciencias de la Tierra



## Estudio termodinámico y cinético del proceso de conversión en la metalurgia extractiva del cobre

**Memoria para optar al grado de doctora  
presentada por:**

**Marta Vázquez Vázquez**

Fecha de lectura: 19 de diciembre de 2023

Bajo la dirección de los doctores:

Ignacio Moreno-Ventas Bravo

Manuel Jesús Díaz Blanco

Roberto Parra Figueroa

**Huelva, 2023**



# Universidad de Huelva

Departamento de Ciencias de la Tierra



## **ESTUDIO TERMODINÁMICO Y CINÉTICO DEL PROCESO DE CONVERSIÓN EN LA METALURGIA EXTRACTIVA DEL COBRE**

Memoria para optar al grado de doctora presentada por:

**Marta Vázquez Vázquez**

Fecha de lectura prevista: Octubre 2023

Bajo la dirección de los doctores:

Dr. Ignacio Moreno-Ventas Bravo

Dr. Manuel Jesús Díaz Blanco

Dr. Roberto Parra Figueroa

Huelva, 2023

**Universidad de Huelva**

Facultad de Ciencias Experimentales



---

**ESTUDIO TERMODINÁMICO Y CINÉTICO  
DEL PROCESO DE CONVERSIÓN EN LA  
METALURGIA EXTRACTIVA DEL COBRE**

---

Memoria para optar al grado de doctora presentada por:

**Marta Vázquez Vázquez**

Programa de doctorado

Ciencia y Tecnología Industrial y Ambiental

Directores:

Dr. Ignacio Moreno-Ventas Bravo

Dr. Manuel Jesús Díaz Blanco

Dr. Roberto Parra Figueroa

Huelva, 2023



“Las metas son el resultado final de una larga y dura lucha que se forma con el fruto de todos los esfuerzos”

(Hermann J. Steinherr)

## **Agradecimientos.**

Durante el desarrollo de esta tesis son innumerables las personas que me han aportado su ayuda para lograr conseguir mi objetivo. Es imposible nombrar a cada una de ellas, pero intentaré remarcar las más significativas para mí, y que en este periodo de tiempo, me han brindado su mano para ayudarme de forma directa o indirecta en la elaboración de mi Tesis Doctoral.

En primer lugar, me gustaría agradecer a una de las personas de las que más apoyo he recibido, mi director de tesis Ignacio Moreno-Ventas Bravo. Su ayuda no solo ha sido académica, sino que ha sido un gran apoyo moral, animándome cuando más lo necesitaba y aportando su ayuda incluso cuando no creía que fuera necesaria. Gracias a él he podido alcanzar lo que nunca hubiera imaginado. Nunca tendré las suficientes palabras de agradecimiento.

A Manuel Jesús Díaz Blanco, por apoyarme y confiar en mi desde el primer día, brindándome las llaves de su laboratorio sin apenas conocerme y siempre resolviendo los problemas que fueron aconteciendo.

A Roberto Parra Figueroa, por ser mi director en la distancia. Sin su ayuda no hubiera sido posible realizar mi estancia académica en su universidad de origen (Universidad de Concepción). Gracias a esa estancia pude realizar gran parte de la experimentación objetivo de esta tesis.

A la universidad de Huelva por permitirme realizar este trabajo de investigación en colaboración con Atlantic Copper S.L.U mediante su convocatoria de ayudas para la realización de doctorados industriales. Gracias a esta oportunidad que me fue brindada, he podido realizar toda mi tesis doctoral como una trabajadora más en la empresa, lo que ha propiciado mi permanencia en ella.

A Atlantic Copper S.L.U. y a todos sus trabajadores, que desde el primer día han sido mis compañeros, quiero agradecer su ayuda y apoyo en todo momento. En especial quisiera agradecer a Guillermo Rios, mi director de departamento, y a Irene Ruiz, mi tutora en la empresa. Ambos han sido de gran apoyo durante toda mi estancia en el grupo de innovación y tecnología.

A mi familia, en especial a mis padres, mi hermana, mi pareja, y a mis amigos, todos ellos han sido mi principal sostén. De no haber sido por sus palabras de aliento en los momentos más difíciles, no hubiera podido continuar.

Por último, me gustaría agradecer a todas las personas que he ido conociendo durante la realización de mi Tesis doctoral, a mis compañeros de la Universidad de Huelva, de la Universidad de Concepción y del Pyrosearch, que de una manera u otra me han ayudado enormemente. Todos habéis sido de gran ayuda para mí.

### **Publicaciones derivadas de la tesis doctoral.**

Publicado en: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (Published: 03 December 2019)

Título: **Kinetic of pyrite thermal degradation under oxidative environment.**

Autores: M. Vázquez, I. Moreno-Ventas, I. Raposo, A. Palma & M. J. Díaz.

Resumen:

Pyrite is the most common mineral in polymetallic sulphides ores. In order to apply the combustion group theory to the pyrometallurgical processes that occur in the reaction shaft, it is necessary to know the kinetic processes that happen in pyrite. In this study, thermogravimetric analysis was carried out under oxidative atmospheric conditions with 100% O<sub>2</sub> and a heating ramp of 5, 10, 15 and 20 °C min<sup>-1</sup>. The material used was pyrite with a grain size of 63–125 µm. From the thermogravimetric data, we got the kinetic parameters of the oxidative reactions of pyrite. The different kinetic methods used in this study have been E1641-16 ASTM, Ozawa–Flynn–Wall, Kissinger–Akahira–Sunose and Friedman. These methods were used for obtaining the kinetic parameters through regression analysis, sum of squares, mean residuals between experimental and calculated values and Student coefficient (95%) and to determine which kinetic method is the most suitable to describe the kinetics of pyrite oxidation.

DOI:

<https://doi.org/10.1007/s10973-019-09098-4>

Publicado en: Mining, Metallurgy & Exploration (Published: 26 March 2020)

Título: **Kinetic evolution of chalcopyrite thermal degradation under oxidative environment.**

Autores: M. Vázquez, I. Moreno-Ventas, I. Raposo, A. Palma & M. J. Díaz.

Abstract:

The oxidative degradation kinetics of chalcopyrite have been studied by thermogravimetric analysis (TGA). The obtained data are necessary for the kinetic description of the flash fusion process, which can contribute to the optimization of the smelting process in copper extractive metallurgy. Activation energy ( $E_a$ ) evolutions of the involved processes have been determined by several isoconversional methods; in this sense, the chalcopyrite oxidation processes could be adequately described, among studied models (E1641–16, Ozawa–Flynn–Wall, Kissinger–Akahira–Sunose and Friedman), by the Kissinger–Akahira–Sunose kinetic model. Using this method,  $E_a$  and A values are found to be very dependent on the conversion. Under lower conversion levels, higher  $E_a$  and A values have been calculated with respect to that found for medium and higher conversion levels.

DOI:

<https://doi.org/10.1007/s42461-020-00204-x>

Publicado en: High Temperature Corrosion of Materials (Published: 28 July 2023)

Título: **Thermal oxidative degradation of pure Cu<sub>2</sub>S and industrial white metal.**

Autores: M. Vázquez Vázquez, M. J. Díaz Blanco, R. A. Parra Figueroa, E. R. Balladares Varela, O. Jerez Riveros, M. Cuevas Cerda, I. Moreno-Ventas Bravo.

Abstract:

The kinetics of the thermal oxidative degradation of white metal and Cu<sub>2</sub>S have been studied by thermogravimetric analysis (TG), which was carried out under atmospheric oxidative conditions (O<sub>2</sub> 100%) with a heating ramp of 5, 10, 15 and 20°C min<sup>-1</sup>. Each experiment was performed three times, the indicated values being the average of the three experiments. The experimental data were evaluated using isoconversional models based on the Arrhenius equation. The models are constructed using first order mechanisms in the reactions and therefore, since most of them present adequate regression coefficients, it can be verified that order 1 is the most predominant order among the reactions found. In addition, the Kissinger-Akahira-Sunose model, which has the highest regression coefficient, is considered to be the most optimal. Similar behavior was recorded between Cu<sub>2</sub>S and white metal, as well as a similar regular increase in Ea of 10-30 kJ mol<sup>-1</sup> for both materials. The reactions that took place during the oxidation of white metal and Cu<sub>2</sub>S were determined using a computational model based on thermodynamics developed in this work. The identified phases include CuSO<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>O, CuO, CuO·CuSO<sub>4</sub>.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s11085-023-10169-z>



## ÍNDICE

Resumen.....	4
Abstract .....	5
Lista de figuras.....	6
Lista de tablas.....	22
Glosario .....	28
<b><u>I. Introducción. ....</u></b>	<b><u>31</u></b>
I.1. El cobre. ....	31
I.2. Metalurgia extractiva del cobre.....	33
I.2.1. Obtención y tratamiento minero de los sulfuros de cobre.....	36
I.2.2. Pirometalurgia. ....	38
I.2.2.1. Fusión flash de concentrados de cobre. ....	38
I.2.2.1.1. Estructura del horno. ....	38
I.2.2.1.2. Proceso de fusión flash.....	41
I.2.2.2. Proceso de conversión en hornos Peirce-Smith.....	44
I.2.2.2.1. Características técnicas.....	44
I.2.2.2.2. Química del proceso de conversión del cobre.....	46
I.2.2.3. Recuperación de mata en horno eléctrico.....	48
I.2.2.4. Proceso de afino térmico y moldeo. ....	50
I.2.3. Hidrometalurgia. ....	52
I.2.3.1. Proceso electrolítico. ....	52
I.3. Referencias.....	53
<b><u>II. Objetivos. ....</u></b>	<b><u>55</u></b>
<b><u>III. Materiales y métodos. ....</u></b>	<b><u>57</u></b>
III.1. Materiales.....	57
III.2. Metodologías.....	59
III.2.1. Fluorescencia de Rayos X.....	59
III.2.2. Difracción de Rayos X. ....	59
III.2.3. ICP-OES.....	60
III.2.4. DOAS/Espectrómetro de masas. ....	61
III.2.5. FESEM. ....	62
III.2.6. TGA UHU/UdeC.....	62
III.2.7. Métodos cinéticos basados en la ecuación de Arrhenius.....	64
III.2.7.1. E1641-16. ....	65
III.2.7.2. Flynn-Wall-Ozawa. ....	66
III.2.7.3. Kissinger-Akahira-Sunose.....	66
III.2.7.4. Friedman.....	67
III.2.7.5. Coats-Redfern.....	67
III.3. Referencias.....	68
<b><u>IV. Descripción de modelo computacional, basado en termodinámica, para el proceso de conversión de cobre en un convertidor Peirce-Smith (Modelo CPS). ....</u></b>	<b><u>73</u></b>
IV.1. Proceso físico-químico de conversión de cobre.....	73
IV.2. Ingeniería del proceso de conversión del cobre. ....	79
IV.3. Materiales que intervienen en el proceso de conversión.....	82
IV.4. Algoritmo del modelo CPS. ....	102

IV.4.1. Modelización del proceso de conversión durante la etapa de soplado a escoria.....	102
IV.4.1.1. Introducción a la modelización de la etapa de soplado a escoria. ....	102
IV.4.1.2. Descripción de entradas al modelo durante la etapa de soplado a escoria. ....	103
IV.4.1.3. Cálculo del equilibrio termodinámico dentro del reactor CPS durante la etapa de soplado a escoria. ....	105
IV.4.1.4. Cálculo del equilibrio termodinámico de los gases producidos durante la etapa de soplado a escoria. ....	108
IV.4.1.5. Balance de masas en la etapa de soplado a escoria. ....	108
IV.4.1.6. Secuencia de cálculos durante la etapa de soplado a escoria. ....	109
IV.4.2. Modelización del proceso de conversión durante la etapa de soplado a cobre. ....	111
IV.4.2.1. Introducción a la modelización de la etapa de soplado a cobre. ....	111
IV.4.2.2. Descripción de entradas al modelo durante la etapa de soplado a cobre. ....	112
IV.4.2.3. Cálculo del equilibrio termodinámico dentro del reactor CPS durante la etapa de soplado a cobre. ....	114
IV.4.2.4. Cálculo del equilibrio termodinámico de los gases producidos durante la etapa de soplado a cobre. ....	116
IV.4.2.5. Balance de masas en la etapa de soplado a cobre. ....	116
IV.4.2.6. Secuencia de cálculos durante la etapa de soplado a cobre. ....	117
IV.5. Aplicabilidad del modelo CPS. ....	119
IV.5.1. Gráficos de proceso. ....	119
IV.5.2. Gráficos comparativos con casos reales. ....	145
IV.5.3. Estudio de situaciones anómalas en el proceso de conversión mediante el modelo CPS. ....	216
IV.5.3.1. Caso 1: Efecto de la carga fría en la etapa de soplado a cobre. ....	216
IV.5.3.2. Caso 2: Efecto de inicio del proceso de conversión con exceso de elementos minoritarios durante la etapa de soplado a escoria. ....	218
IV.5.3.3. Caso 3: Efecto de la adición de escoria oxidada durante el proceso de conversión. ....	233
IV.5.3.4. Caso 4: Efecto del uso de mata EF como carga inicial durante el proceso de conversión. ....	238
IV.5.3.5. Caso 5: Límite de impurezas para la formación de Speiss. ....	242
IV.6. Referencias. ....	248
<b>V. <u>Estudio cinético de los principales minerales componentes de los concentrados de cobre.</u> ....</b>	<b>253</b>
V.1. Introducción. ....	253
V.1.1. Preparación de materiales. ....	253
V.1.1.1. Calcopirita. ....	253
V.1.1.2. Pirita. ....	256

V.2. Condiciones de pruebas termogravimétricas. ....	258
V.3. Análisis termogravimétricos del proceso oxidativo de la calcopirita. ..	258
V.4. Análisis termogravimétricos del proceso oxidativo de la pirita. ....	261
V.5. Análisis de la cinética de oxidación de la calcopirita. ....	264
V.6. Análisis de la cinética de oxidación de la pirita. ....	266
V.7. Referencias. ....	269
<b><u>VI. Estudio cinético de generación del metal blanco y modelado de la termogravimetría para determinación de fases químicas. ....</u></b>	<b>273</b>
VI.1. Introducción. ....	273
VI.1.1. Preparación de materiales. ....	274
VI.2. Condiciones de pruebas termogravimétricas. ....	275
VI.3. Descripción del análisis termogravimétrico del proceso oxidativo de las mezclas. ....	276
VI.4. Evolución de la energía de activación durante la oxidación térmica de las mezclas. ....	283
VI.5. Descripción de la metodología desarrollada para la obtención de las fases químicas formadas durante la oxidación de la mezcla Cu <sub>2</sub> S-FeS. ....	286
VI.6. Comparativa de las fases químicas obtenidas con las descritas bibliográficamente. ....	287
VI.7. Referencias. ....	290
<b><u>VII. Estudio cinético de generación de blíster de cobre y modelado de la termogravimetría para determinación de fases químicas. ....</u></b>	<b>293</b>
VII.1. Introducción. ....	293
VII.1.1. Preparación de materiales. ....	294
VII.2. Condiciones de pruebas termogravimétricas. ....	295
VII.3. Descripción del análisis termogravimétrico del proceso oxidativo del Cu <sub>2</sub> S industrial y Cu <sub>2</sub> S puro. ....	296
VII.4. Evolución de la energía de activación durante la oxidación térmica del Cu <sub>2</sub> S industrial y Cu <sub>2</sub> S puro. ....	300
VII.5. Descripción de la metodología desarrollada para la obtención de las fases químicas formadas durante la oxidación del Cu <sub>2</sub> S. ....	303
VII.6. Descripción de las reacciones químicas obtenidas teóricamente. ....	304
VII.7. Referencias. ....	307
<b><u>VIII. Conclusiones. ....</u></b>	<b>311</b>

## **Resumen**

El trabajo de investigación presentado pretende dar el acceso para obtener el título de doctor por la Universidad de Huelva, con mención especial industrial por la colaboración con la empresa Atlantic Copper S.L.U.

La finalidad de este trabajo de investigación ha sido la elaboración de un modelo computacional basado principalmente en el estudio termodinámico del proceso completo de conversión para un horno tipo Peirce-Smith y el de aportar nuevos conocimientos sobre los procesos cinéticos de los materiales que intervienen en el proceso pirometalúrgico de conversión del cobre.

Este trabajo se divide en dos grandes líneas: Una primera línea dedicada a los estudios termodinámicos y una segunda línea dedicada a los estudios cinéticos de los materiales intervinientes en el proceso de conversión.

La primera línea de investigación se encuentra descrita en el capítulo IV bajo el título “Descripción de modelo computacional, basado en termodinámica, para el proceso de conversión de cobre en un convertidor Peirce-Smith (Modelo CPS)”. En este capítulo se detalla minuciosamente los procesos físico-químicos, la ingeniería y la descripción de los materiales que intervienen en el proceso de conversión del cobre. Además, se describe el algoritmo utilizado para la elaboración del modelo computacional termodinámico desarrollado para el convertidor Peirce Smith. Este modelo pretende predecir el comportamiento de un convertidor Peirce-Smith utilizando datos composicionales y operacionales reales para predecir las cantidades y composiciones de todas las fases formadas durante el proceso de conversión de cobre. Para ello se ha aplicado el modelo CPS a casos reales para obtener resultados comparables con datos empíricos y así demostrar su fiabilidad. También se ha utilizado para demostrar su utilidad en la ingeniería de proceso de conversión de cobre a partir de su uso para el estudio de situaciones anómalas del proceso.

La segunda línea de investigación se describe en los capítulos V, VI y VII bajo los títulos “Estudio cinético de los principales minerales componentes de los concentrados de cobre”, “Estudio cinético de generación del metal blanco y modelado de la termogravimetría para determinación de fases químicas” y “Estudio cinético de generación de blíster de cobre y modelado de la termogravimetría para determinación de fases químicas”. En estos capítulos se detalla los estudios cinéticos realizados a los principales materiales, ejes del proceso pirometalúrgico, como son los minerales calcopirita y pirita (Como formadores de la materia prima del proceso pirometalúrgico del cobre), la mata de cobre a partir de la cual se formará el metal blanco, y el metal blanco que da lugar a blíster. Los principales estudios experimentales realizados en esta línea de investigación han sido realizados mediante la técnica de termogravimetría utilizando los equipos de la Universidad de Huelva y los de la Universidad de Concepción (Chile) gracias a la colaboración y la estancia académica realizada en esta Universidad.

## **Abstract**

The research study presented is intended to give access to obtain a doctorate degree from the University of Huelva, with a special industrial mention for the collaboration with the company Atlantic Copper S.L.U.

The purpose of this research work has been to develop a computational model based mainly on the thermodynamic study of the complete conversion process for a Peirce-Smith furnace and to provide new knowledge on the kinetic processes of the materials involved in the pyrometallurgical process of copper conversion.

This work is divided into two main lines: a first line dedicated to thermodynamic studies and a second line dedicated to kinetic studies of the materials involved in the conversion process.

The first line of research is described in Chapter IV under the title "Description of the computational model, based on thermodynamics, for the copper conversion process in a Peirce-Smith converter (CPS Model)". This chapter details thoroughly the physico-chemical processes, the engineering and the description of the materials involved in the copper conversion process. In addition, the algorithm used for the thermodynamic computational model developed for the Peirce Smith converter is described. This model aims to predict the behaviour of a Peirce-Smith converter using real compositional and operational data to predict the quantities and compositions of all the phases formed during the copper conversion process. To this end, the CPS model has been applied to real cases to obtain results comparable with empirical data and thus demonstrate its reliability. It has also been used to demonstrate its usefulness in copper conversion process engineering through its use in the study of anomalous situations in the process.

The second line of research is described in chapters V, VI and VII under the titles "Kinetic study of the main mineral components of copper concentrates", "Kinetic study of the generation of white metal and modelling of thermogravimetry for the determination of chemical phases" and "Kinetic study of the generation of copper blister and modelling of thermogravimetry for the determination of chemical phases". These chapters detail the kinetic studies carried out on the main materials at the heart of the pyrometallurgical process, such as the minerals chalcopyrite and pyrite (as raw material for the copper pyrometallurgical process), the copper matte from which the white metal will be obtained, and the white metal that gives rise to blister. The main experimental studies carried out in this line of research have been carried out using the thermogravimetric technique using equipment from the University of Huelva and the University of Concepción (Chile) thanks to the collaboration and academic stay carried out at this University.

## Lista de figuras

<b>Figura I. 1:</b> Fragmento de cobre nativo .....	<b>31</b>
<b>Figura I. 2:</b> Distribución del uso del cobre por sectores [www.woodmac.com, (2022)] .....	<b>32</b>
<b>Figura I. 3:</b> Diagrama del proceso metalúrgico extractivo del cobre [Davenport y col., 2002] .....	<b>33</b>
<b>Figura I. 4:</b> Diagrama de flujo del proceso llevado a cabo en el complejo metalúrgico de Atlantic Copper S.L.U., Los números marcados representan: 1: Materia prima. 2: Silos de almacenaje. 3: Secadores de concentrados. 4: Precipitadores electrostáticos. 5: Sistemas de elevación neumática. 6: Silos de concentrados. 7: Horno Flash. 8: Hornos convertidores. 9: Horno de afino térmico. 10: Rueda de moldeo. 11: Planta hidrometalúrgica de electrolisis. 12: Horno eléctrico. 13: Caldera recuperadora de calor. 14: Cámara de gases. 15: Planta de fabricación de ácido sulfúrico. 16: Circuito cerrado de recirculación de polvo.....	<b>35</b>
<b>Figura I. 5:</b> Esquema de Horno Flash Outokumpu, vista frontal y lateral .....	<b>39</b>
<b>Figura I. 6:</b> Esquema de un quemador de concentrados tipo Jet.....	<b>40</b>
<b>Figura I. 7:</b> Fragmento de diagrama de fases ternario Fe-O-S-SiO <sub>2</sub> a 1200°C de Yazawa y Kameda [1953] .....	<b>42</b>
<b>Figura I. 8:</b> Efecto de la ratio Fe/SiO <sub>2</sub> sobre la temperatura <i>liquidus</i> de la escoria [Coursol y col., 2010].....	<b>43</b>
<b>Figura I. 9:</b> Proceso de carga de un convertidor Peirce-Smith mediante cuba.....	<b>45</b>
<b>Figura I. 10:</b> Escoriado de un convertidor mediante vertido por la boca hacia una cuba para su envío a la recuperación de mata en un horno eléctrico.....	<b>47</b>
<b>Figura I. 11:</b> Escoria fayalítica granulada .....	<b>49</b>
<b>Figura I. 12:</b> Hornos de afino térmico de la planta de Atlantic Copper .....	<b>51</b>
<b>Figura I. 13:</b> Rueda de moldeo giratoria ánodos de la planta de Atlantic Copper	<b>52</b>
<b>Figura I. 14:</b> Planta electrolítica de fabricación de cátodos de cobre de Atlantic Copper .....	<b>53</b>
<b>Figura III. 1:</b> Muestras de calcopirita y pirita utilizadas para la obtención de su cinética de degradación en ambiente oxidativo (Capítulo V).....	<b>57</b>
<b>Figura III. 2:</b> Esquema básico del equipo de espectroscopía de absorción diferencial óptica [Ulvan y col., 2021].....	<b>61</b>
<b>Figura IV. 1:</b> Diagrama de potencial p <sub>S2</sub> -p <sub>O2</sub> para el sistema Cu-Fe-S-O-SiO <sub>2</sub> a 1300°C [Yazawa y col., 1974, 1983] .....	<b>74</b>
<b>Figura IV. 2:</b> Correlación entre el porcentaje de cobre en la mata y el porcentaje de cobre disuelto en la escoria fayalítica realizado a 1300°C. La línea discontinua	

corresponde con la actividad del $\text{FeO}=0,35$ , y la línea de trazos corresponde con la actividad del $\text{FeO}=0,5$ [Yazawa, 1974] .....	75
<b>Figura IV. 3:</b> Fracción del diagrama de fases para el sistema Cu-S. Se muestra el sistema con un máximo de azufre del 20% [Sharma y Chang, 1980] .....	76
<b>Figura IV. 4:</b> Diagrama de equilibrio isoterma $p_{\text{S}_2}$ - $p_{\text{O}_2}$ , para el sistema Cu-S-O a $1200^\circ\text{C}$ [Yazawa y Azakami, 1969] .....	77
<b>Figura IV. 5:</b> Diagrama de flujo de los materiales participantes en el proceso de conversión. Las flechas azules indican entrada al proceso, las flechas rojas indican salida del proceso, y las flechas negras indican recirculación al propio proceso de conversión.....	78
<b>Figura IV. 6:</b> Esquema simple de un horno convertidor tipo Peirce-Smith en posición de soplado. Se representa la inyección de aire con la generación de burbujas que son inyectadas desde la base a través de toberas .....	80
<b>Figura IV. 7:</b> Imágenes BSE de una muestra de mata FSF. Izquierda: Ampliación de imagen X100. Derecha: Ampliación de imagen X2700 .....	84
<b>Figura IV. 8:</b> Imágenes BSE de una muestra de mata FSF. Imagen correspondiente con una ampliación X17000 de una gota.....	84
<b>Figura IV. 9:</b> Imágenes BSE de una muestra de mata EF. Izquierda: Ampliación de imagen X100. Derecha: Ampliación de imagen X1000.....	85
<b>Figura IV. 10:</b> Imágenes BSE de una muestra de mata EF. Imagen correspondiente con una ampliación X14000 de una gota.....	86
<b>Figura IV. 11:</b> Imágenes BSE de una muestra de escoria oxidada de conversión. Izquierda: Ampliación de imagen X100. Derecha: Ampliación de imagen X450.	88
<b>Figura IV. 12:</b> Imágenes BSE de una muestra de escoria oxidada del horno de afino. Izquierda: Ampliación de imagen X100. Derecha: Ampliación de imagen X450.	89
<b>Figura IV. 13:</b> Imágenes BSE de una muestra de escoria fayalítica. Izquierda: Ampliación de imagen X100. Derecha: Ampliación de imagen X200 .....	96
<b>Figura IV. 14:</b> Imágenes BSE de una muestra de escoria fayalítica. Imagen correspondiente con una ampliación X600 de una gota .....	96
<b>Figura IV. 15:</b> Imágenes BSE de una muestra de metal blanco. Izquierda: Ampliación de imagen X100. Derecha: Ampliación de imagen X500 .....	98
<b>Figura IV. 16:</b> Imágenes BSE de una muestra de cobre blíster. Izquierda: Ampliación de imagen X100. Derecha: Ampliación de imagen X500 .....	99
<b>Figura IV. 17:</b> Imágenes BSE de una muestra de cobre blíster. Imagen correspondiente con una ampliación X2300 .....	100
<b>Figura IV. 18:</b> Efecto de la ratio $\text{Fe}/\text{SiO}_2$ en un sistema escoria con la variación de la temperatura [Coursol y col., 2010] .....	106

<b>Figura IV. 19:</b> Esquema de proceso de una sub-etapa del proceso de conversi3n durante el soplado a escoria.....	<b>109</b>
<b>Figura IV. 20:</b> Diagrama de flujo de las sub-etapas del proceso de conversi3n durante el soplado a escoria. Con flecha azul se representan las nuevas entradas materiales al sistema; con flechas rojas se representan las salidas materiales del sistema; con flecha negra se representan las corrientes recirculadas de la etapa X a la etapa X+1.....	<b>110</b>
<b>Figura IV. 21:</b> Esquema de proceso de una sub-etapa del proceso de conversi3n durante el soplado a cobre .....	<b>117</b>
<b>Figura IV. 22:</b> Diagrama de flujo de las sub-etapas del proceso de conversi3n durante el soplado a cobre. Con flechas azules se representan las nuevas entradas materiales al sistema; con flechas rojas se representan las salidas materiales del sistema; con flecha negra se representan las corrientes recirculadas de la etapa X a la etapa X+1.....	<b>118</b>
<b>Figura IV. 23:</b> Representaci3n de los datos de logaritmos de $pS_2$ y $pO_2$ de los gases del proceso de conversi3n obtenidos mediante el modelo CPS sobre el diagrama modificado de potencial $pS_2$ - $pO_2$ para el sistema Cu-Fe-S-O-SiO <sub>2</sub> a 1300°C de Yazawa [1974].....	<b>120</b>
<b>Figura IV. 24:</b> Representaci3n de los datos de $pS_2$ y $pO_2$ obtenidos mediante el modelo CPS sobre el diagrama modificado de equilibrio isoterma $pS_2$ - $pO_2$ , para el sistema Cu-S-O a 1200°C de Yazawa y Azakami, [1969].....	<b>122</b>
<b>Figura IV. 25:</b> Representaci3n de los datos de azufre en la fase fundida obtenidos mediante el modelo CPS sobre la fracci3n del diagrama de fases para el sistema Cu-S de Sharma y Chang, [1980].....	<b>123</b>
<b>Figura IV. 26:</b> Representaci3n de las fases l3quidas y s3lidas durante el proceso completo de conversi3n. En el eje de abscisas se representa el tiempo, y en el eje de ordenadas se representa la masa total de cada una de las fases .....	<b>124</b>
<b>Figura IV. 27:</b> Temperatura liquidus de la tridimita y la espinela en la escoria fayal3tica formadas durante el soplado a escoria del proceso de conversi3n. Representados dos datos, obtenidos mediante el modelo CPS, de composici3n-temperatura de una escoria formada a los 5 y 15 minutos de comenzar el soplado a escoria.....	<b>125</b>
<b>Figura IV. 28:</b> Diagrama de fases pseudoternario Cu <sub>2</sub> O-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> [Hidayat y col., 2012].....	<b>126</b>
<b>Figuras IV. 29-30:</b> Gr3ficos de evoluci3n del cobre en la etapa de soplado a escoria y soplado a cobre respectivamente. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de cada una de las etapas comenzando al inicio de la etapa de soplado a escoria. En el eje de ordenadas se representa el porcentaje del cobre en las fases mata/metal blanco, escoria fayal3tica, espinela, offgas, metal blanco, bl3ster y escoria oxidada .....	<b>128</b>

**Figuras IV. 31-32:** Gráficos de evolución del hierro en la etapa de soplado a escoria y soplado a cobre respectivamente. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de cada una de las etapas comenzando al inicio de la etapa de soplado a escoria. En el eje de ordenadas se representa el porcentaje del hierro en las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica, espinela, offgas, metal blanco, blíster y escoria oxidada ..... **128**

**Figuras IV. 33-34:** Gráficos de evolución del azufre en la etapa de soplado a escoria y soplado a cobre respectivamente. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de cada una de las etapas comenzando al inicio de la etapa de soplado a escoria. En el eje de ordenadas se representa el porcentaje del azufre en las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica, espinela, offgas, metal blanco, blíster y escoria oxidada ..... **128**

**Figuras IV. 35-36:** Distribución del cobre entre las fases formadas durante las etapas de soplado a escoria y soplado a cobre respectivamente. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de cada una de las etapas comenzando al inicio de la etapa de soplado a escoria. En el eje de ordenadas se representa la distribución del cobre entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica, espinela, offgas (acumulado), metal blanco, blíster y escoria oxidada respectivamente ..... **130**

**Figuras IV. 37-38:** Distribución del cobre entre las fases formadas durante las etapas de soplado a escoria y soplado a cobre respectivamente. En el eje de abscisas se representa el tiempo en minutos de cada una de las etapas comenzando al inicio de la etapa de soplado a escoria. En el eje de ordenadas se representa la masa total del cobre entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica, espinela, offgas (acumulado), metal blanco, blíster y escoria oxidada ..... **130**

**Figuras IV. 39-40:** Distribución del hierro entre las fases formadas durante las etapas de soplado a escoria y soplado a cobre respectivamente. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de cada una de las etapas comenzando al inicio de la etapa de soplado a escoria. En el eje de ordenadas se representa la distribución del hierro entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica, espinela, offgas (acumulado), metal blanco, blíster y escoria oxidada respectivamente ..... **131**

**Figuras IV. 41-42:** Distribución del hierro entre las fases formadas durante las etapas de soplado a escoria y soplado a cobre respectivamente. En el eje de abscisas se representa el tiempo en minutos de cada una de las etapas comenzando al inicio de la etapa de soplado a escoria. En el eje de ordenadas se representa la masa total del hierro entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica, espinela, offgas (acumulado), metal blanco, blíster y escoria oxidada ..... **131**

**Figuras IV. 43-44:** Distribución del azufre entre las fases formadas durante las etapas de soplado a escoria y soplado a cobre respectivamente. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de cada una de las etapas comenzando al inicio de la etapa de soplado a escoria. En el eje de ordenadas se representa la distribución del azufre entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica, espinela, offgas (acumulado), metal blanco, blíster y escoria oxidada respectivamente ..... **132**

**Figuras IV. 45-46:** Distribución del azufre entre las fases formadas durante las etapas de soplado a escoria y soplado a cobre respectivamente. En el eje de abscisas se representa el tiempo en minutos de cada una de las etapas comenzando al inicio de la etapa de soplado a escoria. En el eje de ordenadas se representa la masa total del azufre entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica, espinela, offgas (acumulado), metal blanco, blíster y escoria oxidada ..... **132**

**Figuras IV. 47-48:** Gráficos de evolución del arsénico en la etapa de soplado a escoria y soplado a cobre respectivamente. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de cada una de las etapas comenzando al inicio de la etapa de soplado a escoria. En el eje de ordenadas se representa el porcentaje del arsénico en las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica, espinela, offgas, metal blanco, blíster y escoria oxidada ..... **134**

**Figuras IV. 49-50:** Distribución del arsénico entre las fases formadas durante las etapas de soplado a escoria y soplado a cobre respectivamente. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de cada una de las etapas comenzando al inicio de la etapa de soplado a escoria. En el eje de ordenadas se representa la distribución del arsénico entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica, espinela, offgas (acumulado), metal blanco, blíster y escoria oxidada respectivamente ..... **134**

**Figuras IV. 51-52:** Distribución del arsénico entre las fases formadas durante las etapas de soplado a escoria y soplado a cobre respectivamente. En el eje de abscisas se representa el tiempo en minutos de cada una de las etapas comenzando al inicio de la etapa de soplado a escoria. En el eje de ordenadas se representa la masa total del arsénico entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica, espinela, offgas (acumulado), metal blanco, blíster y escoria oxidada ..... **134**

**Figuras IV. 53-54:** Gráficos de evolución del antimonio en la etapa de soplado a escoria y soplado a cobre respectivamente. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de cada una de las etapas comenzando al inicio de la etapa de soplado a escoria. En el eje de ordenadas se representa el porcentaje del antimonio en las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica, espinela, offgas, metal blanco, blíster y escoria oxidada ..... **135**

**Figuras IV. 55-56:** Distribución del antimonio entre las fases formadas durante las etapas de soplado a escoria y soplado a cobre respectivamente. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de cada una de las etapas comenzando al inicio de la etapa de soplado a escoria. En el eje de ordenadas se representa la distribución del antimonio entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica, espinela, offgas (acumulado), metal blanco, blíster y escoria oxidada respectivamente ..... **135**

**Figuras IV. 57-58:** Distribución del antimonio entre las fases formadas durante las etapas de soplado a escoria y soplado a cobre respectivamente. En el eje de abscisas se representa el tiempo en minutos de cada una de las etapas comenzando al inicio de la etapa de soplado a escoria. En el eje de ordenadas se representa la masa total del antimonio entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica, espinela, offgas (acumulado), metal blanco, blíster y escoria oxidada ..... **135**

**Figuras IV. 59-60:** Gráficos de evolución del bismuto en la etapa de soplado a escoria y soplado a cobre respectivamente. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de cada una de las etapas comenzando al inicio de la etapa de soplado a escoria. En el eje de ordenadas se representa el porcentaje del bismuto en las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica, espinela, offgas, metal blanco, blíster y escoria oxidada ..... **137**

**Figuras IV. 61-62:** Distribución del bismuto entre las fases formadas durante las etapas de soplado a escoria y soplado a cobre respectivamente. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de cada una de las etapas comenzando al inicio de la etapa de soplado a escoria. En el eje de ordenadas se representa la distribución del bismuto entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica, espinela, offgas (acumulado), metal blanco, blíster y escoria oxidada respectivamente ..... **137**

**Figuras IV. 63-64:** Distribución del bismuto entre las fases formadas durante las etapas de soplado a escoria y soplado a cobre respectivamente. En el eje de abscisas se representa el tiempo en minutos de cada una de las etapas comenzando al inicio de la etapa de soplado a escoria. En el eje de ordenadas se representa la masa total del bismuto entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica, espinela, offgas (acumulado), metal blanco, blíster y escoria oxidada ..... **137**

**Figuras IV. 65-66:** Gráficos de evolución del plomo en la etapa de soplado a escoria y soplado a cobre respectivamente. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de cada una de las etapas comenzando al inicio de la etapa de soplado a escoria. En el eje de ordenadas se representa el porcentaje del plomo en las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica, espinela, offgas, metal blanco, blíster y escoria oxidada ..... **139**

**Figuras IV. 67-68:** Distribución del plomo entre las fases formadas durante las etapas de soplado a escoria y soplado a cobre respectivamente. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de cada una de las etapas comenzando al inicio de la etapa de soplado a escoria. En el eje de ordenadas se representa la distribución del plomo entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica, espinela, offgas (acumulado), metal blanco, blíster y escoria oxidada respectivamente ..... **139**

**Figuras IV. 69-70:** Distribución del plomo entre las fases formadas durante las etapas de soplado a escoria y soplado a cobre respectivamente. En el eje de abscisas se representa el tiempo en minutos de cada una de las etapas comenzando al inicio de la etapa de soplado a escoria. En el eje de ordenadas se representa la masa total del plomo entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica, espinela, offgas (acumulado), metal blanco, blíster y escoria oxidada ..... **139**

**Figuras IV. 71-72:** Gráficos de evolución del estaño en la etapa de soplado a escoria y soplado a cobre respectivamente. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de cada una de las etapas comenzando al inicio de la etapa de soplado a escoria. En el eje de ordenadas se representa el porcentaje del estaño en las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica, espinela, offgas, metal blanco, blíster y escoria oxidada ..... **140**

**Figuras IV. 73-74:** Distribución del estaño entre las fases formadas durante las etapas de soplado a escoria y soplado a cobre respectivamente. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de cada una de las etapas comenzando al inicio de la etapa de soplado a escoria. En el eje de ordenadas se representa la distribución del estaño entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica, espinela, offgas (acumulado), metal blanco, blíster y escoria oxidada respectivamente ..... **140**

**Figuras IV. 75-76:** Distribución del estaño entre las fases formadas durante las etapas de soplado a escoria y soplado a cobre respectivamente. En el eje de abscisas se representa el tiempo en minutos de cada una de las etapas comenzando al inicio de la etapa de soplado a escoria. En el eje de ordenadas se representa la masa total del estaño entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica, espinela, offgas (acumulado), metal blanco, blíster y escoria oxidada ..... **140**

**Figuras IV. 77-78:** Gráficos de evolución del zinc en la etapa de soplado a escoria y soplado a cobre respectivamente. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de cada una de las etapas comenzando al inicio de la etapa de soplado a escoria. En el eje de ordenadas se representa el porcentaje del zinc en las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica, espinela, offgas, metal blanco, blíster y escoria oxidada ..... **141**

**Figuras IV. 79-80:** Distribución del zinc entre las fases formadas durante las etapas de soplado a escoria y soplado a cobre respectivamente. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de cada una de las etapas comenzando al inicio de la etapa de soplado a escoria. En el eje de ordenadas se representa la distribución del zinc entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica, espinela, offgas (acumulado), metal blanco, blíster y escoria oxidada respectivamente ..... **142**

**Figuras IV. 81-82:** Distribución del zinc entre las fases formadas durante las etapas de soplado a escoria y soplado a cobre respectivamente. En el eje de abscisas se representa el tiempo en minutos de cada una de las etapas comenzando al inicio de la etapa de soplado a escoria. En el eje de ordenadas se representa la masa total del zinc entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica, espinela, offgas (acumulado), metal blanco, blíster y escoria oxidada ..... **142**

**Figuras IV. 83-84:** Gráficos de evolución del níquel en la etapa de soplado a escoria y soplado a cobre respectivamente. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de cada una de las etapas comenzando al inicio de la etapa de soplado a escoria. En el eje de ordenadas se representa el porcentaje del níquel en las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica, espinela, offgas, metal blanco, blíster y escoria oxidada ..... **143**

**Figuras IV. 85-86:** Distribución del níquel entre las fases formadas durante las etapas de soplado a escoria y soplado a cobre respectivamente. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de cada una de las etapas comenzando al inicio de la etapa de soplado a escoria. En el eje de ordenadas se representa la distribución del níquel entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica, espinela, offgas (acumulado), metal blanco, blíster y escoria oxidada respectivamente ..... **143**

<b>Figuras IV. 87-88:</b> Distribución del níquel entre las fases formadas durante las etapas de soplado a escoria y soplado a cobre respectivamente. En el eje de abscisas se representa el tiempo en minutos de cada una de las etapas comenzando al inicio de la etapa de soplado a escoria. En el eje de ordenadas se representa la masa total del níquel entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica, espinela, offgas (acumulado), metal blanco, blíster y escoria oxidada .....	<b>144</b>
<b>Figura IV. 89:</b> Representación de las fases líquidas y sólidas formadas durante el proceso completo de conversión para el caso P1. En el eje de abscisas se representa el tiempo, y en el eje de ordenadas se representa la masa total de cada una de las fases formadas .....	<b>148</b>
<b>Figura IV. 90:</b> Gráficos comparativos para el muestreo P1M1. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos.....	<b>149</b>
<b>Figura IV. 91:</b> Gráficos comparativos para el muestreo P1M2. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos.....	<b>151</b>
<b>Figura IV. 92:</b> Gráficos comparativos para el muestreo P1M3. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos.....	<b>153</b>
<b>Figura IV. 93:</b> Representación de las fases líquidas y sólidas formadas durante el proceso completo de conversión para el caso P2. En el eje de abscisas se representa el tiempo, y en el eje de ordenadas se representa la masa total de cada una de las fases formadas .....	<b>155</b>
<b>Figura IV. 94:</b> Gráficos comparativos para el muestreo P2M1. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos.....	<b>156</b>
<b>Figura IV. 95:</b> Gráficos comparativos para el muestreo P2M2. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos.....	<b>158</b>
<b>Figura IV. 96:</b> Gráficos comparativos para el muestreo P2M3. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos.....	<b>160</b>
<b>Figura IV. 97:</b> Representación de las fases líquidas y sólidas formadas durante el proceso completo de conversión para el caso P3. En el eje de abscisas se representa el tiempo, y en el eje de ordenadas se representa la masa total de cada una de las fases formadas .....	<b>162</b>
<b>Figura IV. 98:</b> Gráficos comparativos para el muestreo P3M1. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos.....	<b>163</b>

<b>Figura IV. 99:</b> Gráficos comparativos para el muestreo P3M2. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos .....	<b>165</b>
<b>Figura IV. 100:</b> Gráficos comparativos para el muestreo P3M3. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos .....	<b>167</b>
<b>Figura IV. 101:</b> Representación de las fases líquidas y sólidas formadas durante el proceso completo de conversión para el caso P4. En el eje de abscisas se representa el tiempo, y en el eje de ordenadas se representa la masa total de cada una de las fases formadas .....	<b>169</b>
<b>Figura IV. 102:</b> Gráficos comparativos para el muestreo P4M1. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos .....	<b>170</b>
<b>Figura IV. 103:</b> Gráficos comparativos para el muestreo P4M2. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos .....	<b>172</b>
<b>Figura IV. 104:</b> Gráficos comparativos para el muestreo P4M3. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos .....	<b>174</b>
<b>Figura IV. 105:</b> Representación de las fases líquidas y sólidas formadas durante el proceso completo de conversión para el caso P5. En el eje de abscisas se representa el tiempo, y en el eje de ordenadas se representa la masa total de cada una de las fases formadas .....	<b>175</b>
<b>Figura IV. 106:</b> Gráficos comparativos para el muestreo P5M1. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos .....	<b>176</b>
<b>Figura IV. 107:</b> Gráficos comparativos para el muestreo P5M2. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos .....	<b>178</b>
<b>Figura IV. 108:</b> Gráficos comparativos para el muestreo P5M3. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos .....	<b>180</b>
<b>Figura IV. 109:</b> Representación de las fases líquidas y sólidas formadas durante el proceso completo de conversión para el caso P6. En el eje de abscisas se representa el tiempo, y en el eje de ordenadas se representa la masa total de cada una de las fases formadas .....	<b>182</b>
<b>Figura IV. 110:</b> Gráficos comparativos para el muestreo P6M1. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos .....	<b>183</b>

<b>Figura IV. 111:</b> Gráficos comparativos para el muestreo P6M2. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos .....	<b>185</b>
<b>Figura IV. 112:</b> Gráficos comparativos para el muestreo P6M3. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos .....	<b>187</b>
<b>Figura IV. 113:</b> Representación de las fases líquidas y sólidas formadas durante el proceso completo de conversión para el caso P7. En el eje de abscisas se representa el tiempo, y en el eje de ordenadas se representa la masa total de cada una de las fases formadas .....	<b>189</b>
<b>Figura IV. 114:</b> Gráficos comparativos para el muestreo P7M1. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos .....	<b>190</b>
<b>Figura IV. 115:</b> Gráficos comparativos para el muestreo P7M2. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos .....	<b>192</b>
<b>Figura IV. 116:</b> Gráficos comparativos para el muestreo P7M3. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos .....	<b>194</b>
<b>Figura IV. 117:</b> Representación de las fases líquidas y sólidas formadas durante el proceso completo de conversión para el caso P8. En el eje de abscisas se representa el tiempo, y en el eje de ordenadas se representa la masa total de cada una de las fases formadas .....	<b>196</b>
<b>Figura IV. 118:</b> Gráficos comparativos para el muestreo P8M1. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos .....	<b>197</b>
<b>Figura IV. 119:</b> Gráficos comparativos para el muestreo P8M2. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos .....	<b>199</b>
<b>Figura IV. 120:</b> Gráficos comparativos para el muestreo P8M3. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos .....	<b>201</b>
<b>Figura IV. 121:</b> Representación de las fases líquidas y sólidas formadas durante el proceso completo de conversión para el caso P9. En el eje de abscisas se representa el tiempo, y en el eje de ordenadas se representa la masa total de cada una de las fases formadas .....	<b>203</b>
<b>Figura IV. 122:</b> Gráficos comparativos para el muestreo P9M1. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos .....	<b>204</b>

<b>Figura IV. 123:</b> Gráficos comparativos para el muestreo P9M2. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos .....	<b>206</b>
<b>Figura IV. 124:</b> Gráficos comparativos para el muestreo P9M3. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos .....	<b>207</b>
<b>Figura IV. 125:</b> Representación de las fases líquidas y sólidas formadas durante el proceso completo de conversión para el caso P10. En el eje de abscisas se representa el tiempo, y en el eje de ordenadas se representa la masa total de cada una de las fases formadas .....	<b>209</b>
<b>Figura IV. 126:</b> Gráficos comparativos para el muestreo P10M1. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos .....	<b>210</b>
<b>Figura IV. 127:</b> Gráficos comparativos para el muestreo P10M2. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos .....	<b>212</b>
<b>Figura IV. 128:</b> Gráficos comparativos para el muestreo P10M3. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos .....	<b>214</b>
<b>Figura IV. 129:</b> Gráfico de evolución metalúrgica en el que se representa las fases líquidas y sólidas formadas durante el proceso completo de conversión para el caso P4 (con adición de carga fría). En el eje de abscisas se representa el tiempo, y en el eje de ordenadas se representa la masa total de cada una de las fases formadas..	<b>217</b>
<b>Figura IV. 130:</b> Gráfico de evolución metalúrgica en el que se representa las fases líquidas y sólidas formadas durante el proceso completo de conversión para el caso P4 modificado (Sin adición de carga fría). En el eje de abscisas se representa el tiempo, y en el eje de ordenadas se representa la masa total de cada una de las fases formadas .....	<b>217</b>
<b>Figura IV. 131:</b> Gráfico de evolución metalúrgica en el que se representa las fases líquidas y sólidas formadas durante el proceso completo de conversión para el caso P4 modificado (Sin adición de carga fría). En el eje de abscisas se representa el tiempo, en el eje de ordenadas se representa la masa total de cada una de las fases formadas y en el eje de ordenadas secundario se representa la temperatura del sistema .....	<b>218</b>
<b>Figuras IV. 132 y 133:</b> Distribución del arsénico en un sistema no dopado, entre las fases formadas durante la etapa de soplado a escoria. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de la etapa. En el eje de ordenadas se representa la distribución del arsénico y la masa total del arsénico, respectivamente, entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica y offgas.....	<b>220</b>
<b>Figuras IV. 134 y 135:</b> Distribución del arsénico en un sistema dopado con arsénico, entre las fases formadas durante la etapa de soplado a escoria. En el eje de	

abscisas se representa el tiempo de transcurso de la etapa. En el eje de ordenadas se representa la distribución del arsénico y la masa total del arsénico, respectivamente, entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica y offgas .....220

**Figura IV. 136:** Distribución del arsénico entre las fases mata/offgas para un sistema dopado con arsénico y un sistema no dopado. En el eje abscisas se representa el %Cu en la mata y en el eje de ordenadas la ratio de distribución (Mata/Offgas) .....221

**Figuras IV. 137 y 138:** Distribución de antimonio, de un sistema con condiciones normales, entre las fases formadas durante la etapa de soplado a escoria. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de la etapa. En el eje de ordenadas se representa la distribución de antimonio y la masa total del antimonio, respectivamente, entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica y offga....222

**Figuras IV. 139 y 140:** Distribución de antimonio, de un sistema dopado con antimonio, entre las fases formadas durante la etapa de soplado a escoria. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de la etapa. En el eje de ordenadas se representa la distribución de antimonio y la masa total de antimonio, respectivamente, entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica y offgas ..223

**Figura IV. 141:** Distribución del antimonio entre las fases mata-metal blanco y escoria fayalítica para un sistema dopado con antimonio y un sistema no dopado. En el eje abscisas se representa el %Cu en la mata y en el eje de ordenadas la ratio de distribución (Mata/Escoria) .....224

**Figuras IV. 142 y 143:** Distribución de bismuto, de un sistema con condiciones normales, entre las fases formadas durante la etapa de soplado a escoria. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de la etapa. En el eje de ordenadas se representa la distribución de bismuto y la masa total del bismuto, respectivamente, entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica y offgas ..225

**Figuras IV. 144 y 145:** Distribución de bismuto, de un sistema dopado con bismuto, entre las fases formadas durante la etapa de soplado a escoria. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de la etapa. En el eje de ordenadas se representa la distribución de bismuto y la masa total de bismuto, respectivamente, entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica y offgas .....226

**Figura IV. 146:** Distribución del bismuto entre las fases mata-metal blanco y escoria fayalítica para un sistema dopado con bismuto y un sistema no dopado. En el eje abscisas se representa el %Cu en la mata y en el eje de ordenadas la ratio de distribución (Mata/Escoria) .....227

**Figuras IV. 147 y 148:** Distribución de plomo, de un sistema con condiciones normales, entre las fases formadas durante la etapa de soplado a escoria. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de la etapa. En el eje de ordenadas se representa la distribución de plomo y la masa total del plomo, respectivamente, entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica y offgas .....229

**Figuras IV. 149 y 150:** Distribución de plomo, de un sistema dopado con plomo, entre las fases formadas durante la etapa de soplado a escoria. En el eje de abscisas

se representa el tiempo de transcurso de la etapa. En el eje de ordenadas se representa la distribución de plomo y la masa total de plomo, respectivamente, entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica y offgas .....229

**Figuras IV. 151 y 152:** Distribución de níquel, de un sistema con condiciones normales, entre las fases formadas durante la etapa de soplado a escoria. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de la etapa. En el eje de ordenadas se representa la distribución de níquel y la masa total del níquel, respectivamente, entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica y offgas .....229

**Figuras IV. 153 y 154:** Distribución de níquel, de un sistema dopado con níquel, entre las fases formadas durante la etapa de soplado a escoria. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de la etapa. En el eje de ordenadas se representa la distribución de níquel y la masa total de níquel, respectivamente, entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica y offgas .....230

**Figuras IV. 155 y 156:** Distribución de zinc, de un sistema con condiciones normales, entre las fases formadas durante la etapa de soplado a escoria. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de la etapa. En el eje de ordenadas se representa la distribución de zinc y la masa total del zinc, respectivamente, entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica y offgas .....230

**Figuras IV. 157 y 158:** Distribución de zinc, de un sistema dopado con zinc, entre las fases formadas durante la etapa de soplado a escoria. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de la etapa. En el eje de ordenadas se representa la distribución de zinc y la masa total de zinc, respectivamente, entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica y offgas.....230

**Figuras IV. 159 y 160:** Distribución de estaño, de un sistema con condiciones normales, entre las fases formadas durante la etapa de soplado a escoria. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de la etapa. En el eje de ordenadas se representa la distribución de estaño y la masa total del estaño, respectivamente, entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica y offgas .....231

**Figuras IV. 161 y 162:** Distribución de estaño, de un sistema dopado con estaño, entre las fases formadas durante la etapa de soplado a escoria. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de la etapa. En el eje de ordenadas se representa la distribución de estaño y la masa total de estaño, respectivamente, entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica y offgas .....231

**Figura V. 1:** Diagrama ternario Fe-Cu-S representado sobre él la composición de 30 calcopiritas de la base de datos de Ruff .....254

**Figura V. 2:** Diagrama ternario Fe-Cu-Zn representado sobre él la composición de 30 calcopiritas de la base de datos de Ruff .....254

**Figura V. 3:** Representación de la curva granulométrica de distribución de tamaños de partículas de la muestra de calcopirita.....255

**Figura V. 4:** Difractograma de calcopirita mostrado en el eje de abscisas el ángulo de difracción y en el eje de ordenadas la intensidad mostrada en cuentas por

segundo. El diagrama superior corresponde con la muestra analizada de calcopirita(A) y en la parte inferior se muestra el estándar de calcopirita obtenido de la base de datos de Ruff (B) .....256

**Figura V. 5:** Difractograma de pirita mostrado en el eje de abscisas el ángulo de difracción y en el eje de ordenadas la intensidad en cuentas por segundo. El diagrama superior corresponde con la muestra analizada de pirita(A) y en la parte inferior se muestra el estándar de pirita obtenido de la base de datos de Ruff (B) .....257

**Figura V. 6:** Análisis termogravimétrico de la calcopirita realizado en atmósfera de oxígeno a 20 cm<sup>3</sup>/min. Cada curva corresponde con una rampa de calentamiento entre 5-20°C/min .....258

**Figura V. 7:** Análisis termogravimétrico diferencial de la calcopirita realizado a partir de los resultados TGA. Cada una de las curvas corresponde con una rampa de calentamiento entre 5-20°C/min.....259

**Figura V. 8:** Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la calcopirita realizado en atmósfera de oxígeno a 20 cm<sup>3</sup>/min. Cada curva corresponde con una rampa de calentamiento entre 5-20°C/min .....259

**Figura V. 9:** Análisis de gases de la oxidación de la calcopirita bajo diferentes temperaturas. Los gases fueron obtenidos de las pruebas TGA .....260

**Figura V. 10:** Análisis termogravimétrico de la pirita realizado en atmósfera de oxígeno a 20 cm<sup>3</sup>/min. Cada curva corresponde con una rampa de calentamiento entre 5-20°C/min .....261

**Figura V. 11:** Análisis termogravimétrico diferencial de la pirita realizado a partir de los resultados TGA. Cada una de las curvas corresponde con una rampa de calentamiento entre 5-20°C/min.....262

**Figura V. 12:** Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la pirita realizado en atmósfera de oxígeno a 20 cm<sup>3</sup>/min. Cada curva corresponde con una rampa de calentamiento entre 5-20°C/min .....262

**Figura V. 13:** Relaciones lineales para la estimación de los valores de energía de activación según metodología Kissinger-Akahira-Sunose, para la calcopirita ....265

**Figura V. 14:** Evolución de la energía de activación respecto al grado de conversión de la reacción de oxidación para la calcopirita.....266

**Figura V. 15:** Relaciones lineales para la estimación de los valores de energía de activación según la metodología de Kissinger-Akahira-sunose para la reacción de oxidación de la pirita .....267

**Figura V. 16:** Evolución de la energía de activación respecto al grado de conversión de la reacción de oxidación de la pirita .....268

**Figura V. 17:** Evolución de factor preexponencial respecto al grado de conversión de la reacción de oxidación de la pirita .....268

<b>Figura VI. 1:</b> Equipos utilizados para la realización de la prueba de termogravimetría. De izquierda a derecha: Termogravímetro, ordenador de registro de resultados, control de atmósfera gaseosa, equipo DOAS de análisis de gases de salida.....	<b>276</b>
<b>Figuras VI. 2-5:</b> Resultados de la prueba de termogravimetría para la muestra de la mezcla 1. En el eje X se representa la temperatura, en el eje Y la variación de masa, y en el eje Y secundario la primera derivada de la curva TGA (DTG). Cada uno de los gráficos se ha realizado con las rampas de calentamiento de 5, 10, 15 y 20 °C/min respectivamente .....	<b>277</b>
<b>Figuras VI. 6-9:</b> Resultados de la prueba de termogravimetría para la muestra de la mezcla 2. En el eje X se representa la temperatura, en el eje Y la variación de masa, y en el eje Y secundario la primera derivada de la curva TGA (DTG). Cada uno de los gráficos se ha realizado con las rampas de calentamiento de 5, 10, 15 y 20 °C/min respectivamente .....	<b>278</b>
<b>Figuras VI. 10-11:</b> Resultados de la prueba de termogravimetría para la mezcla 1 y 2, con una rampa de calentamiento de 15 °C/min. En el eje X se representa la temperatura, en el eje Y la variación de masa, y en el eje Y secundario la primera derivada de la curva TGA (DTG). En cada gráfico se especifica la temperatura de inicio de cada etapa.....	<b>278</b>
<b>Figura VI. 12:</b> Evolución de la energía de activación calculada por el método Kissinger-Akahira-Sunose para la mezcla 1 (línea continua) y para la mezcla 2 (línea discontinua) .....	<b>285</b>
<b>Figura VI. 13:</b> Evolución comparativa de las curvas TGA experimental (línea continua) y estimada teóricamente mediante el modelo termodinámico computacional (línea punteada) para la mezcla 1 calculada con una rampa de calentamiento de 15 °C/min. Con línea discontinua se representa la producción de SO <sub>2</sub> en los gases producidos por la oxidación de la mezcla 2 .....	<b>287</b>
<b>Figuras VII. 1-4:</b> Resultados de la prueba de termogravimetría para la muestra de Cu <sub>2</sub> S puro. En el eje X se representa la temperatura, en el eje Y la variación de masa, y en el eje Y secundario la primera derivada de la curva TGA (DTG). Cada uno de los gráficos se ha realizado con las rampas de calentamiento de 5, 10, 15 y 20 °C/min respectivamente .....	<b>296</b>
<b>Figuras VII. 5-8:</b> Resultados de la prueba de termogravimetría para la muestra de Cu <sub>2</sub> S industrial (metal blanco). En el eje X se representa la temperatura, en el eje Y la variación de masa, y en el eje Y secundario la primera derivada de la curva TGA (DTG). Cada uno de los gráficos se ha realizado con las rampas de calentamiento de 5, 10, 15 y 20 °C/min respectivamente.....	<b>297</b>
<b>Figuras VII. 9-10:</b> Resultados de la prueba de termogravimetría para la muestra de Cu <sub>2</sub> S puro e industrial, con una rampa de calentamiento de 15 °C/min. En el eje X se representa la temperatura, en el eje Y la variación de masa, y en el eje Y secundario la primera derivada de la curva TGA (DTG). En cada gráfico se especifica la temperatura de inicio de cada etapa.....	<b>298</b>

**Figura VII. 11:** Evolución de la energía de activación calculada por el método Kissinger-Akahira-Sunose para Cu<sub>2</sub>S puro y Cu<sub>2</sub>S industrial (metal blanco).....**302**

**Figura VII. 12:** Evolución comparativa de las curvas TGA experimental y estimada teóricamente mediante el modelo termodinámico computacional para la curva de Cu<sub>2</sub>S puro calculada con una rampa de calentamiento de 10 °C/min .....**305**

**Figura VII. 13:** Evolución de la curva TGA (línea continua) y de la producción de SO<sub>2</sub> en los gases producidos por la oxidación del Cu<sub>2</sub>S puro en rampa de calentamiento de 15 °C/min .....**306**

## Lista de tablas

<b>Tabla I. 1:</b> Composición mineralógica de 10 muestras de concentrados de cobre. Cp: Calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), Py: Pirita ( $\text{FeS}_2$ ), Sf: Esfalerita ( $\text{ZnS}$ ), Cs: Calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), Po: Pirrotina ( $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ), Cv: Covellina ( $\text{CuS}$ ), Gn: Galena ( $\text{PbS}$ ), Bn: Bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), Tnn: Tennantita ( $(\text{Cu,Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ), Thd: Tetraedrita ( $\text{Cu}_{13}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ).....	<b>37</b>
<b>Tabla I. 2:</b> Composición química de 10 muestras de ligas. Cu: Cobre, Si: Sílice, Fe: Hierro, Pb: Plomo, Zn: Cinc, S: Azufre, Bi: Bismuto, As: Arsénico, Se: Selenio, Sb: Antimonio, Cd: Cadmio, Ni: Níquel, F: Flúor .....	<b>38</b>
<b>Tabla I. 3:</b> Composición química elemental de 5 muestras de mata procedentes de la fusión flash .....	<b>44</b>
<b>Tabla I. 4:</b> Composición química de 3 muestras de mata EF procedente de la recuperación de gotas de mata atrapadas en escoria fayalítica en un horno eléctrico .....	<b>50</b>
<b>Tabla I. 5:</b> Composición química de 3 muestras de escoria EF procedente de la recuperación de gotas de mata atrapadas en escoria fayalítica en un horno eléctrico .....	<b>50</b>
<b>Tabla IV. 1:</b> Composición química de 5 muestras de mata procedente de la fusión en un horno Flash .....	<b>83</b>
<b>Tabla IV. 2:</b> Composición química de 3 muestras de mata EF procedente de la recuperación de gotas de mata atrapadas en escoria fayalítica en un horno eléctrico .....	<b>85</b>
<b>Tabla IV. 3:</b> Composición química de 5 muestras de escoria oxidada procedentes del proceso de conversión al final de la etapa de soplado a cobre .....	<b>87</b>
<b>Tabla IV. 4:</b> Composición química de 3 muestras de escoria oxidada procedentes del horno de afino.....	<b>89</b>
<b>Tabla IV. 5:</b> Composición química de 3 muestras de fundente .....	<b>90</b>
<b>Tabla IV. 6:</b> Composición química de 5 muestras de material secundario pobre.	<b>91</b>
<b>Tabla IV. 7:</b> Composición química de 5 muestras de chatarras de cobre .....	<b>93</b>
<b>Tabla IV. 8:</b> Composición química de 5 muestras de virutas de cobre.....	<b>93</b>
<b>Tabla IV. 9:</b> Composición química de 5 muestras de ánodos de cobre .....	<b>94</b>
<b>Tabla IV. 10:</b> Composición química de 5 muestras de escoria fayalítica producidas durante la etapa de soplado a escoria .....	<b>95</b>
<b>Tabla IV. 11:</b> Composición química de 5 muestras de metal blanco producido durante la etapa de soplado a escoria del proceso de conversión.....	<b>97</b>
<b>Tabla IV. 12:</b> Composición química de 5 muestras de blíster producido durante la etapa de soplado a cobre.....	<b>99</b>

<b>Tabla IV. 13:</b> Composición química de 5 muestras polvo recuperado de los gases del proceso de conversión.....	<b>101</b>
<b>Tabla IV. 14:</b> Composición química de una muestra de Speiss basada en datos bibliográficos [Shishin y Jak, 2018a] .....	<b>101</b>
<b>Tabla IV. 15:</b> Composición en azufre, para las fases fundidas ricas en cobre, durante la etapa de soplado a cobre, representadas en la figura IV. 25.....	<b>123</b>
<b>Tabla IV. 16:</b> Balance de masa para el cobre en el proceso de conversión .....	<b>131</b>
<b>Tabla IV. 17:</b> Balance de masa para el hierro en el proceso de conversión.....	<b>131</b>
<b>Tabla IV. 18:</b> Balance de masa para el azufre en el proceso de conversión .....	<b>132</b>
<b>Tabla IV. 19:</b> Balance de masa para el arsénico en el proceso de conversión ....	<b>134</b>
<b>Tabla IV. 20:</b> Balance de masa para el antimonio en el proceso de conversión .	<b>135</b>
<b>Tabla IV. 21:</b> Balance de masa para el bismuto en el proceso de conversión ....	<b>137</b>
<b>Tabla IV. 22:</b> Balance de masa para el plomo en el proceso de conversión .....	<b>139</b>
<b>Tabla IV. 23:</b> Balance de masa para el estaño en el proceso de conversión .....	<b>140</b>
<b>Tabla IV. 24:</b> Balance de masa para el zinc en el proceso de conversión.....	<b>142</b>
<b>Tabla IV. 25:</b> Balance de masa para el níquel en el proceso de conversión .....	<b>144</b>
<b>Tabla IV. 26:</b> Composición química de la mata FSF inicial en el proceso de conversión P1 .....	<b>148</b>
<b>Tabla IV. 27:</b> Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P1M1 de las fases escoria fayalítica sucia y mata/metal blanco .....	<b>150</b>
<b>Tabla IV. 28:</b> Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P1M2 de las fases escoria fayalítica sucia y metal blanco .....	<b>152</b>
<b>Tabla IV. 29:</b> Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P1M3 de las fases escoria oxidada y blíster .....	<b>154</b>
<b>Tabla IV. 30:</b> Composición química de la mata FSF inicial en el proceso de conversión P2 .....	<b>155</b>
<b>Tabla IV. 31:</b> Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P2M1 de las fases escoria fayalítica y mata/metal blanco .....	<b>157</b>
<b>Tabla IV. 32:</b> Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P2M2 de las fases escoria fayalítica y metal blanco .....	<b>159</b>
<b>Tabla IV. 33:</b> Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P2M3 de las fases escoria oxidada y blíster .....	<b>161</b>
<b>Tabla IV. 34:</b> Composición química de la mata FSF inicial en el proceso de conversión P3 .....	<b>162</b>

<b>Tabla IV. 35:</b> Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P3M1 de las fases escoria fayalítica y mata/metal blanco .....	<b>164</b>
<b>Tabla IV. 36:</b> Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P3M2 de las fases escoria fayalítica y metal blanco .....	<b>166</b>
<b>Tabla IV. 37:</b> Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P3M3 de las fases escoria oxidada y blíster .....	<b>168</b>
<b>Tabla IV. 38:</b> Composición química de la mata inicial en el proceso de conversión P4.....	<b>169</b>
<b>Tabla IV. 39:</b> Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P4M1 de las fases escoria fayalítica y mata/metal blanco .....	<b>171</b>
<b>Tabla IV. 40:</b> Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P4M2 de las fases escoria fayalítica y metal blanco .....	<b>173</b>
<b>Tabla IV. 41:</b> Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P4M3 de la fase blíster .....	<b>174</b>
<b>Tabla IV. 42:</b> Composición química de la mata FSF inicial en el proceso de conversión P5 .....	<b>175</b>
<b>Tabla IV. 43:</b> Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P5M1 de las fases escoria fayalítica y mata/metal blanco .....	<b>177</b>
<b>Tabla IV. 44:</b> Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P5M2 de las fases escoria fayalítica y metal blanco .....	<b>179</b>
<b>Tabla IV. 45:</b> Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P5M3 de las fases escoria oxidada y blíster .....	<b>181</b>
<b>Tabla IV. 46:</b> Composición química de la mata FSF inicial en el proceso de conversión P6 .....	<b>182</b>
<b>Tabla IV. 47:</b> Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P6M1 de las fases escoria fayalítica y mata/metal blanco .....	<b>184</b>
<b>Tabla IV. 48:</b> Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P6M2 de las fases escoria fayalítica y metal blanco .....	<b>186</b>
<b>Tabla IV. 49:</b> Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P6M3 de las fases escoria oxidada y blíster .....	<b>188</b>
<b>Tabla IV. 50:</b> Composición química de la mata FSF inicial en el proceso de conversión P7 .....	<b>189</b>
<b>Tabla IV. 51:</b> Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P7M1 de las fases escoria fayalítica y mata/metal blanco .....	<b>191</b>
<b>Tabla IV. 52:</b> Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P7M2 de las fases escoria fayalítica y metal blanco .....	<b>193</b>

<b>Tabla IV. 53:</b> Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P7M3 de las fases escoria oxidada y blíster .....	<b>195</b>
<b>Tabla IV. 54:</b> Composición química de la mata FSF inicial en el proceso de conversión P8 .....	<b>196</b>
<b>Tabla IV. 55:</b> Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P8M1 de las fases escoria fayalítica y mata/metal blanco .....	<b>198</b>
<b>Tabla IV. 56:</b> Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P8M2 de las fases escoria fayalítica y metal blanco .....	<b>200</b>
<b>Tabla IV. 57:</b> Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P8M3 de las fases escoria oxidada y blíster .....	<b>202</b>
<b>Tabla IV. 58:</b> Composición química de la mata FSF inicial en el proceso de conversión P9 .....	<b>203</b>
<b>Tabla IV. 59:</b> Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P9M1 de las fases escoria fayalítica y mata/metal blanco .....	<b>205</b>
<b>Tabla IV. 60:</b> Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P9M2 de la fase escoria fayalítica .....	<b>206</b>
<b>Tabla IV. 61:</b> Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P9M3 de las fases escoria oxidada y blíster .....	<b>208</b>
<b>Tabla IV. 62:</b> Composición química de la mata FSF inicial en el proceso de conversión P10 .....	<b>209</b>
<b>Tabla IV. 63:</b> Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P10M1 de las fases escoria fayalítica y mata/metal blanco.....	<b>211</b>
<b>Tabla IV. 64:</b> Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P10M2 de las fases escoria fayalítica y metal blanco .....	<b>213</b>
<b>Tabla IV. 65:</b> Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P10M3 de las fases escoria oxidada y blíster .....	<b>215</b>
<b>Tabla IV. 66:</b> Composiciones en azufre del sistema en el caso P4 y P4 modificado .....	<b>217</b>
<b>Tabla IV. 67:</b> Condiciones iniciales para un proceso de conversión en etapa de soplado a escoria.....	<b>220</b>
<b>Tabla IV. 68:</b> Resultados finales para un proceso de conversión en etapa de soplado a escoria .....	<b>221</b>
<b>Tabla IV. 69:</b> Condiciones iniciales para un proceso de conversión en etapa de soplado a escoria.....	<b>223</b>
<b>Tabla IV. 70:</b> Resultados finales para un proceso de conversión en etapa de soplado a escoria .....	<b>224</b>

<b>Tabla IV. 71:</b> Condiciones iniciales para un proceso de conversión en etapa de soplado a escoria.....	<b>226</b>
<b>Tabla IV. 72:</b> Resultados finales para un proceso de conversión en etapa de soplado a escoria .....	<b>227</b>
<b>Tabla IV. 73:</b> Condiciones iniciales para un proceso de conversión en etapa de soplado a escoria.....	<b>228</b>
<b>Tabla IV. 74:</b> Resultados finales para un proceso de conversión en etapa de soplado a escoria en sistemas de condiciones normales y dopados en plomo, níquel zinc y estaño .....	<b>232</b>
<b>Tabla IV. 75:</b> Datos operacionales iniciales para el sistema con y sin uso escoria oxidada recirculada durante la etapa de soplado a escoria del proceso de conversión .....	<b>234</b>
<b>Tabla IV. 76:</b> Resultados del cálculo de los sistemas con y sin uso de escoria oxidada recirculada durante la etapa de soplado a escoria para las fases formadas en el soplado a escoria (Escoria fayalítica y metal blanco).....	<b>235</b>
<b>Tabla IV. 77:</b> Resultados del cálculo de los sistemas con y sin uso de escoria oxidada recirculada durante la etapa de soplado a escoria para las fases formadas en el soplado a cobre (Escoria oxidada y blíster).....	<b>236</b>
<b>Tabla IV. 78:</b> Datos operacionales iniciales para el sistema con y sin uso de mata EF como carga inicial .....	<b>239</b>
<b>Tabla IV. 79:</b> Resultados del cálculo de los sistemas con y sin uso de Mata EF como parte de la carga inicial durante la etapa de soplado a escoria para las fases formadas en el soplado a escoria (Escoria fayalítica y metal blanco).....	<b>240</b>
<b>Tabla IV. 80:</b> Resultados del cálculo de los sistemas con y sin uso de Mata EF como parte de la carga inicial durante la etapa de soplado a escoria para las fases formadas en el soplado a cobre (Escoria oxidada y blíster) .....	<b>241</b>
<b>Tabla IV. 81:</b> Datos operacionales iniciales para el estudio de la formación de speiss .....	<b>243</b>
<b>Tabla IV. 82:</b> Composición de la fase fundida speiss formada a partir del dopado con arsénico en la etapa de soplado a escoria.....	<b>244</b>
<b>Tabla IV. 83:</b> Composición de la fase fundida escoria fayalítica, mata/metal blanco y speiss formada a partir del dopado con 5 toneladas de arsénico en la etapa de soplado a escoria.....	<b>245</b>
<b>Tabla IV. 84:</b> Composición de la fase fundida speiss formada a partir del dopado con antimonio en la etapa de soplado a escoria.....	<b>246</b>
<b>Tabla IV. 85:</b> Composición de la fase fundida escoria fayalítica, mata/metal blanco y speiss formada a partir del dopado con 5 toneladas de antimonio en la etapa de soplado a escoria.....	<b>247</b>

<b>Tabla V. 1:</b> Valores estadísticos de la distribución de tamaños de partículas de la muestra de calcopirita. Análisis realizado en el equipo MasterSizer 2000 .....	<b>255</b>
<b>Tabla V. 2:</b> Valores estadísticos calculados bajo los métodos cinéticos seleccionados para la calcopirita .....	<b>264</b>
<b>Tabla V. 3:</b> Valores estadísticos calculados bajo los métodos cinéticos seleccionados para la pirita.....	<b>266</b>
<b>Tabla VI. 1:</b> Composición química de la mezcla 1 obtenida mediante fluorescencia de rayos X.....	<b>275</b>
<b>Tabla VI. 2:</b> Composición química de la mezcla 2 obtenida mediante fluorescencia de rayos X.....	<b>275</b>
<b>Tabla VI. 3:</b> Resultados cinéticos obtenidos a partir de la aplicación de los métodos cinéticos seleccionados (Ecuaciones VI. 29-32) a las mezclas 1 y 2 .....	<b>284</b>
<b>Tabla VI. 4:</b> Reacciones químicas calculadas a partir del modelo termodinámico computacional, y aplicado a los diferentes rangos térmicos existentes en la curva TGA .....	<b>288</b>
<b>Tabla VII. 1:</b> Composición química de la muestra de Cu <sub>2</sub> S industrial (Metal blanco) analizado mediante FRX .....	<b>295</b>
<b>Tabla VII. 2:</b> Resultados cinéticos obtenidos a partir de la aplicación de los métodos cinéticos seleccionados (Ecuaciones VII. 15-18) a las muestras de Cu <sub>2</sub> S puro y Cu <sub>2</sub> S industrial .....	<b>301</b>
<b>Tabla VII. 3:</b> Reacciones químicas calculadas a partir del modelo termodinámico computacional, y aplicado a los diferentes rangos térmicos existentes en la curva TGA .....	<b>304</b>

## Glosario de términos

Aire de trabajo: Aire utilizado para realizar el proceso de conversión. Incluye el aire atmosférico y, en algunos casos, oxígeno de enriquecimiento.

Ánodo de cobre: Placas moldeadas de aproximadamente 330 Kg con pureza en cobre del 99,5%, que son moldeadas con una forma específica para ser introducidas en una celda electrolítica para ser refinadas mediante electrolisis.

Calcófilo: Elementos químicos que tienen gran afinidad con el azufre.

Cátodo de cobre: Planchas con pureza del 99,99 %Cu producidas por electrorefinación a partir de los ánodos de cobre.

Cobre blíster: Producto final de la conversión de las matas por eliminación del hierro y azufre de las mismas. Contiene una pureza en cobre del 99,0% Cu.

Concentrado de cobre: Mezclas de sulfuros polimetálicos. Los elementos mayoritarios que componen los concentrados son cobre, hierro y azufre.

Convertidor Peirce-Smith (CPS): Horno cilíndrico giratorio para el procesado de la mata de cobre en dos etapas consecutivas, soplado a escoria y soplado a cobre. Los principales productos finales de este proceso son tres: Offgas, blister y escoria oxidada.

Endotérmico: Referido a una reacción química que absorbe energía.

Escoria: Producto fundido originado, mediante la oxidación con aire y la combinación con un fundente, de la mata y metal blanco, con contenido en cobre recuperable, que se recicla, conteniendo fundamentalmente silicatos, óxidos de hierro y de otros metales.

Escoria oxidada: Fase fundida producida por la baja cantidad de azufre en el sistema. En la última etapa de soplado a cobre, la escoria oxidada se enriquece en cobre por la sobreoxidación del blíster. Su alto contenido en cobre hace necesaria su recirculación al proceso pirometalúrgico para su recuperación.

Exotérmico: Referido a una reacción química que libera energía.

FactSage: Software utilizado para la realización de los cálculos termodinámicos en esta tesis. Este software se basa en la minimización de la energía libre de Gibbs para determinar las fases en equilibrio y su composición.

Fusión flash: Proceso pirometalúrgico oxidativo exotérmico, que trata de obtener dos fundidos inmiscibles: Fundido escoria (rico en fayalita y magnetita), y fundido mata (rico en sulfuros y en el que se concentra la mayor proporción de cobre). Debido a las condiciones oxidativas del proceso de fusión flash se genera un tercer producto gaseoso denominado offgas (compuesto principalmente por dióxido de azufre y nitrógeno).

Ley de cobre: Contenido en cobre de un determinado material (Mineral, concentrado, liga...).

Liga: Mezcla de concentrados, fundente y materiales recirculantes del proceso pirometalúrgico que serán la materia prima del proceso de fusión flash.

Mata: Producto fundido originado en la fusión de concentrados, compuesto fundamentalmente de sulfuro de cobre y sulfuro de hierro. También lleva otros elementos contenidos en pequeñas proporciones como son: Plata, Oro, Plomo, Zinc, Arsénico, Antimonio, Bismuto y Selenio entre otros.

Metal blanco: Estado intermedio de la transformación de las matas en cobre blíster obtenido al final del soplado a escoria por la eliminación del hierro de las mismas, y el azufre contenido como sulfuro de hierro.

Penalizantes: Referido a elementos químicos que son perjudiciales en los procesos pirometalúrgicos, por lo que su presencia devalúa la masa mineral.

Proceso de conversión: Proceso pirometalúrgico oxidativo, llevado a cabo en hornos convertidores (Los más comunes son los de tipo Peirce-Smith). La materia prima es fundido mata (procedente de hornos de fusión flash mayoritariamente), el cual es procesado para obtener tres productos fundamentalmente: Offgas (Fase gaseosa rica en SO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>), escoria (Rica en fayalita y magnetita), y blíster (Producto principal del proceso y compuesta por aproximadamente 99% en cobre).

Recirculantes: Referido a materiales procedentes de la propia planta metalúrgica: Cualquier material originado por el enfriamiento de los materiales fundidos que se manipulan en la Fundición (exceptuando la chatarra propia) y que es factible de recuperar su contenido en cobre.

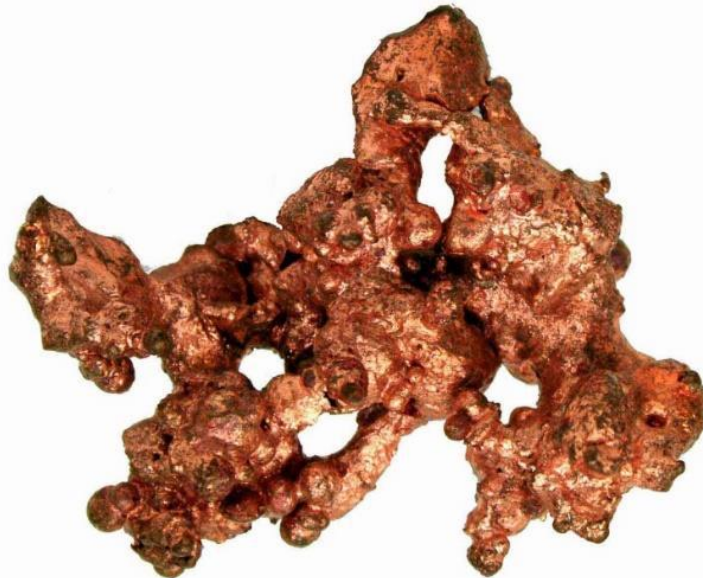


## **I. Introducción**

### **I.1. El cobre**

El cobre es conocido por el hombre desde hace más de 10.000 años siendo desde entonces uno de los minerales más utilizados [Schlesinger y col., 2021]. Los primeros vestigios de su obtención por fundición datan del 6000 a. C. en la región de Anatolia en la que se encontraron restos de escorias de cobre [Sancho y col., 2000]. Posteriormente el cobre ha sido obtenido y utilizado en numerosas regiones, como son la India y China, aunque no fue hasta el 2200 a. C. cuando fue implementado la obtención del cobre en Europa central.

El cobre es un metal noble, de color rojizo y brillo metálico (Figura I. 1). Dentro de la tabla periódica se encuentra entre los metales de transición, con símbolo químico Cu, y peso atómico 63,546. Como propiedades físicas se puede destacar la densidad del cobre puro a 20°C de 8,96 g/cm<sup>3</sup>, su punto de fusión de 1083°C y su estructura cristalina siendo cúbica centrada en las caras de tipo “fcc” [Davis, 2001].



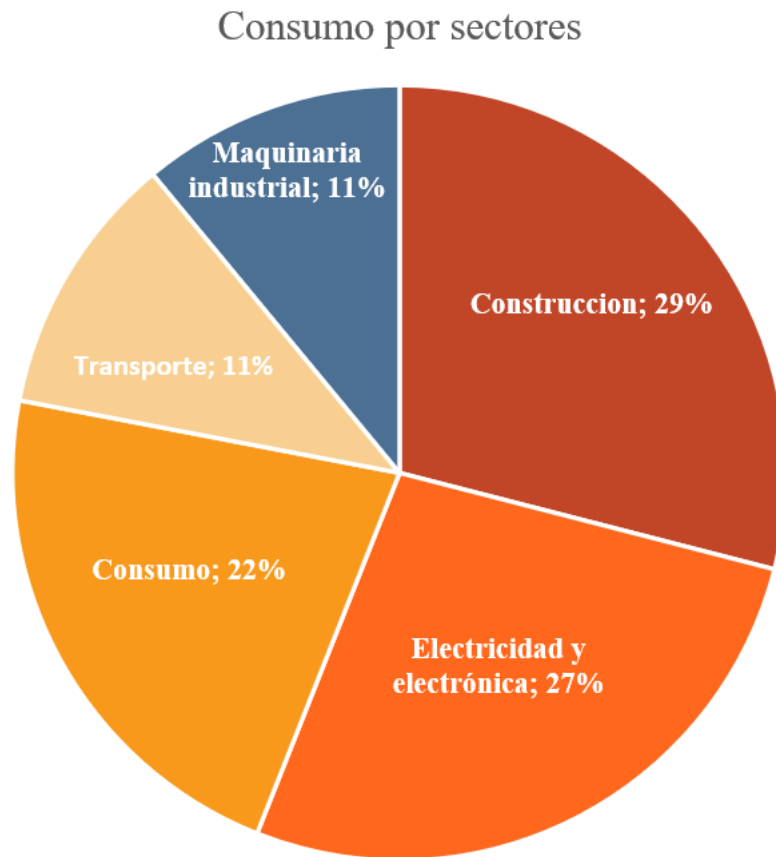
**Figura I. 1:** Fragmento de cobre nativo.

El cobre es dúctil y maleable, lo que lo hace apto para la fabricación de láminas o cables, además de ser muy adecuado para la conducción de la electricidad y el calor, característica que lo hace apto para su uso en la electrónica y telecomunicaciones [Ballester y col., 2000].

Del cobre también destaca su capacidad indefinida de reciclado, favoreciendo el actual concepto de economía circular, definido como concepto económico, ligado a la sostenibilidad de los recursos, el cual procura que el valor de los propios materiales y recursos, puedan mantenerse durante el mayor tiempo posible en la economía y, además, procurar reducir mínimamente la generación de residuos.

Otros de los usos más comunes del cobre, y sus aleaciones, son en la construcción debido a su alta resistencia a la corrosión y oxidación, y por su carácter antimicrobiano natural, lo que lo hace apto para la fabricación de elemento residenciales, como pomos de puertas y tuberías. Actualmente se está probando el uso de materiales, con contenidos en cobre,

para la fabricación de utensilios de uso común en unidades de cuidados intensivos de Hospitales [Vicent y col., 2018].



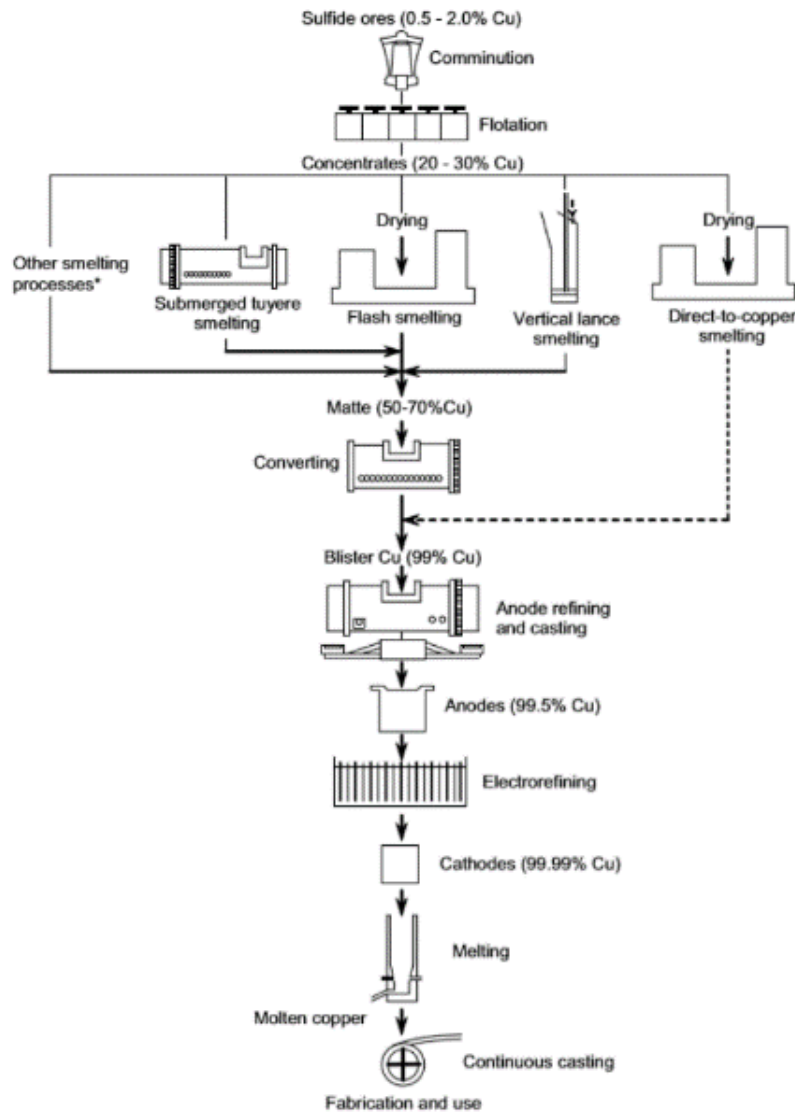
**Figura I. 2:** Distribución del uso del cobre por sectores [www.woodmac.com, (2022)].

En menor medida, el cobre es usado en la fabricación de medios de transportes tales como coches, trenes de alta velocidad, barcos y aviones, así como para la elaboración de maquinarias industriales como válvulas, condensadores o intercambiadores de calor. (Figura I. 2).

Actualmente, el proceso de fundición como forma de obtención del cobre es la más frecuente, habiendo sido sometido a grandes progresos a lo largo de los años hasta llegar al proceso pirometalúrgico conocido actualmente. Este progreso ha sido de obligada necesidad, provocando la implementación de mejoras en el proceso metalúrgico debido al descenso notable de la ley del cobre y al aumento en las impurezas que lo acompañan en las menas de los yacimientos actuales. En este sentido se ha realizado el estudio presentado en la actual tesis, con el fin de aportar conocimiento sobre los parámetros cinéticos que rigen algunos de los procesos involucrados en la pirometalurgia extractiva de cobre, y con la elaboración de un modelo matemático computacional basado en termodinámica, siendo un modelo innovador para el proceso de conversión del cobre.

## I.2. Metalurgia extractiva del cobre

La metalurgia extractiva del cobre abarca dos grandes procesos: La pirometalurgia, la cual produce más del 85% del cobre (no nativo), mientras que el 15% restante del cobre es producido por los procesos hidrometalúrgicos. Estos dos grandes grupos serán detallados, individualizando sus procesos implicados [Sancho y col., 2000].



**Figura I. 3:** Diagrama del proceso metalúrgico extractivo del cobre [Davenport y col., 2002]

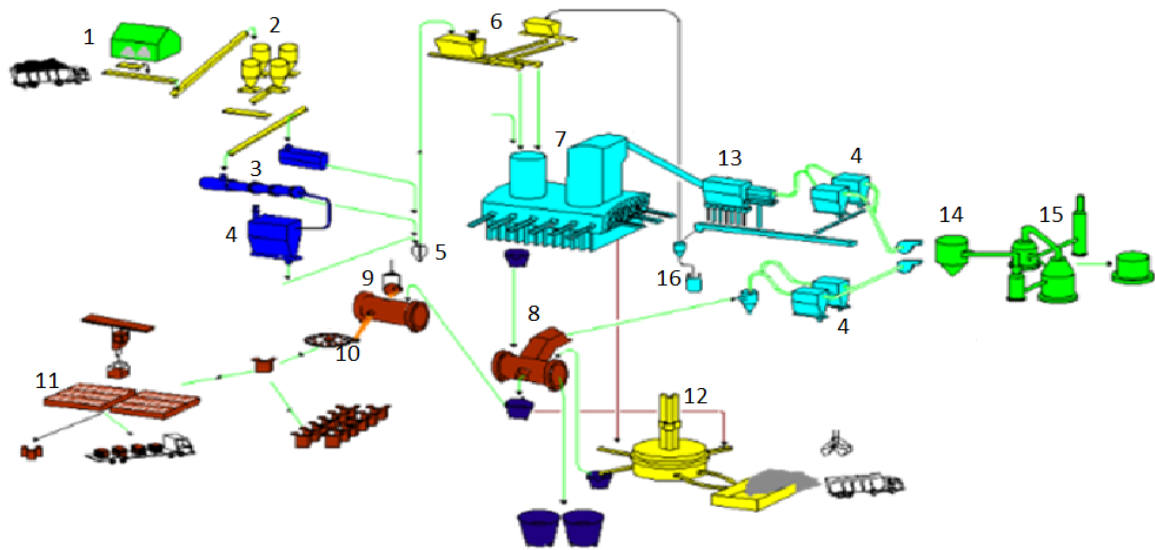
De forma general, el proceso metalúrgico del cobre puede ser descrito mediante la figura I. 3 [Davenport y col., 2002]. La obtención del material de partida se realiza mediante minería de yacimientos de sulfuros polimetálicos, obteniendo una masa mineral en la cual la concentración en cobre no supera el 2%. La masa mineral es concentrada en cobre, para conformar la materia prima del proceso pirometalúrgico que son los concentrados de cobre. La concentración del cobre en los concentrados se realiza mediante procesos físicos para obtener una ley de cobre en torno al 20-30%.

Para llevar a cabo la extracción del cobre a partir de concentrados de cobre, se realizan procesos pirometalúrgicos. Estos procesos pirometalúrgicos se dividen en tres grandes etapas considerando los siguientes procesos:

- Proceso de fusión de concentrados de cobre: Proceso de obtención del fundido mata compuesto principalmente por sulfuro de cobre y sulfuro de hierro, y con un porcentaje en cobre en torno al 50-70%. Este proceso se puede realizar mediante diferentes tecnologías. Las más extendidas son los hornos de toberas o lanzas sumergidas, como los hornos Isasmelt, Noranda y Teniente, o los hornos de fusión flash tipo Inco o Outokumpu, siendo este último la tecnología más utilizada [Moskalyk y Alfantazi, 2003; Floyd, 2005; Arthur y Hunt, 2005].
- Proceso de conversión: La mata obtenida en los procesos anteriores, compuesta fundamentalmente de sulfuro de cobre y sulfuro de hierro, es procesada en hornos convertidores, siendo los más comunes los de tipo Peirce Smith [Morris, 1968]. Los productos del proceso de conversión son tres fundamentalmente: 1) Una fase gaseosa denominada offgas, compuesta principalmente por  $N_2$  procedente del aire de trabajo, y  $SO_2$  producto de la oxidación del azufre que contiene la mata ( $Cu_2S-FeS$ ); 2) Una fase fundida escoria, compuesta principalmente por fayalita y magnetita, producto de la oxidación del hierro contenido en la mata; 3) Y una fase fundida rica en cobre denominada blíster, siendo este el producto principal del proceso, y compuesta mayoritariamente por cobre (con pureza en torno al 99% en cobre), aunque también puede contener impurezas como azufre y oxígeno, y en menor medida elementos minoritarios (Arsénico, antimonio, bismuto, plomo, cinc, níquel...).
- Proceso de refinado del blíster: El fundido blíster, es procesado en hornos de afino térmico para eliminar el azufre residual y el oxígeno excedente provocado por la sobreoxidación que se produce al final del proceso de conversión [Devia, 1987]. Finalmente, la masa de cobre fundida, denominada cobre anódico, y con pureza en torno al 99,5%Cu es moldeada en planchas para su posterior refinamiento electrolítico.

Para la obtención de cobre catódico con pureza de 99,99% Cu, a partir de cobre anódico producido en los hornos de afino térmico, se realiza el proceso hidrometalúrgico de refino electrolítico. Este proceso se lleva a cabo en cubas en el que se sitúan los ánodos de cobre entre planchas de acero inoxidable. Las cubas, están llenas de una solución electrolítica, por la que se aplica corriente, la cual hace que el cobre sea disuelto en este electrolito y depositado sobre las planchas de acero inoxidable. Gran parte de las impurezas contenidas en el cobre anódico son disueltas en el electrolito (Níquel, hierro, arsénico, antimonio, bismuto) del que deberán ser retiradas del proceso mecánicamente, mientras que otras serán decantadas como lodos (Plata, selenio, telurio, estaño).

Los datos presentados en esta tesis están basados en los procesos realizados en el complejo metalúrgico de Atlantic Copper S.L.U. (En adelante AC) situado en la provincia de Huelva, siendo la principal fundición de cobre en España.



**Figura I. 4:** Diagrama de flujo del proceso llevado a cabo en el complejo metalúrgico de Atlantic Copper S.L.U., Los números marcados representan: 1: Materia prima. 2: Silos de almacenaje. 3: Secadores de concentrados. 4: Precipitadores electrostáticos. 5: Sistemas de elevación neumática. 6: Silos de concentrados. 7: Horno Flash. 8: Hornos convertidores. 9: Horno de afino térmico. 10: Rueda de moldeo. 11: Planta hidrometalúrgica de electrolisis. 12: Horno eléctrico. 13: Caldera recuperadora de calor. 14: Cámara de gases. 15: Planta de fabricación de ácido sulfúrico. 16: Circuito cerrado de recirculación de polvo.

La secuencia de los procesos metalúrgicos es representada en la figura I. 4., en la que la materia prima (concentrados de cobre) es almacenada en silos. Los concentrados son mezclados, en proporciones específicas, junto con otros materiales (recirculantes y fundente) para conformar las ligas, las cuales serán la materia prima para el proceso de fusión flash. Este material es secado, y transportado, mediante un sistema de elevación neumática, hasta los silos situados en la parte superior del horno de fusión flash. Los productos obtenidos del proceso de fusión flash son fundamentalmente: 1) Offgas, compuesto principalmente por  $\text{SO}_2$  y  $\text{N}_2$ . Estos gases son conducidos hacia la caldera recuperadora de energía, obteniéndose en torno al 17% de la energía total consumida en el complejo metalúrgico. Posteriormente, los gases son reconducidos hasta la planta de ácido en la que se produce el ácido sulfúrico que es vendido como subproducto del proceso. 2) Escoria, formada por magnetita y fayalita, es posteriormente introducida en el horno eléctrico para la recuperación de las gotas de mata atrapadas mecánicamente en ella. La escoria tratada en el horno eléctrico es finalmente enfriada para su venta como subproducto (silicato de hierro); 3) Mata, formada por sulfuro de cobre y sulfuro de hierro, es transportada mediante cubas, desde el horno flash hasta los hornos convertidores. En los hornos convertidores tipo Peirce Smith la mata es procesada en dos etapas consecutivas, obteniendo nuevamente tres productos: Offgas, que es conducido hacia la planta de ácido sulfúrico; Escoria, que es introducida en el horno eléctrico junto a la escoria de fusión flash; y cobre blíster, con una cantidad de cobre del 99,0%, es transportado en cubas hasta el horno de afino térmico para la eliminación del azufre y oxígeno residuales, formando cobre anódico con 99,5% Cu. Este cobre anódico es moldeado mediante una rueda de moldeo giratoria, la cual crea planchas de ánodos con

la forma necesaria para la introducción de estos en las cubas electrolíticas. Tras finalizar el proceso pirometalúrgico se realiza un proceso hidrometalúrgico de refinado electrolítico. Este proceso utiliza como materia prima los ánodos de cobre para producir cátodos de cobre con pureza de 99,99%.

Todos los procesos, tanto pirometalúrgicos como hidrometalúrgicos, llevados a cabo en la planta de AC son descritos detalladamente en los siguientes apartados.

### **I.2.1. Obtención y tratamiento minero de los sulfuros de cobre.**

El cobre es un elemento calcófilo, además del zinc, estaño, antimonio, plomo, galena, arsénico o plata entre otros. Estos elementos se combinan fácilmente con el azufre, por lo que es común encontrar minerales con cobre como la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), la bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), o la calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) asociados a otros minerales sin presencia de cobre como son la pirita ( $\text{FeS}_2$ ), pirrotina ( $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), o esfalerita ( $\text{ZnS}$ ) [Philpotts y Ague, 2009]. El material final extraído, mediante procesos mineros, no supera el 2% en cobre, por lo que es necesario su concentración en cobre previo al transporte del material hacia el complejo metalúrgico [Schelinger y col., 2021].

Es importante conformar los concentrados en la propia planta minera para así poder evitar el sobre coste del transporte de material sin valor. Esta concentración se realiza en dos etapas fundamentalmente.

- Una primera etapa denominada en inglés “comminution” en la que el material es triturado y molido, hasta conseguir un tamaño de grano entre 10-200  $\mu\text{m}$ . La trituración y molienda suele realizarse en trituradoras giratorias y molinos de bolas respectivamente, en el que el material obtenido consigue alcanzar un tamaño de grano fino necesario para la siguiente etapa de concentración.
- La segunda etapa, para la concentración de los sulfuros polimetálicos, es la flotación. En esta etapa, el material triturado se introduce en celdas de flotación, en un medio acuoso. Para provocar la separación entre el material rico en cobre y la ganga se añaden reactivos. Los reactivos más comunes son los colectores, que son compuestos orgánicos cuya función es proporcionar propiedades hidrofóbicas a la superficie de los minerales con cobre. Los minerales hidrofóbicos suben a la superficie de la celda adheridos a burbujas de aire generadas en la base de la celda de flotación y posteriormente, la espuma acumulada en la parte superficial de la celda es retirada por rebose. El material recuperado, ya denominado concentrado, alcanza una ley de entre el 20-30% en cobre.

Los concentrados de cobre diariamente utilizados en la fundición de AC tienen una gran variabilidad composicional debido a sus diferentes procedencias. Los más habituales son mostrados en la siguiente tabla I. 1:

**Tabla I. 1:** Composición mineralógica de 10 muestras de concentrados de cobre. Cp: Calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>), Py: Pirita (FeS<sub>2</sub>), Sf: Esfalerita (ZnS), Cs: Calcosina (Cu<sub>2</sub>S), Po: Pirrotina (Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>), Cv: Covellina (CuS), Gn: Galena (PbS), Bn: Bornita (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>), Tnn: Tennantita ((Cu,Fe)<sub>12</sub>As<sub>4</sub>S<sub>13</sub>), Thd: Tetraedrita (Cu<sub>13</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>).

	<b>Cp</b>	<b>Py</b>	<b>Sf</b>	<b>Cs</b>	<b>Po</b>	<b>Cv</b>	<b>Gn</b>	<b>Bn</b>	<b>Tnn</b>	<b>Thd</b>
	<i>Wt%</i>	<i>Wt%</i>	<i>Wt%</i>	<i>Wt%</i>	<i>Wt%</i>	<i>Wt%</i>	<i>Wt%</i>	<i>Wt%</i>	<i>Wt%</i>	<i>Wt%</i>
<b>Concentrado 1</b>	83,8	8,3	3,3							
<b>Concentrado 2</b>	69,7	20,3					1,34		0,62	0,29
<b>Concentrado 3</b>	94,1				5,6		0,0			
<b>Concentrado 4</b>	81,0	7,8	3,9		3,1		0,7		0,3	
<b>Concentrado 5</b>		61,2		23,38				6,38		
<b>Concentrado 6</b>	56,28	30,57	0,17			6,93	0,3			
<b>Concentrado 7</b>	78,62	9,9	5,05		2,4		1,05		0,31	
<b>Concentrado 8</b>	84,81	5,47	5,52				0,05			
<b>Concentrado 9</b>	65,74	25,24	5,05				3,1		0,16	
<b>Concentrado 10</b>	66,74	20,46	4,6						0,55	0,24

Estos concentrados, una vez son transportados al complejo metalúrgico, son almacenados y mezclados entre sí para conformar una liga. Las ligas se forman siguiendo criterios composicionales, como son el asegurar la estabilidad composicional en el tiempo para garantizar una alimentación al horno flash homogénea, aunque exista tanta variabilidad composicional en los concentrados. Otro de los principales criterios para la formación de las ligas es la limitación en contenido de impurezas, usando porcentajes tales que su tratamiento y retirada del proceso sea asumible por la planta metalúrgica, sin incumplir los límites establecidos de vertidos al medio ambiente.

Los componentes fundamentales de la liga son, además de los concentrados en distinta proporción para conseguir el porcentaje de cada elemento deseado, un componente que servirá como fundente, en este caso cuarzo. Este componente debe ser añadido en una proporción muy definida para que químicamente forme dos líquidos inmiscibles, tal y como será explicado más adelante en el apartado I.2.2.1.2 de Fusión Flash.

Otro de los componentes de la liga son los materiales recirculantes. Estos materiales proceden de la recuperación de polvo, los cuales contienen cantidades de cobre que pueden ser recuperadas. Estos polvos pueden tener diferentes procedencias, las más habituales son los polvos recuperados de las campanas extractoras de los hornos convertidores y de los filtros electrostáticos utilizados para la precipitación del material sólido arrastrado en los gases del proceso de fusión flash.

En la tabla I. 2 se muestran composiciones típicas de ligas utilizadas en la fundición AC, donde los elementos mayoritarios son cobre, hierro y azufre.

**Tabla I. 2:** Composición química de 10 muestras de ligas. Cu: Cobre, Si: Sílice, Fe: Hierro, Pb: Plomo, Zn: Cinc, S: Azufre, Bi: Bismuto, As: Arsénico, Se: Selenio, Sb: Antimonio, Cd: Cadmio, Ni: Níquel, F: Flúor.

	Cu	Si	Fe	Pb	Zn	S	Bi	As	Se	Sb	Cd	Ni	F
	<i>Wt%</i>	<i>Wt%</i>	<i>Wt%</i>	<i>Wt%</i>	<i>Wt%</i>	<i>Wt%</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>
<b>Liga 1</b>	24,9	13,3	25,0	0,1	0,5	29,9	69	1061	97	93	54	27	145
<b>Liga 2</b>	25,1	13,3	24,9	0,1	0,5	29,9	69	1051	98	88	53	26	143
<b>Liga 3</b>	24,9	13,6	25,4	0,1	0,5	29,0	73	1056	99	95	54	34	141
<b>Liga 4</b>	24,5	13,8	25,7	0,1	0,5	29,0	80	1067	103	100	53	39	127
<b>Liga 5</b>	24,6	13,8	25,6	0,1	0,5	29,0	77	1087	94	88	55	43	137
<b>Liga 6</b>	24,2	13,6	25,3	0,1	0,6	29,3	80	1128	75	91	56	42	132
<b>Liga 7</b>	24,0	13,8	25,6	0,1	0,6	28,9	81	836	76	92	54	46	127
<b>Liga 8</b>	23,3	14,2	25,9	0,1	0,6	28,9	79	1112	74	126	56	50	119
<b>Liga 9</b>	23,4	14,0	25,7	0,1	0,6	28,7	75	1103	74	114	56	44	120
<b>Liga 10</b>	23,6	13,9	25,6	0,2	0,6	28,5	92	1044	81	109	62	41	118

Previamente a la entrada de la liga en el horno flash es necesario secarla para eliminar parte de su humedad. Este secado se realiza a una temperatura de entre 92-105°C, para obtener valores de 0,3% en humedad. Este proceso de secado puede conllevar un grave problema debido a la autoignición del material mientras es transportado por los secadores hacia el interior del horno flash. La autoignición ocurre cuando los sulfuros son calentados en presencia de oxígeno, por lo que el secado y el transporte de las ligas se realiza introduciendo una atmósfera compuesta principalmente por nitrógeno.

## I.2.2. Pirometalurgia

### I.2.2.1. Fusión flash de concentrados de cobre

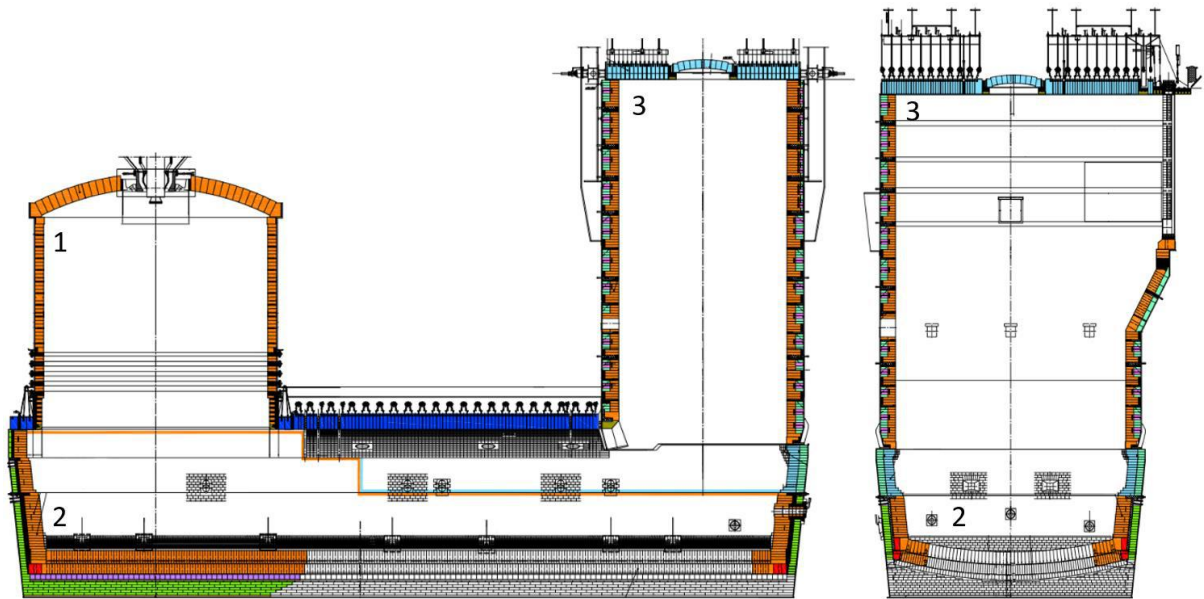
El proceso de fusión flash consiste en la fusión oxidativa de los concentrados de sulfuros polimetálicos para obtener dos productos fundidos inmiscibles: Un fundido rico en sulfuros denominado mata, y otro fundido compuesto principalmente por fayalita y magnetita, denominado escoria. Como producto de la oxidación, además de la mata y la escoria, se producen gases (denominados offgas), los cuales están formados principalmente por N<sub>2</sub> y por SO<sub>2</sub>.

#### I.2.2.1.1. Estructura del horno Flash

El proceso de fusión flash se lleva a cabo en un horno de fusión flash tipo Outokumpu. Este tipo de hornos es el más extendido a nivel mundial para la realización del proceso de fusión flash, ya que se caracteriza por su alta capacidad de producción y la posibilidad de recuperación de gases ricos en SO<sub>2</sub> para la producción de ácido sulfúrico. Como

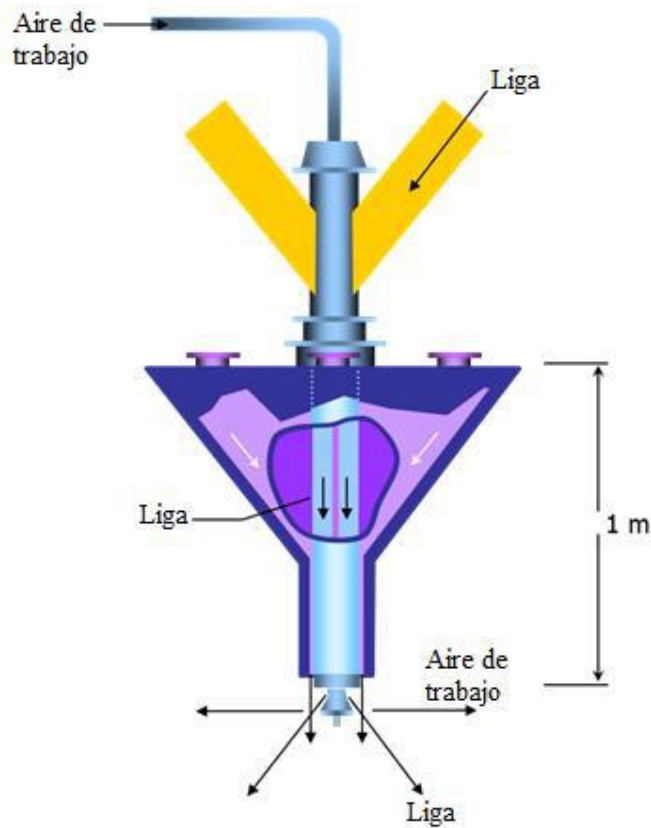
principal desventaja destaca el alto contenido en cobre que tienen las escorias producidas, lo que conlleva la necesidad de la utilización de un horno de recuperación de mata de las escorias (La recuperación de mata en las escorias será tratado en el apartado I.2.2.3)

El horno flash está compuesto por una estructura que se divide en tres grandes zonas (Figura I.5). La primera zona, denominada 1) cámara de reacción, es donde tiene lugar la reacción de fusión; la segunda zona denominada 2) reposador, es donde se produce la decantación de las gotas formadas, y la última de las zonas denominada 3) cámara de salida de gases, es la zona por donde se expulsan los gases generados por la fusión flash.



**Figura I .5:** Esquema de Horno Flash Outokumpu, vista frontal y lateral.

La cámara de reacción (Zona 1 de la figura I. 5) tiene una altura de 6,1 m por debajo de la bóveda de reacción, y un diámetro interior de 6,6 m. Su techo es de forma abovedada y en el centro se sitúa el quemador de concentrados tipo jet (Figura I. 6). A través del quemador se introduce al interior de la cámara de reacción la liga y el aire de trabajo compuesto por aire atmosférico enriquecido en oxígeno. El quemador está compuesto por dos tubos concéntricos. Por el tubo central se introduce la liga por gravedad, mientras que por el tubo intermedio se inyecta el gas de trabajo. En la zona más baja se crea la llama del quemador donde se ponen en contacto el material sólido (liga) y el aire de trabajo, normalmente enriquecido en oxígeno (40-70%  $O_2$ ). Este contacto provoca la fusión de los sulfuros creando reacciones exotérmicas (Las reacciones producidas durante la fusión flash serán explicadas en el siguiente apartado I.2.2.1.2).



**Figura I. 6:** Esquema de un quemador de concentrados tipo Jet.

Además del quemador jet, en el horno flash existen varios quemadores de hidrocarburos destinados principalmente a la prevención de la aparición de zonas frías. Estos quemadores son raramente utilizados en la zona de la cámara de reacción (Zona 1 de la figura I. 5), durante la operación debido al carácter exotérmico de la reacción de oxidación de los sulfuros de cobre, pero si son de uso frecuente en la zona del reposador y de salida de gases (Zonas 2 y 3 de la figura I. 5, respectivamente).

La cámara de reacción se une en su parte baja con el reposador que se sitúa en la parte más baja del horno flash ocupando la totalidad de la longitud, unos 22,3 metros de largo y 7,6 metros de ancho interior (Zona 2 de la figura I. 5). Su forma es de cubeta y en su interior caen las gotas de fundido formadas en la cámara de reacción. En la parte baja de la pared longitudinal del reposador se encuentran 7 orificios o piqueras por los cuales se sangra la mata, mientras que en la pared perpendicular se encuentran 3 piqueras para el sangrado de las escorias. Estas piqueras permanecen cerradas hasta el momento en que es necesario sangrar alguno de los dos fundidos. En el caso de la escoria, cuando es sangrada, el fundido discurre por un canal compuesto por elementos de cobre y refrigerada en su interior, para conducir el fundido hasta el interior del horno eléctrico en el cual se realizará la recuperación de la mata atrapada en gotas en su interior (Se verá en el apartado I.2.2.3). Por otro lado, la mata sangrada fluye por canales contruidos con material refractario para ser vertidas en cubas de 8,60 m<sup>3</sup> de capacidad, con altura máxima interior de 2,25 m y anchura máxima interior de 3,53 m. Estas cubas son dirigidas hasta el interior de los hornos convertidores para realizar el proceso de conversión del cobre (Se verá en el apartado I.2.2.2.).

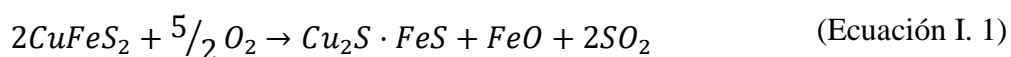
La parte final del reposador se une con la cámara de salida de gases (Zona 3 de la figura I. 5). Esta cámara conduce los gases procedentes de la reacción de oxidación por lo que su composición es fundamentalmente N<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>. La cámara tiene una altura de 10,6 m, anchura de 7,3 m y anchura de 4,8 m. Los gases pasan por la cámara de salida de gases, a temperaturas en torno a 1300°C. A esta temperatura el gas tiene una alta capacidad portante, por lo que contiene mucho polvo en suspensión. Es necesario retirar el polvo del gas previamente a su envío a la fabricación de ácido sulfúrico, por lo que el gas es conducido hasta la caldera intercambiadora de calor (WHB). El WHB cumple principalmente dos funciones; 1) El enfriamiento de los gases mediante la conducción de calor para su utilización en el propio proceso industrial como parte del secado de las ligas previo a su entrada en el alimentador del horno flash. 2) La retirada de parte del polvo contenido en los gases por decantación debido al efecto de bajada de temperatura y de expansión de los gases por la entrada en la caldera recuperadora. Los polvos recogidos son recirculados para ser utilizados en la formación de nuevas ligas, mientras que los gases limpios de polvos son dirigidos hacia la planta de ácido para la fabricación de ácido sulfúrico.

El horno flash está compuesto por una capa de ladrillos refractarios de magnesio-cromo que sirve como aislante entre el propio fundido y los elementos refrigerantes que cubren las paredes. Estos elementos refrigerantes, denominados coolings, constan de un circuito de tuberías construidas con aleaciones cobre-níquel, por el cual circula agua.

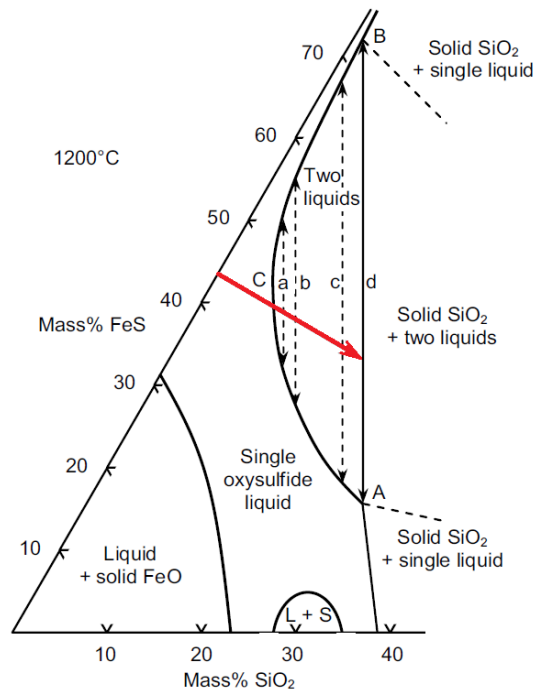
#### I.2.2.1.2. Proceso de fusión flash

La fusión flash de concentrados de cobre es un proceso oxidativo exotérmico, por lo que genera suficiente energía como para que el proceso sea autotérmico. El objetivo principal de esta fusión es obtener dos materiales fundidos inmiscibles, uno de ellos, denominado escoria, rico en fayalita y magnetita, y otro, denominado mata, rico en sulfuros y en el que se concentra la mayor proporción de cobre. Debido a la fusión en condiciones oxidativas de los sulfuros polimetálicos, se origina un tercer producto gaseoso denominado offgas, compuesto principalmente por dióxido de azufre y nitrógeno.

Para llevar a cabo la operación de fusión flash, la liga y el aire de trabajo (normalmente enriquecido en oxígeno), es introducido al horno y puesto en contacto entre sí en el interior de la cámara de reacción. Este contacto de materiales provoca una reacción flash de cinética rápida, que puede ser descrita, de forma general, por las siguientes reacciones (Ecuación I. 1 y 2):



El proceso llevado a cabo durante la fusión flash puede ser descrito mediante el diagrama de fases experimental de Yazawa y Kameda [1953] (FeO-SiO<sub>2</sub>-FeS) a 1200°C, en el que se describe un solvus de dos líquidos inmiscibles entre un fundido sulfurado y un fundido fayalítico, gracias a la presencia de SiO<sub>2</sub> en el sistema.



**Figura I. 7:** Fragmento de diagrama de fases ternario Fe-O-S-SiO<sub>2</sub> a 1200°C de Yazawa y Kameda [1953].

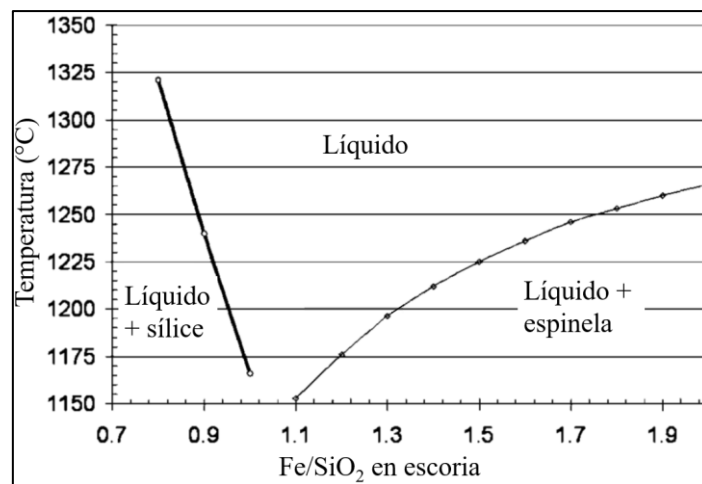
En este diagrama (Figura I. 7) se presenta con la flecha roja la dirección que tomaría un sistema de composición 56 % FeS - 44 % FeO miscible al que se le añade SiO<sub>2</sub> y hace que la isopleta del sistema entre dentro de un solvus de dos líquidos inmiscibles. La cantidad de SiO<sub>2</sub> añadida va aumentando desde 9%, 11%, 18% hasta 21% para los puntos composicionales marcados con las letras “a”, “b”, “c” y “d” respectivamente. Cada uno de estos puntos representa a su vez composiciones de dos fundidos inmiscibles dentro de un solvus, en el que las composiciones finales de cada fundido quedan marcadas por los puntos finales de las flechas negras. En el caso del punto “a” la composición final de los dos fundidos sería 32,2% FeS-55,3% FeO-12,5% SiO<sub>2</sub> para el fundido fayalítico, y de 50% FeS-46,6% FeO-3,4% SiO<sub>2</sub> para el fundido rico en sulfuros, mientras que, si analizamos el punto composicional “c”, donde la cantidad de sílice añadida al sistema es mayor, la composición final de los dos fundidos sería 18,2% FeS-56,2% FeO-25,6% SiO<sub>2</sub> para el fundido fayalítico, y de 67,3% FeS-31,2% FeO-1,5% SiO<sub>2</sub> para el fundido rico en sulfuros, destacando el aumento de la distribución del FeO y SiO<sub>2</sub> para el fundido fayalítico, y del FeS para el fundido rico en sulfuros a medida que aumentamos la proporción de SiO<sub>2</sub> al sistema. Por lo que, la composición de los dos fundidos finales dependerá de la cantidad de SiO<sub>2</sub> añadida al sistema.

La línea “A-B” del diagrama ternario (Figura I. 7) marca el límite de saturación de sílice entre los dos fundidos inmiscibles. Lo que indica que la adición de más cantidad de SiO<sub>2</sub>

no haría variar la composición de los fundidos, quedando el exceso de  $\text{SiO}_2$  sólido en el sistema.

Este diagrama (Figura I. 7) puede servir para analizar el proceso de fusión de los concentrados de cobre, considerando la formación de dos componentes, un fundido rico en sulfuros (Mata:  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}$ ), y otro fundido fayalítico (Escoria:  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ), como análogos de los formados según Yazawa y Kameda [1953], ya que su estudio no consideraba cobre en el sistema.

Los dos factores principales que gobiernan la calidad de las escorias son la temperatura y la ratio composicional  $\text{Fe}/\text{SiO}_2$ . El mal control de estas dos variables provoca el inicio de la cristalización. Según el diagrama de Coursol y col. [2010] (Figura I. 8), a una temperatura fija de  $1200^\circ\text{C}$ , la cristalización de la tridimita comienza cuando la ratio  $\text{Fe}/\text{SiO}_2$  está por debajo de 0,9, mientras que la cristalización de espinelas se inicia con valores de 1,3 para la ratio  $\text{Fe}/\text{SiO}_2$ . Situarnos dentro del campo de cristalización de alguna de las dos fases (Espinelas o tridimitas) conlleva un aumento en la viscosidad del fundido escoria, lo que provoca a su vez un aumento del tiempo de decantación de las gotas de mata. La falta de tiempo durante la decantación de las gotas provoca el atrapamiento mecánico de gotas de mata dentro de la escoria, y por lo tanto aumento de las pérdidas de cobre.



**Figura I. 8:** Efecto de la ratio  $\text{Fe}/\text{SiO}_2$  sobre la temperatura *líquidus* de la escoria [Coursol y col., 2010].

Los gases generados en la fusión flash de concentrados de cobre están compuestos principalmente por nitrógeno, aportado fundamentalmente por el aire de proceso, y dióxido de azufre, generado por la oxidación del azufre contenido en los sulfuros polimetálicos. Es usual que, junto a los gases, se arrastren partículas de polvo procedentes de los inquemados durante el proceso de fusión flash. Estos inquemados son parte de los materiales utilizados para el proceso de fusión flash que, debido a la cinética del proceso, no han participado en la fusión, permaneciendo como polvo en suspensión. Este polvo es arrastrado, por la masa gaseosa, a lo largo del circuito de gases, pasando por la caldera recuperadora, donde decantarán debido a la expansión y enfriamiento de los gases. De manera continua, los polvos son recogidos y enviados hacia el horno Flash donde son nuevamente introducidos para su fusión.

El principal producto de la fusión flash es la mata. En este fundido se concentra la mayor proporción de cobre en forma de  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Su formación a partir de sulfuros polimetálicos ha sido explicada a partir de la existencia de un solvus de dos líquidos en el diagrama ternario de Yazawa y Kameda [1953].

Las matas producidas en el horno Flash de AC son muestreadas y analizadas en cada sangrado, mediante fluorescencia de rayos X, para la realización del control del proceso. Los resultados químicos elementales, de cinco muestras de mata, son mostrados en la tabla I. 3, en la que se puede observar que el grado de mata, es decir, el porcentaje de cobre contenido en el fundido, varía entre 60-65% Cu.

**Tabla I. 3:** Composición química elemental de 5 muestras de mata procedentes de la fusión flash.

	Cu	Fe	S	Si	Pb	Zn	Bi	As	Se	Sb
	<i>Wt%</i>	<i>Wt%</i>	<i>Wt%</i>	<i>Wt%</i>	<i>Wt%</i>	<i>Wt%</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>
<b>Mata 1</b>	64,4	10,2	23,9	0,1	0,1	0,2	255	510	244	352
<b>Mata 2</b>	60,2	13,5	25,1	0,1	0,1	0,2	198	539	242	375
<b>Mata 3</b>	63,7	10,7	23,8	0,2	0,1	0,2	183	417	254	397
<b>Mata 4</b>	62,8	11,5	24,3	0,1	0,1	0,2	171	444	253	427
<b>Mata 5</b>	61,3	12,8	24,8	0,2	0,1	0,2	179	451	242	367

La presencia aún de cantidades residuales de hierro y azufre, además de otras impurezas, hace necesario continuar con el tratamiento pirometalúrgico de la mata para concentrarla en cobre mediante el proceso de conversión donde se obtendrá cobre blíster con pureza en torno al 99,0% Cu.

#### I.2.2.2. Proceso de conversión en hornos Peirce-Smith

La conversión es la oxidación del fundido mata para obtener un fundido denominado cobre blíster mediante un proceso autotérmico. El principal objetivo de este proceso es la eliminación del azufre y del hierro contenido en la mata procedente del horno flash, además de la eliminación de otras impurezas, para conseguir concentrar el fundido en cobre.

##### I.2.2.2.1. Características técnicas

El equipo más utilizado para la realización del proceso de conversión es el horno de tipo Peirce-Smith. En la planta metalúrgica de AC se dispone de cuatro hornos convertidores,

de los cuales 2 de ellos trabajan simultáneamente, mientras que otro está en estado de carga y el último en espera de entrada al ciclo.

El proceso de conversión es de tipo “batch”, es decir, se realiza en lotes, por lo que la posibilidad de tener varios convertidores agiliza el procesamiento de la mata procedente del horno flash (y en menor medida de la mata del horno eléctrico).

El convertidor (Figura I. 9) es un horno de forma cilíndrica de 4 metros de diámetro y 10 metros de longitud, con un recubrimiento interior de ladrillo refractario. El cilindro puede rotar sobre sí mismo para verter el fundido hacia el exterior del horno cuando sea necesario, según la etapa en la que se encuentre el proceso. En la parte longitudinal del cilindro se encuentra una apertura denominada “boca”, de forma rectangular de 2,24 metros de largo y 1,75 metros de ancho, por la que se introduce parte de los materiales a tratar y se extraen todos los productos generados durante el proceso. La capacidad del horno permite operar con cargas en torno a 200 t de mata (Figura I. 9).



**Figura I. 9:** Proceso de carga de un convertidor Peirce-Smith mediante caja.

En la zona opuesta a la boca, y de forma longitudinal, se encuentra la línea de toberas, que consta de un conjunto de 50 toberas, separadas entre sí 15,2 cm, las cuales tienen un diámetro de 50 mm. El conjunto de toberas tiene una capacidad para insuflar 50.750 Nm<sup>3</sup>/h (medidos a 1 atm y 0 °C de temperatura) de aire a 1,3 Kg/cm<sup>2</sup> de presión, hacia el interior del convertidor cargado de fundido.

Los gases emitidos por las reacciones del proceso de conversión son recogidos en una campana de recogida de gases denominada campana primaria la cual tiene un sistema de

aspiración de gases capaz de captar gases mientras que el horno está en posición de soplado con la boca situada en la parte más alta. Los gases emitidos, mientras que el convertidor se encuentra en otras posiciones, como pueden ser la de carga de mata, serán recogidos por la campana secundaria, la cual enviará los gases por un circuito de lavado hasta poder emitir dichos gases a la atmósfera. Con este sistema de doble campana se asegura una total captación de los gases evitando emitir contaminantes al medio ambiente.

#### I.2.2.2.2. Química del proceso de conversión del cobre

El proceso de conversión se lleva a cabo en dos etapas consecutivas denominadas “Soplado a escoria” y “Soplado a cobre”, donde el objetivo es la oxidación del sulfuro de hierro para la formación de escoria fayalítica, y la oxidación del azufre asociado al cobre para la formación del blíster, respectivamente. Ambas fases son descritas más detalladamente a continuación:

- Soplado a escoria: El soplado a escoria se inicia con la carga del convertidor con mata fundida procedente fundamentalmente de la fusión en el horno flash. En menor medida se carga el convertidor con mata procedente de la limpieza de las escorias en el horno eléctrico. Esta mata del horno eléctrico suele tener un porcentaje en cobre mayor a la producida en el horno flash, en torno a 70-75% Cu, y además tiene mayor cantidad de elementos minoritarios, por lo que la cantidad introducida es considerablemente menor a la de mata del horno flash. El total de mata cargada al convertidor para comenzar el proceso ronda las 120-150 t. Una vez cargado el convertidor con la mata a tratar, se comienza a insuflar aire por las toberas y se hace girar el horno hasta la posición en la que las toberas quedan introducidas en el baño, denominada “Posición de soplado”. El aire introducido suele estar enriquecido en oxígeno para favorecer la reacción. Adicionalmente, se añade SiO<sub>2</sub> al interior, como fundente, para favorecer la creación de escoria según las reacciones presentadas en las ecuaciones I. 3, 4 y 5:



La escoria formada es retirada del convertidor de forma manual mediante el vertido por la boca del convertidor hacia cubas colocadas frente a esta. La escoria recogida es transportada hasta el horno eléctrico para recuperar parte del cobre atrapado mecánicamente en su interior.

Tras la primera retirada de escoria se recarga el horno convertidor con más mata procedente del horno flash para tratar la máxima cantidad de mata posible.

La etapa de soplado a escoria se alarga hasta retirar totalmente el hierro de la mata a través de la formación de escoria (Figura I. 10). Esta etapa del proceso suele tener una duración aproximada de 100 minutos, y finaliza con la formación del fundido “metal blanco” compuesto por  $\text{Cu}_2\text{S}$ .



**Figura I. 10:** Escoriado de un convertidor mediante vertido por la boca hacia una cuba para su envío a la recuperación de mata en un horno eléctrico.

- Soplado a cobre: Tras la última retirada de escoria, el fundido metal blanco es vuelto a soplar con aire para la oxidación del azufre asociado al cobre según las reacciones presentadas en las ecuaciones I. 6 y 7:



Con la finalización del soplado a cobre, el metal blanco, el cual contiene un porcentaje en cobre próximo al 80%, pasa a denominarse cobre blíster, el cual posee hasta 99,5% Cu.

Previamente a la extracción del blíster, se extrae del convertidor la fase fundida denominada “Escoria oxidada” producida por la oxidación del cobre debido a la baja cantidad de azufre en el sistema. Esta escoria oxidada, además, puede contener una pequeña cantidad de fayalita y magnetita producida en la etapa anterior del proceso (soplado a escoria) y que no fue retirada antes de comenzar la etapa de soplado a cobre. Esta escoria oxidada es recirculada al proceso de conversión durante la etapa de soplado a escoria para la recuperación de su alto contenido en cobre.

Las reacciones que tienen lugar durante las dos etapas del soplado son altamente exotérmicas, por lo que para el control de la temperatura es necesario la adición de material frío en estado sólido. Durante el soplado a escoria se adicionan materiales triturados procedentes de la limpieza de las cubas de transporte de la mata o de limpieza de los canales o vertidos. En el caso del soplado a cobre, se adiciona material sólido rico en cobre, como son chatarra de cobre, ánodos defectuosos o esqueletos de ánodos. Esta adición de material, además de ser útil para la regulación de la temperatura, promueve el reciclaje de materiales ricos en cobre, volviendo a formar parte del proceso de obtención del cobre.

Al finalizar el proceso de conversión, el cobre blíster obtenido, es transportado en cubas, de 6 m<sup>3</sup> de capacidad, hasta el interior del horno de afino térmico, con el fin de eliminar el azufre y oxígeno residuales en el fundido (se explicará en el apartado I.2.2.4).

### I.2.2.3. Recuperación de mata en horno eléctrico

La morfología del horno eléctrico es circular compuesto por un cilindro de acero con un diámetro interior de 10 metros y altura máxima de 5,45 metros, este casco, a su vez, se encuentra recubierto por material refractario, y refrigerada por agua en su exterior. La bóveda, compuesta por ladrillos de hormigón refractario, se encuentra suspendida por medio de múltiples cables sujetos a vigas exteriores. Su superficie posee varias aperturas para la adición del carbono y para la colocación de los tres electrodos que aportarán la energía requerida para solubilizar el fundido manteniéndolo por encima de la temperatura del *solidus*. Estos electrodos, de 12 metros de longitud y 1 metro de diámetro, están compuestos por un anillo de acero inoxidable que son sumergidos en el baño fundido aportando tensiones en torno a 145 V. La capacidad del horno es de más de 200 m<sup>3</sup>, por lo que puede procesar en torno a 1600 t de escoria del horno flash y 350 t de escoria de conversión al día.

Las escorias producidas tanto en el proceso de fundición flash como en el de conversión de cobre en la etapa de soplado a escoria son introducidas en el horno eléctrico para la recuperación de las gotas de mata atrapadas mecánicamente en su interior. La forma de favorecer su decantación es mejorando las condiciones de fluidez del fundido escoria. Para alcanzar este objetivo se requiere aportar calor mediante la introducción de electrodos de baja potencia y alto amperaje que genera un arco voltaico capaz de atravesar

la capa de escoria haciendo que la temperatura se eleve debido a la resistencia eléctrica al paso de la corriente. Esta elevación de la temperatura por encima de los 1280°C queda por encima del *solidus* del fundido escoria. Por otro lado, al interior del horno eléctrico se le introduce material orgánico por distintas aperturas. Este material orgánico suele ser coque o antracita ya que son agentes químicos reductores capaces de reducir la magnetita, disminuyendo la viscosidad del fundido, y favoreciendo así la decantación de las gotas de mata. A su vez, el agente reductor formaría  $\text{Cu}^+$  a partir de posibles cantidades de  $\text{Cu}_2\text{O}$  contenido en la escoria favoreciendo así la cantidad de cobre recuperado en el fundido mata decantado.

La mata decantada es retirada del horno por el canal de sangrado de mata, y vertida en cubas para su transporte hacia el horno convertidor en el que es procesada junto a mata procedente del horno flash. A diferencia de la mata del horno flash, la mata del horno eléctrico (En adelante mata EF) posee mayor contenido en cobre y en elementos minoritarios como arsénico, antimonio o plomo (Tabla I. 4). Por este motivo el procesamiento de la mata EF, en los hornos convertidores, es menor al 20% con respecto a la mata del horno flash.

La escoria limpia es retirada del horno por los canales de sangrado de escoria y vertida en una piscina de granulación en el que el vertido de escoria fundida se hace coincidir con un chorro de agua que enfría súbitamente la escoria granulándola. La escoria ya granulada, es retirada de la piscina, escurrida y comercializada a modo de subproducto con la denominación de silicato de hierro (Figura I. 11) (Tabla I. 5).



**Figura I. 11:** Escoria fayalítica granulada.

**Tabla I. 4:** Composición química de 3 muestras de mata EF procedente de la recuperación de gotas de mata atrapadas en escoria fayalítica en un horno eléctrico.

	Cu	Fe	S	Pb	Zn	Ni	Sn	As	Sb	Bi
	Wt%	Wt%	Wt%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
<b>Mata EF 1</b>	77,1	1,2	20,0	2779	723	2297	166	5055	1711	226
<b>Mata EF 2</b>	75,8	0,0	20,7	4642	2066	4705	351	3477	3073	558
<b>Mata EF 3</b>	74,4	1,4	21,3	4440	2059	3870	286	3109	2590	539

**Tabla I. 5:** Composición química de 3 muestras de escoria EF procedente de la recuperación de gotas de mata atrapadas en escoria fayalítica en un horno eléctrico.

	Cu	Fe	SiO2	Al	Ca	K	Mg	Na
	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	ppm	ppm	ppm
<b>Escoria EF 1</b>	0,85	44	30	1,500	1,999	4089	7691	1587
<b>Escoria EF 2</b>	1,17	43	29	1,510	1,999	3906	7599	1404
<b>Escoria EF 3</b>	0,98	44	28	1,500	1,889	3388	7202	1900

#### I.2.2.4. Proceso de afino térmico y moldeo

El objetivo del proceso de afino térmico es la eliminación del azufre y del oxígeno residual del fundido blíster para obtener cobre anódico de pureza superior a 99,7%Cu.

Este proceso se realiza en hornos de afino térmico (Figura I. 12) que tienen una forma cilíndrica dispuesta horizontalmente, y que están recubiertos por ladrillos refractarios. En su zona longitudinal posee una apertura (Boca) para la carga del fundido blíster y para la descarga del fundido escoria oxidada producida durante el proceso de oxidación del azufre residual. En la parte longitudinal del horno se sitúan dos toberas, de acero inoxidable, por las que se insufla aire o gas natural, según la etapa del proceso en la que se encuentre. Opuesto a la boca se sitúa un orificio el cual es tapado, mientras el horno está en periodo de soplado, y es abierto en el momento de verter el fundido cobre anódico para proceder al “casting” o moldeo de ánodos.



**Figura I. 12:** Hornos de afino térmico de la planta de Atlantic Copper.

Al igual que el proceso de conversión, el proceso de afino térmico es de tipo batch, constando de dos etapas fundamentales. La primera etapa es de desulfuración del fundido, mediante la inyección de aire, en la que el azufre remanente, en torno a 200 ppm, es oxidado. Al finalizar esta etapa, se produce un fundido denominado escoria oxidada, el cual está compuesto por hierro y por óxido de cobre formado por la sobreoxidación impuesta. Este fundido es retirado del horno de afino térmico y trasladado hasta el horno convertidor para su recirculación al proceso de obtención del cobre debido a su alto contenido en cobre.

Como consecuencia de la etapa anterior, parte del cobre producido es oxidado, por lo que es necesaria una segunda etapa reductora para la eliminación del oxígeno, mediante la inyección de gas natural al baño. Tras esta etapa, el fundido obtenido alcanza el 99,9% en cobre, con muy bajo contenido en azufre, en torno a 30 ppm, siendo denominado “cobre anódico”.

Finalmente, el cobre anódico es vertido en una rueda de moldeo giratoria (Figura I. 13), la cual permite moldear piezas de cobre anódico con las características necesarias para su posterior refinación mediante un proceso hidrometalúrgico denominado electrolisis.



**Figura I. 13:** Rueda de moldeo giratoria ánodos de la planta de Atlantic Copper.

Las piezas moldeadas deben cumplir con diferentes características, entre ellas, la uniformidad de ambas caras con un espesor específico y sin variabilidad en su superficie, y una forma determinada, la cual permitirá su soporte en el interior de las celdas electrolíticas.

### **I.2.3. Hidrometalurgia**

#### **I.2.3.1. Proceso electrolítico**

Hay aplicaciones del cobre, como, por ejemplo, la fabricación de cables para imanes superconductores de dispositivos médicos, para los cuales es necesario una gran pureza del cobre y un mínimo contenido en impurezas. Es por lo que, tras el afino térmico, el cual aporta al cobre una pureza del 99,5%, es necesario el realizar un proceso de refinado electrolítico. El proceso hidrometalúrgico de electrolisis produce cátodos de cobre con purzas del 99,99% a partir de ánodos de cobre mediante su disolución en un medio acuoso.

La planta metalúrgica de AC (Figura I. 14) cuenta con 1204 cubas electrolíticas, cada una de ellas con capacidad para albergar 40 ánodos, 39 cátodos y aproximadamente 4 m<sup>3</sup> de electrolito. Este electrolito es una solución electroquímica compuesta por ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y sulfato de cobre (CuSO<sub>4</sub>), al cual se le aplica una corriente eléctrica para provocar la disolución del ánodo y la producción del cátodo de cobre. En el electrolito se disuelven, además del cobre, otras impurezas como metales preciosos, o elementos minoritarios (As, Bi, Sb). El cobre es depositado en los cátodos formando planchas, mientras que el resto de impurezas disueltas pueden seguir dos vías; la precipitación y formación de lodos anódicos en el fondo de las cubas electrolíticas, que son recuperados por su alto valor por contener metales preciosos, o bien, pueden continuar disueltos y es necesario su retirada mediante la filtración del electrolito.



**Figura I. 14:** Planta electrolítica de fabricación de cátodos de cobre de Atlantic Copper.

Los cátodos formados deben de ser separados de la plancha de acero inoxidable que los soporta. En la planta de AC, los cátodos son separados mecánicamente por un equipo con capacidad para producir 286.000 t anuales de cátodos de cobre.

Por otro lado, como residuo de la formación de cátodos, el esqueleto de los ánodos es reutilizado en el proceso mediante su adición al convertidor Peirce Smith en la etapa de soplado a cobre, debido a su gran contenido en cobre.

### **I.3. Referencias**

*Arthur, P. S., Hunt, S. P. (2005). ISASMELT™–25 years of continuous evolution. In Floyd International Symposium on Sustainable Developments in Metals Processing. NSC Associates (Australia).*

*Ballester, A., Verdeja, L. F., Sancho, J.P., (2000). Metalurgia Extractiva. Volumen I: Fundamentos, Edited by Síntesis, Madrid, Spain. ISBN 84-7738-802-4*

*Coursol, P., Tripathi, N., Mackey, P., Leggett, T., De Friedberg, A.S. (2010). Slag Chemistry of the Mitsubishi S and Cl Furnaces at The Xstrata Copper-Kidd Metallurgical Site. Canadian Metallurgical Quarterly, 49(3), 255-262).*

Davenport, W. G., King, M., Schlesinger, M. E., Biswas, A. K. (2002). *Extractive metallurgy of copper*. Elsevier.

Davis, J. R. (Ed.). (2001). *Copper and copper alloys*. ASM international.

Devia, M. (1987). Aspectos teórico-prácticos de la refinación a fuego del cobre. *Revista Remetallica*, (7), 16-26.

Floyd, J. M. (2005). *Converting an idea into a worldwide business commercializing smelting technology*. *Metallurgical and Materials Transactions*, 36(5), 557.

Morris, T. M. (1968). *History of copper converting*. *JOM*, 20, 73-75.

Moskalyk, R. R., Alfantazi, A. M. (2003). *Review of copper pyrometallurgical practice: today and tomorrow*. *Minerals Engineering*, 16(10), 893-919.

Philpotts, A. R., Ague, J. J. (2009). *Principles of igneous and metamorphic petrology*. Cambridge University Press.

Sancho, J.P., Verdeja, L.F., Ballester, A. (2000). *Metalurgia Extractiva. Volumen II: Procesos de obtención*. Madrid: Edited by Síntesis; ISBN 84-7738-803-2.

Schlesinger, M. E., Sole, K. C., Davenport, W. G., Flores, G. R. A. (2021). *Extractive metallurgy of copper*. Elsevier.

Vincent, M., Duval, R. E., Hartemann, P., Engels-Deutsch, M. (2018). *Contact killing and antimicrobial properties of copper*. *Journal of applied microbiology*, 124(5), 1032-1046.

[www.woodmac.com](http://www.woodmac.com) (última consulta 15-11-2022)

Yazawa, A., Kameda, M. (1953). *Fundamental studies on copper smelting I. Partial liquidus diagram for FeS-FeO-SiO<sub>2</sub> system*. *The Technology Reports of the Tohoku Univ*, 18, 40-58.

## **II. Objetivos.**

El objetivo principal de esta tesis ha sido el de ampliar el conocimiento y la optimización del proceso de conversión como parte de la pirometalurgia extractiva del cobre. Para ello se han realizado estudios sobre la termodinámica y la cinética de los materiales que producen, en última estancia, blíster con pureza en torno al 99% en cobre.

La hipótesis de trabajo utilizada en este trabajo cubre las necesidades investigadoras marcadas para la realización de esta tesis doctoral. Los principales objetivos marcados son enumerados a continuación:

- 1) Realización de un modelo basado en termodinámica que permita conocer los productos originados en el proceso de conversión del cobre en un convertidor Peirce-Smith.
- 2) Validación del modelo desarrollado con datos reales de la planta Atlantic Copper S.L.U.
- 3) Estudio de la cinética oxidativa de degradación térmica de los materiales formadores de los concentrados de cobre. Los materiales a estudiar serán la calcopirita y la pirita por ser los principales minerales formadores de los concentrados de cobre, y la materia prima del proceso pirometalúrgico.
- 4) Estudio de la cinética oxidativa de degradación térmica de los materiales formadores del metal blanco. Los materiales a estudiar serán mata con dos concentraciones en cobre.
- 5) Estudio de la cinética oxidativa de degradación térmica de los materiales formadores del blíster. Los materiales a estudiar serán metal blanco de origen industrial y  $\text{Cu}_2\text{S}$  puro como simplificación del metal blanco (Sin impurezas).
- 6) Desarrollo de un modelo termodinámico que permita replicar la curva TGA para determinar las reacciones químicas producidas durante las degradaciones oxidativas de los materiales estudiados.



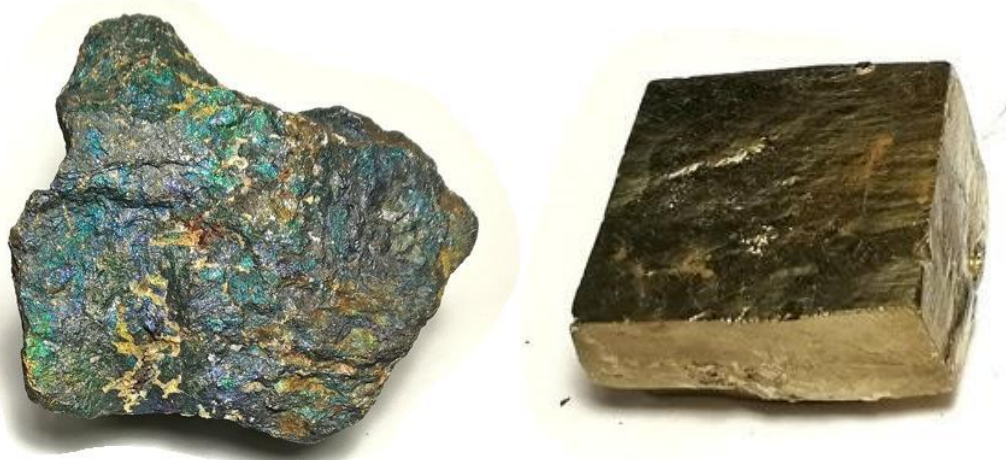
### **III. Materiales y métodos**

#### **III.1. Materiales**

Para la realización del estudio experimental de la cinética de degradación de los minerales componentes de las ligas de cobre formadoras de la mata en el proceso de fusión flash se utilizaron los siguientes materiales:

- Calcopirita y pirita en formato roca (Figura III. 1). Ambos tipos de minerales fueron triturados mediante un molino de anillas hasta alcanzar un tamaño de grano de entre 63-125  $\mu\text{m}$ . Para confirmar el tamaño de grano de las partículas utilizadas se tamizaron cada uno de los materiales mediante tamices cuya perforación de malla permitía obtener una masa mineral del tamaño de grano necesario. Con el fin de asegurar la metodología utilizada para tamizar las muestras, se realizó un ensayo de medición de la distribución del tamaño de partículas, a la muestra de calcopirita, mediante el equipo MasterSizer 2000. Los resultados obtenidos mediante esta prueba confirmaron que el tamaño de partículas obtenido mediante la tamización se asemejaba al tamaño utilizado habitualmente en los concentrados de cobre.

El material obtenido fue analizado con el fin de corroborar su pureza. La prueba realizada a ambas muestras fue un análisis de difracción de rayos X, el cual concluyó que las muestras poseían una pureza óptima y válida para la realización de los ensayos termogravimétricos. Los resultados obtenidos de las pruebas realizadas se muestran en el Capítulo V.



**Figura III. 1:** Muestras de calcopirita y pirita utilizadas para la obtención de su cinética de degradación en ambiente oxidativo (Capítulo V).

Los materiales utilizados para la realización de los estudios experimentales de obtención de la cinética de generación del metal blanco y blíster durante el proceso de conversión son los siguientes:

- Metal blanco industrial obtenido por oxidación de una muestra de mata industrial. La mata utilizada como material de partida fue proporcionada por la planta de fundición de Caletones ubicada en la región de O'Higgins en Chile. Para la correcta obtención del metal blanco, la mata inicial fue oxidada junto con fundente

de silicato. Los productos finales de la oxidación fueron fácilmente separables como escoria fayalítica y metal blanco.

El metal blanco obtenido fue triturado mediante un molino de bolas modelo Fritsch Pulverisette para obtener un tamaño de partícula inferior a 200  $\mu\text{m}$ . A la muestra obtenida se le realizaron diferentes analíticas para validar su composición, previamente a la realización de las pruebas termogravimétricas.

La primera de las pruebas realizadas fue la difracción de rayos X (DRX) mediante un difractómetro modelo Bruker axs D4 endeavor. Los resultados obtenidos señalaron que la muestra analizada estaba compuesta por más del 97% de  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

La segunda de las pruebas realizadas fue la fluorescencia de rayos X (FRX) mediante el equipo modelo Rigaku ZSK primus II. La prueba aportó la composición química de la muestra, la cual confirmaba la presencia de impurezas propias del metal blanco industrial. Los resultados obtenidos por ambas pruebas DRX y FRX se muestran en el Capítulo VII.

- Sulfuro de cobre y sulfuro de hierro puros, ambos adquiridos de la compañía Fisher Scientific. El formato de las muestras adquiridas era en polvo con tamaño de grano inferior a 200  $\mu\text{m}$ . Las muestras puras no fueron sometidas a pruebas de pureza debido a que el fabricante aportó las características de cada una de ellas.

Para la realización del estudio termogravimétrico de mata con distintos porcentajes de cobre fue necesario realizar la mezcla del  $\text{Cu}_2\text{S}$  con el  $\text{FeS}$ . Para la realización de dichas mezclas se utilizó una electrobalanza analítica de precisión. Las mezclas fueron sometidas a una mezcla por agitación mediante un molino de bolas modelo Fritsch Pulverisette.

Cada una de las mezclas realizadas fue analizada mediante fluorescencia de rayos X para obtener el porcentaje de cobre de cada una de ellas. El equipo utilizado fue el espectrómetro de fluorescencia de rayos X modelo Rigaku ZSX primus II, mediante el cual se comprobó que ambas mezclas poseían el porcentaje de cobre deseado. Los resultados obtenidos de estas pruebas se muestran en el Capítulo VI.

Los datos composicionales aplicados al modelo desarrollado en esta tesis fueron obtenidos de las analíticas realizadas a muestras obtenidas del proceso de conversión de la planta pirometalúrgica de Atlantic Copper S.L.U. Cada uno de los materiales fueron muestreados y analizados tal y como se detalla en el Capítulo IV.

Para la comparativa realizada como validación del modelo termodinámico se utilizaron muestras fundidas obtenidas del interior del horno convertidor. Cada una de las muestras, una vez enfriadas, fueron trituradas y analizadas mediante espectrometría de emisión óptica (ICP-OES) en el equipo situado en los laboratorios CIDERTA de la Universidad de Huelva.

Los diferentes tipos de muestras utilizados para la realización de los cálculos del modelo termodinámico y su posterior validación fueron mata FSF, mata EF, escoria oxidada de conversión, escoria oxidada de afino, fundente, materiales secundarios pobres en cobre, gas de trabajo, materiales fríos y ricos en cobre, escoria fayalítica, metal blanco y blíster. La caracterización de cada uno de estos materiales se detalla en el Capítulo IV.

## III.2. Metodologías

### III.2.1. Fluorescencia de rayos X

La fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica que permite identificar los elementos químicos presentes en una muestra a partir del análisis del espectro de emisión de rayos-X característicos de cada elemento.

Las analíticas correspondientes al actual estudio se realizaron en dos equipos. El equipo de fluorescencia de rayos X modelo ARL 9900 IntelliPower 1200 ThermoFisher ubicado en el laboratorio de las instalaciones de Atlantic Copper, y el equipo Rigaku X-Ray fluorescence spectrometer model ZSX primus II ubicado en el Instituto de Geología Económica Aplicada de la Universidad de Concepción. Estos equipos permiten el análisis rápido y preciso de diferentes tipos de muestras sólidas detectando la presencia de numerosos elementos químicos en concentraciones que van desde ppm hasta 100%.

### III.2.2. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una metodología de análisis estructural no destructiva para determinar minerales a partir de su estructura cristalina, además de permitir estimar, indirectamente, la composición de la muestra analizada con una adecuada aproximación del contenido en elementos mayoritarios.

Los difractómetros utilizados, Bruker D4 y Bruker D8, permiten analizar muestras en formato polvo, además de utilizar una corriente de 20-30 mA de intensidad y 40 kV de tensión, utilizan una geometría Bragg-Brentano, y usando la radiación del cobre  $K\alpha$  ( $K\alpha=1,5406\text{\AA}$ ), pudo ser determinada las composiciones de las muestras. Ambos equipos fueron ajustados con las mismas condiciones de trabajos, tales que el intervalo de exploración estuvo entre  $3-65^\circ$  de  $2\Theta$ , el incremento de paso de ángulo fue de  $0,2^\circ$  de  $2\Theta$  y el tiempo de exposición fue de 0,6 a 1 segundos según el tipo de muestra.

Los difractómetros obtenidos fueron evaluados utilizando el software DIFRACplus y X Powder.12. Estos difractogramas se presentan como un gráfico donde el eje de abscisas indica el ángulo de difracción mientras que el eje de ordenadas muestra la intensidad correspondiente. Cada pico de intensidad en el gráfico representa las reflexiones producidas por cada familia de planos cristalográficos basados en la ley de Bragg-Brentano, donde:

$$\lambda = 2(dhkl)\text{sen}\Theta \quad (\text{Ecuación III. 1})$$

Siendo  $\lambda$  la longitud de ondas de los rayos X,  $dhkl$  el espacio interplanar entre los planos cristalográficos y  $\Theta$  el ángulo entre los planos de dispersión y los rayos incidentes.

Los rayos X incidentes son generados por un tubo de rayos catódico, que produce radiación monocromática, concentrados y dirigidos hacia la muestra, donde estos rayos X inciden sobre la muestra, para después poder medir la intensidad y el ángulo de dispersión de los rayos X que salen de la muestra. Los rayos X difractados son detectados y cuantificados mediante el barrido de la muestra en estudio en el rango del ángulo  $2\Theta$

para todas las posibles direcciones de la red teniendo en cuenta la dirección aleatoria del material.

La conversión de los picos de difracción detectados en espaciamentos “d” permite la identificación del mineral debido a que cada mineral tiene un conjunto de espaciamentos “d” únicos. La metodología utilizada para su determinación fue la comparación de estos espaciamentos “d” con patrones de referencia estándar. Los patrones de referencias fueron obtenidos de las bases de datos AMSCD (American Mineralogist Crystal Structure Database) y RRUFF™.

Los equipos utilizados se encontraban en las instalaciones de los servicios de investigación de la Universidad de Huelva (Bruker D8) y en el Instituto de Geología Económica Aplicada de la Universidad de Concepción (Bruker D4).

### III.2.3. Espectroscopia de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

Es una técnica analítica usada para la detección de elementos químicos a nivel de elementos trazas. Esta técnica se basa en la utilización de los espectros de emisión de la muestra a analizar. Los átomos e iones de la muestra son excitados emitiendo espontáneamente fotones que emiten radiación electromagnética con la longitud de onda característica para cada elemento químico. Las líneas de emisión de cada elemento sirven para identificarlos, mientras que la intensidad de dichas líneas permite cuantificar el elemento analizado.

Las muestras sólidas son digeridas en medio acuoso para conseguir que los analitos pasen a la disolución, y así poder realizar la inyección al equipo de medida. La muestra es inyectada por medio de una bomba peristáltica para pasar por un nebulizador que conducirá la muestra hasta la cámara de pulverización. La muestra pulverizada pasa por plasma de argón que es generado desde el extremo de una antorcha compuesta por cuarzo. El paso de la muestra por el plasma genera ionización y atomización, haciendo absorber energía térmica por los electrones de la muestra a analizar. Los electrones alcanzan un nivel sobre excitado, consiguiendo emitir energía en forma de luz (fotones) en el momento en que vuelven a su nivel sin excitación. Los niveles de intensidad de luz emitidos son medidos por medio de su longitud de onda por un espectrómetro que traduce los niveles de emisión e intensidad en elementos químicos y concentración [Hou y Jones, 2000; Meyer, 1987; Thomas, 2013; Wiley y Sons, 2000].

Esta técnica analítica fue utilizada para el análisis de la composición química en las muestras utilizadas para el cálculo del modelo termodinámico computacional y su posterior validación con muestras reales presentado en el Capítulo IV, por medio del equipo situado en el centro de investigación CIDERTA perteneciente a la Universidad de Huelva.

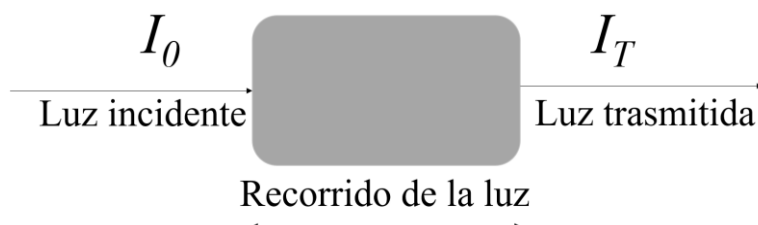
### III.2.4. DOAS/espectrómetro de masas

Los gases emitidos durante los ensayos de termogravimetría fueron medidos mediante dos técnicas. Una de ellas fue la medición en línea de los gases de salida del equipo con la determinación del volumen de SO<sub>2</sub> mediante un analizador de espectroscopia de absorción diferencial óptica (DOAS). Este equipo utiliza la técnica de determinación de la concentración de especies gaseosas analizando su espectro de emisión en el intervalo de longitud de onda entre 200 y 770 nm. El componente analizado en los gases de salida de la prueba termogravimétrica es SO<sub>2</sub>, cuya longitud de onda del espectro se encuentra entre 270-317 nm, por lo que es apta para su determinación mediante la técnica DOAS [Edner y col., 1993; Ulvan y col., 2021].

En este caso, para determinar la concentración de SO<sub>2</sub> en porcentaje de volumen se compararon las señales de absorción de los gases emitidos con sus señales patrón de referencia almacenadas por unidad de tiempo. El analizador DOAS utiliza cuatro canales de análisis simultáneos, cada uno de ellos aplicado a diferentes valores de concentración, siendo capaz de analizar un amplio rango de valores, desde la escala de ppm hasta altas concentraciones de SO<sub>2</sub>. [Platt y Stutz, 2008; Ulvan et al., 2021].

La técnica utilizada por el equipo sigue la ley de Beer Lambert, la cual plantea que un rayo de luz ( $I_0$ ) atravesando un medio homogéneo, absorbe gases presentes en la atmósfera ( $I_A$ ), por lo que reduce su intensidad. La intensidad restante es reducida nuevamente por el efecto de la transmisión ( $I_T$ ) del propio instrumento y por el efecto de reflectores ubicados en su interior. Según lo planteado, la ecuación de Beer Lambert quedaría expresada como la ecuación III. 1 (Figura III. 2)

$$I_0 = I_A + I_t \quad (\text{Ecuación III. 2})$$



**Figura III. 2:** Esquema básico del equipo de espectroscopía de absorción diferencial óptica [Ulvan y col., 2021].

La segunda técnica utilizada para determinar la composición de los gases de salida fue la cromatografía de gases-masas. Esta técnica combina a su vez dos técnicas, la cromatografía la cual tiene la capacidad de separación de gases con el detector de masas. Esta técnica conjunta posibilita el análisis y cuantificación de compuestos, incluso en pequeñas cantidades.

El propósito para la utilización de esta técnica durante este trabajo fue la determinación del compuesto SO<sub>2</sub> en el offgas producido durante la degradación oxidativa de la calcopirita. Por este motivo, y ante la imposibilidad de acoplar el equipo GC-MS a la salida de gases del equipo TGA, para el transporte del gas desde la salida de gases del

termogravímetro hasta el analizador GC-MS fue utilizada una jeringa de tipo Hamilton Sample Lock de 1 ml.

El modelo de equipo utilizado fue el GCMS-QP2010 Plus comercializado por Shimadzu Corporation, Tokio, Japón. Este equipo consta de una columna capilar de sílice fundida Agilent HP-5MS de 30 m de largo, 0,25 mm de diámetro interno, 0,25  $\mu\text{m}$  de espesor de película, y con un puerto de inyección tipo “split / splitless” el cual se utilizó en modo splitless. La temperatura del horno fue programada a 35°C durante 4 minutos. El gas portador fue helio con un flujo constante de 1 mL/min y con una velocidad media de 37,5 cm/s. El espectrómetro de masas se hizo funcionar en modo de escaneo a un ritmo de 45-100 m/z. La identificación de compuestos sulfurados se logró comparando los tiempos de retención del cromatógrafo de gases y los espectros de masas con los compuestos estándar puros. Todos los espectros de masas también se compararon con la biblioteca del sistema de datos (NIST 11) [Stein, 1990].

### III.2.5. Microscopía electrónica de barrido (FESEM)

La caracterización de las muestras presentadas en el Capítulo IV se realizó en el microscopio electrónico de barrido de alta resolución con cañón de electrones de emisión de campo propiedad de la universidad de Huelva ubicado en los laboratorios del edificio Marie Curie.

El modelo utilizado es el JEOL JSM IT-500-HR equipado con un detector de dispersión de energía de RX (EDS) Marca OXFORD modelo X-MAX 150, con capacidad de detección de B a U. Las condiciones de trabajo utilizadas fueron un voltaje de aceleración de 15 Kv, una corriente de sonda PC= 70 equivalente al 70% de su capacidad de corriente y una distancia de trabajo (WD) de 10 mm.

Fue necesario inducir características conductoras a las muestras, por lo que fueron metalizadas mediante la técnica de evaporación. Esta técnica recubre las muestras con carbono ya que es un material con bajo número atómico, por lo que no interfiere con los rayos-X emitidos por la muestra.

### III.2.6. TGA/UHU UdeC

La termogravimetría es una técnica experimental para la caracterización de materiales mediante la medición de las variaciones de masa de una sustancia que está siendo calentada, o enfriada, en función del tiempo y de la temperatura. La representación de la curva generada es conocida como termograma o curva termogravimétrica [Speyser, 1993; Prime y col., 2009].

El estudio termogravimétrico fue seleccionado para estudiar los materiales principales para la industria metalúrgica del cobre ya que permite simular las condiciones de degradación térmica en distintas condiciones.

Los equipos termogravimétricos utilizados durante las pruebas experimentales de esta tesis fueron dos. Uno de los equipos, de modelo Mettler Toledo TGA/DSC STAR System, ubicado en la universidad de Huelva y el segundo equipo, modelo Simultaneous

Thermal Analysis 449 F3 Jupiter, NETZSCH, ubicado en la universidad de Concepción. Ambos equipos comparten metodología de uso, además, los resultados aportados por ambos equipos arrojaron información precisa sobre la variación de masa de la muestra estudiada.

Las pruebas termogravimétricas pueden ser principalmente de dos tipos según el ritmo de calentamiento: Isotérmicas y no isotérmicas. Las pruebas termogravimétricas de tipo isotérmico miden la variación de masa del material estudiado a una temperatura fija, por lo que no se puede realizar distinciones entre las reacciones que tienen lugar a distintas temperaturas. Por otro lado, las pruebas termogravimétricas no isotérmicas miden la variación de masa del material cuando este es calentado a una velocidad fijada de calentamiento. Las velocidades bajas de calentamiento favorecen la mejor observación de cambios, o lo que es lo mismo, las reacciones que tienen lugar en la degradación térmica del material estudiado [Heal, 2002; Dunn, 2006; Mackenzie, 1979].

Es por este motivo por lo que se ha seleccionado el tipo de prueba termogravimétrica no isoterma para el estudio de la degradación térmica oxidativa de los materiales que intervienen en el proceso de conversión, presentados en esta tesis. Las velocidades de calentamiento seleccionadas han sido en base a las recomendaciones realizadas por diferentes autores como Ebrahimi-Kahrizsangi y Abbasi [2008] los cuales utilizaron como velocidad mínima de calentamiento 5 °C/min, o Várhegyi [2007] el cual utilizó en su publicación rangos de temperaturas más amplios desde 10 °C/min hasta 40 °C/min. El uso de rampas de calentamientos muy altas (Superiores a 50 °C/min) favorece la posibilidad de realización de más pruebas debido a su rapidez en la ejecución, aunque tiene el gran inconveniente de imposibilitar la visualización de diferentes reacciones que ocurren en rangos de temperaturas próximas entre sí, al igual que ocurre con las pruebas isotérmicas. Es por ello por lo que la opción óptima es la que selecciona diferentes rampas de calentamiento, algunas lo suficientemente lentas para observar el efecto de todas las reacciones, pero sin limitar el número de ensayos por el tiempo excesivo en la experimentación, y otras algo más rápidas, lo que favorece la agilidad en la obtención de resultados.

Las condiciones de trabajo utilizadas para todas las pruebas experimentales realizadas en esta tesis fueron las mismas independientemente del tipo de material utilizado. Los rangos de temperaturas estudiados comenzaban a temperatura ambiente (alrededor de 25 °C) hasta alcanzar temperaturas en la que no se observaba variaciones de masa, siendo en todos los casos inferior a 1300 °C. Durante las pruebas, se utilizaron atmósferas oxidativas inducidas por la entrada de un flujo constante de oxígeno a 20 cm<sup>3</sup>/min, el cual propició una oxidación constante, siempre y cuando fuera permitido por la difusión del gas de trabajo en la muestra. Este posible inconveniente fue subsanado por la cantidad de muestra utilizada, ya que se trató de que la altura máxima de la muestra en el interior del crisol fuera lo suficientemente baja para que la difusión del gas en el interior de la muestra no fuera un limitante de la oxidación, pero también, lo suficientemente alta para que la poca cantidad de muestra no fuera un problema en la medición de las variaciones de masa. Es por lo que se seleccionó como cantidad adecuada para la realización de las pruebas entre 50 y 100 mg de muestra por prueba experimental. La difusión del gas de trabajo en la muestra también fue favorecida por el uso de un tamaño de grano fino en las muestras utilizadas. Debido a la poca cantidad de muestra utilizada, las variaciones de masas son

mínimas, es por ello por lo que su medida se realiza con una balanza de precisión formando parte del propio equipo termogravimétrico.

A partir de los resultados obtenidos de las pruebas termogravimétricas es posible realizar el cálculo de los parámetros cinéticos, como la energía de activación necesaria para las reacciones involucradas en la oxidación térmica de los materiales implicados en el proceso de conversión del cobre [Aranzazu y col., 2013].

### III.2.7. Métodos cinéticos utilizados basados en la ecuación de Arrhenius

La evaluación de los parámetros cinéticos, de las reacciones involucradas en el proceso oxidativo de la calcopirita, pirita, mata y metal blanco, ha sido realizada por medio de métodos isoconversionales. Los parámetros cinéticos calculados incluyen la energía de activación ( $E_a$ ), el orden de reacción ( $n$ ) y el factor preexponencial ( $A$ ). Los métodos cinéticos han sido seleccionados de acuerdo con el Comité de Cinética de la ICTAC [Vyazovki y col., 2011], siendo todos ellos basados en la ecuación de Arrhenius (Ecuación III. 3):

$$\frac{d(\alpha)}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad \text{(Ecuación III. 3)}$$

Considerando que  $d(\alpha)/dt$  es la velocidad de reacción,  $\alpha$  es el grado de conversión,  $k(t)$  es la constante de velocidad y  $f(\alpha)$  es una función del grado de conversión de la reacción.

A partir de la sustitución de la ecuación de Arrhenius puede obtenerse la ecuación III. 4:

$$\frac{d(\alpha)}{dt} = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}f(\alpha) \quad \text{(Ecuación III. 4)}$$

En la que  $A$  es el factor preexponencial,  $E_a$  la energía de activación,  $T$  la temperatura, y  $R$  la constante de los gases ideales [Yang y col., 2021].

La forma integral, y reorganizada de la ecuación III. 4 se expresa en la ecuación III. 5.

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d(\alpha)}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} dT \quad \text{(Ecuación III. 5)}$$

Donde  $g(\alpha)$  es la forma integral de  $f(\alpha)$ ,  $\beta$  es la tasa de calentamiento,  $T_0$  es la temperatura inicial, y  $T$  es la temperatura final del experimento no isotérmico.

La función descrita como  $g(\alpha)$  dependerá de cada reacción en particular, aunque también puede involucrar varias reacciones simultáneas (Reacciones que ocurrirían a la misma temperatura). Cada una de las reacciones descritas tiene su grado específico de conversión, involucrando así la función general de la tasa de conversión del sistema total.

Para la realización de este estudio se han utilizado aproximaciones para expresar  $g(\alpha)$ . Los métodos cinéticos utilizados han sido el ASTM-1641 [ASTM test Method E-1641, 1994], Flynn-Wall-Ozawa (FWO) [Ozawa, 1965, 1970, 1976, 1992; Flynn y Wall, 1966a y b], Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [Akahira y Sunose, 1971; Kissinger, 1956a y b, 1957.], Friedman [1960, 1964], Coats-Redfern [1964; Ebrahimi-Kahrizsangi y Abbasi, 2008].

### III.2.7.1. E-1641-16

La ASTM (American Society of Testing Materials) ha propuesto el método estándar E-1641-16 el cual describe la determinación de los parámetros cinéticos, la energía de activación de Arrhenius y el factor preexponencial mediante resultados de ensayos experimentales termogravimétricos [ASTM E-1641, 1994].

Para la determinación de los parámetros cinéticos mediante el método E-1641 es necesario representar una curva mediante el logaritmo de la velocidad de calentamiento y la inversa de la temperatura, para un valor del grado de conversión fijado. A partir de la pendiente de la curva obtenida, es posible determinar la energía de activación siguiendo la ecuación III. 6:

$$Ea = - \left( \frac{-R}{b} \right) \frac{\ln \beta}{1/T} \quad (\text{Ecuación III. 6})$$

Donde  $\ln \beta / (1/T)$  es la pendiente de la curva representada, R la constante de los gases ideales y b es una constante determinada por el método E-1641.

El valor del factor preexponencial se obtiene directamente de la estimación proporcionada por el método E-1641 representada en la ecuación III. 7:

$$A = - \frac{\beta}{E} R \ln(1 - \alpha) 10^a \quad (\text{Ecuación III. 7})$$

Donde A es el factor preexponencial,  $\beta$  es la velocidad de calentamiento,  $\alpha$  es el grado de conversión y a es una aproximación integral determinada por el método E-1641 [Vimalathithan y col., 2019; Paiva y col., 2015; Ramirez y col., 2022]

### III.2.7.2. Flynn-Wall-Ozawa

El método cinético propuesto por Flynn-Wall-Ozawa se basa en la medición de las temperaturas correspondientes a grados de conversión fijos, para resultados de experimentación a diferentes velocidades de calentamiento [Flynn y Wall, 1966a y b; Ozawa, 1965, 1970, 1976, 1992].

Los valores de la energía de activación y el factor preexponencial pueden calcularse utilizando la pendiente y los valores sobre la ordenada, para la relación lineal obtenida entre la representación del logaritmo del grado de conversión frente a la inversa de la temperatura. En el caso de que los valores de energía de activación varíen con el grado de conversión, los resultados deberán de interpretarse como mecanismos de reacción en varios pasos.

La ecuación propuesta por Flynn- Wall-Ozawa para la aproximación de  $g(\alpha)$  se representa en la ecuación III. 8:

$$\log(\beta) = \log\left(\frac{A E_a}{g(\alpha)R}\right) - 2,315 - \left(-\frac{0,457E_a}{RT}\right) \quad (\text{Ecuación III. 8})$$

Según la ecuación III. XX,  $g(\alpha)$  es una función de la conversión,  $\beta$  es la velocidad del calentamiento,  $A$  es el factor preexponencial,  $E_a$  es la energía de activación,  $R$  es la constante de los gases ideales y  $T$  es la temperatura.

Para la aplicación de este método cinético es fundamental la realización de una serie de mediciones termogravimétricas con las mismas condiciones de masas, y flujos de gas de trabajo, haciendo variar únicamente las rampas de calentamiento. En el caso de tener otra variable, los resultados obtenidos y aplicados al modelo inducirían a errores en los resultados de los parámetros cinéticos calculados [Venkatesh y col., 2013].

### III.2.7.3. Kissinger-Akahira-Sunose

El método cinético propuesto por Kissinger-Akahira-Sunose es un método cinético de tipo isconversional integral en el que la energía de activación depende del grado de conversión de la reacción química [Kissinger, 1956a y b, 1957; Akahira y Sunose, 1971]. Este método es aplicable en el rango de conversión de 0,1 a 0,9 siguiendo la ecuación III. 9.

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{jk}^2}\right) = \ln\left(\frac{A_{0\alpha}R}{E_{0\alpha}}\right) - \left(-\frac{E_{a\alpha}}{RT_{jk}}\right) - \ln g(\alpha_k) \quad (\text{Ecuación III. 9})$$

Siendo  $A_0$  el factor preexponencial,  $Ea$  la energía de activación, ambos para un grado de conversión dado ( $\alpha$ ).  $T$  es la temperatura medida cuando se alcanza el grado de conversión ( $\alpha_k$ ) a diferentes velocidades de calentamiento del sistema ( $\beta_{i,j}$ ).

Este método supone, para un grado de conversión dado, que el proceso sigue un mecanismo de reacción similar, independientemente de la temperatura de reacción. Además, este método se basa en la medición de la velocidad de reacción de la muestra a diferentes temperaturas, por lo que es imprescindible calcular experimentalmente el proceso degradativo a diferentes rampas de calentamiento.

La obtención de la energía de activación aparente y del factor preexponencial se realiza por medio de la representación del logaritmo de la temperatura al cuadrado para las diferentes rampas de calentamiento frente a la inversa de la temperatura [Criado y col., 1987; Ubillas y Pretell, 2023].

#### III.2.7.4. Friedman

El método cinético propuesto por Friedman [1960, 1964] es un método cinético de tipo isoconversional diferencial basado en la comparación entre la velocidad de conversión, para un grado de conversión fijado, a partir del uso de resultados experimentales realizados a diferentes rampas de calentamiento. La expresión diferencial que representa este modelo se representa en la ecuación III. 10:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(Af(\alpha)) - \frac{Ea}{RT} \quad (\text{Ecuación III. 10})$$

Donde  $A$  es el factor preexponencial,  $Ea$  la energía de activación,  $T$  es la temperatura,  $R$  es la constante de los gases ideales y  $\alpha$  es el grado de conversión de la reacción.

Para la determinación de los parámetros cinéticos es necesario realizar la representación de los valores del logaritmo de  $d(\alpha)/dt$  frente a la inversa de la temperatura, para un grado de conversión fijado. El valor de la pendiente de la recta obtenida determina el resultado de la energía de activación, mientras que la intersección de la misma recta con el eje de ordenadas determina el valor del factor preexponencial [Dahiya y col., 2008; Buitrago y Ovalle, 2018; Benavides y col., 2010]

#### III.2.7.5. Coats-Redfern

El modelo cinético propuesto por Coats-Redfern es un método de tipo no-isoconversional [Coats y Redfern, 1964; Ebrahimi-Kahrizangi y Abbasi, 2008] basado en las expresiones generales de cinética. Su expresión matemática se representa en la ecuación III. 11:

$$\ln\frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln\frac{A R}{\beta Ea} \left(1 - \frac{2 R T}{Ea}\right) - \frac{Ea}{R T} \quad (\text{Ecuación III. 11})$$

En la que  $g(\alpha)$  es una función de la conversión,  $\beta$  es la velocidad del calentamiento,  $A$  es el factor preexponencial,  $E_a$  es la energía de activación,  $R$  es la constante de los gases ideales y  $T$  es la temperatura.

La determinación de los parámetros cinéticos se realiza a partir de la integración de la ecuación III. 5, y cuyo resultado, para la integración independiente de cada uno de sus términos se representada en la ecuación III. 12:

$$\frac{d(\alpha)}{(1-\alpha)^n} = \frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{1-n} \quad \text{(Ecuación III. 12)}$$

En la que  $\alpha$  es el grado de conversión y  $n$  el orden de reacción.

Por otro lado, la integración respecto a la temperatura del término dependiente resulta en la ecuación III. 13:

$$\begin{aligned} \left(\frac{ART^2}{\beta Ea}\right) \left(1 - \frac{2RT}{Ea}\right) e\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \ln\left(\frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{1-n}\right) & \quad \text{(Ecuación III. 13)} \\ = \ln \frac{AR}{\beta Ea} \left(1 - \frac{2RT}{Ea}\right) - \frac{Ea}{RT} & \end{aligned}$$

La representación de los valores del logaritmo de  $((1-(1-\alpha)^{1-n})/(1-n))$  frente a la inversa de la temperatura da como resultado una línea recta cuya pendiente dará como resultado en la energía de activación aparente.

### III.3. Referencias

Akahira, T., Sunose, T. (1971) *Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials. Res Rep Chiba Inst Technol (Sci Technol);16:22–31.*

Aranzazu Ríos, L. M., Cárdenas Muñoz, P. V., Cárdenas Giraldo, J. M., Gaviria, G. H., Rojas González, A. F., Carrero Mantilla, J. I. (2013). *Modelos cinéticos de degradación térmica de polímeros: una revisión. Revista Ingenierías Universidad de Medellín, 12(23), 113-129.*

*ASTM Test Method E-1641. 1994. Standard test method for decomposition kinetics by thermogravimetry. ASTM Book of Standards 14.01. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA,] DOI: 10.1520/E1641-18.*

Benavides, L., Sibaja, M., Vega, J., Camacho, M., Madrigal, S. (2010). *Estudio cinético de la degradación térmica de quitina y quitosano de camarón de la especie "Heterocarpus vicarius" empleando la técnica termogravimétrica en modo dinámico.*

Buitrago, L. C., Ovalle, Y. A. (2018). *Análisis cinético de la pirólisis de biomasa (Bachelor's thesis, Fundación Universidad de América) Bogotá, Colombia.*

Coats, A. W., Redfern, J. P. (1964). *Kinetic parameters from thermogravimetric data. Nature, 201(4914), 68-69.*

Criado, J., Ortega, A., ROUQUÉROL, J., Rouquerol, F. (1987). *Un nuevo método de Análisis Térmico: El análisis térmico a velocidad de transformación controlada (ATVC). Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 26(1), 3-11.*

Dahiya, J. B., Kumar, K., Muller-Hagedorn, M., Bockhorn, H. (2008). *Kinetics of isothermal and non-isothermal degradation of cellulose: model-based and model-free methods. Polymer International, 57(5), 722-729.*

Dunn, J. G. (2006). *Thermogravimetry. Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation. John Wiley & Sons, Inc. NY. USA*

Ebrahimi-Kahrizsangi, R., Abbasi, M. H. (2008). *Evaluation of reliability of Coats-Redfern method for kinetic analysis of non-isothermal TGA. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 18(1), 217-221.*

Edner, H., Ragnarson, P., Spännare, S., Svanberg, S. (1993). *Differential optical absorption spectroscopy (DOAS) system for urban atmospheric pollution monitoring. Applied optics, 32(3), 327-333.*

Flynn, J. H., Wall, L. A. (1966a). *A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters, 4(5), 323-328.*

Flynn, J. H., Wall, L. A. (1966b). *General treatment of the thermogravimetry of polymers. Journal of research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and chemistry, 70(6), 487.*

Friedman, H. L. (1960). *Thermal degradation of plastics. I. The kinetics of polymer chain degradation. Journal of Polymer Science*, 45(145), 119-125.

Friedman, H. L. (1964). *Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. In Journal of polymer science part C: polymer symposia (Vol. 6, No. 1, pp. 183-195). Wiley Subscription Services, Inc. NY. USA*

Heal, G. R. (2002). *Thermogravimetry and derivative thermogravimetry. Principles of thermal analysis and calorimetry, P. J. Haines Ed. (Oakland Analytical Services, Farnham, U.K.). ACS Publications. Royal Society of Chemistry. Cambridge. UK.*

Hou, X., Jones, B. T. (2000). *Inductively coupled plasma/optical emission spectrometry. Encyclopedia of analytical chemistry, 2000, 9468-9485.*

Kissinger, H. (1956a). *Variation of peak temperature with heating rate in different thermal analysis. Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 57(4), 217-221.

Kissinger, H. E. (1956a). *Differential Thermal Analysis. Journal of research of the National Bureau of Standards*, 57(4), 217.

Kissinger, H. E. (1957). *Reaction kinetics in differential thermal analysis. Analytical chemistry*, 29(11), 1702-1706.

Mackenzie, R. C. (1979). *Nomenclature in thermal analysis, part IV. Thermochimica acta* 28.1: 1-6.

Meyer, G. A. (1987). *ICP: still the panacea for trace metals analysis?. Analytical Chemistry*, 59(23), 1345A-1354A.

Ozawa, T. (1965). *A new method of analyzing thermogravimetric data. Bulletin of the chemical society of Japan*, 38(11), 1881-1886.

Ozawa, T. (1976). *A modified method for kinetic analysis of thermoanalytical data. Journal of thermal analysis*, 9, 369-373.

Ozawa, T. (1970). *Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. Journal of thermal analysis*, 2, 301-324.

Ozawa, T. (1992). *Estimation of activation energy by isoconversion methods. Thermochimica acta*, 203, 159-165.

Paiva, G. M., Freitas, A. R., Nobre, F. X., Leite, C. M., Matos, J. M., Rios, M. A. (2015). *Kinetic and thermal stability study of hydrogenated cardanol and alkylated hydrogenated cardanol. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 120, 1617-1625.

Platt, U., Stutz, J. (2008). *Differential Optical Absorption Spectroscopy: Principles and Application*, edited by: Guzzi, R., Lanzerotti, L., Imboden, D., and Platt, U., Springer Verlag, Berlin Heidelberg, Germany.

Prime, R. B., Bair, H. E., Vyazovkin, S., Gallagher, P. K., Riga, A. (2009). *Thermogravimetric analysis (TGA). Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications*, 241-317.

Ramirez, A. M., Moreno-Piraján, J. C., Giraldo, L. (2022). *Kinetic study of waste tire pyrolysis using thermogravimetric analysis. ACS omega*, 7(19), 16298-16305.

Speyer, R. (1993). *Thermal analysis of materials. CRC press. Taylor & Francis Group. Londos. UK.*

Stein, S. E. (1990). *National institute of standards and technology (NIST) mass spectral database and software.*

Thomas, R. (2013). *Practical guide to ICP-MS: a tutorial for beginners.*

Ubillas, C., Pretell, V. (2023). *Cinética de la pirólisis del esquisto bituminoso por el método isoconversional de Kissinger-Akahira-Sunose y gráficos maestros. Información tecnológica*, 34(1), 163-172.

Ulvan, A., Maulana, M. R., Batubara, M. A. M., Aditiyan, N. (2021). *The Technical Concept of Differential Optical Absorption Spectroscopy for SO<sub>2</sub> Gas Spectrum Monitoring on Volcanic Ash of Gunung Anak Krakatau volcano. In International Conference on Sustainable Biomass (ICSB 2019) (pp. 137-143). Atlantis Press. Paris. France.*

Várhegyi, G. (2007). *Aims and methods in non-isothermal reaction kinetics. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 79(1-2), 278-288.*

Venkatesh, M., Ravi, P., Tewari, S. P. (2013). *Isoconversional kinetic analysis of decomposition of nitroimidazoles: Friedman method vs Flynn–Wall–Ozawa method. The Journal of Physical Chemistry A, 117(40), 10162-10169.*

Vimalathithan, P. K., Barile, C., Casavola, C., Arunachalam, S., Battisti, M. G., Friesenbichler, W., Vijayakumar, C. T. (2019). *Thermal degradation kinetics of polypropylene/clay nanocomposites prepared by injection molding compounder. Polymer Composites, 40(9), 3634-3643.*

Vyazovkin, S., Burnham, A.K., Criado, J.M., Pérez-Maqueda, L.A., Popescu, C., Sbirrazzuoli N. (2011). *ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data Thermochim Acta, 520, 1-19.*

Wiley, J., Sons, L. (2000). *Encyclopedia of Analytical Chemistry. John Wiley & Sons, Inc. London. UK.*

Yang, J., Liu, S., Dai, Q., Guo, Z., Ao, R., Pan, J., Ma, L. (2021). *Regeneration mechanism of CuO-CaSO<sub>4</sub> based oxygen carriers. Fuel, 306, 121668.*

#### **IV. Descripción de modelo computacional basado en termodinámica para el proceso de conversión de cobre en un convertidor Peirce-Smith.**

En este capítulo se describe el modelo computacional termodinámico desarrollado para los convertidores Peirce-Smith (Modelo CPS) de la planta metalúrgica de Atlantic Copper. Este modelo tiene la capacidad de predecir el comportamiento de un convertidor PS utilizando datos composicionales y operacionales reales. A partir de esos datos, se predicen las cantidades y composiciones de todas las fases formadas durante el proceso de conversión de cobre en la planta AC. Los cálculos termodinámicos necesarios, para el estudio del equilibrio químico de los componentes del proceso, durante la realización de este modelo CPS, han sido realizados mediante el software FactSage [Bale y col., 2002, 2009, 2016; Barrios, 2004; www.Factsage.com].

Existen precedentes en la modelación de procesos pirometalúrgicos, aunque ninguno de estos modelos presentó el comportamiento de los elementos minoritarios junto a los mayoritarios durante el proceso completo de conversión [Chaubal y col., 1989; Chen y col., 2006, 2010a y b; Shishin y col., 2018b].

El proceso de conversión tiene como material de entrada principal la mata de cobre procedente del proceso de fusión en un horno Flash. Esta mata está compuesta principalmente por sulfuro de cobre y sulfuro de hierro, aunque también contiene impurezas como son Arsénico, bismuto, antimonio, plomo o zinc, entre otros. El contenido en cobre de la mata de fusión Flash suele ser de 65% Cu, por lo que es necesario concentrar este fundido en cobre mediante la eliminación del resto de componentes.

##### **IV.1. Proceso físico-químico de conversión de cobre.**

El objetivo principal del proceso de conversión es obtener un fundido de cobre blíster a partir de las matas procedentes del horno flash y del horno eléctrico mediante la eliminación del hierro y el azufre contenido en la mata. Este proceso se realiza mediante la oxidación, en primer lugar, del sulfuro de hierro, produciendo escoria fayalítica rica en hierro y, en segundo lugar, la oxidación del azufre, produciendo offgas rico en dióxido de azufre. Estos dos subprocesos se realizan en dos etapas consecutivas, dentro del mismo horno, y denominadas soplado a escoria y soplado a cobre.

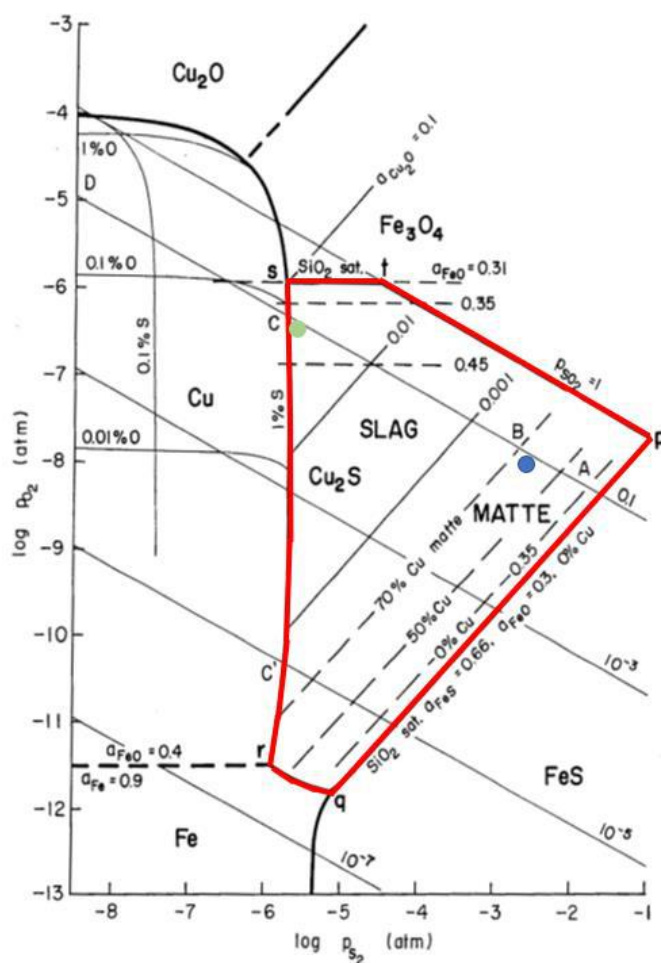
Durante la etapa de soplado a escoria se trata de eliminar el hierro contenido en la mata mediante la separación de este fundido, en dos nuevos fundidos inmiscibles. Un fundido escoria de composición principal fayalítica, y un fundido metal blanco en el que se concentrará la mayor proporción de cobre en forma de  $Cu_2S$ .

Las reacciones que ocurren durante esta etapa son las de oxidación del sulfuro de hierro y formación de fayalita según las reacciones (Ecuación IV. 1-2). En el caso de agotarse la cantidad de sulfuro de hierro, o en ausencia de sílice para formar fayalita, la formación de magnetita se incrementa según la reacción (Ecuación IV. 3):





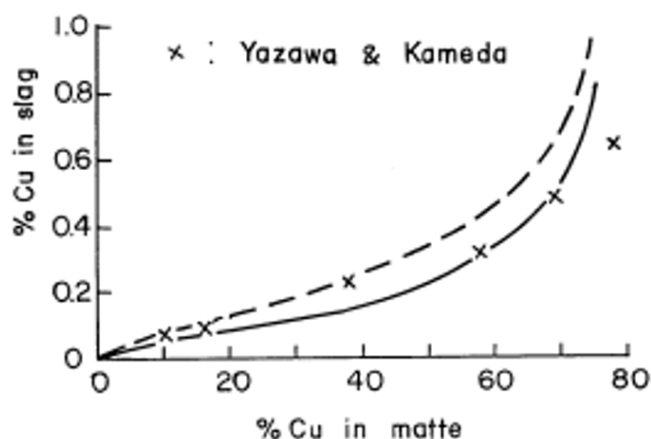
Este proceso puede explicarse mediante el diagrama de potencial  $P_{S_2}$ - $P_{O_2}$  de Yazawa y col. [1974, 1983] realizado a 1300°C (Figura IV. 1). En este diagrama se observa una región marcada en rojo en la que la mata, la escoria fayalítica y el gas están en equilibrio. Dependerá del valor de  $P_{S_2}$ - $P_{O_2}$  para determinar el grado de avance de la mata hacia metal blanco. El proceso de soplado a escoria comienza con una mata de aproximadamente 65% Cu, por lo que los valores de  $P_{S_2}$  y de  $P_{O_2}$  son de aproximadamente -3 y -8 respectivamente (marcado con el punto azul). A medida que ocurre la desulfuración por la oxidación del sulfuro de hierro, la presión parcial de azufre va disminuyendo, mientras que la presión parcial de oxígeno va aumentando hasta valores próximos a -6 y -6,5 respectivamente (marcado con el punto verde).



**Figura IV. 1:** Diagrama de potencial  $p_{S_2}$ - $p_{O_2}$  para el sistema Cu-Fe-S-O-SiO<sub>2</sub> a 1300°C [Yazawa y col., 1974, 1983].

La coexistencia de las fases inmiscibles escoria-mata en equilibrio implica que parte de la mata puede encontrarse atrapado, como pequeñas gotas, dentro de la fase escoria. Este fenómeno ha sido estudiado extensamente por numerosos autores como Yazawa [1974], entre otros [Furuta y col., 2006; Belleman y col., 2018; Cardona y col., 2011a,b,c; Bacedoni, 2021].

El porcentaje de cobre atrapado en la escoria dependerá, en gran medida, del grado de la mata en equilibrio. Este fenómeno puede explicarse mediante la figura IV. 2 [Yazawa, 1974] en la cual Yazawa determinó experimentalmente la relación entre el porcentaje de cobre en la mata y el contenido de cobre disuelto en la escoria.



**Figura IV. 2:** Correlación entre el porcentaje de cobre en la mata y el porcentaje de cobre disuelto en la escoria fayalítica realizado a 1300°C. La línea discontinua corresponde con la actividad del FeO=0,35, y la línea de trazos corresponde con la actividad del FeO=0,5 [Yazawa, 1974].

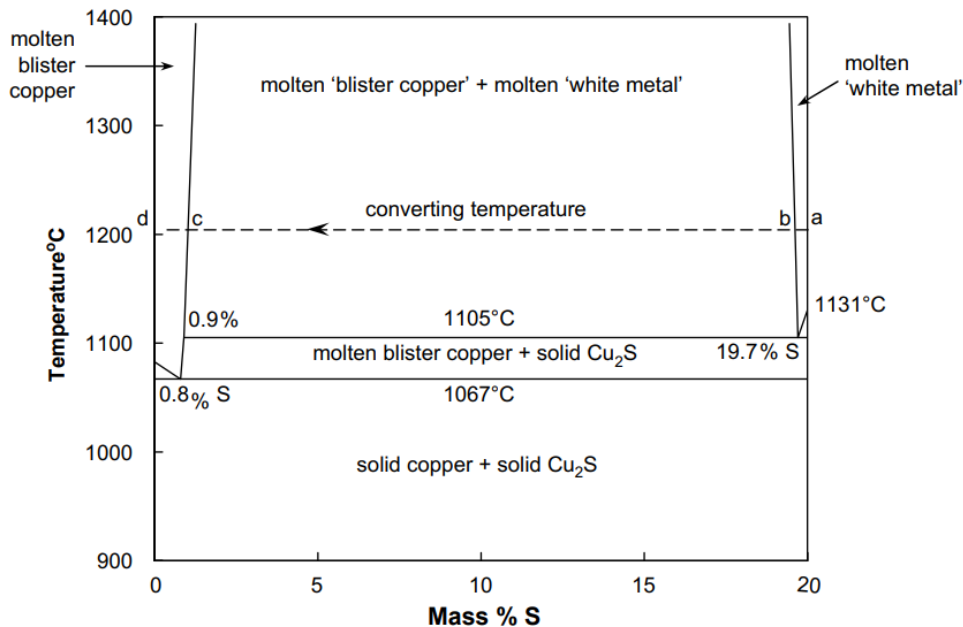
Tras la separación química de las fases escoria-mata, se realiza la separación mecánica de la fase escoria fayalítica para continuar con el proceso de concentración en cobre del fundido mata.

Una vez el baño está libre de escoria, y en el interior del horno solo queda metal blanco, la siguiente etapa, denominada soplado a cobre, consiste en la eliminación del azufre contenido en el metal blanco como sulfuro de cobre, para concentrar el fundido rico en cobre hasta alcanzar una pureza del 99,0% Cu. Este nuevo fundido rico en cobre se denomina cobre Blíster.

El proceso de conversión durante la etapa de soplado a cobre puede ser explicado mediante el diagrama de Sharm y Chan [1980] (Figura IV. 3) [Peretti, 1948; Chakrabarti y Laughlin, 1983] en el cual se representa un sistema Metal Blanco-Cobre Blíster.

El fundido metal blanco, compuesto por  $\text{Cu}_2\text{S}$ , y una pequeña cantidad residual de  $\text{FeS}$ , es el material de partida para la etapa de soplado a cobre. Esta composición se encontraría en el diagrama de Sharm en la línea vertical de composición 20% S. El proceso puede explicarse a diferentes temperaturas en una línea paralela a la marcada a trazos, aunque en este caso, va a ser descrita para una temperatura de 1200°C. El punto "a" marca la composición metal blanco 100%  $\text{Cu}_2\text{S}$ , con un contenido en azufre del 20%. Desde este punto se produce oxidación en condiciones isotermas, con la consiguiente eliminación de azufre. El fundido avanza por la línea discontinua hasta alcanzar el punto b. Durante el avance de esta desulfuración, del punto "a" al punto "b", el azufre es eliminado como  $\text{SO}_2$ , mientras que en el sistema solo existe un fundido (Metal blanco). Cuando el fundido entra en la región subsolvus "b"- "c" se produce la desmezcla del fundido "metal blanco" en dos fundidos inmiscibles (Metal blanco, con menos del 0,3% de S, y cobre blíster). El

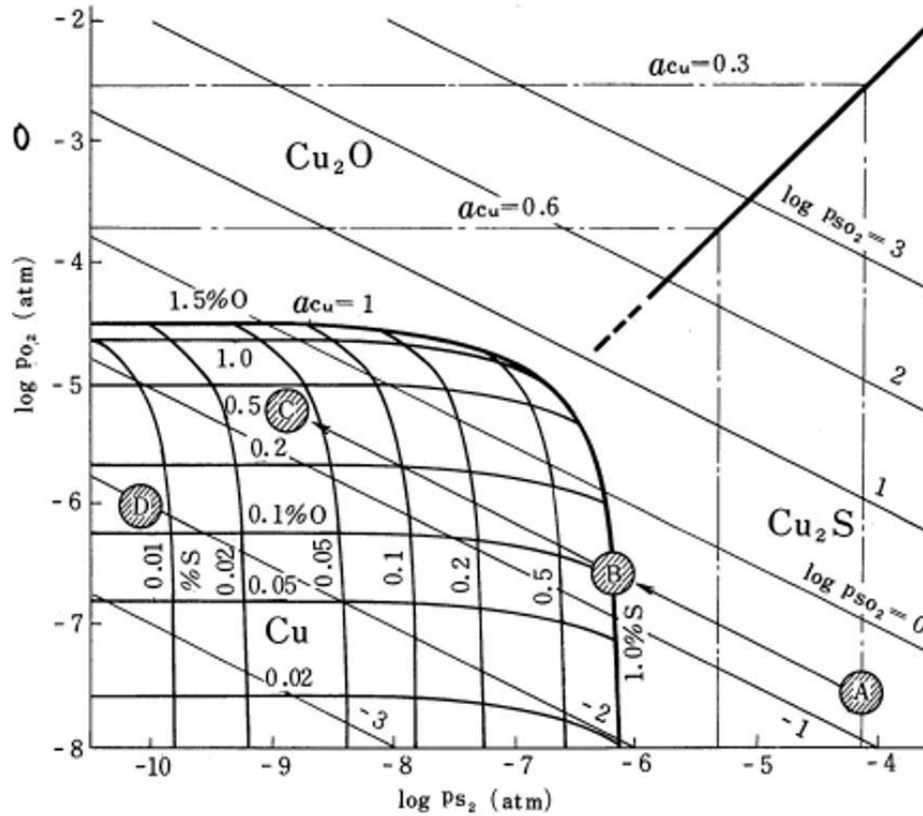
cobre blíster y el metal blanco coexisten hasta que el sistema pierde el 99% del azufre inicial, representado en la figura IV. 3 con el punto “c”. Cuando el fundido sale de la región subsolvus al abandonar el punto “c” (en dirección al punto “d”) el sistema pasa a estar constituido por un único fundido, cobre blíster.



**Figura IV. 3:** Fracción del diagrama de fases para el sistema Cu-S. Se muestra el sistema con un máximo de azufre del 20% [Sharma y Chang, 1980].

La etapa de soplado a cobre también fue explicada por Yazawa y Azakami [1969] (Figura IV. 4) mediante el diagrama de equilibrio isoterma a 1200°C para el sistema Cu-S-O. En este diagrama se muestra con las letras A-B-C la evolución del proceso con composición inicial metal blanco, hasta obtener cobre blíster, correspondiendo con una presión parcial de SO<sub>2</sub> de  $p_{SO_2}=0,2$  atm. Al comienzo de la etapa de soplado a cobre, la composición del fundido es de Cu<sub>2</sub>S, correspondiente con la letra A de la figura IV. 4 y a la letra a de la figura IV. 3. Conforme va aumentando la desulfuración, el sistema va avanzando hacia el punto B en la figura IV. 4 de Yazawa en el que el fundido metal blanco se encuentra en equilibrio con cobre blíster (letra B) el cual contiene 1% de S y 0,1% de O<sub>2</sub>. Esta situación es la misma que la ocurrida entre el punto b-c del diagrama de Sharma (Figura IV. 3), en el cual coexisten los dos fundidos, dentro de la región sub-solvus, hasta alcanzar el punto c. En el momento que el porcentaje en azufre es inferior a 1%, desaparece el metal blanco, y el sistema avanza del punto “B” al punto “C” en la figura IV. 4. Una vez terminada la etapa de soplado a cobre, el fundido se encuentra con composición entre 0,02-0,05% S y 0,2-0,5% O<sub>2</sub>. Durante la desulfuración del Cu<sub>2</sub>S, hasta alcanzar el 1% de azufre en el sistema (soplado a cobre) el Cu<sub>2</sub>O no puede existir como fase estable, no obstante, si en el sistema continúa aumentando la pO<sub>2</sub>, es posible la aparición de Cu<sub>2</sub>O. Esto ocurriría si la pO<sub>2</sub> aumenta a valores superiores de 4,5 atm, independientemente del valor de pS<sub>2</sub>, durante la etapa de soplado a cobre. Una cantidad superior de 1,5% de oxígeno en el cobre

blíster provoca el inicio de la oxidación del cobre, lo que conlleva el trasvase de cobre desde la fase blíster hacia una nueva fase denominada escoria oxidada.



**Figura IV. 4:** Diagrama de equilibrio isoterma ps<sub>2</sub>-p<sub>o<sub>2</sub></sub>, para el sistema Cu-S-O a 1200°C [Yazawa y Azakami, 1969].

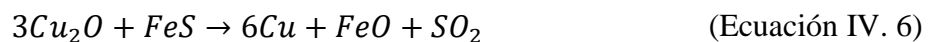
La principal reacción química que tiene lugar durante la etapa de soplado a cobre es (Ecuación IV. 4):

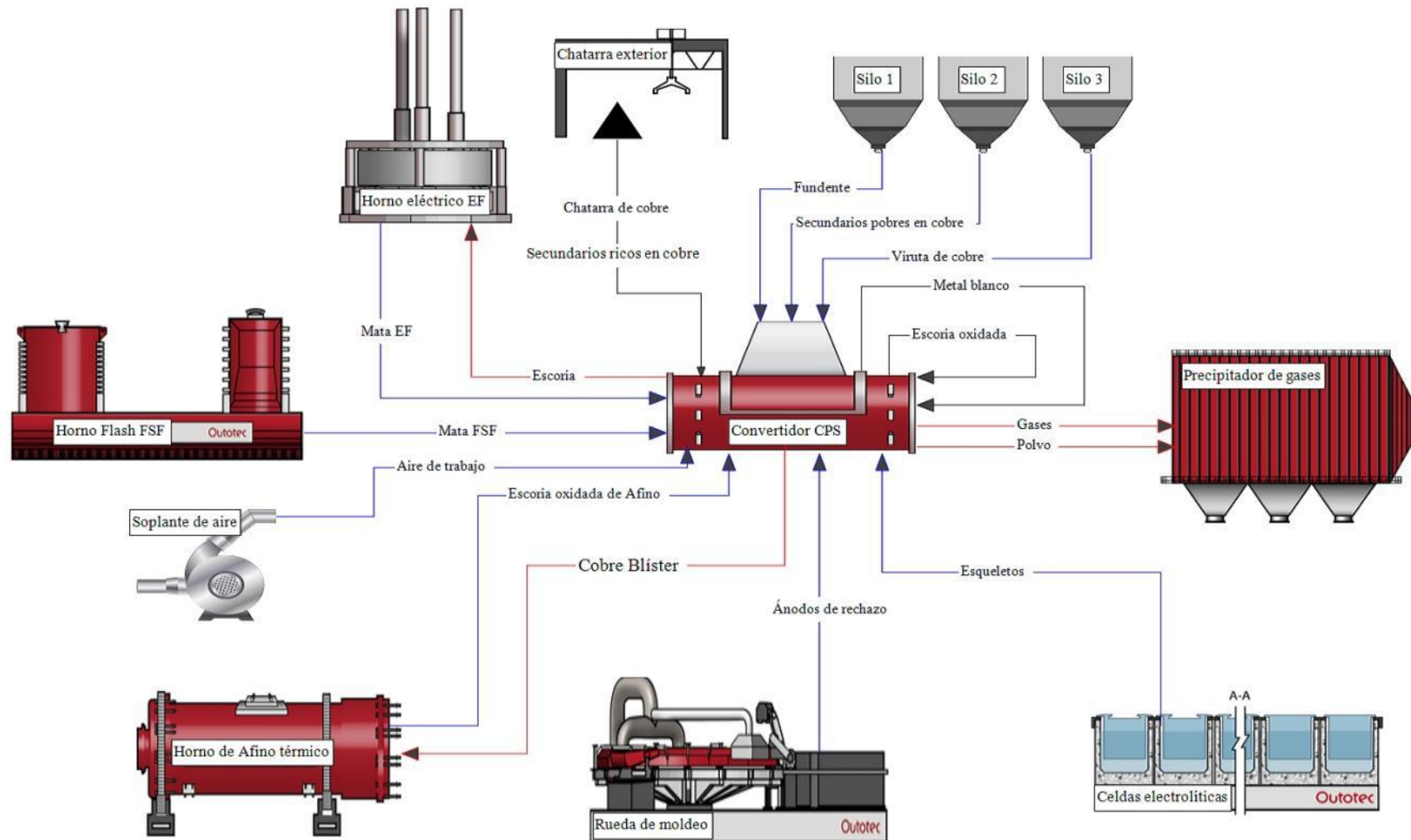


Aunque, como se ha comentado, también es posible la aparición de Cu<sub>2</sub>O según la reacción (Ecuación IV. 5):



En la operativa del proceso de conversión, la escoria oxidada producida durante el final de la etapa de soplado a cobre es recirculada al proceso en la etapa de soplado a escoria. En este nuevo sistema, se pondría en contacto el óxido de cobre de la escoria oxidada, con el sulfuro de hierro de la mata produciendo la reacción (Ecuación IV. 6):





**Figura IV. 5:** Diagrama de flujo de los materiales participantes en el proceso de conversión. Las flechas azules indican entrada al proceso, las flechas rojas indican salida del proceso, y las flechas negras indican recirculación al propio proceso de conversión.

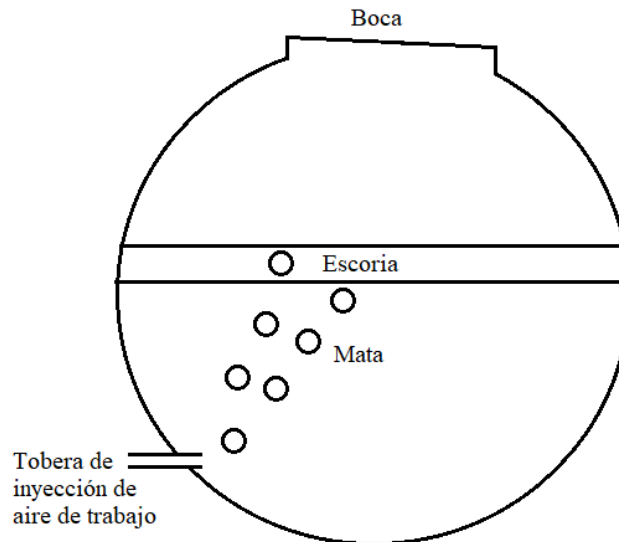
## **IV.2. Ingeniería de proceso de conversión de cobre.**

En la planta pirometalúrgica de AC el proceso de conversión se lleva a cabo en hornos tipo Peirce-Smith. Actualmente se cuenta con un total de 4 hornos, de los cuales, uno estaría en la etapa de soplado a escoria, otro en la etapa de soplado a cobre, otro en proceso de descarga del cobre blíster y sucesiva carga con mata, y el último de ellos estaría disponible como apoyo para entrar al ciclo de proceso.

El proceso comienza con la carga de mata de horno Flash al horno convertidor. El transporte y vertido de la mata procedente del horno Flash al interior del horno convertidor se realiza mediante cubas con capacidades promedio de 8,60 m<sup>3</sup>. El convertidor se carga con aproximadamente 150t de mata, por lo que se necesitan de 4 a 5 cubas para su carga inicial. Existe la posibilidad de cargar el horno convertidor parcialmente con mata procedente de la recuperación en el horno eléctrico. La cantidad de mata EF con la que es posible cargar el convertidor no puede exceder el 20% del total de la carga, por varios motivos. En primer lugar, la producción de mata HE es mucho menor que la mata FSF, en torno a cuarenta toneladas al día. En segundo lugar, la composición de la mata EF es más rica en cobre (70-75% Cu) y en elementos minoritarios (níquel, arsénico, antimonio), por lo que es necesario su mezcla con mata FSF para la correcta eliminación de las impurezas, y para que la etapa de soplado a escoria se produzca correctamente.

Tras la carga del horno convertidor con mata procedente del horno flash, se calcula la cantidad de fundente (SiO<sub>2</sub>) necesario para la correcta producción de escoria. El fundente se añadirá poco a poco al proceso mediante una cinta transportadora colocada sobre la boca del convertidor, y alimentada desde un silo de almacenamiento (Silo 1 en la figura IV. 5). El ritmo de alimentación de fundente al proceso es de en torno a media tonelada al minuto, los cuales se añaden en varias etapas durante el soplado a escoria.

Una vez añadida la mata y el fundente, se empieza la etapa de soplado a escoria mediante la inyección de aire de trabajo al interior del horno convertidor. El aire de trabajo es aire atmosférico, aunque en ocasiones se enriquece con oxígeno industrial para conseguir acelerar las reacciones de oxidación exotérmicas y, por lo tanto, aumentar la temperatura en el interior del horno. El enriquecimiento del aire suele ser del 20-27% vol. de O<sub>2</sub> pudiendo ser utilizado en cualquiera de las etapas del proceso de conversión. La inyección de aire se realiza por medio de toberas sumergidas en el baño fundido, situadas en la pared del horno y ubicadas dentro del fundido, una vez colocado el horno en posición de soplado (Figura IV. 6). Esta inyección de aire genera burbujas en el interior del baño, provocando agitación y el contacto del oxígeno con el fundido mata.



**Figura IV. 6:** Esquema simple de un horno convertidor tipo Peirce-Smith en posición de soplado. Se representa la inyección de aire con la generación de burbujas que son inyectadas desde la base a través de toberas.

Durante el soplado a escoria, además de mata y fundente, existe la posibilidad de adicionar otro tipo de materiales recirculantes del proceso como son los denominados “residuos pobres”. Estos residuos pobres son materiales recuperados por su alto valor ya que pueden contener en torno al 30-40% en cobre. Su procedencia es variada, siendo las más comunes las limpiezas de los canales y de las cubas de transporte de mata, y los vertidos en la parte baja del horno convertidor. Tras su recuperación, estos materiales son triturados y almacenados en silos para su posterior alimentación al horno mediante una cinta transportadora ubicada sobre la boca del horno. La utilización de estos materiales es necesaria para el control de la temperatura debido al aumento de la temperatura del baño fundido como consecuencia de las reacciones exotérmicas que en él se producen y, además, son una oportunidad para reintroducir materiales al proceso de obtención de cobre que, de otra manera, serían retirados del proceso como pérdidas.

La escoria oxidada procedente de la última etapa de soplado a cobre es recirculada a otro horno convertidor que se encuentra en la etapa de soplado a escoria. En el caso de que no se encuentre ningún convertidor soplando en etapa de soplado a escoria, o que las condiciones lo impidan (que el proceso de soplado a escoria se encuentre próximo a un escoriado), se recircularán en etapa de soplado a cobre, siempre y cuando no hayan transcurrido más de 90 minutos desde el inicio del soplado. De la misma manera que se puede adicionar escoria oxidada procedente de la etapa de soplado a cobre, también es posible adicionar la escoria oxidada producida en el horno de afino. La recirculación de estas escorias oxidadas permite la recuperación del cobre oxidado que las compone.

Durante la etapa de soplado a escoria, se realizan varios escoriados para retirar del horno la escoria fayalítica producida (Skimming). Esto se realiza mecánicamente, haciendo girar el horno hasta verter la escoria fayalítica hacia una cuba situada justo debajo de la boca del horno convertidor. Tras el primer skimming, el horno es recargado con mata FSF para poder utilizar la mayor parte de la capacidad del horno. El último skimming se realiza entre la finalización del soplado a escoria y el inicio del soplado a cobre. La escoria fayalítica retirada es enviada

mediante cubas al interior del horno eléctrico para la recuperación de la mata atrapada mecánicamente en la ella.

El tiempo promedio de procesamiento durante la etapa de soplado a escoria es de 160 minutos, diferenciando el tiempo de soplado efectivo y tiempo de paradas. El soplado efectivo es el periodo en el que las toberas se encuentran inyectando aire hacia el interior del fundido, que suele ser de 100 minutos. El tiempo de parada es el periodo de tiempo en el que el horno se encuentra con las toberas en posición superior a la línea de fundido, debido principalmente a la carga de materiales por boca, este tiempo suele ser de unos 60 minutos.

Tras la retirada de la escoria fayalítica producida, el horno se queda con el fundido rico en sulfuro de cobre en su interior (Metal blanco), para llevar a cabo la segunda etapa del proceso. El soplado a cobre trata de eliminar el azufre de los sulfuros del metal blanco (principalmente  $\text{Cu}_2\text{S}$ ) mediante la oxidación y producción de  $\text{SO}_2$ . Este proceso no implica la producción de escoria, por lo que se realiza de forma ininterrumpida.

Las reacciones llevadas a cabo durante esta etapa son altamente exotérmicas, por lo que se introducen al horno materiales metálicos de cobre, a temperatura ambiente, para la regulación de la temperatura en el interior del horno. La variabilidad de estos materiales denominados “carga fría” depende de su disponibilidad según su naturaleza. Los materiales utilizados son:

- Esqueletos: procedentes del procesado de ánodos en las celdas electrolíticas. Este material tiene un alto contenido en cobre (99,5%). Su introducción en el horno es por un cargador de chatarra situado en el lateral del horno, lo que posibilita la no interrupción del soplado.
- Ánodos de rechazo: Estos ánodos tienen la misma composición del cobre anódico, pero han sido rechazados por el proceso electrolítico debido a imperfecciones físicas. La adición de los ánodos al interior del horno, al igual que de los esqueletos, se realiza por el cargador de chatarra.
- Escoria oxidada: Es posible adicionar escoria oxidada procedente del final del proceso de soplado a cobre, o del proceso de afino, durante los primeros 90 minutos del soplado a cobre. Esta escoria oxidada se introduce en estado fundido mediante el vertido al interior de la boca del convertidor, por un canal colocado específicamente para este fin en el momento del vertido.
- Secundarios ricos: Estos materiales proceden de la limpieza de cubas transportadoras de blíster y escoria oxidada, moldes de fabricación de ánodos desechados u otros materiales con porcentajes de cobre superior al 70%. El acopio de este tipo de materiales se realiza en una zona específica de la planta metalúrgica, para posteriormente llenar cajas que son introducidas al interior del horno convertidor por la boca con la ayuda de grúas.
- Chatarra de cobre: Este material no tiene una procedencia interna del proceso pirometalúrgico. Su contenido en cobre es elevado, por lo que la adición de este material al proceso contribuye al control de la temperatura por su adición en fase sólida. La forma de añadir la chatarra al interior del convertidor es semejante a la de los ánodos de rechazo y esqueletos, mediante un cargador de chatarra situado en el lateral del horno.
- Viruta de cobre: La viruta de cobre es equivalente a la chatarra de cobre. La diferencia entre estos dos materiales es el tamaño de las partículas. La chatarra es de gran tamaño

(conformando cajas de 1 m<sup>3</sup>), mientras que la viruta es de menor tamaño y posibilita su adición mediante el almacenamiento en silos y su transporte hasta la boca del convertidor por cintas transportadoras.

La etapa de soplado a cobre finaliza cuando el cobre blíster contiene entre 150-250ppm de azufre en su composición. Para la comprobación de este valor se toma una muestra desde la tobera introduciendo un espetón hasta entrar en contacto con el fundido. Es muy común que el proceso se exceda un poco en el soplado, oxidando el cobre y, por lo tanto, produciendo escoria oxidada rica en cobre. Esta escoria oxidada es retirada cuando se da por finalizada la etapa de soplado a cobre, colocando una cuba frente al convertidor, y haciéndolo girar hasta posicionar la boca por debajo del nivel de la escoria oxidada producida. La escoria oxidada es transportada en la cuba por una grúa hasta otro convertidor para su recirculación al proceso de conversión. Tras la retirada de la escoria oxidada, se retira el cobre blíster de la misma forma, y se transporta hasta el interior de un horno de afino para aumentar su contenido en cobre desde el 99,0% al 99,5%, a través de la eliminación del azufre y el oxígeno residual.

Los gases producidos durante ambas etapas de conversión son recogidos por una campana extractora de gases a la salida de la boca del convertidor, y son conducidos hasta un enfriador de gases que favorece la precipitación de las partículas sólidas. Estas partículas recuperadas en forma de polvo son recirculadas al proceso pirometalúrgico durante la etapa de fusión Flash. Por otro lado, los gases enfriados, por debajo de 450°C, son conducidos hasta la planta de fabricación de ácido sulfúrico.

La etapa de soplado a cobre suele extenderse durante 200 minutos, por lo que el proceso completo de conversión suele tardar unas 5 horas.

#### **IV.3. Materiales que intervienen en el proceso. Caracterización de materiales.**

En este apartado serán descritos los materiales que intervienen en el proceso de conversión, teniendo en cuenta todos los materiales de entrada al proceso, los productos obtenidos y los materiales recirculantes del propio proceso de conversión y del proceso metalúrgico de obtención de cobre.

##### **Mata FSF:**

El fundido mata es el eje del proceso pirometalúrgico por ser el producto fundido de la fusión Flash en el que se concentra la mayor cantidad de cobre. La mata FSF es obtenida mediante el proceso de fusión oxidativa en un horno de fusión Flash (FSF: Flash Smelting Furnace) el cual ha sido descrito en el apartado I.2.2.1 de esta tesis.

La mata, tras ser obtenida, es sangrada por Las piqueras situadas en el reposador del horno Flash, y fluye por un canal construido con materiales refractarios. El fundido es vertido en cubas de dimensiones interiores de 2,25 m de alto y 3,53 m de ancho, y con capacidad para transportar 8,60 m<sup>3</sup> de mata. Estas cubas son dirigidas hasta el interior de los hornos convertidores para realizar el proceso de conversión del cobre (Ha sido descrito en el apartado I.2.2.2.).

La cantidad de mata transportada en cada cuba suele estar en torno a treinta toneladas, por lo que son necesarias 5 cubas para llenar el horno convertidor en la carga inicial, y posteriormente, 2 cubas más para la recarga de mata.

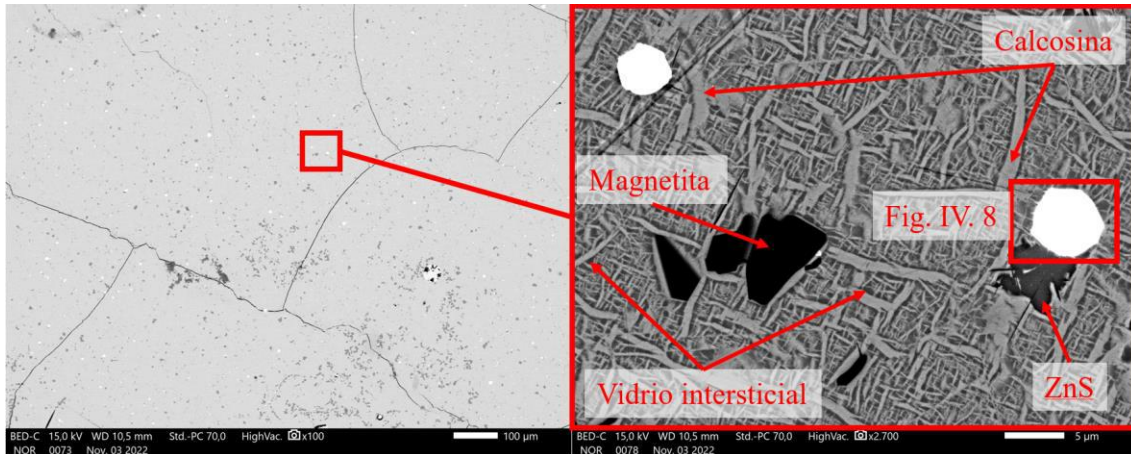
La distancia que deben de recorrer las cubas llenas de mata desde que son llenadas de fundido hasta que son vertidas en alguno de los hornos convertidores puede variar entre 80 m y 150 m por la posición de ambos hornos. Debido a esta distancia, la temperatura de la mata varía desde que es medida en el canal de vertido del horno Flash, hasta que es vertida al interior del horno convertidor. Esta variación se ha estimado en 150-200°C de pérdida de temperatura. Para obtener la estimación de pérdidas de temperaturas se realizó una campaña de mediciones, en la cual fueron medidas 50 temperaturas de distintas matas FSF, y en la cual se obtuvo un promedio de pérdidas de temperatura de 175°C con una desviación de  $\pm 24^\circ\text{C}$ . En la tabla IV. 1 se muestran algunos datos de temperaturas de mata en el interior del horno CPS antes de comenzar el soplado, y las composiciones de varias matas típicas realizadas mediante ICP.

**Tabla IV. 1:** Composición química de 5 muestras de mata procedente de la fusión en un horno Flash.

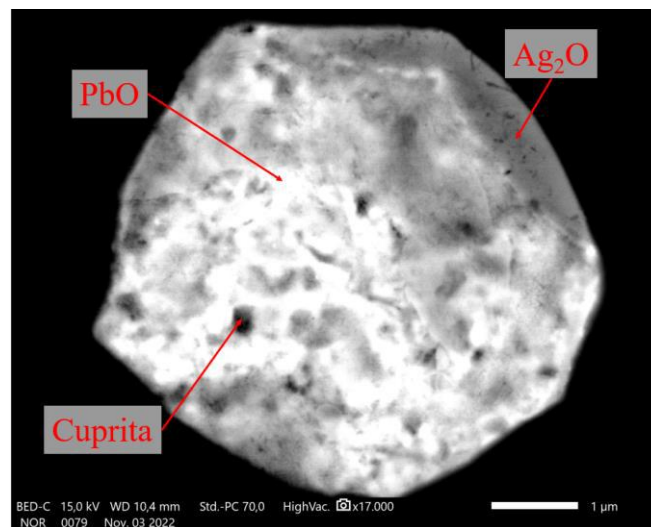
	Temp.	Cu	Fe	S	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Pb	Zn	Ni	Sn	As	Sb	Bi
	°C	wt%	wt%	wt%	wt%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
<b>Mata FSF 1</b>	1123	69,4	6,8	21,6	0,30	0,01	0,01	0,01	3412	2549	900	185	986	205	235
<b>Mata FSF 2</b>	1150	64,0	10,4	24,0	0,10	0,00	0,05	18	3288	3074	429	92	1073	234	261
<b>Mata FSF 3</b>	1170	64,4	10,2	23,8	0,02	0,04	0,16	172	3583	3032	328	92	920	157	277
<b>Mata FSF 4</b>	1172	63,2	10,4	22,5	0,49	0,02	0,11	33	6174	5699	644	176	1526	272	488
<b>Mata FSF 5</b>	1120	65,6	9,2	24,0	0,06	0,03	0,14	142	1885	2006	629	180	995	255	366

Se ha realizado la caracterización microanalítica de una muestra de mata en la cual se ha identificado químicamente cada una de las fases formadas, mediante el microscopio electrónico de barrido (FESEM) situado en los servicios de investigación de la Universidad de Huelva. Mediante esta analítica se han podido obtener imágenes de alta resolución con ampliación de x100, x2700 x17000 mostradas en las figuras IV. 7 y IV. 8, respectivamente. En la Figura IV. 7 derecha se muestra la ampliación señalada con el cuadrado rojo sobre la imagen de la izquierda. La figura IV. 8 muestra la ampliación de la gota señala con un recuadro sobre la figura IV. 7 derecha.

Las fases formadas en la muestra de mata FSF son calcosina, magnetita, sulfuro de zinc y vidrio intersticial de composición mata (Cu-Fe-S) con 64,9%Cu. Las gotas presenten en la figura IV. 7 y con ampliación en la figura IV. 8 corresponden a fases oxidadas de cobre (Cuprita), plomo y plata.



**Figura IV. 7:** Imágenes BSE de una muestra de mata FSF. Izquierda: Ampliación de imagen X100. Derecha: Ampliación de imagen X2700.



**Figura IV. 8:** Imágenes BSE de una muestra de mata FSF. Imagen correspondiente con una ampliación X17000 de una gota.

#### Mata EF:

La mata EF procede de la decantación de las gotas de mata atrapadas en el fundido escoria fayalítica y recuperadas en el horno eléctrico (EF: Electric Furnace), el cual ha sido descrito en el apartado I.2.2.3 de esta tesis.

La mata EF, tras ser obtenida en el horno eléctrico, es sangrada por una piquera y fluye por un canal construido con materiales refractarios hasta ser vertida en una cuba (al igual que la mata FSF). Posteriormente, el fundido mata EF es transportado hasta el interior del horno convertidor.

En la tabla IV. 2 se muestran composiciones típicas de la mata recuperada en el horno eléctrico. Esta mata se caracteriza por tener una mayor concentración en cobre que la mata procedente

de la fusión en el horno Flash y, además, un mayor contenido en impurezas. También se muestran temperaturas típicas de mata EF al entrar al horno convertidor.

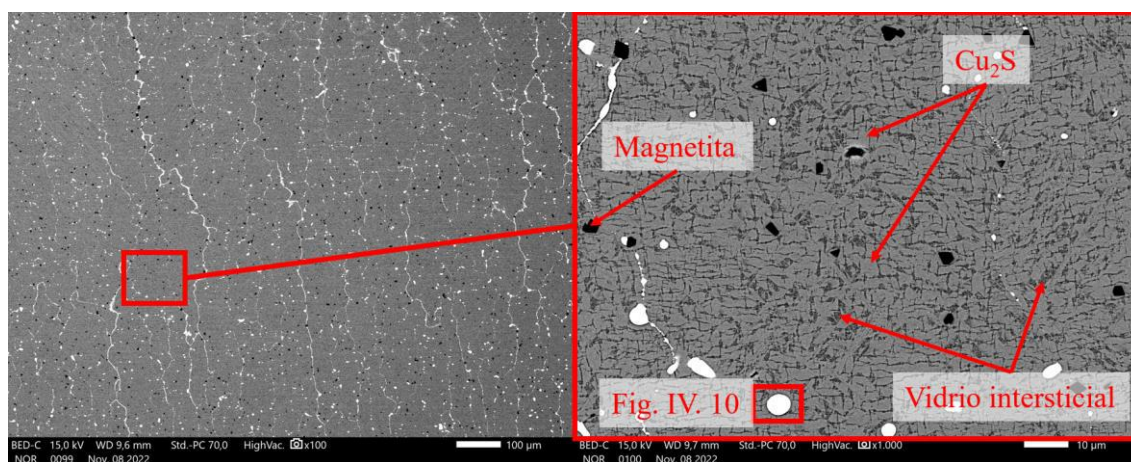
**Tabla IV. 2:** Composición química de 3 muestras de mata EF procedente de la recuperación de gotas de mata atrapadas en escoria fayalítica en un horno eléctrico.

	Temp. C	Cu wt%	Fe wt%	S wt%	Pb ppm	Zn ppm	Ni ppm	Sn ppm	As ppm	Sb ppm	Bi ppm
<b>Mata EF 1</b>	1130	77,1	1,2	20,0	2779	723	2297	166	5055	1711	226
<b>Mata EF 2</b>	1125	75,8	0,0	20,7	4642	2066	4705	351	3477	3073	558
<b>Mata EF 3</b>	1128	74,4	1,4	21,3	4440	2059	3870	286	3109	2590	539

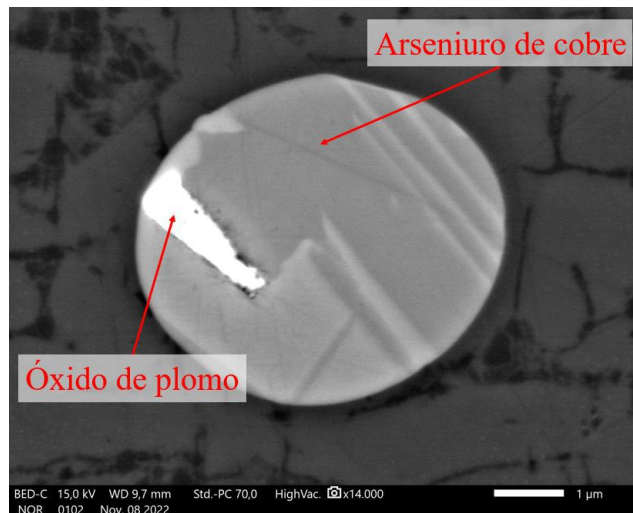
La producción de mata EF diaria es de 40 toneladas aproximadamente. Por este motivo, y por su alta composición en impurezas, el límite de Mata EF que es posible introducir en el horno convertidor, por carga de conversión, es de 30 toneladas.

La mata EF se analizó mediante microsonda electrónica de barrido (FESEM), obteniendo imágenes de alta resolución mostradas en las figuras IV. 9 y IV. 10. La Figura IV. 9 muestra una imagen con ampliación X100 a la izquierda, y la ampliación del cuadro rojo a la derecha con una ampliación de X1000. La figura IV. 10 muestra la ampliación de una de las gotas que aparecen en la figura anterior.

Las fases formadas en la muestra de mata EF son sulfuro de cobre, magnetita, vidrio intersticial compuesto por cobre, hierro y azufre con un porcentaje en cobre del 72,8%, y gotas compuestas por arseniuro de cobre y óxido de plomo.



**Figura IV. 9:** Imágenes BSE de una muestra de mata EF. Izquierda: Ampliación de imagen X100. Derecha: Ampliación de imagen X1000.



**Figura IV. 10:** Imágenes BSE de una muestra de mata EF. Imagen correspondiente con una ampliación X14000 de una gota.

#### Escoria oxidada de conversión:

La escoria oxidada de conversión es un fundido obtenido al final de la etapa de soplado a cobre, producido por la sobreoxidación del cobre blíster. Su alto contenido en cobre hace necesaria su recirculación al proceso pirometalúrgico para recuperar el cobre de la escoria oxidada.

La producción de escoria oxidada durante la última etapa del soplado a cobre está entre 5-20 toneladas por carga, dependiendo de la cantidad de tiempo que se sobre-oxide el baño.

La escoria oxidada, ocupa la parte superior del baño en el interior del horno, y es retirada mecánicamente del horno convertidor colocando una cuba frente a la boca, y haciendo girar el horno hasta verter el fundido escoria al interior de la cuba. Posteriormente, estas cubas son transportadas, por medio de un puente grúa, hasta su ubicación final. El destino preferente de la escoria oxidada es un convertidor en etapa de soplado a escoria, siempre y cuando no se encuentre próximo a la realización de una retirada de su propia escoria. En el caso de que no sea posible introducir escoria oxidada en etapa de soplado a escoria, podrá introducirse en etapa de soplado a cobre antes de que transcurran 90 minutos desde el inicio del soplado a cobre. Existe la posibilidad de que no se cumplan ninguna de estas dos premisas, en ese caso, y solo de forma excepcional, es posible verter el contenido de la cuba en una zona habilitada para enfriar el fundido y, posteriormente, triturarlo para introducirlo a un horno como material secundario rico en cobre.

El vertido de la escoria oxidada hacia el interior del horno convertidor se realiza colocando un canal auxiliar con terminación en la boca del convertidor, mientras que el horno se encuentre en posición de soplado. El flujo de vertido debe de ser lento para evitar ocasionar reacciones violentas cuando la escoria oxidada entra en contacto con el fundido del interior del horno. Por motivos de seguridad, el vertido no debe de superar los 4,5t/min, y debe de realizarse con la zona próxima balizada. Por este motivo, no es posible medir la temperatura de la escoria oxidada en el momento de vertido. Como subsanación a la falta de datos de temperatura de este material, se ha realizado una estimación a partir de los datos medidos de temperatura de la

escoria oxidada en el instante de retirada del horno de origen, estimándose que la temperatura de la escoria oxidada es de 1250°C.

En la tabla IV. 3 se exponen las composiciones de 6 muestras de escorias oxidadas de conversión.

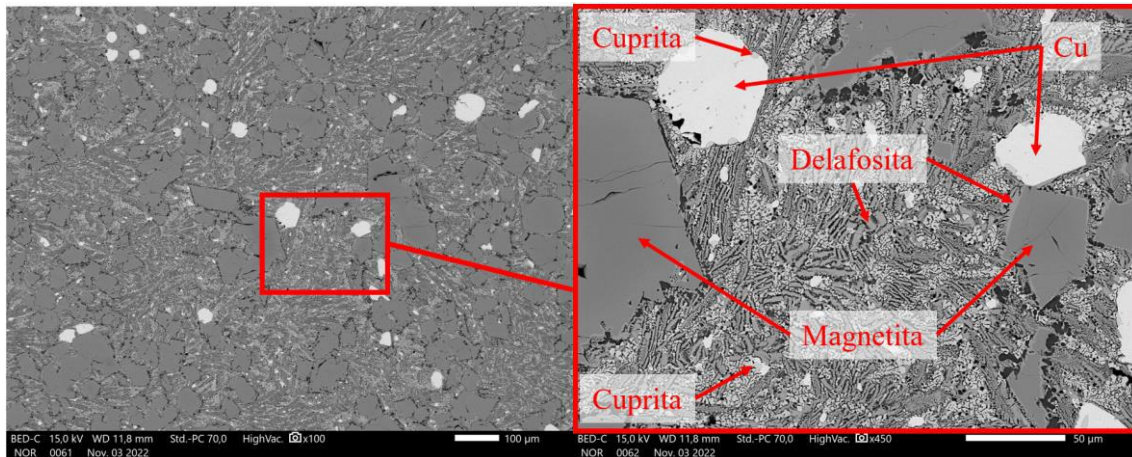
**Tabla IV. 3:** Composición química de 5 muestras de escoria oxidada procedentes del proceso de conversión al final de la etapa de soplado a cobre.

	Cu	Fe	S	Pb	O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Zn	Ni	Sn	As	Sb	Bi
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
<b>Escoria Oxidada CV 1</b>	44,9	17,9	0,1	0,8	14,5	12,4	0,4	0,0	0,1	1,5	5885	3484	74	90	50
<b>Escoria Oxidada CV 2</b>	55,0	17,4	0,3	1,5	16,2	6,5	0,4	0,0	0,1	1,2	3849	650	568	207	220
<b>Escoria Oxidada CV 3</b>	57,7	16,8	0,1	1,1	16,5	5,2	0,3	0,1	0,2	1,3	2426	524	2409	408	417
<b>Escoria Oxidada CV 4</b>	37,0	22,4	0,4	0,6	14,5	12,3	0,7	0,0	0,1	2,3	4751	2703	373	249	51
<b>Escoria Oxidada CV 5</b>	55,9	16,9	0,1	2,2	16,2	6,4	0,2	0,3	0,1	1,4	2502	537	1411	309	534
<b>Escoria Oxidada CV 6</b>	49,9	10,4	1,4	0,7	12,9	16,7	0,5	0,1	0,1	2,7	3271	3964	171	84	50

La caracterización microanalítica de una muestra de escoria oxidada procedente del proceso de conversión se muestra en la imagen IV. 11. La imagen de la izquierda corresponde con una ampliación x100, mientras que la imagen de la derecha corresponde con la ampliación del cuadro rojo correspondiente a x450.

Las fases formadas en la muestra analizada de escoria oxidada, producidas al finalizar la etapa de soplado a cobre del proceso de conversión son magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), cuprita (Cu<sub>2</sub>O), delafosita (CuFeO<sub>2</sub>) y cobre (Cu).

En la figura IV. 11 aparecen cristales de magnetita los cuales han reaccionado con el líquido residual dando lugar a una corona de reacción de delafosita en torno a ellos. En la zona intersticial a los grandes cristales de magnetita aparece delafosita junto con cuprita, con textura vermicular provocada por el sobreenfriamiento al que se expuso la muestra. También pueden observarse gotas de cobre atrapadas en la escoria oxidada, posiblemente de origen blíster coetáneo al fundido escoria oxidada.



**Figura IV. 11:** Imágenes BSE de una muestra de escoria oxidada de conversión. Izquierda: Ampliación de imagen X100. Derecha: Ampliación de imagen X450.

#### Escoria oxidada de afino:

La escoria oxidada procedente del horno de afino es un fundido obtenido al final de la etapa de oxidación (primera etapa del proceso de afino térmico), producido por la sobreoxidación del cobre blíster. Su composición es similar a la producida en la etapa de soplado a cobre del proceso de conversión, por lo que su tratamiento de ambos fundidos es equivalente.

La producción de escoria oxidada en el horno de afino es inferior a la producida en el horno convertidor, aproximadamente de 15 toneladas por carga de afino. Una importante diferencia reside en el tiempo que transcurre entre cargas de ambos procesos. La escoria oxidada de conversión es retirada del horno convertidor cada 4 horas, mientras que en el horno de afino se retira cada 8 horas. Esto se debe a que una carga en el horno de afino necesita de dos cargas de blíster producidas en los hornos convertidores.

La escoria oxidada es retirada del horno de afino colocando una cuba bajo la boca de entrada de material del horno de afino, y haciéndolo girar hasta conseguir verter la escoria en su totalidad. Posteriormente, este fundido es trasladado, por medio de un puente grúa, hacia la zona en la que se encuentran los hornos convertidores. Existen dos posibles destinos para la escoria oxidada; 1) Si la cantidad de escoria oxidada de afino es reducida, se introducirá en otra cuba que ya contenga escoria oxidada de conversión para ser mezcladas y posteriormente introducidas en un horno convertidor al igual que se realiza habitualmente con la escoria oxidada de conversión. 2) Si la cantidad de escoria oxidada de afino es elevada, y no existe la posibilidad de ser mezclada con otra escoria producida en los hornos convertidores, se verterá directamente en un horno convertidor siguiendo las mismas condiciones impuestas para el vertido de la escoria oxidada producida durante el proceso de conversión.

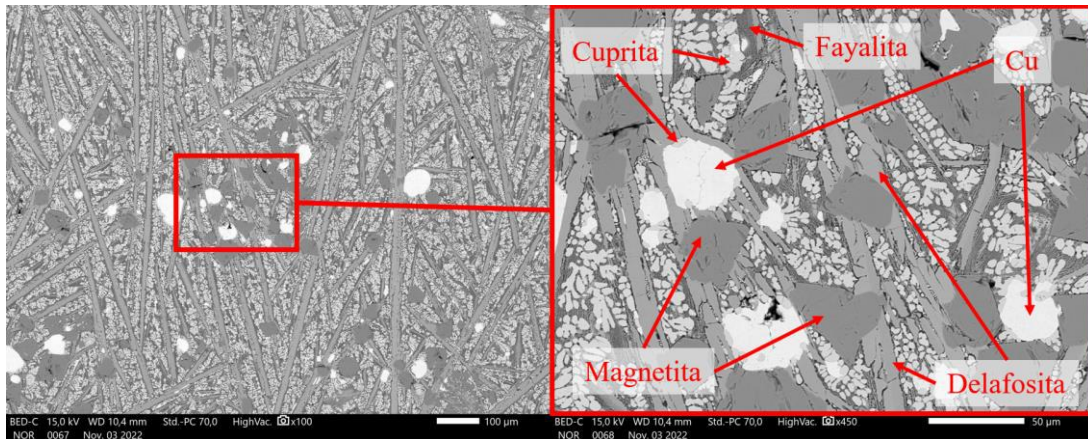
La composición química de la escoria oxidada producida en los hornos de afino se muestra en la tabla IV. 4. Esta composición es muy similar a la de la escoria oxidada de conversión, por lo que no existe ningún impedimento para que ambos fundidos sean mezclados previamente a su recirculación al proceso pirometalúrgico.

**Tabla IV. 4:** Composición química de 3 muestras de escoria oxidada procedentes del horno de afino.

	Cu	Fe	S	Pb	O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Zn	Ni	Sn	As	Sb	Bi
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
<b>Escoria Oxidada Afino 1</b>	53,1	15,6	0,7	0,5	15,2	6,9	0,4	0,2	1,3	2407	2588	129	71	58
<b>Escoria Oxidada Afino 2</b>	53,3	16,8	0,5	0,6	15,7	5,1	0,5	0,1	1,7	1503	2410	80	70	62
<b>Escoria Oxidada Afino 3</b>	56,2	14,7	0,8	0,5	15,5	7,7	0,5	0,2	1,4	3449	2698	155	71	67

Se han identificado las fases, mediante microscopía electrónica, de una muestra de escoria oxidada procedente del final de la etapa oxidativa en un horno de afino térmico. Las imágenes obtenidas se muestran en la figura IV. 12, en la que se presenta en la parte izquierda la imagen obtenida con aumento X100, y a su izquierda, la ampliación del recuadro marcado en rojo con un aumento de x450.

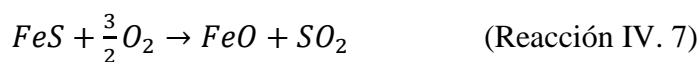
Las fases formadas en la muestra de escoria oxidada analizada (Figura IV. 12) son magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), fayalita (2FeO·SiO<sub>2</sub>), cuprita (Cu<sub>2</sub>O), delafosita (CuFeO<sub>2</sub>) y cobre (Cu).



**Figura IV. 12:** Imágenes BSE de una muestra de escoria oxidada del horno de afino. Izquierda: Ampliación de imagen X100. Derecha: Ampliación de imagen X450.

#### Fundente (SiO<sub>2</sub>):

Este material es utilizado durante la etapa de soplado a escoria como elemento escorificante para la formación de escoria fayalítica. La formación de escoria fayalítica se produce por la oxidación del hierro contenido en la mata FSF y mata EF formando FeO. Posteriormente este óxido de hierro se une con sílice para formar fayalita según las reacciones IV. 7 y 8.



El proceso llevado a cabo para la formación de dos líquidos inmiscibles (un fundido sulfurado y un fundido fayalítico), ha sido descrito por Yazawa y Kameda [1953], y en esta tesis en el apartado I.2.2.1.2.

La cantidad requerida de fundente para realizar correctamente la formación de escoria fayalítica se calcula a partir del contenido en sulfuro de hierro de la mata que es procesada en el horno convertidor. Se realiza un balance estequiométrico para conocer la cantidad exacta necesaria para llevar a cabo de forma espontánea la reacción de formación de la fayalita. Tras obtener este valor, se multiplica por un factor >1 para conseguir erradicar la limitación cinética del proceso.

El fundente es almacenado en silos ubicados sobre los hornos convertidores. Estos silos alimentan una cinta transportadora que finaliza en la boca del horno convertidor. El ritmo de alimentación es de 0,5t/min, siendo programado en cada soplado para introducir la cantidad exacta necesaria para el proceso. Esta cantidad es añadida al interior del horno convertidor en dos lotes, uno inicial, y otro tras la recarga de mata al horno.

La temperatura utilizada para la realización de los cálculos termodinámicos de entrada de la sílice al interior del horno convertidor es de 30°C. Esta temperatura es una estimación realizada debido a las oscilaciones térmicas que sufre el material dependiendo de la época del año.

La composición de este tipo de material es analizada mensualmente debido a su baja variabilidad. Algunos de los datos composicionales son presentados en la tabla IV. 5.

**Tabla IV. 5:** Composición química de 3 muestras de fundente.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
<b>Fundente 1</b>	96,7	1,7	0,4	0,1	0,6
<b>Fundente 2</b>	98,2	0,8	0,0	0,0	0,3
<b>Fundente 3</b>	98,4	0,8	0,0	0,0	0,3

#### Secundarios pobres:

Material con restos de cobre, en estado sólido, procedente de la recuperación de materiales ricos en cobre (hasta 40% Cu). La procedencia de los materiales es variada, entre los más comunes están los residuos de cubas de transporte de mata y escoria, o la limpieza de los canales de sangrado de mata del horno Flash y del horno eléctrico.

Todos los materiales recuperados son acopiados y triturados para, posteriormente, llenar un silo situado sobre el convertidor. Este silo alimenta una cinta transportadora cuyo fin es la de introducir el material al interior del convertidor. También es posible adicionar el material secundario pobre de mayor tamaño utilizando cajas construidas para dicho fin, las cuales son llenadas y vertidas al horno con la ayuda de un puente grúa.

La cantidad de materiales pobres adicionados en cada carga depende de la disponibilidad del material, aunque lo más común es consumir entre 8-10 toneladas de material pobre durante la etapa de soplado a escoria, en cada carga. El consumo de este tipo de material ayuda, en primer lugar, al control de la temperatura en el interior del baño debido a la alta conductividad térmica que tienen este tipo de materiales, por lo que al poner en contacto los materiales a temperatura ambiente con el baño, transfieren el calor disminuyendo la temperatura del fundido en el interior del horno convertidor. En segundo lugar, el consumo de materiales secundarios recirculados de la propia planta pirometalúrgica ayuda en la recuperación del cobre contenido en ellos evitando pérdidas de cobre.

Las composiciones son variables debido a la variabilidad de su procedencia. En la tabla IV. 6 se muestra la composición del material secundario pobre triturado.

**Tabla IV. 6:** Composición química de 5 muestras de material secundario pobre.

	Cu	Fe	S	Pb	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Zn	Ni	As	Sb	Bi
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	ppm	ppm	ppm	ppm
<b>Sec. pobres 1</b>	31,7	28,0	7,3	0,3	14,1	0,7	0,3	0,2	1,4	2803	612	225	162
<b>Sec. pobres 2</b>	36,5	26,5	9,9	0,4	13,2	1,1	0,4	0,2	1,2	645	842	317	213
<b>Sec. pobres 3</b>	35,5	26,0	8,6	0,6	18,0	0,6	0,2	0,3	2,5	2619	1452	437	323
<b>Sec. pobres 4</b>	34,2	26,4	7,7	0,4	16,6	1,1	0,0	0,3	1,1	944	701	184	198
<b>Sec. pobres 5</b>	40,8	20,9	9,2	0,3	13,3	1,8	0,4	0,2	0,7	661	1612	158	267

#### Gas de trabajo (Aire atmosférico + oxígeno de enriquecimiento):

El gas de trabajo se denomina al conjunto de gas utilizado para la realización del proceso de conversión, en este caso, aire atmosférico, en ocasiones enriquecido con oxígeno industrial.

El enriquecimiento utilizado nunca supera el 25% vol. de oxígeno en el gas de trabajo debido a que, mayores concentraciones de oxígeno aumentarían la temperatura en el interior del horno, lo que ocasionaría un desgaste excesivo del material refractario que lo protege.

En el caso de utilizar enriquecimiento de oxígeno en el gas de trabajo, la mezcla se realizaría previamente a la inyección de la masa de aire total al interior del horno.

Esta inyección de aire se realiza por medio de las toberas situadas a lo largo del cilindro. La presión promedio utilizada para la inyección del gas de trabajo es de 1,3 atm, debido a que presiones más bajas provocarían que el fundido entrara por las toberas.

La nomenclatura utilizada para la presentación de los datos de gases siempre será de metros cúbicos normalizados (Nm<sup>3</sup>), correspondiente al volumen de gas en un metro cúbico, y en condiciones de 0°C y 1 atm de presión.

Durante la etapa de soplado a escoria, el caudal de aire insuflado es de aproximadamente 30.000Nm<sup>3</sup>/h, mientras que durante la etapa de soplado a cobre el caudal promedio utilizado es de 36.000Nm<sup>3</sup>/h.

### Aire de dilución:

Este término se introduce para cuantificar la cantidad de aire atmosférico aspirado por la campana extractora, además de los gases producidos por el proceso completo de conversión.

La campana primaria de recolección de gases no se encuentra sellada a la salida de gases del proceso de conversión (Boca del convertidor), por lo que la extracción de gases realizada por la campana arrastra parte del aire atmosférico que rodea el horno. Este aire introducido en la campana de gases favorece la disminución de la temperatura y la dilución de los gases producidos por el proceso de conversión.

No es posible medir la temperatura del aire de dilución, por lo que ha sido estimada en 50°C por encontrarse en la zona cercana al convertidor.

### Carga fría:

Es necesario utilizar materiales metálicos a temperatura ambiente denominados “Carga fría” durante la etapa de soplado a cobre para enfriar el baño en el interior del horno. Esto se debe a la subida de temperatura provocada por las reacciones exotérmicas en esta etapa (Ecuación IV. 4-5).

La adición de estos materiales (Carga fría) a temperatura ambiente provocan la baja de temperatura del baño debido a que el propio baño transfiere su calor a estos materiales al ponerse en contacto con ellos. Además, el alto contenido en cobre de los materiales no produce reacciones químicas exotérmicas, por lo que no se provoca una subida de temperatura extra.

Los materiales que pueden ser usados durante la etapa de soplado a cobre como carga fría son: Materiales secundarios ricos en cobre, chatarra de cobre, viruta de cobre, ánodos y esqueletos de ánodos.

Este tipo de materiales siempre se adicionarán con el condicionante de la disponibilidad de los materiales y de la necesidad de enfriamiento del baño.

- Secundarios ricos: Al igual que los materiales secundarios pobres, su procedencia es variada, aunque la característica común está en que la cantidad de cobre de todos los materiales que es superior al 50% Cu. Lo más común es recuperar el material procedente de la limpieza de cubas que transportan blíster o escoria oxidada, por su elevada cantidad de cobre.

Este tipo de material es acopiado y utilizado para llenar cajas que serán introducidas al convertidor, durante la etapa de soplado a cobre. Las cajas llenas de material rico en cobre son introducidas por la boca del convertidor con la ayuda de un puente grúa.

- Chatarra de cobre: La chatarra de cobre tiene una procedencia muy variada. Entre algunos de los materiales componentes de esta chatarra se encuentran cables, tubos y restos de cortes de materiales de cobre. Algunas de las composiciones de la chatarra utilizada en la planta de AC se presentan en la tabla IV. 7.

Para utilizar esta chatarra, se conforman paquetes de entre 1-1,5 toneladas, que posteriormente son introducidos por un cargador de chatarra situado en un lateral del horno.

**Tabla IV. 7:** Composición química de 5 muestras de chatarras de cobre.

	Cu	Fe	Al	Mn	Ni	Pb	Sn	Zn
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
<b>Chatarra 1</b>	97,5	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,2	0,1
<b>Chatarra 2</b>	95,3	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,2	0,2
<b>Chatarra 3</b>	86,5	1,5	0,9	0,0	0,1	2,8	0,3	2,1
<b>Chatarra 4</b>	91,3	0,2	0,7	0,0	0,1	1,6	0,3	1,7
<b>Chatarra 5</b>	91,5	0,2	0,1	0,1	0,5	0,2	0,1	4,2

- **Viruta de cobre:** La composición de la viruta de cobre es muy similar a la de la chatarra debido a que su procedencia es la misma. La diferencia entre ambas es el tamaño de las partículas. La viruta, al tener un tamaño menor, es apta para su acopio en silos y su posterior alimentación al horno mediante una cinta transportadora. Esto favorece la disponibilidad del material para ser introducido en el horno convertidor con más rapidez que el resto de los materiales utilizados para el enfriamiento del baño.

La tabla IV. 8 muestra la composición de cinco muestras de virutas de cobre utilizadas en AC.

**Tabla IV. 8:** Composición química de 5 muestras de virutas de cobre.

	Cu	Fe	Al	Mn	Ni	Pb	Sn	Zn
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
<b>Viruta 1</b>	96,1	0,1	0,0	0,0	1,6	<0,1	0,1	0,1
<b>Viruta 2</b>	97,8	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,2
<b>Viruta 3</b>	97,4	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,3
<b>Viruta 4</b>	97,2	0,1	0,0	<0,1	0,1	0,1	0,3	0,5
<b>Viruta 5</b>	98,1	0,1	0,0	<0,1	0,0	0,1	0,1	0,1

- **Ánodos:** Los ánodos de cobre, utilizados durante la etapa de soplado a cobre para enfriar el baño, son los ánodos producidos en la propia planta de AC y rechazados para el proceso electrolítico por imperfecciones físicas. Algunas de las imperfecciones son bultos, grosor excesivo o insuficiente, o irregularidades en la superficie. Estas imperfecciones pueden originar cortos de corrientes en el interior de las cubas electrolíticas durante el proceso de refinado electrolítico, por lo que su uso está contraindicado. Sin embargo, el uso de los ánodos de rechazo en el proceso de conversión favorece, no solo al control de la temperatura, sino a la recuperación del cobre que lo compone.

La tabla IV. 9 presenta cinco composiciones típicas de los ánodos producidos en AC.

**Tabla IV. 9:** Composición química de 5 muestras de ánodos de cobre.

	Cu	Fe	S	Ni	Pb	S	Zn	As	Sb	Bi	Ag	Au
	<i>wt%</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>
<b>Ánodo 1</b>	99,53	34	54	643	439	88	196	945	108	167	343	22
<b>Ánodo 2</b>	99,45	32	59	837	552	109	199	960	107	178	333	23
<b>Ánodo 3</b>	99,46	33	43	771	674	113	242	1221	124	192	329	19
<b>Ánodo 4</b>	99,48	23	55	737	622	98	190	1010	119	185	326	22
<b>Ánodo 5</b>	99,46	35	66	728	642	98	190	977	96	225	327	21

La adición de estos ánodos, como material enfriador del proceso, al interior del convertidor se realiza mediante la conformación de paquetes, al igual que se realiza la adición de la chatarra. Estos paquetes no pueden superar las 1,5 toneladas de peso debido a que su elevación mediante el cargador de chatarra no lo permite.

- Esqueletos: Los esqueletos son uno de los residuos producidos por la planta de refinación electrolítica. Son la porción del ánodo que queda fuera de la cuba electrolítica y, por lo tanto, no ha podido sufrir su disolución en el electrolito. Su composición es idéntica a la de los ánodos, por lo que son parte del contenido de los paquetes creados con ánodos.

#### Escoria fayalítica:

El fundido escoria fayalítica es el producto obtenido tras la separación de la mata en dos fases inmiscibles durante la etapa de soplado a escoria; 1) El metal blanco, fundido rico en cobre, 2) La escoria, fundido rico en fayalita.

La escoria fayalítica es retirada del proceso de conversión en dos ocasiones principalmente. La primera es antes de realizar la recarga del convertidor con mata FSF, y la segunda es antes de finalizar la etapa de soplado a escoria. Es posible que debido a una composición baja en cobre de la mata inicial se produzca más cantidad de escoria fayalítica, por lo que sería necesario retirarla del proceso las veces que fueran necesarias.

La retirada de la escoria fayalítica del interior del convertidor se realiza mecánicamente colocando una cuba frente a la boca del horno y haciéndolo girar hasta conseguir verter la totalidad del fundido escoria fayalítica en su interior. Esto es posible por la menor densidad de la escoria fayalítica fundida respecto del fundido mata/metal blanco, provocando que la escoria fayalítica permanezca en la parte superior del baño. Posteriormente, la cuba llena de escoria fayalítica es transportada mediante un puente grúa hasta el horno eléctrico. Su introducción en el horno se realiza vertiendo el contenido de la cuba sobre un canal que se dirige al interior del horno eléctrico.

La producción de escoria fayalítica depende en gran medida de la composición inicial del proceso de conversión, y de la cantidad y composición de materiales recirculantes introducidos durante el proceso de soplado a escoria. Como dato promedio, las cargas realizadas durante el primer trimestre del año 2022 produjeron 50 toneladas de escoria fayalítica por carga de conversión durante la etapa de soplado a escoria.

La temperatura de salida de la escoria fayalítica se mide en cada escoriado por ser un punto crítico del proceso debido a que una bajada de temperatura por debajo del liquidus del sistema provocaría el inicio de la cristalización y, por lo tanto, aumentaría la viscosidad del fundido. Este aumento de viscosidad provoca dificultad en el vertido hacia el horno eléctrico y la imposibilidad de realizar correctamente la decantación y recuperación de las gotas de mata atrapadas en la escoria.

La temperatura objetivo de las escorias fayalíticas es de 1250°C, aunque en la práctica, los valores fluctúan entre 1180-1260°C. En el modelo CPS desarrollado en esta tesis se ha utilizado esta temperatura final de las escorias como dato operacional de temperatura de proceso del equilibrio químico, en cada caso.

Otro punto crítico determinante en la calidad del fundido es la ratio Fe/SiO<sub>2</sub> de la escoria. Esta ratio composicional determina la temperatura límite de inicio de cristalización del fundido. La temperatura límite se puede determinar mediante el cálculo de la temperatura liquidus a partir de la composición de la escoria. De este modo se calculó, durante el periodo de investigación de esta tesis, las ratios Fe/SiO<sub>2</sub>, y temperaturas óptimas de las escorias fayalíticas típicas de la fundición AC. Los datos obtenidos fueron que la composición de las escorias fayalíticas debería de tener ratios entre 1,5 y 1,9 y temperaturas superiores a 1200°C.

En la tabla IV. 10 se muestran composiciones típicas de las escorias fayalíticas obtenidas durante la etapa de soplado a escoria.

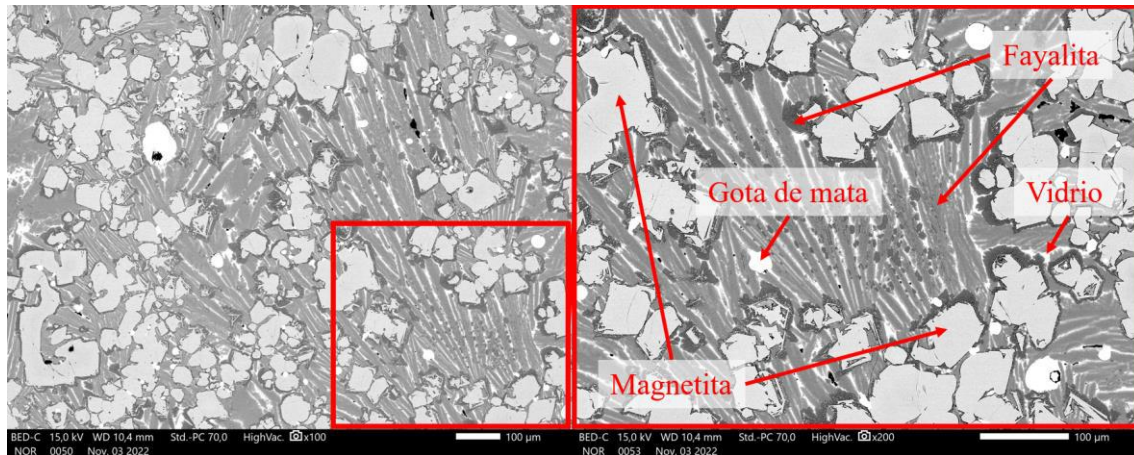
**Tabla IV. 10:** Composición química de 5 muestras de escoria fayalítica producidas durante la etapa de soplado a escoria.

	Cu	Fe	S	Pb	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Zn	Ni	Sn	As	Sb	Bi
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
<b>Escoria 1</b>	15,3	32,4	2,6	0,3	26,8	0,5	0,0	0,1	2,4	1300	1827	454	423	86
<b>Escoria 2</b>	4,4	43,3	0,5	0,1	24,0	0,7	0,1	0,1	2,2	430	1062	341	229	51
<b>Escoria 3</b>	5,6	41,9	1,1	0,2	27,3	0,8	0,3	0,2	1,7	316	539	178	50	45
<b>Escoria 4</b>	3,1	41,9	0,3	0,2	32,5	0,7	0,2	0,1	1,6	344	503	149	115	31
<b>Escoria 5</b>	10,5	33,3	1,5	0,3	31,5	0,7	0,1	0,1	2,1	1159	1423	744	462	152

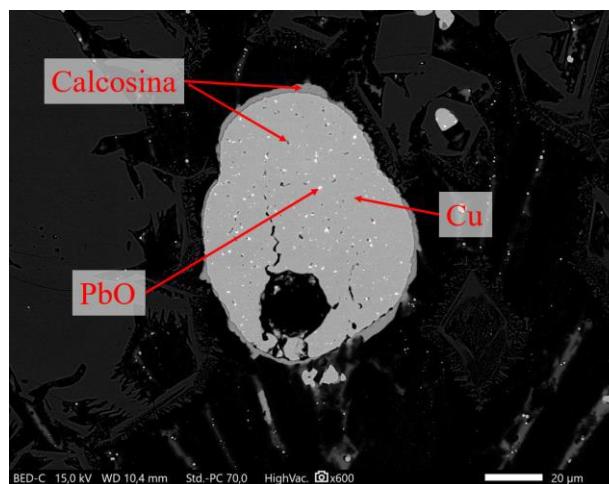
El contenido en cobre de las escorias fayalíticas tiene dos procedencias: 1) Cobre disuelto en el fundido escoria fayalítica (Figura IV. 2) [Yazawa, 1974; Shishin y col., 2016, 2019b]. El porcentaje de cobre disuelto dependerá de la presión parcial de oxígeno del sistema, aunque también podrá ser correlacionado con el porcentaje de cobre que contenga el fundido mata/metal blanco coetáneo con dicha escoria; 2) Cobre de las gotas de mata atrapadas mecánicamente en el fundido escoria fayalítico. Este atrapamiento mecánico de mata es consecuencia de la agitación del baño y la falta de tiempo de decantación de las gotas de mata en el fundido mata [Elliot, 1977; Poggi y col., 1969].

Se ha realizado la caracterización microanalítica de las fases que componen una muestra subsolidus de escoria fayalítica. La figura IV. 13 muestra a la derecha la ampliación señalada con un recuadro rojo en la imagen de la izquierda. El análisis químico EDS realizado a cada una de las fases observadas en las imágenes obtenidas de alta resolución (imágenes BSE) en

las figuras IV. 13 muestran que las fases formadas son magnetita, fayalita, gotas de mata y vidrio residual. En la figura IV. 14 se muestra una de las gotas de mata atrapadas en la escoria con ampliación de X600. Las fases formadas en el interior de esa gota son calcosina, cobre y óxido de plomo.



**Figura IV. 13:** Imágenes BSE de una muestra de escoria fayalítica. Izquierda: Ampliación de imagen X100. Derecha: Ampliación de imagen X200.



**Figura IV. 14:** Imágenes BSE de una muestra de escoria fayalítica. Imagen correspondiente con una ampliación X600 de una gota.

### Metal blanco:

El metal blanco es el fundido generado a partir de la mata (mata FSF y mata EF) durante el soplado a escoria. Este fundido es el principal producto de la primera etapa del proceso de conversión siendo el fundido en el que se concentra la mayor cantidad de cobre. Su producción ha sido explicada en el apartado I.2.2.2.2. de esta tesis.

Una vez concluida la etapa de soplado a escoria, la escoria fayalítica producida es retirada mecánicamente, mientras que el metal blanco permanece en el interior del horno convertidor. La etapa de soplado a cobre comienza inmediatamente después del escoriado, y su objetivo es

la eliminación del azufre que contiene el metal blanco a partir de la inyección de aire al interior del baño, y la formación de SO<sub>2</sub> que será retirado en la fase gaseosa.

No es posible medir la cantidad de metal blanco producido durante la etapa de soplado a escoria, aunque si se puede determinar mediante un sencillo balance de materia al conocer todos los materiales de entrada y salida del sistema durante la generación del fundido metal blanco. Como dato promedio, la producción por cada carga de soplado a escoria es de 150 toneladas de metal blanco.

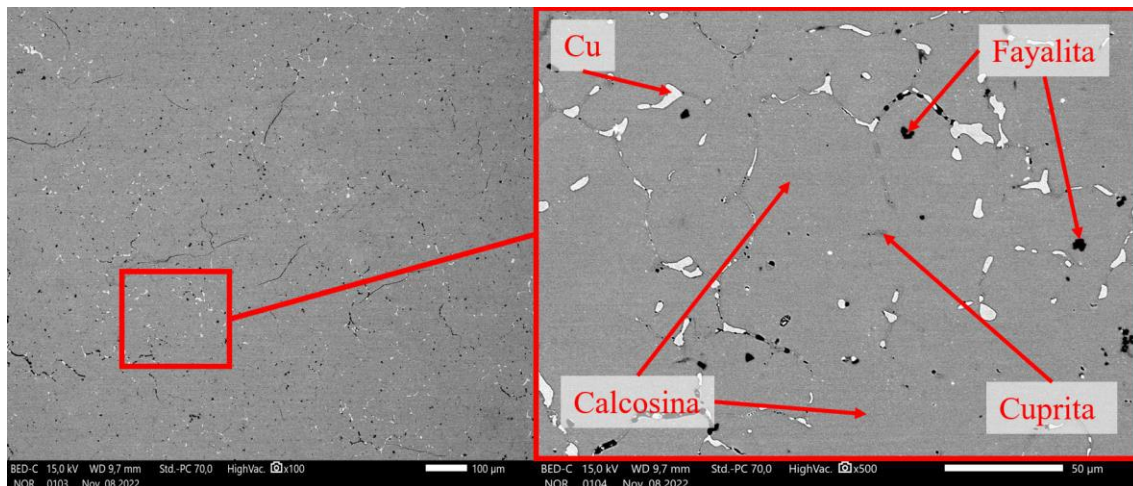
Para determinar la temperatura del metal blanco se acepta la suposición de que el sistema metal blanco-escoria fayalítica se encuentran en equilibrio térmico, por lo que sus temperaturas son la misma. De este modo, las temperaturas medidas de las últimas escorias fayalíticas obtenidas en la etapa de soplado a escoria poseen la misma temperatura que el metal blanco que permanecerá en el interior del horno convertidor.

En la tabla IV. 11 se presentan composiciones típicas de 5 muestras de metal blanco obtenidas entre el final de la etapa de soplado a escoria y el comienzo de la etapa de soplado a cobre.

**Tabla IV. 11:** Composición química de 5 muestras de metal blanco producido durante la etapa de soplado a escoria del proceso de conversión.

	Cu	Fe	S	Pb	SiO <sub>2</sub>	Zn	Ni	Sn	As	Sb	Bi
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	ppm	ppm	ppm	ppm
<b>Metal blanco 1</b>	77,6	1,7	19,3	0,2	0,6	0,2	0,1	161	566	178	137
<b>Metal blanco 2</b>	78,4	1,1	19,4	0,3	0,3	0,2	0,1	223	575	257	146
<b>Metal blanco 3</b>	78,9	0,3	19,9	0,2	0,1	0,2	0,1	98	395	136	136
<b>Metal blanco 4</b>	77,7	1,5	19,4	0,1	0,6	0,2	0,2	103	530	231	158
<b>Metal blanco 5</b>	76,8	2,3	19,3	0,2	0,9	0,2	0,1	146	521	167	152

Se ha realizado la caracterización microanalítica de una muestra típica de metal blanco en la que se han identificado químicamente mediante EDS las fases observadas en las imágenes obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido (FESEM). Mediante esta analítica se ha obtenido la figura IV. 15, en la cual se representa a la derecha una imagen ampliada del recuadro marcado en rojo de la imagen de la izquierda. Las fases observadas han sido calcosina, cuprita, fayalita y cobre.



**Figura IV. 15:** Imágenes BSE de una muestra de metal blanco. Izquierda: Ampliación de imagen X100. Derecha: Ampliación de imagen X500.

### Blíster:

El blíster es el fundido en el que se concentra el cobre tras el proceso de conversión. Es obtenido mediante la eliminación del hierro y el azufre que contiene la mata.

El cobre blíster es retirado del horno convertidor por el vertido desde la boca del horno hacia cubas situadas frente a él. Posteriormente, las cubas se vierten al interior de un horno de afino en el que se continuará con el refinado del fundido para obtener cobre anódico.

La producción de cobre blíster depende en gran medida de la cantidad y composición de los materiales utilizados en cada proceso, aunque como dato promedio, una carga de conversión estándar produce entre 150-180 toneladas de cobre blíster. Lo que equivale, aproximadamente, a una producción diaria de 1000 toneladas de cobre blíster.

La temperatura final del fundido es medida en cada etapa de producción de blíster, ya que este es uno de los factores críticos de calidad del producto final. Los valores aceptados de temperatura final de blíster son de entre 1190-1250°C. En el caso de sobrepasar esta temperatura durante la etapa de soplado a cobre, se adiciona carga fría que ayudará al control de la temperatura, y evitará problemas como el desgaste excesivo del material refractario. Por otro lado, si la situación es la contraria, y el baño se enfríase demasiado, se utilizaría enriquecimiento en oxígeno del gas de trabajo y así favorecer el incremento de temperatura.

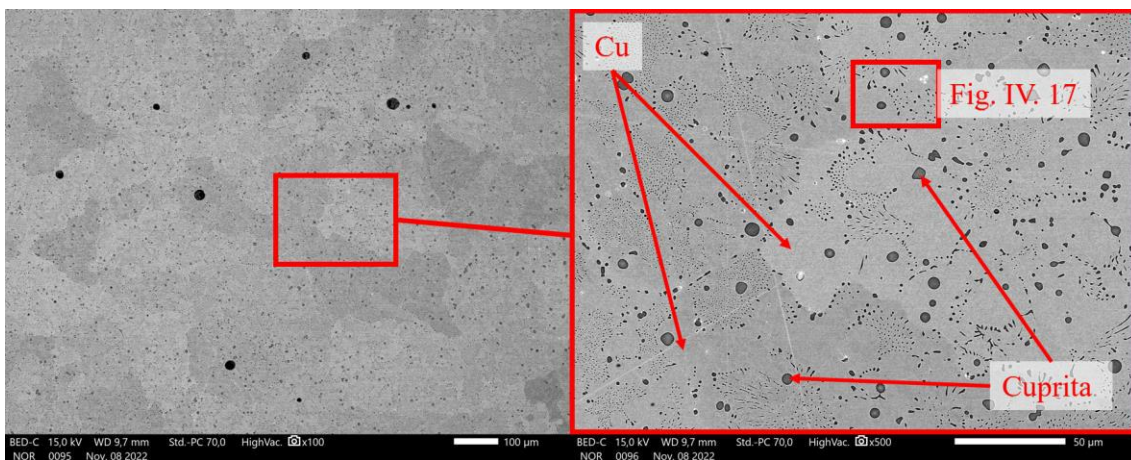
En la tabla IV. 12 se muestran algunos datos de composiciones reales de blíster producidos por el proceso de conversión en un horno convertidor Peirce-Smith.

**Tabla IV. 12:** Composición química de 5 muestras de blíster producido durante la etapa de soplado a cobre.

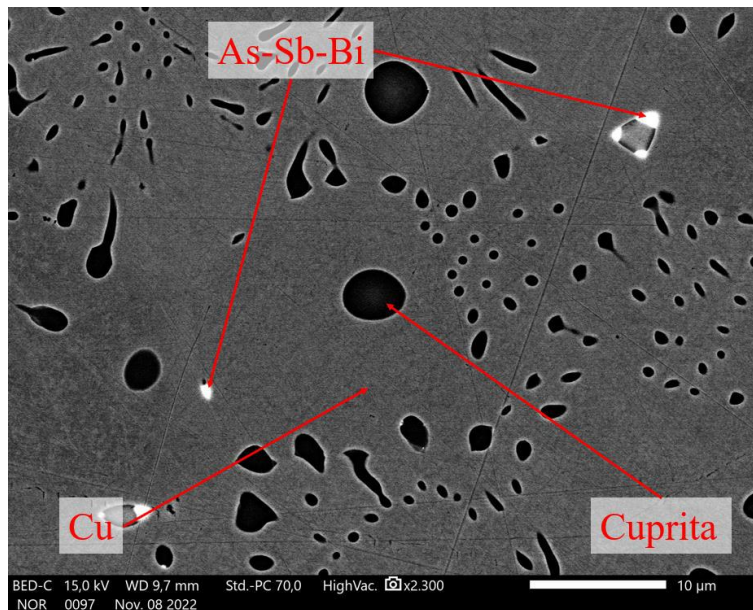
	Cu	Fe	S	Pb	Si	Zn	Ni	Sn	As	Sb	Bi	O <sub>2</sub>
	wt%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
<b>Blíster 1</b>	99,3	182	95	237	87	152	664	56	848	136	170	3456
<b>Blíster 2</b>	99,3	26	412	238	52	121	658	124	962	169	219	3479
<b>Blíster 3</b>	99,3	42	235	180	22	105	490	48	1284	210	217	3367
<b>Blíster 4</b>	99,3	46	244	214	12	120	611	55	921	118	182	4025
<b>Blíster 5</b>	99,3	239	338	291	149	144	654	72	1153	181	281	2852

En la figura IV. 16 se muestra la caracterización microanalítica realizada a una muestra de blíster. La imagen de la izquierda corresponde con una ampliación x100, mientras que la imagen de la derecha corresponde con la ampliación del cuadro rojo correspondiente a x500. La figura IV. 17 corresponde a una ampliación aún mayor (X2300) de la figura IV. 16, en la que además se ha aumentado el contraste, para poder observar alguna de las fases que no son visibles de otra manera.

Las fases formadas en la muestra analizada de cobre blíster, producido al finalizar la etapa de soplado a cobre del proceso de conversión son cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), cobre ( $\text{Cu}$ ) y una fase compuesta por elementos minoritarios (Arsénico, antimonio y bismuto).



**Figura IV. 16:** Imágenes BSE de una muestra de cobre blíster. Izquierda: Ampliación de imagen X100. Derecha: Ampliación de imagen X500.



**Figura IV. 17:** Imágenes BSE de una muestra de cobre blíster. Imagen correspondiente con una ampliación X2300.

#### Offgas:

El offgas es el término utilizado para el gas de salida del horno convertidor durante las dos etapas del proceso. Este gas está compuesto por el producto de la oxidación del azufre, por el nitrógeno que no interviene en el proceso, y por parte del oxígeno introducido al horno convertidor que no reaccionó debido a la cinética del proceso. El offgas también puede contener cantidades traza de elementos químicos contenidos en la mata inicial como plomo o zinc.

Sobre de la boca del convertidor, mientras que está en posición de soplado, se sitúa la campana primaria de recogida de gases. Esta campana extrae por aspiración los gases de salida del horno convertidor y, además, parte del aire que rodea al horno (Aire de dilución). Este conjunto de gases es dirigido hacia el equipo precipitador de las partículas sólidas arrastradas en el flujo turbulento, el cual ayuda a la precipitación de estas partículas por el enfriamiento de los gases.

La temperatura de salida de los gases es medida a la salida de la cámara precipitadora de polvo. En este punto la temperatura siempre es inferior a 450°C debido a que, posteriormente, el aire es conducido hacia unos electrofiltros cuya condición de entrada requiere temperaturas inferiores a la indicada.

Cuando el horno convertidor se encuentra girado hacia el exterior (mientras que está siendo cargado o descargado por la boca) genera gases que no pueden ser recogidos por la campana primaria. En este caso, una campana secundaria se encarga de recoger los posibles gases generados y los conduce hacia un circuito de lavado de gases cuyo objetivo es el de eliminar el SO<sub>2</sub> para que puedan ser emitidos al exterior.

### Polvo:

Durante la extracción del offgas mediante la campana primaria, la corriente gaseosa arrastra polvo. Estos polvos son generados por partículas de todos los materiales que intervienen en el proceso de conversión.

La composición promedia de cinco muestras puntuales de este polvo se presenta en la tabla IV. 13. Este material es recirculado al proceso pirometalúrgico para la recuperación de su contenido en cobre (Superior al 20% Cu), mediante su introducción en la etapa de fusión Flash formando parte de la liga de alimentación al horno Flash.

**Tabla IV. 13:** Composición química de 5 muestras polvo recuperado de los gases del proceso de conversión.

	Cu	Fe	S	Pb	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Zn	Ni	As	Sb	Bi
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	ppm	wt%	ppm	ppm
<b>Polvo 1</b>	21,2	17,8	10,6	2,3	4,3	2,1	0,8	0,6	2,7	161	1,6	651	4776
<b>Polvo 2</b>	23,0	17,6	10,7	2,9	5,2	1,7	0,5	0,3	2,9	200	2,5	462	7186
<b>Polvo 3</b>	21,8	16,3	11,5	2,8	3,9	0,8	1,0	0,4	2,6	126	2,6	627	3339
<b>Polvo 4</b>	24,8	17,0	11,2	2,2	5,2	1,1	0,9	0,5	2,4	179	1,7	257	5063
<b>Polvo 5</b>	23,6	17,0	10,3	4,2	7,7	1,2	0,6	0,2	2,6	64	2,8	264	5433

La cantidad de polvo producido por cada carga de conversión es dependiente de la cantidad de material introducido en el horno, pudiendo variar entre 1-2 toneladas de polvo producido.

### Speiss:

Existe la posibilidad de formación de un fundido rico en arsénico y antimonio como subproducto en la formación del fundido metal blanco y cobre Blíster. La tabla IV. 14 muestra un ejemplo de Speiss [Shishin y Jak, 2018a] cuyos principales componentes son Cobre, plomo, azufre y arsénico.

**Tabla IV. 14:** Composición química de una muestra de Speiss basada en datos bibliográficos [Shishin y Jak, 2018a].

	Cu	Pb	Zn	S	Fe	As	Sn	Sb	Bi	Ag	Au
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	ppm	ppm
<b>Speiss</b>	20-30	30-50	0-5	3-10	0-3	5-12	0-3	1-3	0-0,4	>1000	>30

El Speiss es un fundido cuya formación se trata de evitar, ya que concentra gran cantidad de arsénico. No se tienen analíticas de la planta de AC debido a que no se ha observado en el proceso de conversión en la etapa de estudio experimental de esta tesis. Tampoco se ha obtenido fundido Speiss durante la modelización basada en los datos reales del proceso de conversión.

#### **IV.4. Algoritmo del modelo CPS.**

##### **IV.4.1. Modelización del proceso de conversión durante la etapa de soplado a escoria.**

###### **IV.4.1.1. Introducción a la modelización de la etapa de soplado a escoria.**

El principal objetivo del proceso de conversión en la etapa de soplado a escoria es la obtención de un fundido rico en cobre, denominado metal blanco, a partir de mata procedente de la fusión Flash.

Para realizar una aproximación termodinámica del proceso de conversión, la etapa de soplado a escoria se ha compartimentado en sub-etapas. Gracias a estas subdivisiones podemos obtener resultados intermedios del proceso de conversión en la etapa de soplado a escoria. El propio proceso industrial tiene sus propias sub-etapas, dentro de la etapa de soplado a escoria al agregar el fundente en varios lotes, haciendo recarga de mata, o introduciendo puntualmente materiales recirculantes. De esta manera, mediante el uso de la estrategia de la compartimentación del proceso modelado conseguimos asemejarlo aún más al proceso real, aportando información relevante durante toda la etapa del soplado a escoria.

Hemos estimado suficiente compartimentar en 10 sub-etapas a la etapa de soplado a escoria para la realización de la modelación de esta etapa. La selección del número de sub-etapas ha sido el resultado de un compromiso entre la calidad de los resultados obtenidos y el tiempo empleado para conseguir dichos resultados. La aproximación obtenida mediante la realización de 10 sub-etapas nos aporta resultados suficientemente sensibles, sin la necesidad de realizar muchas más divisiones, lo que conllevaría una mejor aproximación, pero mucho tiempo de cálculo, o menos divisiones, las cuales se realizarían en menos tiempo, pero obteniéndose resultados menos próximos a los reales.

Estas 10 sub-etapas se han realizado en función del tiempo real empleado para la realización del proceso de conversión, siendo cada una de estas etapas semejantes en duración, y la suma total, igual al total del tiempo transcurrido durante la etapa real de soplado a escoria. Los materiales empleados durante la etapa de soplado a escoria en el proceso de conversión real fueron utilizados para la modelación, incluyéndolos en la subdivisión correspondiente al momento exacto de introducción en el proceso real.

Cada una de las sub-etapas es calculada individualmente y utilizando una metodología de cálculo reiterativa. Las entradas al modelo utilizadas para el cálculo de cada sub-etapa son las salidas obtenidas en la etapa anterior. La metodología de compartimentación del proceso contribuye a un conocimiento de la etapa de soplado a escoria de forma casi continua gracias a los resultados obtenidos en cada una de las sub-etapas.

La importancia de compartimentar el proceso en 10 sub-etapas radica en el compromiso de realizar suficientes cálculos para obtener resultados valiosos y fiables del proceso de soplado a escoria. Para ello se han utilizado 10 procesos completos de conversión, los cuales fueron analizados minuciosamente, registrando todos los datos operacionales, tales como tiempos de soplado, cantidades y tipologías de materiales utilizados, y temperaturas de proceso. El uso de los datos operacionales del proceso de la planta pirometalúrgica ha permitido realizar el ajuste del modelo desarrollado durante esta tesis, y su posterior verificación individual de cada uno de los 10 casos estudiados. A partir de las verificaciones realizadas, este modelo CPS puede

ser usado con datos de cualquier proceso de conversión en los hornos Peirce-Smith de la planta metalúrgica de Atlantic Copper.

#### IV.4.1.2. Descripción de entradas al modelo durante la etapa de soplado a escoria.

Los materiales utilizados para los cálculos termodinámicos en el modelo CPS, en la etapa de soplado a escoria, son los mismos que los utilizados durante el proceso real de conversión en la misma etapa. Estos materiales son:

- Mata FSF.
- Mata EF.
- Escoria oxidada.
- Fundente ( $\text{SiO}_2$ ).
- Secundarios.
- Aire atmosférico.
- Oxígeno de enriquecimiento.
- Aire de dilución.

No todos estos materiales intervienen en el proceso de conversión real durante la etapa de soplado a escoria. Como se explicó anteriormente, la mata EF se produce en menor proporción que la mata FSF, por lo que no todas las cargas de conversión incluyen mata EF. No siempre se produce suficiente escoria oxidada como para ser recirculada en la totalidad de los procesos de conversión reales. O no siempre se dispone de material secundario pobre en cobre para su utilización. En el caso del oxígeno de enriquecimiento, la mayoría de los procesos de conversión lo utilizan, aunque se puede dar el caso que, cuando la temperatura ya sea muy elevada no se utilice oxígeno de enriquecimiento para prevenir que siga aumentando. El resto de los materiales (Mata FSF, fundente, aire atmosférico y aire de dilución) participan en todos los procesos de conversión en la etapa de soplado a escoria.

En el modelo CPS se especifican los materiales de entrada como corrientes independientes. Para cada una de estas corrientes es necesario especificar su temperatura de entrada en grados centígrados, la cantidad total de cada una de las corrientes introducidas en toneladas, y la composición de cada una de ellas especificando los componentes químicos por los cuales se componen. Los componentes químicos utilizados en este modelo, para cada corriente son: cobre, hierro, oxígeno, azufre, sílice ( $\text{SiO}_2$ ), alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), magnesita ( $\text{MgO}$ ), óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ), plomo, zinc, níquel, estaño, arsénico, antimonio y bismuto.

La temperatura utilizada para la realización de los cálculos de equilibrio termodinámico es la temperatura medida de la escoria producida en cada etapa del proceso. Se utiliza este dato de temperatura debido a que se acepta la suposición de que los fundidos escoria fayalítica y metal blanco se encuentran en equilibrio térmico, por lo tanto, la temperatura del metal blanco debe de ser la misma que de la escoria fayalítica coetánea.

La temperatura final de los gases también será especificada para la realización de los cálculos con los que obtendremos la composición final de los gases producidos durante el proceso de conversión y tras el enfriamiento y retirada del polvo en suspensión. Este dato se obtiene de la

medición de los gases de salida reales en la cámara de enfriamiento de gases y recuperación de polvo.

El fundente introducido en el proceso no reacciona en su totalidad debido a que la cinética del proceso es más lenta que el propio tiempo existente para la producción de las reacciones. Además, también hay que tener en cuenta la posibilidad de arrastre de los reactivos residuales por la corriente gaseosa fuera de la zona de reacción. Por estos motivos se ha introducido en el modelo CPS un factor denominado eficiencia de sílice. El valor para la eficiencia de la sílice utilizado ha sido calculado y verificado teóricamente por medio de repetidos cálculos comparativos entre las adiciones reales de fundente y la producción de fayalita en el fundido escoria. De esta manera ha sido posible determinar un valor para la eficiencia del fundente que sea aplicable en el modelo. Este valor es válido para los parámetros operacionales actuales, aunque puede variar a medio o largo plazo.

Al igual que ocurre con el fundente, el resto de los materiales (Mata FSF, mata EF, secundarios y escoria oxidada) también sufren un proceso de arrastre mecánico por la corriente gaseosa. En este caso, el valor de arrastre es bastante mayor en el material fundente, por lo que es tratado de forma independiente al resto de materiales. Para este caso se incluye un factor de arrastre mecánico de materiales que intervengan en el proceso de conversión denominado “polvo mecánicamente arrastrado”. Su valor, al igual que el valor de eficiencia de sílice, ha sido calculado por medio del estudio de numerosas cargas de conversión y su producción real de polvo. El valor utilizado para el arrastre mecánico del polvo se ha determinado midiendo la proporción real de polvo generado en cada uno de los procesos de conversión completos (soplado a escoria y soplado a cobre). A partir de la determinación de dicha proporción para más de un centenar de casos, se han promediado para obtener un único factor que se pueda utilizar como porcentaje de “polvo mecánicamente arrastrado” por la masa gaseosa. El uso de este valor es válido para los parámetros operacionales actuales, aunque puede ser modificado.

La cantidad de aire atmosférico y el enriquecimiento en oxígeno utilizados durante el proceso de conversión son ajustado mediante el modelo CPS por medio de la eficiencia. Este valor atribuye una cantidad del aire de trabajo total introducido para la realización de los cálculos termodinámicos para el proceso de conversión, y el resto del aire (la cantidad de aire que no ha reaccionado según la eficiencia) es introducida directamente en los cálculos termodinámicos para los gases de proceso producidos durante el proceso de conversión en la etapa de soplado a escoria. Este factor ha sido determinado por medio del estudio de más de un centenar de procesos de conversión completos (soplado a escoria y soplado a cobre). Para cada uno de los procesos de conversión se determinó la cantidad de oxígeno utilizado para la formación de cada una de las fases formadas, y para cada una de las etapas, realizando un balance de masas. Los factores de eficiencia del aire de trabajo obtenidos individualmente fueron promediados para obtener un único valor representativo para las condiciones operacionales actuales de un convertidor Peirce-Smith de la planta AC durante la etapa de soplado a escoria.

Como se comentó anteriormente, el modelo incluye subdivisiones del proceso. Estas subdivisiones son especificadas mediante el tiempo real utilizado para completar cada una de ellas. El factor utilizado para la introducción de la variable “tiempo” en el modelo CPS se denomina tiempo de soplado y se especifica en horas. Este valor será utilizado para calcular el total de aire de trabajo (aire + oxígeno de enriquecimiento) utilizado a partir del caudal de aire de trabajo empleado.

#### IV.4.1.3. Cálculo del equilibrio termodinámico dentro del reactor CPS durante la etapa de soplado a escoria.

A partir de los datos composicionales y de cantidades totales por corriente se calculan las toneladas totales de cada elemento químico que intervienen en el proceso por corriente de entrada. Este paso se realiza rápidamente multiplicando los porcentajes de cada elemento analizado por el total de masa de entrada, para cada una de las corrientes descritas.

Una vez calculadas las toneladas de cada elemento químico por corriente de entrada, se utilizan los valores de eficiencia para cada una de las corrientes. Este valor es utilizado para calcular el porcentaje de masa de cada corriente que participará en la reacción. Este concepto se aplica para introducir un factor cinético a las reacciones calculadas para el proceso de conversión. El cálculo realizado a partir de las eficiencias de cada corriente informará de que porcentaje de cada material participará en cada uno de los procesos, por lo que para la mata FSF, mata EF, secundarios y escoria oxidada, el valor obtenido, en toneladas, de cada elemento químico, es multiplicado por el factor del polvo mecánicamente arrastrado. Este cálculo asigna el porcentaje de masa al cálculo del proceso en el interior del reactor CPS y al cálculo del proceso de enfriamiento y recuperación de polvo en los gases. Para el fundente, se utiliza el factor de eficiencia de fundente para asignar la masa que participa en el cálculo del proceso en el interior del reactor CPS y en el cálculo del proceso de enfriamiento y recuperación de polvo en los gases. Para el aire de proceso, se multiplica la composición del aire por el valor del factor de la eficiencia del aire de trabajo y del oxígeno de enriquecimiento, respectivamente, para calcular la cantidad de oxígeno y de nitrógeno que se utilizarán para el cálculo termodinámico del proceso de conversión, y para el cálculo del enfriamiento de gases y recuperación de polvo.

Una vez conocida la composición de cada corriente que intervendrá en cada uno de los procesos (Proceso en el interior del reactor CPS y proceso de enfriamiento de gases a la salida del reactor CPS) se calcula la entalpía de cada uno de los reactivos. Estos valores de entalpía serán utilizados para realizar el balance entálpico del reactor CPS.

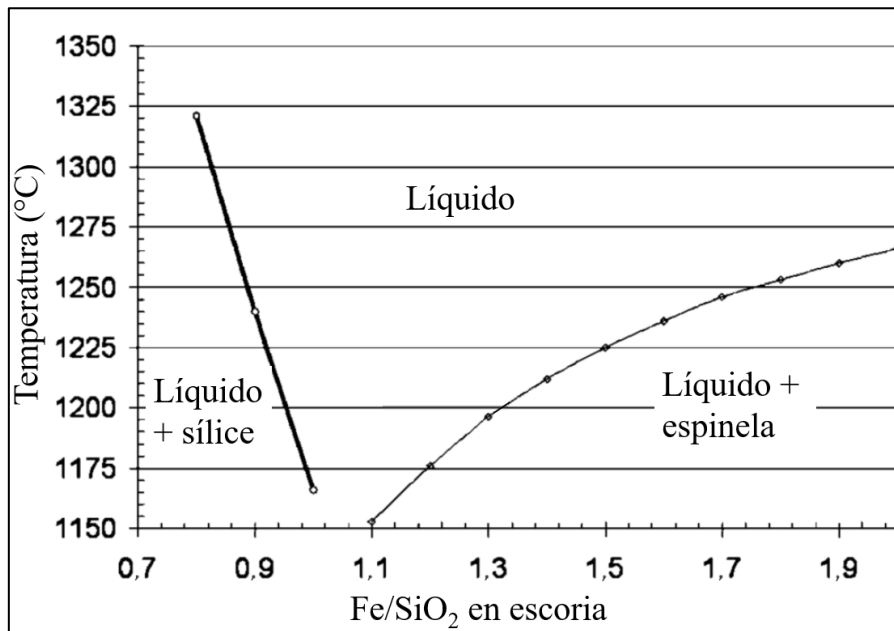
Finalmente, todas las cantidades calculadas, en toneladas, para cada elemento químico, que interviene en el proceso en el interior del reactor CPS, son unificadas para ser utilizadas como una única corriente de entrada en el cálculo termodinámico mediante el software FactSage.

Los resultados obtenidos a partir del cálculo termodinámico de equilibrio de fases en el interior del reactor CPS son los siguientes:

Una fase gaseosa, tres fases fundidas, dos de ellas ricas en cobre y otra pobre en cobre (y rica en hierro), y dos fases sólidas (espinela y olivino). Es necesario clasificar cada una de las fases obtenidas en las corrientes reales que se producen durante el proceso de conversión. Para ello se organizan, cada una de las fases obtenidas mediante el cálculo termodinámico, de la siguiente forma:

- Fase gaseosa: Es la fase offgas del proceso de conversión.
- Fases fundidas ricas en cobre: Se diferenciarán según tres criterios: 1) Si la fase fundida contiene más del 11% en azufre, la clasificamos como mata; 2) Si la fase fundida contiene más del 90% en metales (Pb, Cu, Fe, Zn, Ni, Sn, Ag, Au), la clasificamos como metal blanco; 3) Si la fase fundida contiene más del 6% en la suma de arsénico y antimonio, la clasificamos como Speiss.
- Fase fundida pobre en cobre y rica en hierro: Es la fase fundida escoria.

- Fases sólidas: Formadas por la cristalización parcial del fundido escoria cuando disminuye la temperatura hasta ser igual o inferior que la temperatura de la superficie líquidas que corresponda según la isopleta del sistema. Para escorias fayalíticas puede utilizarse el diagrama ratio Fe/SiO<sub>2</sub> vs. Temperatura mostrado en la figura IV. 18 realizado por Coursol y col. [2010] [Pina, 2019; Bacedoni, 2021]. La composición de cada uno de los cristales formados dependerá de la composición del fundido. Cada una de las fases formadas se cuantificarán individualmente en el modelo CPS según su naturaleza (Espinela y olivino).



**Figura IV. 18:** Efecto de la ratio Fe/SiO<sub>2</sub> en un sistema escoria con la variación de la temperatura [Coursol y col., 2010].

Las fases formadas se organizan en corrientes que participarán en procesos posteriores:

- Corriente Mata/Metal blanco: Compuesta por el fundido rico en cobre. Dependerá del porcentaje en cobre para diferenciar entre el fundido mata y el fundido metal blanco.
- Corriente escoria: Formada por la fase fundida pobre en cobre, y sólidos, formados por la cristalización de la misma fase fundida.
- Corriente gas: Fase gaseosa formada en cada etapa. Esta corriente participará junto con el polvo calculado mediante el factor de “polvo mecánicamente arrastrado”, en el cálculo del equilibrio químico de los gases de proceso durante la etapa de soplado a escoria.

Con las corrientes identificadas se calcula la cantidad de fundido rico en cobre (Mata/Metal blanco) atrapado mecánicamente en la corriente escoria. A este suceso se le conoce como “entrain” (Definido en el apartado IV. 3).

La determinación del porcentaje de “entrain” se realizó empíricamente. El procedimiento seguido fue el de comparación entre los resultados analíticos reales de la escoria de conversión y los obtenidos mediante los cálculos termodinámicos. La diferencia en la cantidad de cobre contenido en la escoria y el calculado termodinámicamente siempre es un valor positivo, debido a que el cálculo termodinámico no tiene en cuenta el factor cinético del proceso. En este modelo CPS sí se tiene en consideración el factor cinético, y es aplicado por medio de la utilización de este factor “Entrain”, entre otros, como las eficiencias, o el factor de arrastre mecánico del polvo en los gases.

Como resultado del cálculo termodinámico del interior del reactor CPS, además de la formación de las fases materiales, obtenemos el valor de la entalpía del proceso. Este dato es utilizado para el cálculo de la diferencia de entalpías entre reactivos y productos. Para ello se utiliza la suma de los valores de las entalpías de los reactivos, calculadas individualmente, y el valor de entalpía del proceso reactivo en el interior del horno CPS. Realizando la diferencia entre estos dos valores obtenemos la entalpía de proceso del proceso de soplado a escoria.

Tras la determinación de todas las corrientes resultantes del cálculo termodinámico del proceso de conversión en la etapa de soplado a escoria, al igual que en la operativa del proceso real, es necesario realizar el escoriado, o retirada de la escoria mediante el vertido del fundido por la boca del horno convertidor. En el modelo CPS, se retira de la sub-etapa que corresponda, la cantidad de material fundido al igual que se realiza en el proceso real. En este caso hay 3 posibilidades:

- 1ª Que la cantidad de fundido escoria a retirar según los datos reales sea menor que la cantidad de escoria producida mediante la modelización CPS.
- 2ª Que la cantidad de fundido escoria a retirar según los datos reales sea la misma que la cantidad de escoria producida mediante la modelización CPS.
- 3ª Que la cantidad de fundido escoria a retirar según los datos reales sea mayor que la cantidad de escoria producida mediante la modelización CPS.

En el primer caso, se retirará del proceso la cantidad de escoria definida, por lo que no participará en la siguiente sub-etapa. La escoria residual será recirculada a la siguiente sub-etapa (Al igual que se realiza con el fundido rico en cobre producido) y sí participará en los cálculos de balance de fases de la siguiente sub-etapa.

En el segundo caso, se retirará del sistema toda la cantidad de escoria producida, por lo que en la siguiente etapa solamente se recirculará el fundido producido rico en cobre.

En el tercer caso, se retirará la totalidad de la escoria producida mediante la modelización CPS, y la cantidad restante, será descontada del fundido rico en cobre. En este caso, la mata/metal blanco retirada correspondería en el proceso real con mata/metal blanco vertida en la cuba de escoriado por exceso de vertido durante el escoriado. Por lo que, para el cálculo en el modelo CPS, el material escoriado será la totalidad de la corriente escoria y algo de fundido mata o metal blanco.

En cualquiera de los casos, la composición del fundido retirado se estimará a partir de la composición de cada una de las fases que constituyen el fundido escoriado.

#### IV.4.1.4. Cálculo de equilibrio químico de los gases de proceso durante la etapa de soplado a escoria.

Las corrientes de entrada para la realización del cálculo de equilibrio de fases de enfriamiento de los gases son:

- Offgas producido durante el proceso de conversión.
- Polvo arrastrado por la corriente gaseosa. La cantidad de polvo fue calculada con anterioridad mediante la aplicación del factor “polvo mecánicamente arrastrado” a cada una de las corrientes de entrada al proceso en el interior del reactor CPS que son: Mata FSF, mata EF, secundarios y escoria oxidada.
- Fundente arrastrado por la corriente gaseosa. La cantidad de fundente arrastrado fue calculada anteriormente mediante la aplicación del factor “eficiencia de fundente”.
- Aire de trabajo no reaccionado: La cantidad de aire de trabajo que no reaccionó durante el proceso en el interior del horno CPS fue calculada con anterioridad mediante la aplicación del factor “eficiencia del aire de trabajo”.
- Aire de dilución. La cantidad es directamente proporcional al volumen de gas producido en el interior del reactor CPS. La proporcionalidad ha sido determinada al promediar la diferencia en la medición directa de la cantidad de aire de salida y entrada a la cámara enfriadora de gases, para más de un centenar de operaciones de conversión.

Una vez se ha obtenido la cantidad y composición de cada una de las corrientes de entrada, éstas se unifican utilizando la cantidad total de cada uno de los elementos atómicos que se aportan al proceso. Se conforma una única corriente de composición ponderada para cada una de las corrientes de entrada que se utilizará para realizar el cálculo termodinámico del proceso de enfriamiento de gases y recuperación del polvo.

La temperatura utilizada para realizar el cálculo del proceso de enfriamiento de gases es la temperatura medida experimentalmente a la salida de la cámara precipitadora de polvo.

El cálculo termodinámico de los gases de salida y el polvo arrastrado en él dan como resultados dos tipos de fases:

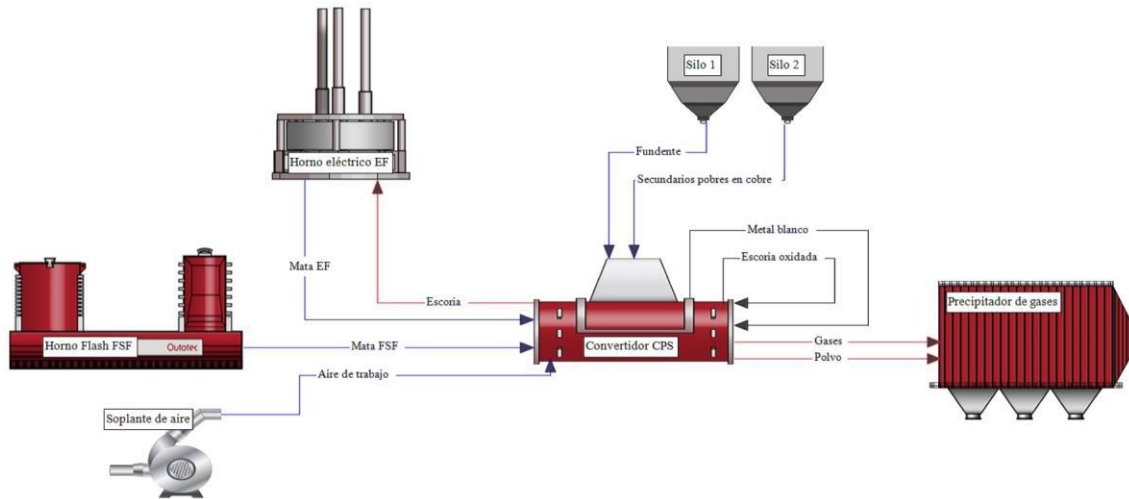
- Fase gaseosa: En la que permanecerá el gas producido durante el proceso de conversión, y el aire de dilución añadido posteriormente.
- Fases sólidas: en las cuales estarán los polvos decantados por el enfriamiento de los gases.

#### IV.4.1.5. Balance de masa en la etapa de soplado a escoria.

Tras realizar todos los cálculos de una sub-etapa se realiza el balance de masa general. Este balance se aplica a todas las corrientes de entrada, en la etapa analizada del proceso, y a todas las corrientes de salida, resultado de todos los cálculos realizados al proceso tanto del interior del reactor CPS como del enfriamiento de gases y decantación de polvo.

El resultado final del balance debe cumplir la ley fundamental de conservación de masa por la que la cantidad de reactivos consumidos es igual a la cantidad de productos formados, siendo aplicado para cada uno de los elementos atómicos analizados en este modelo CPS.

En la figura IV. 19 se muestra un esquema de flujo de los materiales de entrada al proceso de conversión en la etapa de soplado a escoria. Con flechas azules se muestran los flujos de entrada, con flechas rojas los flujos de salida, y con flechas negras la recirculación al propio proceso en una sub-etapa posterior del soplado a escoria.



**Figura IV. 19:** Esquema de proceso de una sub-etapa del proceso de conversión durante el soplado a escoria.

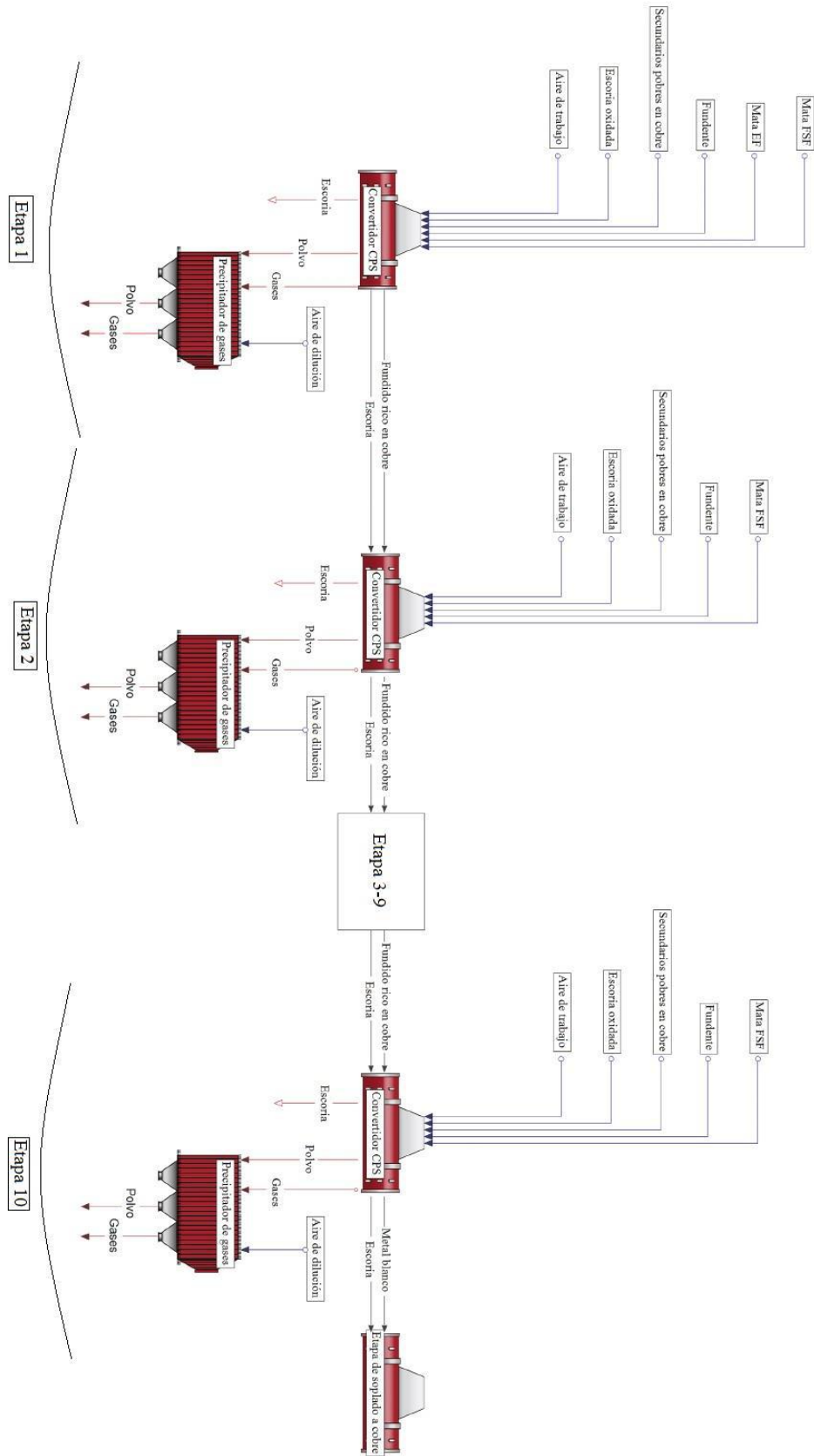
#### IV.4.1.6. Secuencia de cálculos durante la etapa de soplado a escoria.

Para el cálculo de la siguiente sub-etapa, dentro de las diez divisiones realizadas al proceso de soplado a escoria, se utilizan como materiales de partida los productos de la etapa precedente que permanecen en el interior del horno convertidor, además de las nuevas aportaciones que se realicen al proceso en el intervalo de tiempo en estudio.

Los materiales que permanecen en el interior del horno, y que son recirculados de la sub-etapa actual a la sub-etapa siguiente son:

- Fundido mata/metal blanco del resultado del equilibrio de fases del interior del reactor CPS. Del total del fundido mata/metal blanco formado se retira la cantidad calculada como “entrain” en la escoria.
- Escoria formada por el resultado del cálculo del equilibrio de fases del interior del reactor CPS y que no ha sido retirada mediante el escoriado. La fase escoria contiene, además mata/metal blanco producto del “entrain”, y posibles sólidos formados por la cristalización del fundido.

El proceso de cálculo se repetirá variando las condiciones de operación y los materiales de partida, según el proceso real, en cada caso. En la figura IV. 20 se muestra un esquema para un proceso de conversión en etapa de soplado a escoria dividido en 10 sub-etapas como representación de las divisiones realizadas en este modelo CPS.



**Figura IV. 20:** Diagrama de flujo de las sub-etapas del proceso de conversión durante el soplado a escoria. Con flecha azul se representan las nuevas entradas materiales al sistema; con flechas rojas se representan las salidas materiales del sistema; con flecha negra se representan las corrientes recirculadas de la etapa X a la etapa X+1.

#### **IV.4.2. Modelización del proceso de conversión durante la etapa de soplado a cobre.**

##### **IV.4.2.1. Introducción a la modelización de la etapa de soplado a cobre.**

El objetivo de la etapa de soplado a cobre en el proceso de conversión es la producción de cobre blíster a partir del metal blanco producido en la etapa de soplado a escoria.

El metal blanco suele contener algo de hierro en su composición como sulfuro de hierro procedente de la mata, y también otros elementos químicos residuales tal y como se muestran en la tabla IV. 11. En la etapa de soplado a cobre se eliminarán la mayor parte de estos elementos, además del azufre contenido en el sulfuro de cobre, para finalmente, concentrar el fundido en cobre y así formar cobre blíster (Tabla IV. 12).

Para la modelización CPS realizada en esta tesis, los materiales de partida de la etapa de soplado a cobre se obtienen de los materiales producidos en la última sub-etapa del soplado a escoria. La corriente principal de entrada en la etapa de soplado a cobre es el fundido metal blanco, aunque es posible que también pueda utilizarse como material de partida una parte residual de escoria fayalítica producida en la etapa de soplado a escoria, y que no fue retirada del horno. El escenario de partida de la etapa de soplado a cobre con escoria fayalítica residual de la etapa anterior no es algo común, aunque sí se contempla su posibilidad en el modelo realizado.

Al igual que en la etapa de soplado a escoria, en la etapa de soplado a cobre se ha realizado la aproximación termodinámica del proceso compartimentando la totalidad de una etapa de soplado a cobre en sub-etapas. Mediante estas sub-etapas se pueden obtener resultados intermedios del proceso de conversión en la etapa de soplado a cobre.

La operativa real del proceso de conversión durante la etapa de soplado a cobre se realiza, normalmente, en un proceso ininterrumpido de inyección de aire de trabajo. Solo en algunas ocasiones es necesario detener la inyección del aire de trabajo. Esta detención se realiza por la necesidad de introducir materiales por la boca del horno convertidor, lo que obliga a girar el horno convertidor para posicionar la boca fuera de la campana extractora de gases.

Las subdivisiones seleccionadas para la etapa de soplado a cobre han sido 10 debido a que se realiza una aproximación lo suficientemente sensible al proceso real en un periodo de tiempo inferior al tiempo real del proceso de conversión. Existe la posibilidad de realizar más subdivisiones, por lo que la aproximación sería aún mejor, pero conllevaría gran tiempo de cálculo, lo que lo vuelve inviable.

El procedimiento para la realización de las subdivisiones es el mismo que se realiza durante la etapa de soplado a escoria, debido a que cada subdivisión es semejante en duración de tiempo, y la suma total de las subdivisiones realizadas en la etapa de soplado a cobre es igual al tiempo total transcurrido para la realización del proceso de conversión durante la etapa de soplado a cobre. Los materiales utilizados en cada subdivisión son los mismos que se utilizan en la etapa real, e introducidos en el mismo periodo temporal que se realiza en el proceso real de AC.

#### IV.4.2.2. Descripción de entradas al modelo durante la etapa de soplado a cobre.

Los materiales que intervienen durante el proceso de conversión en la etapa de soplado a cobre pueden ser:

- Metal blanco
- Escoria fayalítica
- Escoria oxidada
- Materiales secundarios ricos en cobre
- Chatarra de cobre
- Viruta de cobre
- Esqueletos
- Ánodos de rechazo
- Aire atmosférico
- Oxígeno de enriquecimiento
- Aire de dilución

Estos materiales también pueden ser utilizados durante la modelización CPS de la etapa de SC al igual que se realiza en el proceso real. La posibilidad de participar en una carga puntual de conversión, durante la etapa de SC, depende de diferentes motivos según el tipo de material:

- Metal blanco: Es el material de partida de esta etapa, debido a que es el fundido en el que se concentra la mayor cantidad de cobre. El metal blanco siempre será la corriente principal de entrada, al inicio de la modelización de la etapa de soplado a cobre. En la tabla IV. 11 se muestran composiciones reales de metal blanco.
- Escoria fayalítica: En la práctica del proceso real, la escoria fayalítica producida durante la etapa de soplado a escoria es retirada justo antes de comenzar la etapa de soplado a cobre. Existe la posibilidad de comenzar la etapa de soplado a cobre con algo de fundido escoria fayalítica por la incorrecta retirada de este material en la etapa anterior. En la tabla IV. 10 se muestran composiciones reales de escorias fayalíticas.
- Escoria oxidada: La escoria oxidada puede tener dos procedencias: 1) El proceso de conversión en etapa de soplado a cobre de un convertidor distinto al convertidor destino de la escoria oxidada; 2) El proceso de oxidación en un horno de afino térmico. Ambas escorias oxidadas pueden ser utilizadas en el proceso de conversión durante la etapa de soplado a cobre, pero siempre deben de ser introducidas al horno en la primera mitad del tiempo total de duración del proceso, aunque es preferente utilizar la escoria oxidada durante la etapa de soplado a escoria. En las tablas IV. 3 y IV. 4 se muestran composiciones reales de escoria oxidadas de conversión y de afino respectivamente.
- Carga fría: Incluyen los materiales secundarios ricos en cobre, la chatarra y viruta de cobre, los esqueletos y los ánodos de rechazo del proceso electrolítico. Es necesario utilizar uno o varios de estos materiales durante la etapa de soplado a cobre con el objetivo de regular la temperatura en el interior del horno convertido. Esto es debido a que como consecuencia de las reacciones exotérmicas producidas durante la etapa de soplado a cobre (Ecuación IV. 4-5) el fundido en el interior del baño adquiere una temperatura tan elevada que puede causar daños al material refractario que recubre el interior del horno. La posibilidad de la selección de uno u otro tipo de carga fría radica en la disponibilidad física, ya que la composición de todos ellos es semejante por contener gran cantidad de cobre. En las tablas IV. 7-9 se muestran composiciones reales de materiales (Carga fría) utilizados durante la etapa de soplado a cobre.

- Aire de trabajo: Incluye el aire atmosférico y el oxígeno de enriquecimiento. Siempre se utilizará aire de trabajo para llevar a cabo el proceso de conversión durante la etapa de soplado a cobre. La posibilidad de utilizar el aire enriquecido con oxígeno dependerá de la temperatura del baño, ya que, si al comienzo del proceso es demasiado baja, se utilizará el oxígeno para acelerar las reacciones y así conseguir aumentar rápidamente la temperatura.
- Aire de dilución: Es aire atmosférico, del exterior del horno convertidor, aspirado por la campana extractora de gases. Siempre se utilizará esta corriente para el cálculo del equilibrio termodinámico de los gases producidos durante la etapa de soplado a cobre.

En el modelo CPS se especifica, para cada entrada material al proceso, la temperatura inicial en grados centígrados, y su composición y masa total. Al igual que se realiza durante el cálculo de la etapa de soplado a escoria, en la etapa de soplado a cobre los componentes químicos analizados para cada corriente son: cobre, hierro, oxígeno, azufre, sílice ( $\text{SiO}_2$ ), alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), magnesia ( $\text{MgO}$ ), óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ), plomo, zinc, níquel, estaño, arsénico, antimonio y bismuto.

La temperatura utilizada para realizar el cálculo del equilibrio de fases en el interior de horno convertidor es la temperatura medida empíricamente, de escoria oxidada y cobre blíster, en el interior del horno convertidor. En el caso de los gases, y al igual que se realiza en la etapa de soplado a escoria, la temperatura utilizada para calcular el equilibrio de fases en el proceso de enfriamiento y retirada del polvo en suspensión se obtiene de la medición de los gases de salida reales en la cámara de enfriamiento de gases y recuperación de polvo.

La eficiencia del aire de trabajo utilizado durante la etapa de soplado a cobre ha sido evaluada nuevamente, al igual que se realizó durante la etapa de soplado a escoria. Para obtener el valor de eficiencia de trabajo durante la etapa de soplado a cobre se determinó la cantidad de oxígeno utilizado para la formación de cada una de las fases formadas durante la etapa de soplado a cobre, realizando un balance de masas. Los factores de eficiencia del aire de trabajo obtenidos individualmente fueron promediados para obtener un único valor representativo para las condiciones operacionales actuales de un convertidor Peirce-Smith de la planta AC durante la etapa de soplado a cobre.

Al igual que en la etapa de soplado a escoria, las subdivisiones realizadas durante la etapa de soplado a cobre son referentes al tiempo real utilizado durante dicha etapa. En cada una de las sub-etapas realizadas se especifica el tiempo real utilizado para completar cada una de las divisiones realizadas al proceso real. De esta manera, el tiempo total utilizado durante la modelación del proceso de soplado a cobre es igual a la suma del tiempo especificado en cada una de las subdivisiones del proceso en la modelación, y a su vez, igual al tiempo total real del proceso de conversión en la etapa de soplado a cobre. El factor utilizado para la introducción de la variable “tiempo” en el modelo CPS se denomina tiempo de soplado y deberá especificarse en horas. Este valor será utilizado para calcular el total de aire de trabajo (aire + oxígeno de enriquecimiento) utilizado a partir del caudal de aire de trabajo empleado.

#### IV.4.2.3. Cálculo del equilibrio termodinámico dentro del reactor CPS durante la etapa de soplado a cobre.

El primer paso, al igual que se realizó en la etapa de soplado a escoria, es determinar la composición y cantidad de masa total de cada una de las corrientes participantes en el proceso de soplado a cobre en el interior del reactor CPS.

Para conocer qué cantidad del gas de trabajo intervendrá en el proceso en el interior del horno se utiliza el factor de “Eficiencia del aire de trabajo”. Este factor afectaría a las corrientes del aire de trabajo y, en caso de introducir oxígeno de enriquecimiento, también afectaría a dicha corriente.

Una vez determinadas cada una de las corrientes que participaran en la sub-etapa a analizar, se calcula la entalpía de cada uno de los reactivos individualmente. Estos valores de entalpía se utilizarán posteriormente para calcular la diferencia entálpica entre los reactivos y los productos del sistema en el interior del reactor CPS.

A continuación, se calcula la composición global de las corrientes participantes en el proceso en el interior del reactor. Esto se realiza multiplicando los porcentajes de cada elemento químico por la masa total de cada una de las corrientes.

A partir de la composición global, y de la temperatura de proceso, determinada como la temperatura final de los fundidos al finalizar la sub-etapa, se calcula el equilibrio termodinámico entre los reactivos y los productos en el interior del reactor CPS. Este cálculo se realiza por medio del software FactSage por el método de minimización de la energía libre de Gibbs.

Las fases en equilibrio obtenidas por el cálculo en FactSage, mediante la minimización de la energía libre de Gibbs del sistema en el interior del reactor CPS, durante la etapa de soplado a cobre son:

Una fase gaseosa, tres fases fundidas, dos de ellas ricas en cobre y otra pobre en cobre (y rica en hierro), y una fase sólida (Espinela). Es necesario clasificar cada una de las fases obtenidas en las corrientes reales que se producen durante el proceso de conversión en la etapa de soplado a cobre. Para ello se organizan, cada una de las fases obtenidas mediante el cálculo termodinámico, de la siguiente forma:

- Fase gaseosa: Es la fase offgas del proceso de conversión de cobre.
- Fases fundidas ricas en cobre: Se diferenciarán según tres criterios: 1) Si la fase fundida contiene menos del 70% en cobre, la clasificaremos como metal blanco; 2) Si la fase fundida contiene más del 70% en cobre, la clasificaremos como cobre blíster; 3) Si la fase fundida contiene más del 6% en la suma de arsénico y antimonio, la clasificaremos como Speiss.
- Fase fundida rica en hierro: Es la fase fundida escoria oxidada. En esta etapa, la fase escoria oxidada suele tener contenidos altos de cobre como pueden observarse en la tabla IV. 3.
- Fase sólida: Formada por la cristalización de magnetita formada por la oxidación del hierro residual del metal blanco. Dada la ausencia de sílice en la etapa de soplado a cobre no se puede formar escoria fayalítica.

De la misma manera que se realiza en la etapa de soplado a escoria, en la etapa de soplado a cobre se organizan cada una de las fases obtenidas para calcular los procesos posteriores. De esta manera, las corrientes formadas son:

- Corriente Metal blanco/blíster: Compuesta por el fundido rico en cobre. Dependerá del porcentaje en cobre para diferenciar entre el fundido metal blanco y el fundido cobre blíster.
- Corriente escoria oxidada: Formada por la fase fundida rica en hierro, y los sólidos formados por la cristalización de la misma fase fundida.
- Corriente gas: Fase gaseosa, que posteriormente participará en el cálculo del equilibrio químico de los gases de proceso durante la etapa de soplado a escoria.

Con los resultados de las corrientes formadas se calcula la cantidad de fundido rico en cobre (Metal blanco/cobre blíster) atrapado mecánicamente en la corriente escoria oxidada. Este suceso es habitual en la etapa de soplado a escoria, pero en el caso de tener hierro en la etapa de soplado a cobre, es posible la formación de escoria oxidada y, por lo tanto, correspondería calcular también la cantidad de “entrain” en este fundido.

Mediante las imágenes BSE obtenidas de muestras de escoria oxidada pudo verificarse la presencia de gotas de cobre atrapadas en el fundido como se muestran en la figura IV. 11. Es por ello que la determinación del porcentaje de “entrain” se realizó empíricamente de la misma forma que se realizó para la etapa de soplado a escoria. El procedimiento seguido fue el de comparación entre los resultados analíticos reales de la escoria oxidada de conversión y los obtenidos mediante los cálculos termodinámicos. La diferencia en la cantidad de cobre contenido en la escoria oxidada y el calculado termodinámicamente siempre es un valor positivo. Con los valores obtenidos, se determinó un porcentaje de fundido rico en cobre atrapado en la escoria oxidada formada, para cada caso. El promedio de todos los porcentajes obtenidos fue el utilizado como “entrain” en el fundido escoria oxidada durante la etapa de soplado a cobre en este modelo CPS.

Como resultado del cálculo termodinámico de las fases en el interior del reactor CPS durante la etapa de soplado a cobre, además de la formación de las fases materiales, obtenemos el valor de la entalpía del proceso. Este dato es utilizado para el cálculo del balance entálpico. Para ello se utiliza la suma de los valores de las entalpías de los reactivos, calculadas individualmente, y el valor de entalpía del proceso reactivo en el interior del horno CPS. La entalpía del proceso de soplado a cobre se calcula por diferencia entre la entalpía de los productos y de los reactivos que participan en la etapa de soplado a cobre.

Tras determinar la composición de cada una de las corrientes obtenidas en el cálculo del equilibrio termodinámico en el interior del reactor CPS, cada una de ellas es utilizada en el proceso correspondiente:

- Corriente Metal blanco/blíster y escoria oxidada: Serán los materiales de partida de la siguiente sub-etapa dentro del proceso de conversión en la etapa de soplado a cobre.
- Corriente gas: Será uno de los reactivos en el cálculo del equilibrio químico de los gases producidos durante la etapa de soplado a cobre.

#### IV.4.2.4. Cálculo del equilibrio termodinámico de los gases producidos durante la etapa de soplado a cobre.

Las corrientes de entrada para la realización del cálculo de equilibrio de fases de enfriamiento de los gases producidos durante el soplado a cobre son:

- Offgas producido durante el proceso de conversión en la etapa de soplado a cobre.
- Aire de trabajo no reaccionado: La cantidad de aire de trabajo que no reaccionó durante el proceso en el interior del horno CPS fue calculada con anterioridad mediante la aplicación del factor “eficiencia del aire de trabajo”.
- Aire de dilución. La cantidad es directamente proporcional al volumen de gas producido en el interior del reactor CPS. La proporcionalidad ha sido determinada al promediar la diferencia en la medición directa de la cantidad de aire de salida y entrada a la cámara enfriadora de gases, para más de un centenar de operaciones de conversión.

Una vez se han obtenido la masa total y composición de cada una de las corrientes de entrada, éstas se unifican utilizando la cantidad total de cada uno de los elementos químicos que se aportan al proceso. Se conforma una única corriente de composición ponderada para cada una de las corrientes de entrada que se utilizará para realizar el cálculo termodinámico del proceso de enfriamiento de gases.

La temperatura utilizada para realizar el cálculo del proceso de enfriamiento de gases es la temperatura medida empíricamente a la salida de la cámara precipitadora de polvo.

El cálculo termodinámico de los gases de salida y el polvo arrastrado en él dan como resultados dos fases:

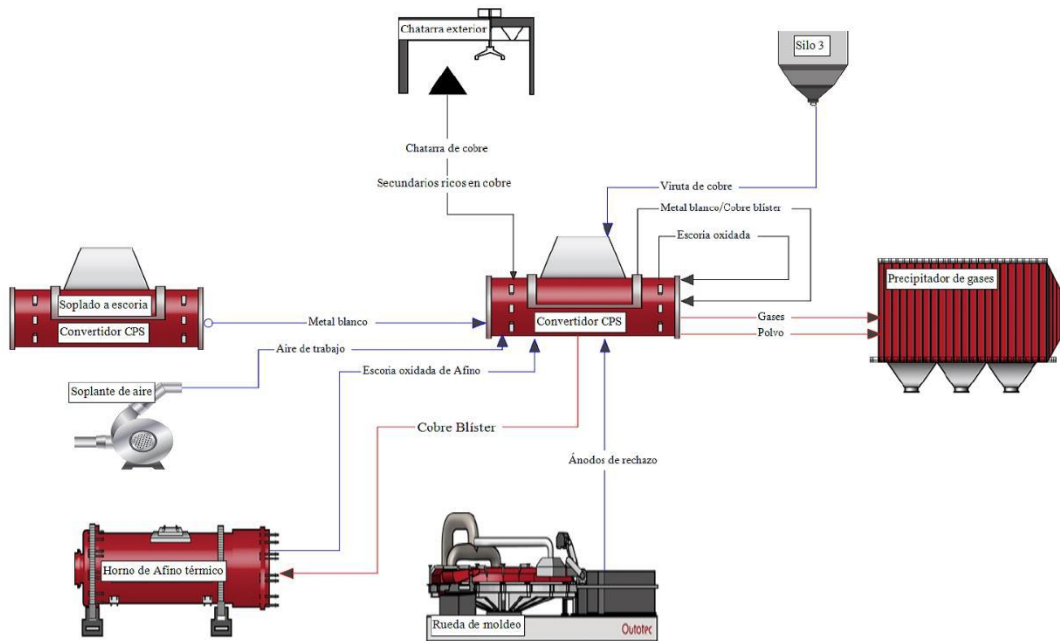
- Fase gaseosa: En la que permanecerá el nitrógeno procedente del aire de trabajo, el gas producido durante el proceso de conversión, y el aire de dilución añadido posteriormente.
- Fase sólida: en la cual estará el polvo decantado por el enfriamiento de los gases.

#### IV.4.2.5. Balance de masas en la etapa de soplado a cobre.

Una vez realizados todos los cálculos de equilibrios de fases en la sub-etapa estudiada se realiza el balance de masa general. Este balance de masa aplica a todas las corrientes de entradas participantes en el proceso de conversión, en dicha etapa, y a todas las corrientes resultantes de los cálculos realizados durante el análisis de las reacciones en el interior del reactor CPS y del enfriamiento de gases producidos por el proceso de conversión.

El resultado final del balance de masa debe cumplir la ley fundamental de conservación de masa por la que la masa de reactivos consumidos es igual a la cantidad de productos formados, siendo aplicado para cada uno de los elementos atómicos analizados en este modelo CPS.

En la figura IV. 21 se muestra un esquema de flujo de los materiales de entrada al proceso de conversión en la etapa de soplado a cobre. Con flechas azules se muestran los flujos de entrada, con flechas rojas los flujos de salida, y con flechas negras la recirculación al propio proceso en una sub-etapa posterior del soplado a cobre.



**Figura IV. 21:** Esquema de proceso de una sub-etapa del proceso de conversión durante el soplado a cobre.

#### IV.4.2.6. Secuencia de cálculos durante la etapa de soplado a cobre.

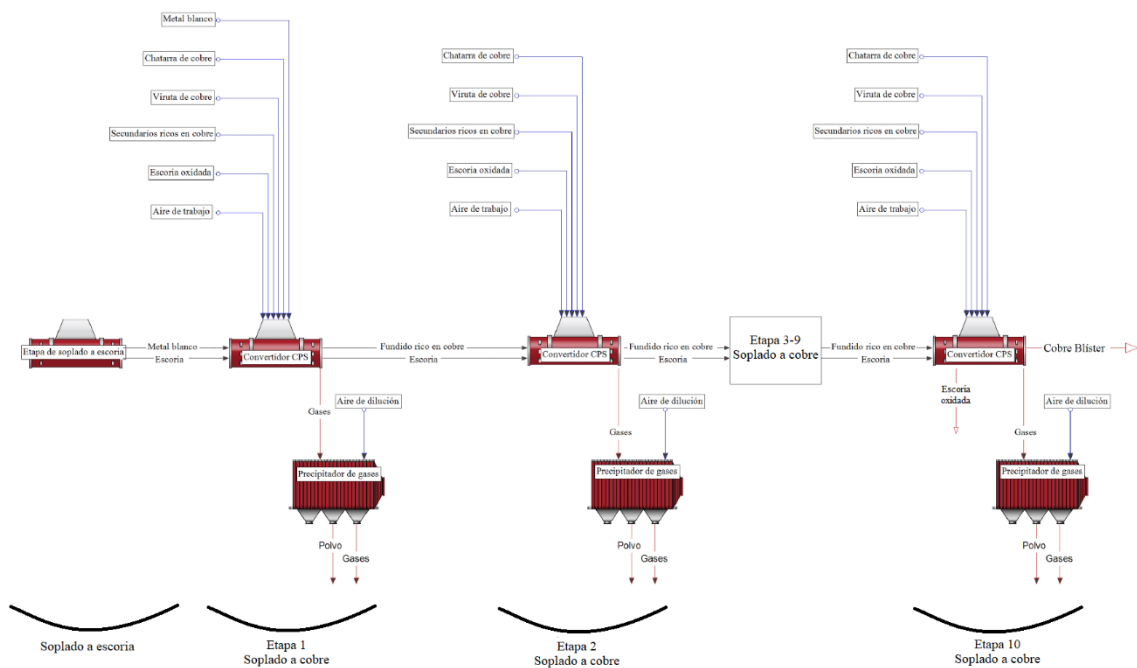
Para calcular el proceso completo de soplado a cobre, como se comentó al inicio de la modelación de la etapa de soplado a cobre, el tiempo total de operación es dividido en 10 sub-etapas. Cada una de estas diez divisiones se calculan individualmente utilizando como datos materiales de partida los productos generados de la etapa precedente y que permanecerían en el interior del horno convertidor del proceso real, además de las nuevas aportaciones de materiales que se realicen al sistema.

Los materiales que permanecen en el interior del horno durante la etapa de soplado a cobre, y que son recirculados de la sub-etapa actual a la sub-etapa siguiente son:

- Fundido metal blanco/blíster del resultado del equilibrio de fases del interior del reactor CPS. Del total del fundido metal blanco/blíster formado se retira la cantidad calculada como “entrain” en la escoria.
- Escoria oxidada formada por el resultado del cálculo del equilibrio de fases del interior del reactor CPS y que no ha sido retirada mediante el escoriado. La fase escoria oxidada contiene, además metal blanco/blíster producto del “entrain”, y posibles sólidos formados por la cristalización del fundido.

El proceso de cálculo se repetirá variando las condiciones de operación y los materiales de partida, según el proceso real, en cada caso.

En la figura IV. 22 se muestra un esquema para un proceso de conversión en etapa de soplado a cobre dividido en 10 sub-etapas como representación de las divisiones realizadas en este modelo CPS.



**Figura IV. 22:** Diagrama de flujo de las sub-etapas del proceso de conversión durante el soplado a cobre. Con flechas azules se representan las nuevas entradas materiales al sistema; con flechas rojas se representan las salidas materiales del sistema; con flecha negra se representan las corrientes recirculadas de la etapa X a la etapa X+1.

Los resultados finales serán la representación de la cantidad y composición final de todas las corrientes formadas durante el proceso completo de conversión.

La corriente principal durante todo el proceso es el fundido rico en cobre. Este fundido inicia el proceso de conversión como fundido mata, de aproximadamente 65% en cobre (Tabla IV. 1). Durante la etapa de soplado a escoria, el porcentaje de cobre en la mata aumenta hasta que la composición química de esta fase se transforma de mata a metal blanco, disminuyendo el contenido en FeS y aumentando en Cu<sub>2</sub>S (Tabla IV. 11). En la última etapa del proceso de conversión, en el soplado a cobre, se elimina del metal blanco la mayor parte del azufre y el hierro residual que haya quedado de la etapa de soplado a escoria, obteniéndose un fundido de cobre blíster con una riqueza en cobre de aproximadamente 99% en cobre (Tabla IV. 12).

Tras el proceso de conversión, y para poder obtener un cobre de pureza próxima al 100%, es necesario continuar con el proceso de concentración del cobre. El siguiente proceso se realiza en un horno de afino en el cual se eliminará, mediante oxidación, el posible hierro residual formando escoria oxidada, y posteriormente, mediante reducción, se eliminará el oxígeno producido por la sobreoxidación del fundido cobre blíster. Este proceso genera cobre anódico de aproximadamente 99,5% en cobre.

## IV.5. Aplicabilidad del modelo CPS.

El modelo CPS desarrollado en esta tesis ha sido aplicado a casos reales para obtener resultados útiles y fiables en la operativa de un convertidor CPS. En este apartado se han utilizado los resultados obtenidos para demostrar su fiabilidad y utilidad en la ingeniería del proceso de conversión del cobre.

### IV. 5.1. Gráficos de proceso

Se ha utilizado el modelo CPS para obtener datos intermedios y finales del proceso de conversión, y exponerlos en gráficos que justifiquen su fiabilidad. Para las realizar los cálculos necesarios se han utilizado materiales de partida y datos operacionales habituales de un proceso de conversión completo.

Los datos utilizados para representar la evolución del proceso de conversión han sido los resultados de las presiones parciales de  $O_2$  y  $S_2$  de los gases generados durante la etapa de soplado a escoria y soplado a cobre. Estos datos han sido comparados con los publicados por Yazawa [1974]. Los datos han sido presentados en el diagrama de potencial  $pS_2$ - $pO_2$  de Yazawa [1974] el cual expone la evolución química de la fase fundida mata/metal blanco y la aparición de la fase blíster durante el proceso completo de conversión (Figura IV. 1). En este caso, el diagrama de la figura IV. 1 ha sido modificado mediante la ampliación del eje de abscisas hasta el valor del logaritmo de  $pS_2 = -18$  mostrado en la figura IV. 23. Los datos representados fueron obtenidos mediante el cálculo de las presiones parciales,  $pS_2$  y  $pO_2$ , de los gases del proceso de conversión, a la temperatura fijada de  $1300^\circ C$ , obtenidos mediante el modelo CPS.

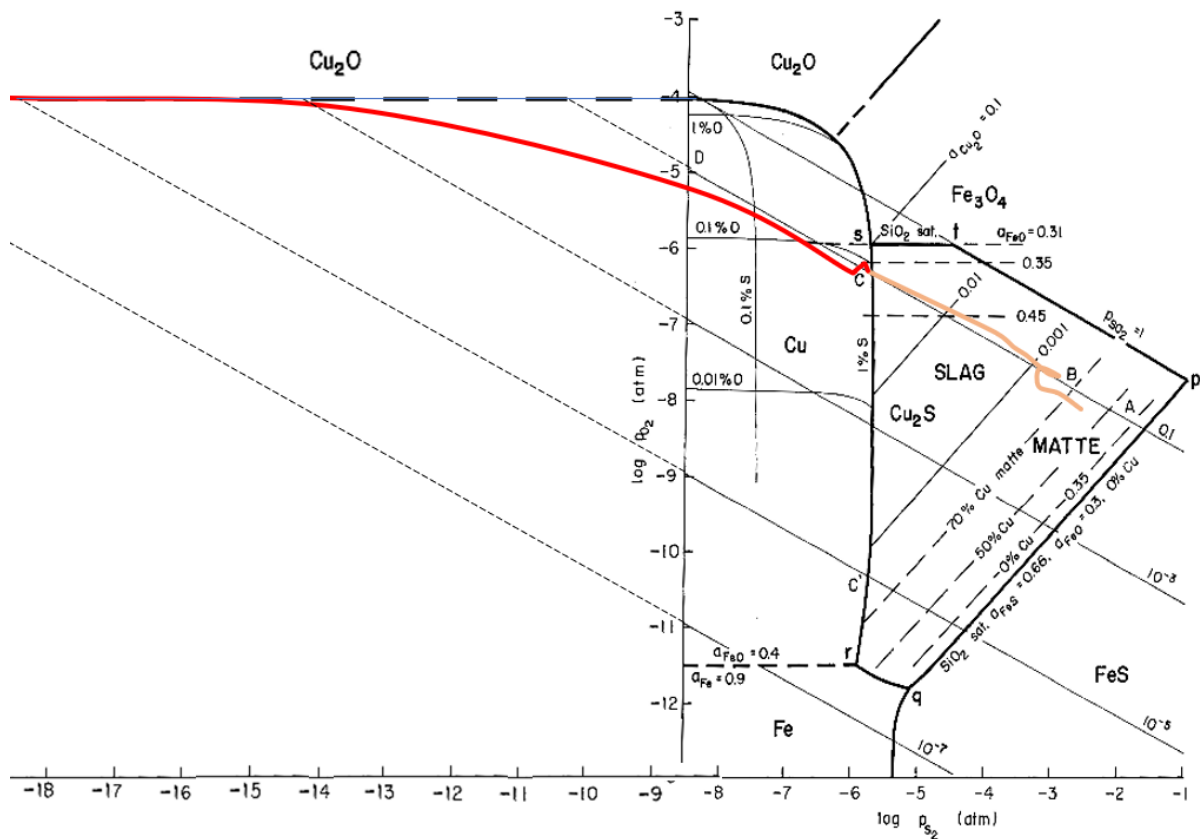
La línea de color naranja, sobre la figura IV. 23, representa la evolución del proceso de soplado a escoria, mientras que la línea de color rojo representa la evolución de la etapa de soplado a cobre. Al inicio del proceso de conversión, los datos del logaritmo de las presiones parciales son  $\log pO_2 \approx -8,3$  y  $\log pS_2 \approx -2,7$ , desde ese momento, el proceso evoluciona generando gas el cual disminuye la  $pO_2$  y aumenta la  $pS_2$ . Esta evolución del proceso de conversión, durante la etapa de soplado a escoria, sucede a una presión parcial de  $SO_2$  en torno a  $10^{-1}$  atm.

El efecto de la recarga de mata FSF al proceso de conversión, provoca un aumento en la presión parcial del  $S_2$ , y una disminución en la presión parcial del  $O_2$  de los gases generados, como consecuencia del aumento de azufre en el sistema. Esto se muestra en la figura IV. 23 como un retroceso en la línea representada, con un cambio en los valores del logaritmo de  $pS_2$  desde  $-3,2$  a  $-2,8$  y del logaritmo de  $pO_2$  desde  $-7,5$  a  $-7,6$ . Tras este suceso, el proceso de conversión en la etapa de soplado a escoria continúa evolucionando sobre el diagrama IV. 23 paralelo, y de forma muy próxima, a la isolínea de  $pSO_2 = 10^{-1}$  atm. El cambio de etapa (soplado a escoria-soplado a cobre) se representa en la figura IV. 23 con el cambio de color de la línea. Este cambio de color coincide con el punto en el que se cruza la línea r-s la cual representa la coexistencia de las fases Cu líquido (Blíster),  $Cu_2S$  (metal blanco), escoria fayalítica y gas, estando todas estas fases en equilibrio.

Durante el soplado a cobre, el proceso genera gases con valores de  $\log pS_2$  entre  $-5,8$  y  $-6$  y de  $\log pO_2$  aproximadamente de  $-6$ . En este punto, la fase blíster tiene un contenido en azufre en torno al 1%, el cual no varía durante la coexistencia de los dos fundidos, blíster y metal blanco. Cuando el sistema compuesto por metal blanco y blíster contiene menos del 1% en azufre, desaparece la fase metal blanco, por lo que se gana un grado de libertad y el proceso puede

evolucionar, abandonando la línea univariante, y variando la composición del fundido blíster. En el caso de seguir soplando aire al sistema compuesto únicamente por el fundido blíster, la cantidad de azufre continuaría descendiendo, por lo que el  $\log p_{S_2}$  también descendería, y el  $\log p_{O_2}$  aumentaría.

En el diagrama original de Yazawa (Figura IV. 1) no se representan valores de  $\log p_{S_2}$  por debajo de -8,5. En la figura IV. 23 se ha realizado una estimación de valores extremos de  $\log p_{S_2}$  para así poder representar los valores obtenidos mediante el modelo CPS de  $\log p_{S_2}$  y  $\log p_{O_2}$  durante la formación de escoria oxidada. En esta nueva región, el contenido en azufre en el fundido blíster es inferior al 0,05 %, y la composición del gas ha descendido considerablemente en azufre, obteniendo valores de logaritmo de  $p_{S_2}$  de -18.



**Figura IV. 23:** Representación de los datos de logaritmos de  $p_{S_2}$  y  $p_{O_2}$  de los gases del proceso de conversión obtenidos mediante el modelo CPS sobre el diagrama modificado de potencial  $p_{S_2}$ - $p_{O_2}$  para el sistema Cu-Fe-S-O-SiO<sub>2</sub> a 1300°C de Yazawa [1974].

Nuevos datos de presiones parciales de O<sub>2</sub> y S<sub>2</sub> calculados a la temperatura fijada de 1200°C y obtenidos mediante el uso del modelo CPS son representado sobre el diagrama de equilibrio isotérmico  $p_{O_2}$ - $p_{S_2}$  para el sistema Cu-S-O de Yazawa y Azakami [1969] (Figura IV. 4.). La figura IV. 24 corresponde con la representación de los datos obtenido por modelación del proceso completo de conversión sobre el diagrama de Yazawa y Azakami [1969]. ampliando el eje de abscisas hasta valores de -16 de  $\log p_{S_2}$ . La representación realizada se ajusta con gran exactitud a la evolución descrita por Yazawa y Azakami [1969] de las presiones parciales de los gases producidos durante el proceso de conversión.

En esta figura (Figura IV. 24) se representa con color naranja claro la composición de los gases generados durante el final de la etapa de soplado a escoria y con color naranja oscuro los gases generados durante la etapa de soplado a cobre, ambos grupos de datos obtenidos mediante el uso del modelo CPS desarrollado en esta tesis.

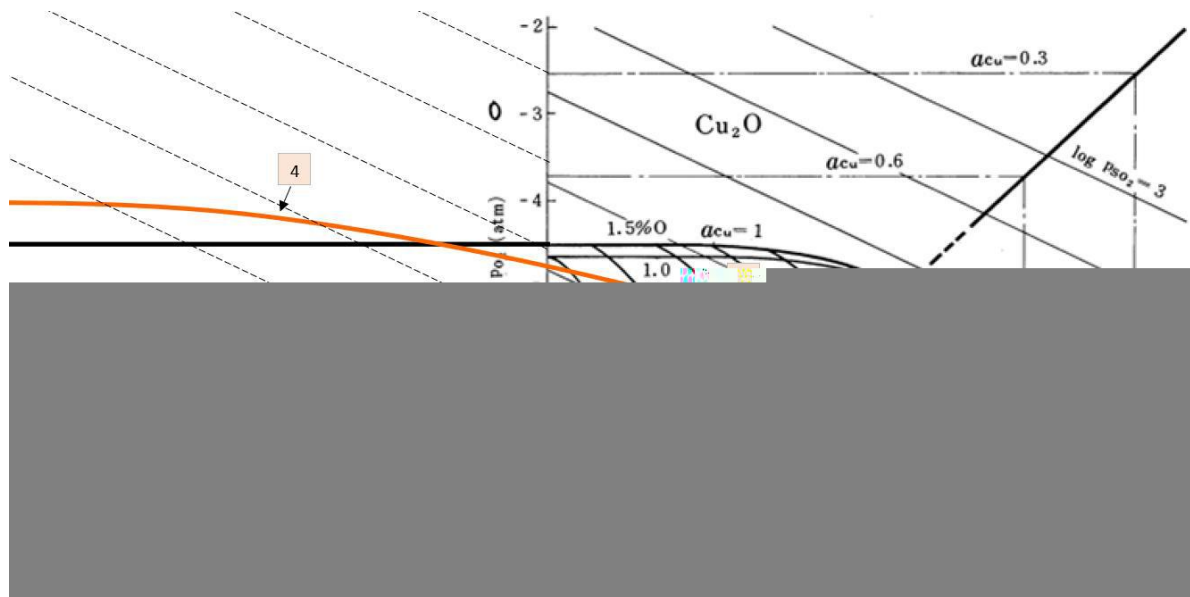
Con el punto “1” se representa el sistema compuesto por dos fases fundidas, (metal blanco y escoria fayalítica) más una fase gaseosa. El dato obtenido del logaritmo de la presión parcial del  $\text{SO}_2$ , en la fase gaseosa, para el punto “1” es de -0,7, siendo este dato semejante al obtenido por Yazawa para el punto “A”.

Con el punto “2” se representa el inicio y evolución del proceso de conversión durante la coexistencia de las fases fundidas metal blanco y blíster. En este punto, las composiciones de ambas fases no varían, obteniendo valores aproximados de  $\log p\text{O}_2$  y  $\log p\text{S}_2$  de -6,5 y -6 respectivamente, en la fase gaseosa. Los resultados obtenidos mediante la modelación para los datos representados con el punto “2” son semejantes a los representados por Yazawa con el punto “B”.

Cuando la composición del sistema desciende del 1% en azufre, la fase metal blanco habrá sido consumida en su totalidad, y el sistema, compuesto por una fase fundida (blíster) y una fase gaseosa, evoluciona hasta el punto “3” representado en la figura IV. 24. En este punto, la composición del fundido blíster ha evolucionado hasta alcanzar un grado en cobre del 99%Cu, un contenido en azufre inferior al 0,1%, y una cantidad de oxígeno del 0,3%, siendo estos datos equivalentes al punto “C” descrito por Yazawa.

En el tramo descrito marcado por los puntos “1-2-3” obtenidos mediante modelación, y por los puntos “A-B-C” descritos por Yazawa, el valor del logaritmo de la presión parcial de  $\text{SO}_2$  puede considerarse constante, por lo que ambas líneas (1-2-3 y A-B-C) evolucionan paralelas a las isopletas de “ $\log p\text{SO}_2$ ” del diagrama de la figura IV. 24.

En el punto “3” finalizaría el proceso de conversión, ya que, de continuar evolucionando la fase fundida, se produciría una nueva fase denominada escoria oxidada representada con el punto “4”. Esta situación ocurre por continuar añadiendo oxígeno al proceso, por lo que la cantidad de azufre en el sistema disminuye por debajo del 0,01% obteniendo valores de  $\log p\text{S}_2$  inferiores a -13. Para representar este caso, ha sido necesario modificar el eje de abscisas en el diagrama de Yazawa (Figura IV. 24), añadiendo valores inferiores para  $\log p\text{S}_2$ . Desde el punto “3” en adelante, se representan los valores de los logaritmos de las presiones parciales de  $\text{O}_2$  y  $\text{S}_2$  en un sistema sobreoxidado donde coexisten las fases fundidas blíster y escoria oxidada. Esta representación, sobre la ampliación del diagrama de Yazawa (Figura IV. 24), marca la formación de  $\text{Cu}_2\text{O}$  cuando los gases generados en el proceso contengan presiones parciales de  $\text{SO}_2$  por debajo de 0,01 ( $\log p\text{SO}_2 = -2$ ), como así ocurre en el punto “4”.



**Figura IV. 24:** Representación de los datos de  $pS_2$  y  $pO_2$  obtenidos mediante el modelo CPS sobre el diagrama modificado de equilibrio isoterma  $pS_2$ - $pO_2$ , para el sistema Cu-S-O a  $1200^\circ\text{C}$  de Yazawa y Azakami, [1969].

El diagrama de Sharm y Chang [1980] (Figura IV. 3), el cual ha sido utilizado para explicar el proceso de soplado a cobre representando un sistema constituido por la fase Metal Blanco y la fase Blíster, además de por la fase offgas y la fase escoria oxidada, se muestra en la figura IV. 25. Sobre esta figura se ha representado, en color naranja, los datos de composición en azufre del sistema compuesto por los fundidos Metal Blanco-Blíster, obtenidos por medio de la modelación realizada de un sistema de composición habitual real. Esta representación muestra la evolución del sistema mientras que se elimina el azufre existente en el fundido. Al igual que se explica en el diagrama de Sharm (Figura IV. 3), la etapa de soplado a cobre comienza con un solo fundido, denominado metal blanco, de composición próxima al 20% en azufre (punto 1 tabla IV. 15). A medida que se elimina azufre contenido en el metal blanco, el sistema evoluciona del punto 1 al punto 2, donde la concentración en azufre ha descendido hasta 19,6%. Desde el punto 2 hasta el punto 9 el sistema atraviesa una región solvus, en la que coexisten dos fundidos inmiscibles ricos en cobre, al igual que señala Sharm en su diagrama (Figura IV. 3.). La composición de los fundidos metal blanco y blíster es invariable durante su coexistencia, pero sus masas relativas cambian continuamente (Desde 0% de blíster hasta 100% de blíster). En la tabla IV. 15 se muestra la composición de estos dos fundidos en cada uno de los puntos marcados en la figura IV. 25. Como puede observarse en la tabla IV. 15, la composición de los puntos 2 y 3 difieren de la composición marcada con los puntos 4-8. Esto se debe a que el proceso analizado no es un sistema cerrado, y la composición del sistema, formado por los fundidos metal blanco y blíster, cambia debido a la adición de la carga fría utilizada para regular la temperatura del sistema debido al alto carácter exotérmico de las reacciones.

En el punto 9, la concentración en azufre es de aproximadamente 1%, contenido únicamente en el fundido blíster debido a que el fundido metal blanco ya ha sido consumido en su totalidad. Desde el punto 9 hasta el punto 10, la concentración en azufre continúa descendiendo hasta conseguir un fundido blíster con menos del 0,01% en azufre.

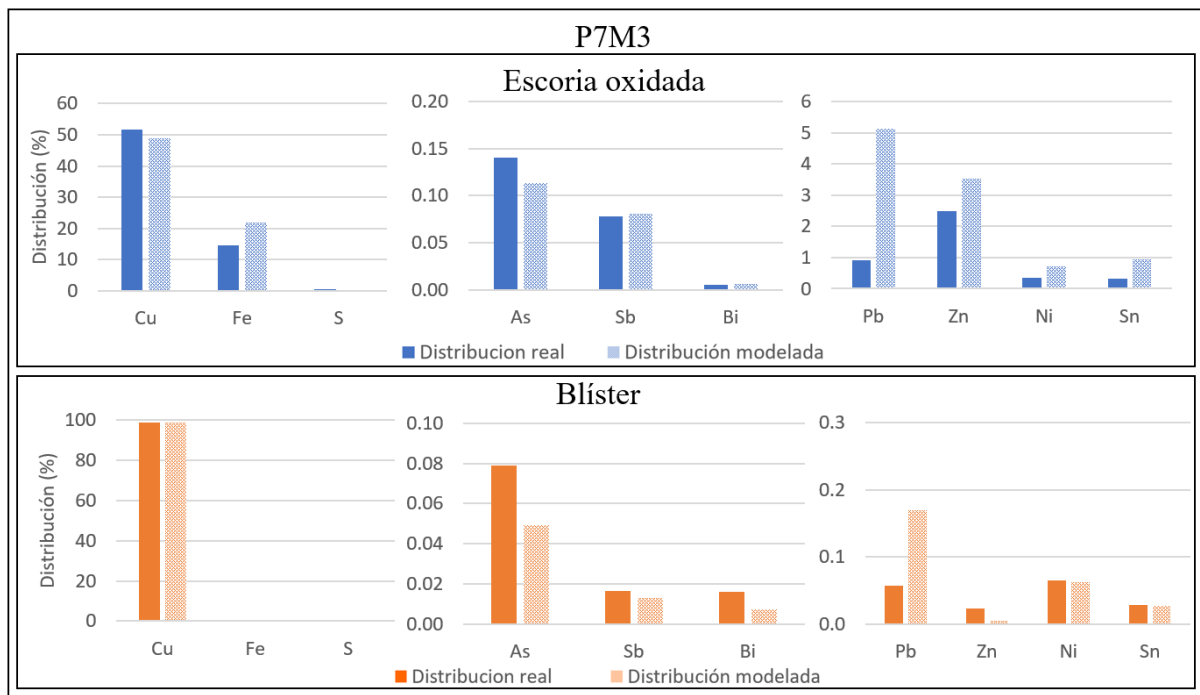
**Tabla IV. 52:** Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P7M2 de las fases escoria fayalítica y metal blanco.

<b>P7M2</b>				
<b>Escoria fayalítica</b>				
	Distribución real	Distribución modelada	Error absoluto	Error relativo
Cu	5,94 %	6,26 %	0,32 %	0,05
Fe	41,9 %	47,82 %	5,92 %	0,14
S	0,53 %	1,30 %	0,77 %	1,45
As	0,03 %	0,07 %	0,04 %	1,33
Sb	0,03 %	0,04 %	0,01 %	0,21
Bi	0,01 %	0,00 %	0,00 %	0,49
Pb	0,27 %	0,51 %	0,24 %	0,89
Zn	2,12 %	1,17 %	0,95 %	0,45
Ni	0,10 %	0,08 %	0,02 %	0,20
Sn	0,10 %	0,10 %	0,00 %	0,03
<b>Metal blanco</b>				
	Distribución real	Distribución modelada	Error absoluto	Error relativo
Cu	78,91 %	78,15 %	0,75 %	0,01
Fe	0,34 %	1,16 %	0,81 %	2,39
S	21,44 %	20,18 %	1,26 %	0,06
As	0,08 %	0,06 %	0,02 %	0,24
Sb	0,01 %	0,01 %	0,00 %	0,02
Bi	0,01 %	0,01 %	0,00 %	0,35
Pb	0,21 %	0,16 %	0,05 %	0,24
Zn	0,03 %	0,03 %	0,00 %	0,09
Ni	0,13 %	0,10 %	0,02 %	0,18
Sn	0,01 %	0,01 %	0,00 %	0,03

Los resultados comparativos de las muestras reales en comparación con los resultados del modelo CPS para las muestras de escoria oxidada y blíster (P7M3) se muestran en la tabla IV. 53 y en la figura IV. 116.

La comparativa ha sido óptima para los elementos cobre, hierro y azufre, entre los pares de muestras empíricas y modeladas, en las fases escoria oxidada y blíster. Destacan los resultados obtenidos en la comparativa de la fase blíster en la cual los errores absolutos han sido inferiores al 0,04%.

En el caso de la comparativa entre los elementos As, Sb, Bi, Pb, Zn, Ni y Sn para la fase blíster, los errores absolutos obtenidos no superaron el 0,11%, mientras que los comparativa para la fase escoria oxidada fue menos ajustada, aunque también se obtuvieron resultados muy próximos entre los elementos químicos arsénico, antimonio y bismuto, siendo sus errores relativos inferiores a 0,2.



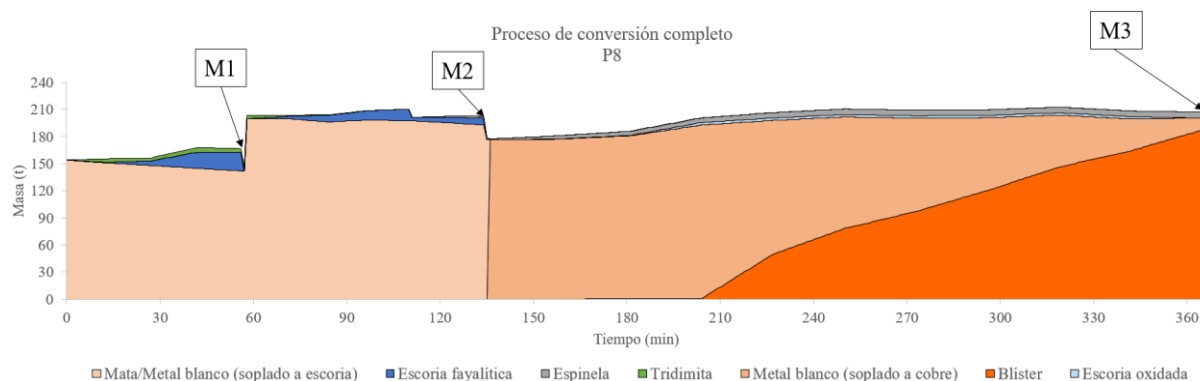
**Figura IV. 116:** Gráficos comparativos para el muestreo P7M3. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos.

**Tabla IV. 53:** Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P7M3 de las fases escoria oxidada y blíster.

<b>P7M3</b>				
<b>Escoria oxidada</b>				
	Distribución real	Distribución modelada	Error absoluto	Error relativo
Cu	51,68 %	48,79 %	2,89 %	0,06
Fe	14,69 %	21,86 %	7,17 %	0,49
S	0,41 %	0,00 %	0,41 %	0,99
As	0,14 %	0,11 %	0,03 %	0,19
Sb	0,08 %	0,08 %	0,00 %	0,04
Bi	0,01 %	0,01 %	0,00 %	0,13
Pb	0,92 %	5,12 %	4,19 %	4,55
Zn	2,49 %	3,51 %	1,02 %	0,41
Ni	0,34 %	0,72 %	0,37 %	1,08
Sn	0,32 %	0,95 %	0,63 %	1,94
<b>Blíster</b>				
	Distribución real	Distribución modelada	Error absoluto	Error relativo
Cu	98,90 %	98,95 %	0,04 %	0,00
Fe	0,00 %	0,00 %	0,00 %	0,44
S	0,01 %	0,00 %	0,01 %	0,72
As	0,08 %	0,05 %	0,03 %	0,37
Sb	0,02 %	0,01 %	0,00 %	0,17
Bi	0,02 %	0,01 %	0,01 %	0,44
Pb	0,06 %	0,17 %	0,11 %	1,83
Zn	0,02 %	0,00 %	0,02 %	0,79
Ni	0,07 %	0,06 %	0,00 %	0,04
Sn	0,03 %	0,03 %	0,00 %	0,02

### Comparativa para el proceso P8:

La evolución metalúrgica del proceso de conversión P8 es representada gráficamente en la figura IV. 117, sobre el que se señala los puntos de recogida de muestras (M1, M2 y M3).



**Figura IV. 117:** Representación de las fases líquidas y sólidas formadas durante el proceso completo de conversión para el caso P8. En el eje de abscisas se representa el tiempo, y en el eje de ordenadas se representa la masa total de cada una de las fases formadas.

El proceso de conversión para el caso P8 comenzó con la carga de 154 toneladas de mata procedente del horno Flash. Dicha mata poseía un grado de 64,1% en cobre, y 10,3% en hierro, como se muestra en la tabla IV. 54 de composición de la mata inicial.

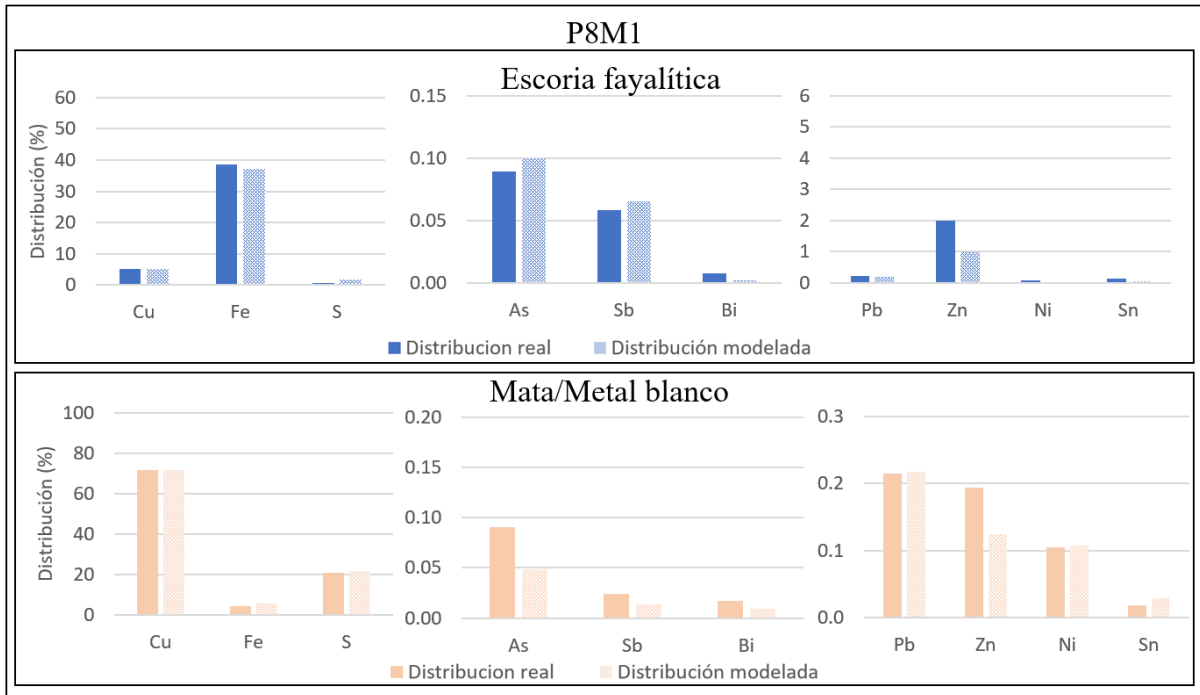
**Tabla IV. 54:** Composición química de la mata FSF inicial en el proceso de conversión P8.

Temp.	Cu	Fe	S	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Pb	Zn	Ni	As	Sb	Bi	
°C	wt%	wt%	wt%	wt%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
<b>Mata FSF</b>	1170	64,1	10,3	24,5	0,06	0,01	0,01	0,01	1896	2012	643	896	248	314

Los resultados comparativos de las muestras reales en comparación con los resultados del modelo CPS para las muestras de escoria fayalítica “sucia” y mata/metal blanco (P8M1) se muestran en la tabla IV. 550 y en la figura IV. 118.

Como puede observarse en la figura IV. 118, la distribución de los elementos cobre, hierro y azufre, en cada una de las fases analizadas (escoria y mata/metal blanco) tienen una semejanza muy próxima entre los resultados, con un error absoluto entre pares no superior al 2% siendo el hierro en la fase escoria fayalítica el elemento químico con más discrepancia entre los resultados empíricos y modelados con 1,63 % de diferencia. Por otro lado, el cobre obtuvo muy buenos resultados de la comparativa entre los datos empíricos y modelados, obteniendo un error relativo inferior a 0,01.

Los elementos As, Sb, Bi, Pb, Zn, Ni y Sn también han tenido una gran similitud entre los pares de resultados empíricos y modelados, destacando los resultados obtenidos para los elementos químicos arsénico, antimonio y plomo en la fase escoria fayalítica, y plomo y níquel en la fase mata/metal blanco cuyos errores relativos, en ambas fases, fueron inferiores a 0,15, y sus errores absolutos nunca superaron el 0,03%.



**Figura IV. 118:** Gráficos comparativos para el muestreo P8M1. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos.

**Tabla IV. 55:** Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P8M1 de las fases escoria fayalítica y mata/metal blanco.

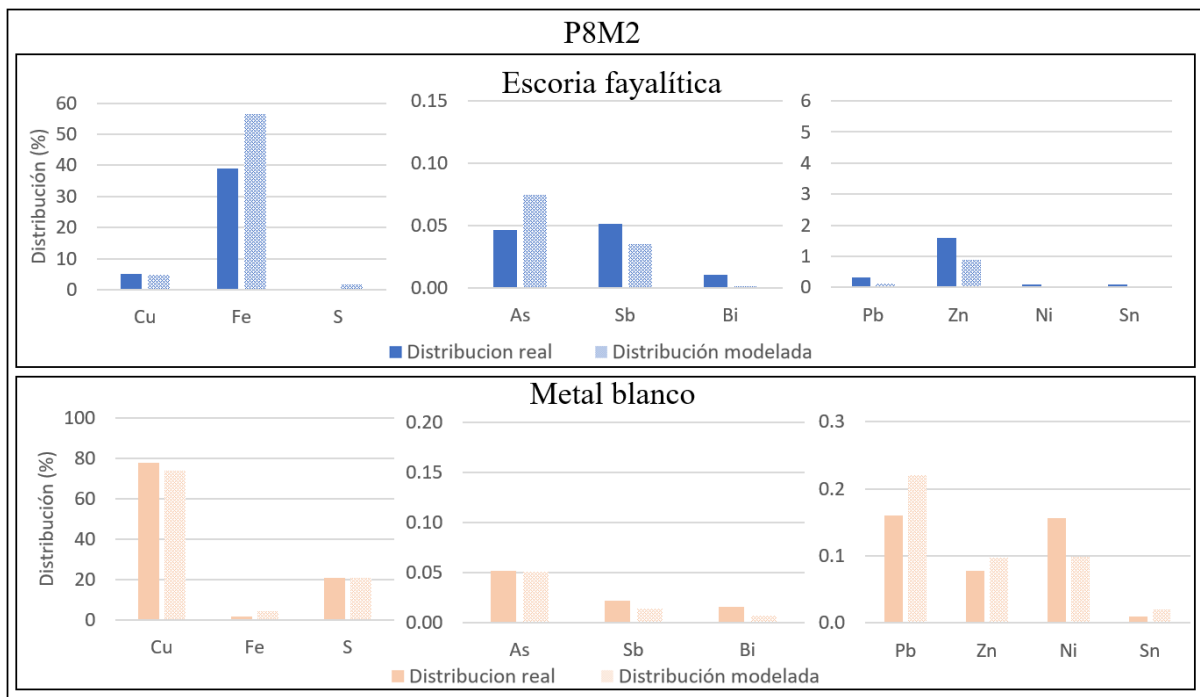
<b>P8M1</b>				
<b>Escoria fayalítica</b>				
	Distribución real	Distribución modelada	Error absoluto	Error relativo
Cu	5,27 %	5,24 %	0,03 %	0,01
Fe	38,72 %	37,09 %	1,63 %	0,04
S	0,52 %	1,75 %	1,22 %	2,34
As	0,09 %	0,10 %	0,01 %	0,11
Sb	0,06 %	0,07 %	0,01 %	0,12
Bi	0,01 %	0,00 %	0,01 %	0,57
Pb	0,22 %	0,19 %	0,03 %	0,14
Zn	1,98 %	0,99 %	0,99 %	0,50
Ni	0,09 %	0,02 %	0,07 %	0,77
Sn	0,14 %	0,05 %	0,09 %	0,63
<b>Mata/Metal blanco</b>				
	Distribución real	Distribución modelada	Error absoluto	Error relativo
Cu	71,91 %	72,02 %	0,11 %	0,00
Fe	4,46 %	5,67 %	1,21 %	0,27
S	20,63 %	21,54 %	0,91 %	0,04
As	0,09 %	0,05 %	0,04 %	0,44
Sb	0,02 %	0,01 %	0,01 %	0,41
Bi	0,02 %	0,01 %	0,01 %	0,39
Pb	0,21 %	0,22 %	0,00 %	0,01
Zn	0,19 %	0,12 %	0,07 %	0,35
Ni	0,10 %	0,11 %	0,00 %	0,03
Sn	0,02 %	0,03 %	0,01 %	0,50

Los resultados comparativos de las muestras reales en comparación con los resultados del modelo CPS para las muestras de escoria fayalítica “sucia” y metal blanco (P8M2) se muestran en la tabla IV. 56 y en la figura IV. 119.

La comparación de los resultados de las muestras de escoria fayalítica y metal blanco para los elementos Cu, Fe y S muestran nuevamente una alta proximidad entre pares de muestras. Cabe destacar los resultados obtenidos para el cobre en ambas fases analizadas, cuyos errores relativos son inferiores a 0,05.

Entre los elementos As, Sb, Bi, Pb, Zn, Ni y Sn, destacan los resultados obtenidos para la muestra de metal blanco cuyas diferencias entre los resultados de las muestras empíricas y los datos modelados obtuvieron unos errores relativo muy bajos, como por ejemplo los elementos químicos antimonio y bismuto cuyos resultados analíticos y modelados son casi idénticos para la fase escoria fayalítica.

En el caso de la comparativa realizada para los elementos minoritarios (As, Sb, Bi, Pb, Zn, Ni y Sn), en ambos tipos de muestras (Escoria fayalítica y metal blanco) los resultados obtenidos son considerablemente próximos entre sí. Destacan los errores absolutos obtenidos en la fase metal blanco cuyos resultados no superaron el 0,06%.



**Figura IV. 119:** Gráficos comparativos para el muestreo P8M2. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos.

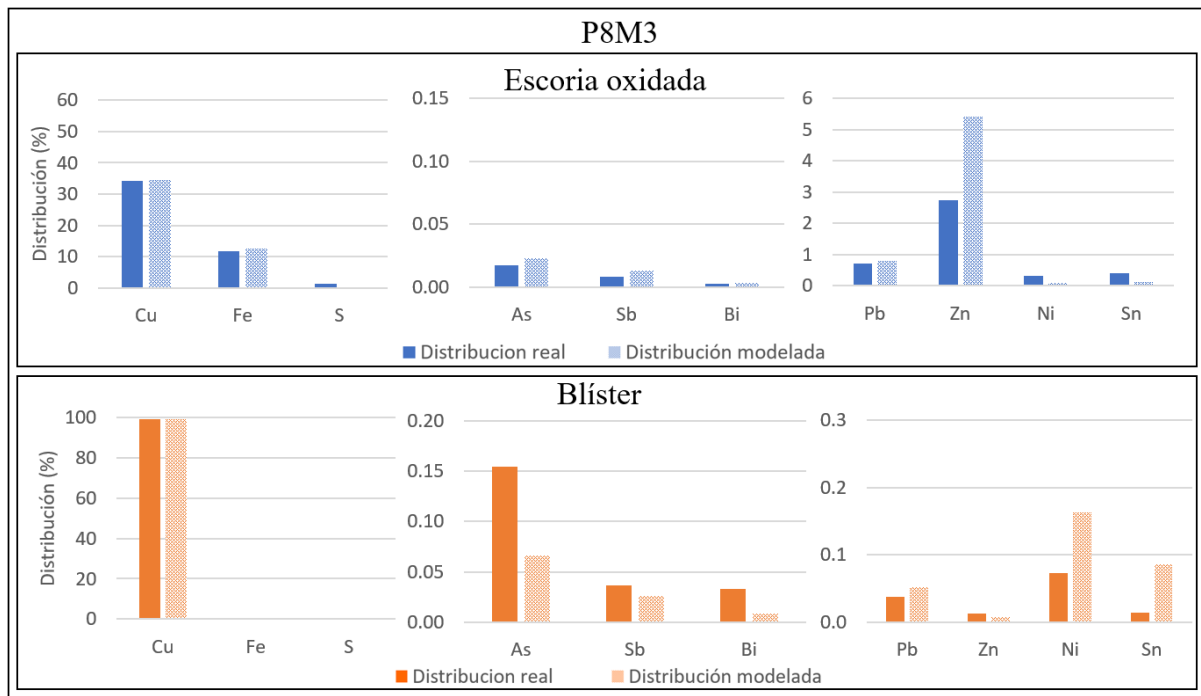
**Tabla IV. 56:** Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P8M2 de las fases escoria fayalítica y metal blanco.

<b>P8M2</b>				
<b>Escoria fayalítica</b>				
	Distribución real	Distribución modelada	Error absoluto	Error relativo
Cu	5,04 %	4,95 %	0,09 %	0,02
Fe	38,97 %	56,62 %	17,65 %	0,45
S	0,29 %	1,60 %	1,31 %	4,49
As	0,05 %	0,07 %	0,02 %	0,40
Sb	0,05 %	0,04 %	0,01 %	0,20
Bi	0,01 %	0,00 %	0,01 %	0,88
Pb	0,32 %	0,12 %	0,20 %	0,62
Zn	1,59 %	0,87 %	0,72 %	0,45
Ni	0,10 %	0,02 %	0,08 %	0,77
Sn	0,08 %	0,04 %	0,04 %	0,49
<b>Metal blanco</b>				
	Distribución real	Distribución modelada	Error absoluto	Error relativo
Cu	77,71 %	74,16 %	3,55 %	0,05
Fe	1,46 %	4,12 %	2,66 %	1,82
S	20,91 %	20,99 %	0,08 %	0,00
As	0,05 %	0,05 %	0,00 %	0,03
Sb	0,02 %	0,01 %	0,01 %	0,35
Bi	0,02 %	0,01 %	0,01 %	0,42
Pb	0,16 %	0,22 %	0,06 %	0,37
Zn	0,08 %	0,10 %	0,02 %	0,24
Ni	0,16 %	0,10 %	0,06 %	0,36
Sn	0,01 %	0,02 %	0,01 %	0,97

Los resultados comparativos de las muestras reales en comparación con los resultados del modelo CPS para las muestras de escoria oxidada y blíster (P8M3) se muestran en la tabla IV. 57 y en la figura IV. 120.

La comparativa ha sido óptima para los elementos cobre, hierro y azufre, entre los pares de muestras empíricos y modelados, en las fases escoria oxidada y blíster. Destacan los resultados obtenidos en la comparativa de la fase blíster en la cual los errores absolutos han sido inferiores al 0,2%.

En el caso de la comparativa entre los elementos As, Sb, Bi, Pb, Zn, Ni y Sn para la fase blíster, los errores absolutos obtenidos no superaron el 0,1%, mientras que los comparativa para la fase escoria oxidada obtuvieron resultados muy próximos entre los elementos químicos antimonio, bismuto y plomo, siendo sus errores relativos inferiores a 0,12.



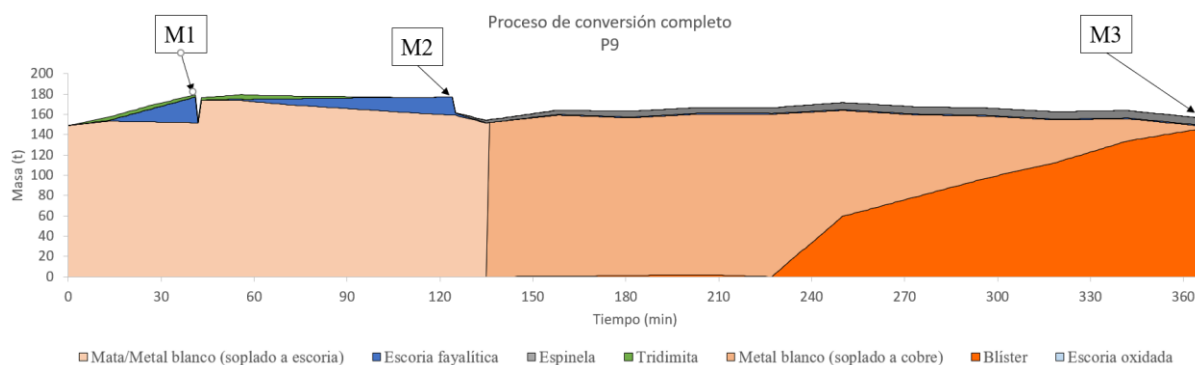
**Figura IV. 120:** Gráficos comparativos para el muestreo P8M3. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos.

**Tabla IV. 57:** Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P8M3 de las fases escoria oxidada y blíster.

<b>P8M3</b>				
<b>Escoria oxidada</b>				
	Distribución real	Distribución modelada	Error absoluto	Error relativo
Cu	34,27 %	34,4 %	0,13 %	0,00
Fe	11,72 %	12,47 %	0,75 %	0,06
S	1,35 %	0,08 %	1,27 %	0,94
As	0,02 %	0,02 %	0,00 %	0,21
Sb	0,01 %	0,01 %	0,00 %	0,07
Bi	0,00 %	0,00 %	0,00 %	0,12
Pb	0,71 %	0,79 %	0,08 %	0,11
Zn	2,73 %	5,41 %	2,68 %	0,98
Ni	0,33 %	0,09 %	0,23 %	0,71
Sn	0,4 %	0,13 %	0,26 %	0,65
<b>Blíster</b>				
	Distribución real	Distribución modelada	Error absoluto	Error relativo
Cu	99,17 %	99,18 %	0,01 %	0,00
Fe	0,00 %	0,00 %	0,00 %	0,20
S	0,05 %	0,24 %	0,19 %	3,80
As	0,15 %	0,07 %	0,08 %	0,52
Sb	0,04 %	0,03 %	0,01 %	0,25
Bi	0,03 %	0,01 %	0,02 %	0,61
Pb	0,04 %	0,05 %	0,01 %	0,25
Zn	0,01 %	0,01 %	0,00 %	0,30
Ni	0,07 %	0,16 %	0,09 %	1,23
Sn	0,01 %	0,09 %	0,07 %	5,18

### Comparativa para el proceso P9:

La evolución metalúrgica del proceso de conversión P9 es representada gráficamente en la figura IV. 121, sobre el que se señala los puntos de recogida de muestras (M1, M2 y M3).



**Figura IV. 121:** Representación de las fases líquidas y sólidas formadas durante el proceso completo de conversión para el caso P9. En el eje de abscisas se representa el tiempo, y en el eje de ordenadas se representa la masa total de cada una de las fases formadas.

El proceso de conversión para el caso P9 comenzó con la carga de 149 toneladas de mata procedente del horno Flash. Dicha mata poseía un grado de 63,9% en cobre, y 10,7% en hierro, como se muestra en la tabla IV. 58 de composición de la mata inicial.

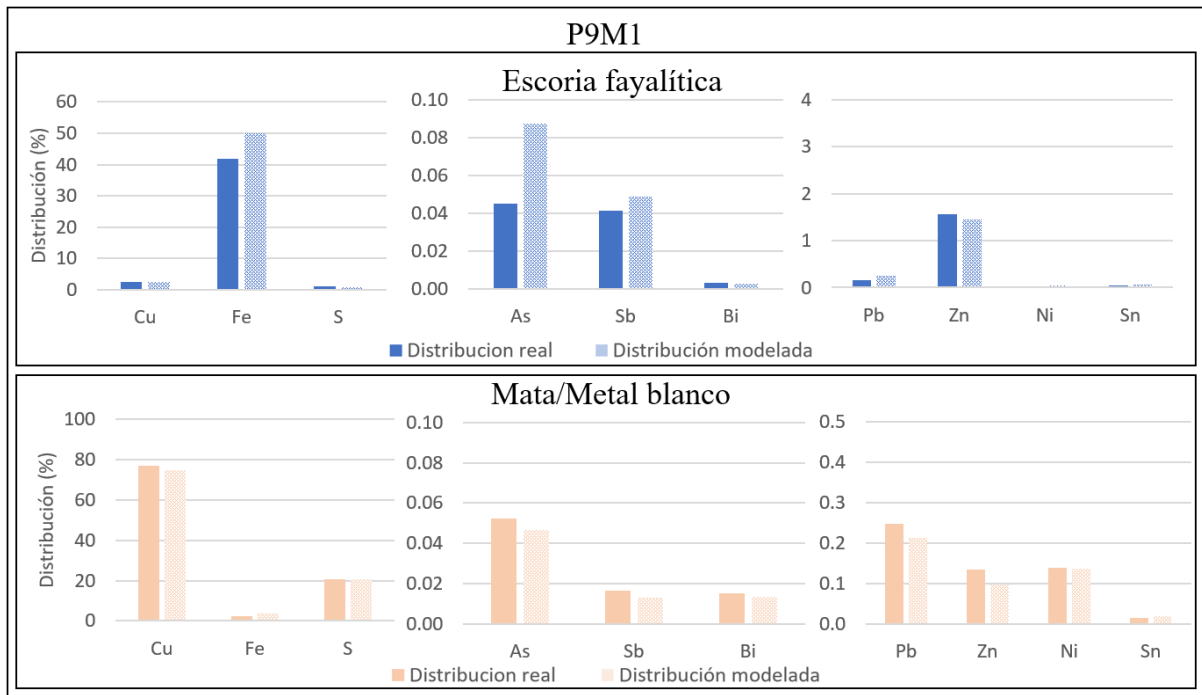
**Tabla IV. 58:** Composición química de la mata FSF inicial en el proceso de conversión P9.

Temp.	Cu	Fe	S	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Pb	Zn	Ni	As	Sb	Bi	
°C	wt%	wt%	wt%	wt%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
<b>Mata FSF</b>	1170	63,9	10,7	24,4	0,22	0,01	0,01	0,01	1786	2410	594	753	301	487

Los resultados comparativos de las muestras reales en comparación con los resultados del modelo CPS para las muestras de escoria fayalítica “sucia” y mata/metal blanco (P9M1) se muestran en la tabla IV. 59 y en la figura IV. 122.

Como puede observarse en la figura IV. 122, la distribución de los elementos cobre, hierro y azufre, en cada una de las fases analizadas (escoria y mata/metal blanco) tienen una semejanza muy próxima entre los resultados, con un error absoluto entre pares no superior al 2%, a excepción del hierro en la escoria oxidada el cual obtuvo un error absoluto del 8%. Destacan, en ambas fases, los errores absolutos obtenidos de la comparación del elemento químico cobre, en la cual los valores obtenidos no superaron el 2%.

Los elementos As, Sb, Bi, Pb, Zn, Ni y Sn también han tenido una gran similitud entre los pares de resultados empíricos y modelados, destacando los resultados obtenidos para los elementos químicos antimonio, bismuto y níquel en ambas fases analizadas, en las cuales los errores absolutos han sido muy próximos a cero y los errores relativos inferiores a 0,18.



**Figura IV. 122:** Gráficos comparativos para el muestreo P9M1. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos.

**Tabla IV. 59:** Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P9M1 de las fases escoria fayalítica y mata/metal blanco.

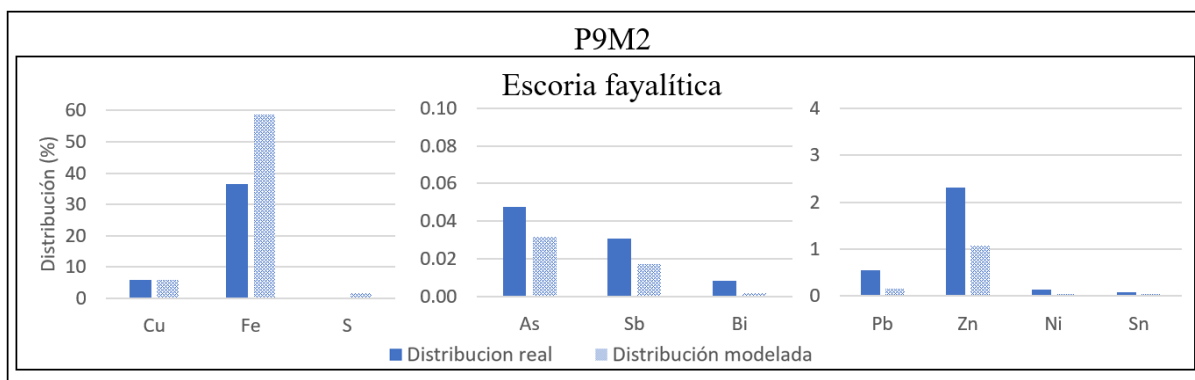
<b>P9M1</b>				
<b>Escoria fayalítica</b>				
	Distribución real	Distribución modelada	Error absoluto	Error relativo
Cu	2,44 %	2,42 %	0,02 %	0,01
Fe	41,90 %	49,99 %	8,09 %	0,19
S	1,06 %	0,77 %	0,29 %	0,27
As	0,04 %	0,09 %	0,04 %	0,94
Sb	0,04 %	0,05 %	0,01 %	0,18
Bi	0,00 %	0,00 %	0,00 %	0,05
Pb	0,16 %	0,25 %	0,09 %	0,53
Zn	1,57 %	1,45 %	0,12 %	0,07
Ni	0,03 %	0,04 %	0,00 %	0,13
Sn	0,05 %	0,07 %	0,01 %	0,22
<b>Mata/Metal blanco</b>				
	Distribución real	Distribución modelada	Error absoluto	Error relativo
Cu	76,77 %	74,92 %	1,85 %	0,02
Fe	2,31 %	3,49 %	1,17 %	0,51
S	20,82 %	20,86 %	0,03 %	0,00
As	0,05 %	0,05 %	0,01 %	0,11
Sb	0,02 %	0,01 %	0,00 %	0,17
Bi	0,02 %	0,01 %	0,00 %	0,09
Pb	0,25 %	0,21 %	0,04 %	0,14
Zn	0,13 %	0,10 %	0,03 %	0,22
Ni	0,14 %	0,14 %	0,00 %	0,01
Sn	0,01 %	0,02 %	0,01 %	0,37

Los resultados comparativos de las muestras reales en comparación con los resultados del modelo CPS para las muestras de escoria fayalítica “sucia” (P9M2) se muestran en la tabla IV. 60 y en la figura IV. 123.

En este muestreo solo se obtuvo un tipo de muestra; Escoria fayalítica recogida desde el chorro de vertido de escoria hacia la cuba de recogida. La muestra de metal blanco no pudo recogerse debido a que la superficie del baño contenía aún escoria, por lo que la posible recogida de una muestra de metal blanco estaría contaminada con escoria fayalítica.

La comparativa realizada para los elementos cobre, hierro y azufre, entre los pares de muestras empíricos y modelados para la fase escoria fayalítica muestran una alta similitud para el análisis del cobre y el azufre con errores absolutos inferiores al 1,5%, mientras que el hierro obtuvo un error absoluto mayor, alcanzando el 22%.

En el caso de la comparativa entre los elementos As, Sb, Bi, Pb, Zn, Ni y Sn para la fase escoria fayalítica, los resultados obtenidos fueron muy buenos destacando el arsénico, antimonio y bismuto con errores absolutos inferiores al 0,02%.



**Figura IV. 123:** Gráficos comparativos para el muestreo P9M2. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos.

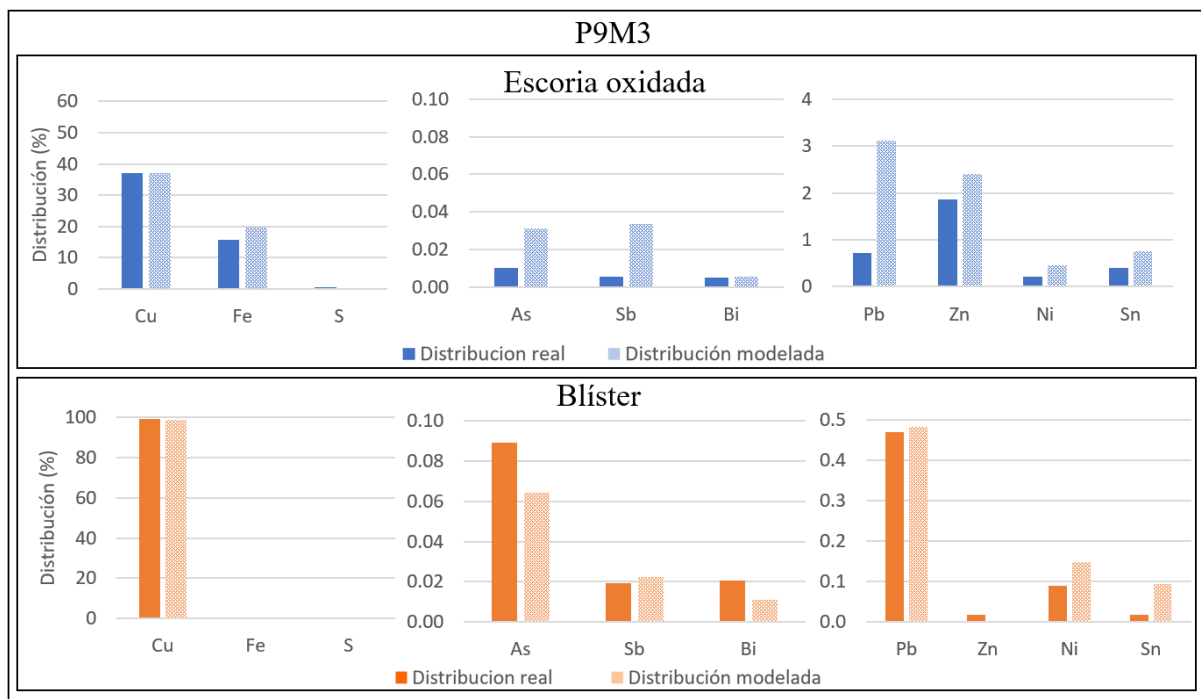
**Tabla IV. 60:** Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P9M2 de la fase escoria fayalítica.

P9M2				
Escoria fayalítica				
	Distribución real	Distribución modelada	Error absoluto	Error relativo
Cu	5,87 %	5,86 %	0,01 %	0,00
Fe	36,55 %	58,79 %	22,24 %	0,61
S	0,14 %	1,53 %	1,38 %	9,61
As	0,05 %	0,03 %	0,02 %	0,32
Sb	0,03 %	0,02 %	0,01 %	0,32
Bi	0,01 %	0,00 %	0,01 %	0,65
Pb	0,56 %	0,16 %	0,39 %	0,70
Zn	2,31 %	1,07 %	1,24 %	0,54
Ni	0,14 %	0,04 %	0,10 %	0,69
Sn	0,09 %	0,05 %	0,04 %	0,44

Los resultados comparativos de las muestras reales en comparación con los resultados del modelo CPS para las muestras de escoria oxidada y blíster (P9M3) se muestran en la tabla IV. 61 y en la figura IV. 124.

Mediante la comparativa realizada para los elementos Cu, Fe y S en las fases escoria oxidada y blíster entre los pares de muestras empíricas y modeladas se obtuvieron resultados de gran exactitud. Destacan los resultados obtenidos para la fase escoria oxidada en la que los errores absolutos obtenidos tuvieron valores muy bajos, siendo el cobre el elemento químico más discrepante con un error absoluto del 3,96%. En la comparativa realizada en la fase blíster para los elementos mayoritarios, los resultados de los errores absolutos destacan por ser inferiores a 0,5%.

En el caso de la comparativa entre los elementos As, Sb, Bi, Pb, Zn, Ni y Sn para la fase blíster, los errores absolutos obtenidos no superaron el 0,07%, mientras que los comparativa para la fase escoria oxidada obtuvieron resultados muy próximos entre los elementos químicos bismuto y zinc, siendo sus errores relativos inferiores a 0,3.



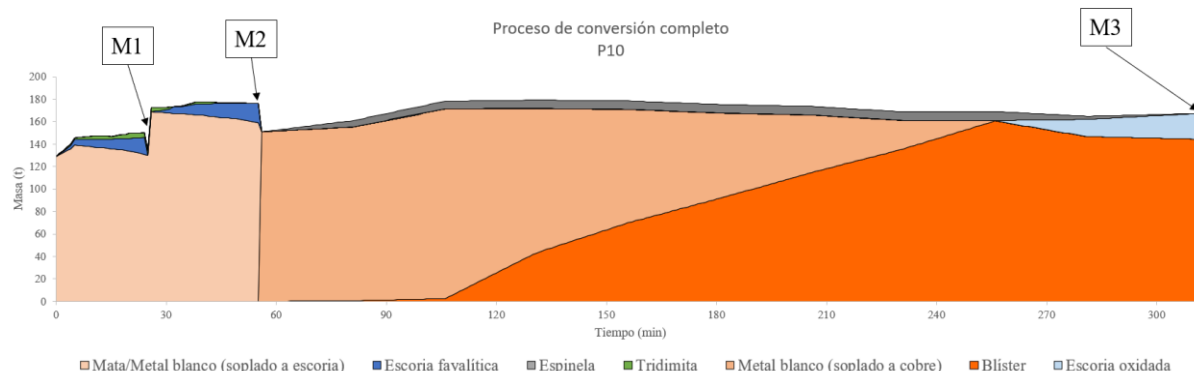
**Figura IV. 124:** Gráficos comparativos para el muestreo P9M3. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos.

**Tabla IV. 61:** Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P9M3 de las fases escoria oxidada y blíster.

<b>P9M3</b>				
<b>Escoria oxidada</b>				
	Distribución real	Distribución modelada	Error absoluto	Error relativo
Cu	37,05 %	36,96 %	0,09 %	0,00
Fe	15,68 %	19,64 %	3,96 %	0,25
S	0,62 %	0,01 %	0,61 %	0,98
As	0,01 %	0,03 %	0,02 %	1,95
Sb	0,01 %	0,03 %	0,02 %	2,00
Bi	0,01 %	0,01 %	0,00 %	0,05
Pb	0,71 %	3,13 %	2,42 %	3,40
Zn	1,85 %	2,40 %	0,54 %	0,29
Ni	0,21 %	0,45 %	0,24 %	1,13
Sn	0,40 %	0,76 %	0,36 %	0,89
<b>Blíster</b>				
	Distribución real	Distribución modelada	Error absoluto	Error relativo
Cu	99,16 %	98,69 %	0,47 %	0,00
Fe	0,00 %	0,00 %	0,00 %	0,12
S	0,02 %	0,03 %	0,01 %	0,41
As	0,09 %	0,06 %	0,03 %	0,28
Sb	0,02 %	0,02 %	0,00 %	0,09
Bi	0,02 %	0,01 %	0,01 %	0,47
Pb	0,47 %	0,48 %	0,01 %	0,02
Zn	0,02 %	0,00 %	0,01 %	0,68
Ni	0,09 %	0,15 %	0,06 %	0,66
Sn	0,02 %	0,09 %	0,07 %	3,50

## Comparativa para el proceso P10:

La evolución metalúrgica del proceso de conversión P10 es representada gráficamente en la figura IV. 125, sobre el que se señala los puntos de recogida de muestras (M1, M2 y M3).



**Figura IV. 125:** Representación de las fases líquidas y sólidas formadas durante el proceso completo de conversión para el caso P10. En el eje de abscisas se representa el tiempo, y en el eje de ordenadas se representa la masa total de cada una de las fases formadas.

El proceso de conversión para el caso P10 comenzó con la carga de 129 toneladas de mata procedente del horno Flash. Dicha mata poseía un grado de 65,6% en cobre, y 9,2% en hierro, como se muestra en la tabla IV. 62 de composición de la mata inicial.

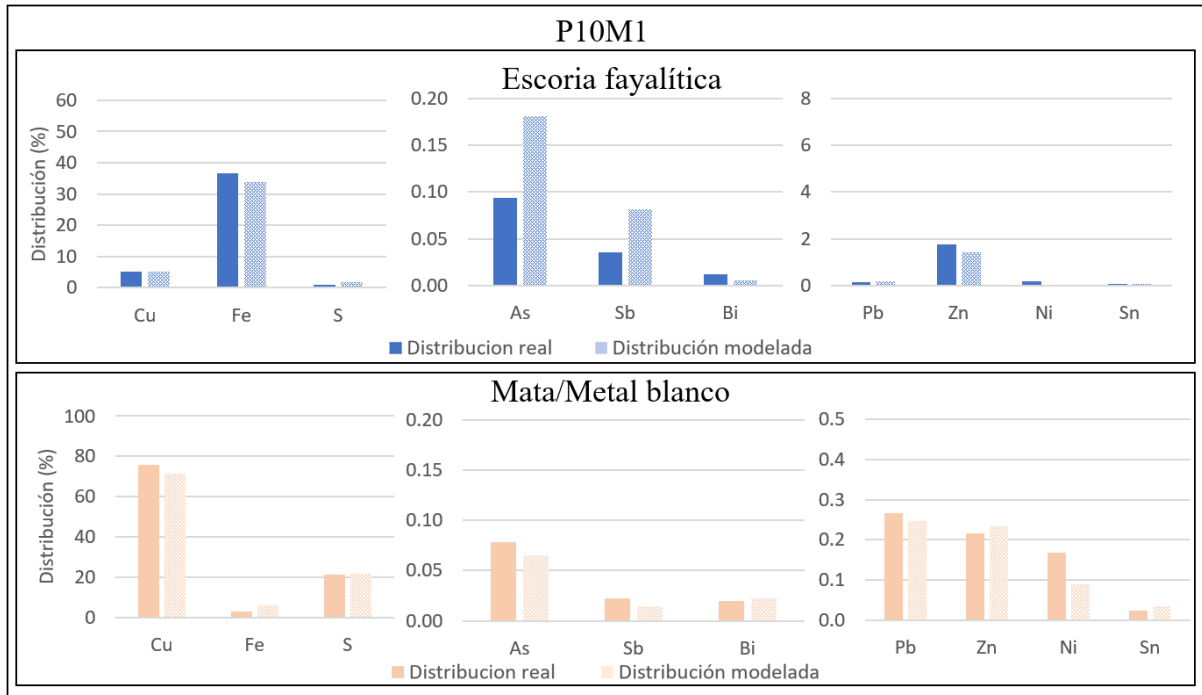
**Tabla IV. 62:** Composición química de la mata FSF inicial en el proceso de conversión P10.

Temp.	Cu	Fe	S	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Pb	Zn	Ni	As	Sb	Bi	
°C	wt%	wt%	wt%	wt%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
<b>Mata FSF</b>	1170	65,6	9,2	24,0	0,06	0,03	0,14	0,01	1885	2006	629	995	255	366

Los resultados comparativos de las muestras reales en comparación con los resultados del modelo CPS para las muestras de escoria fayalítica “sucia” y mata/metal blanco (P10M1) se muestran en la tabla IV. 63 y en la figura IV. 126.

Como puede observarse en la figura IV. 126, la distribución de los elementos cobre, hierro y azufre, en cada una de las fases analizadas (escoria y mata/metal blanco) tienen una semejanza muy próxima entre los resultados, con un error absoluto entre pares no superior al 5% siendo el cobre en la fase mata/metal blanco el elemento químico con más discrepancia entre los resultados empíricos y modelados con 4,46% de diferencia, y un error relativo de 0,06.

Los elementos químicos As, Sb, Bi, Pb, Zn, Ni y Sn también han tenido una gran similitud entre los pares de resultados empíricos y modelados, destacando los resultados obtenidos para los pares de muestras empíricos-modelados de la fase mata/metal blanco, en la cual tanto los errores absolutos como los errores relativos obtuvieron valores considerablemente bajos.



**Figura IV. 126:** Gráficos comparativos para el muestreo P10M1. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos.

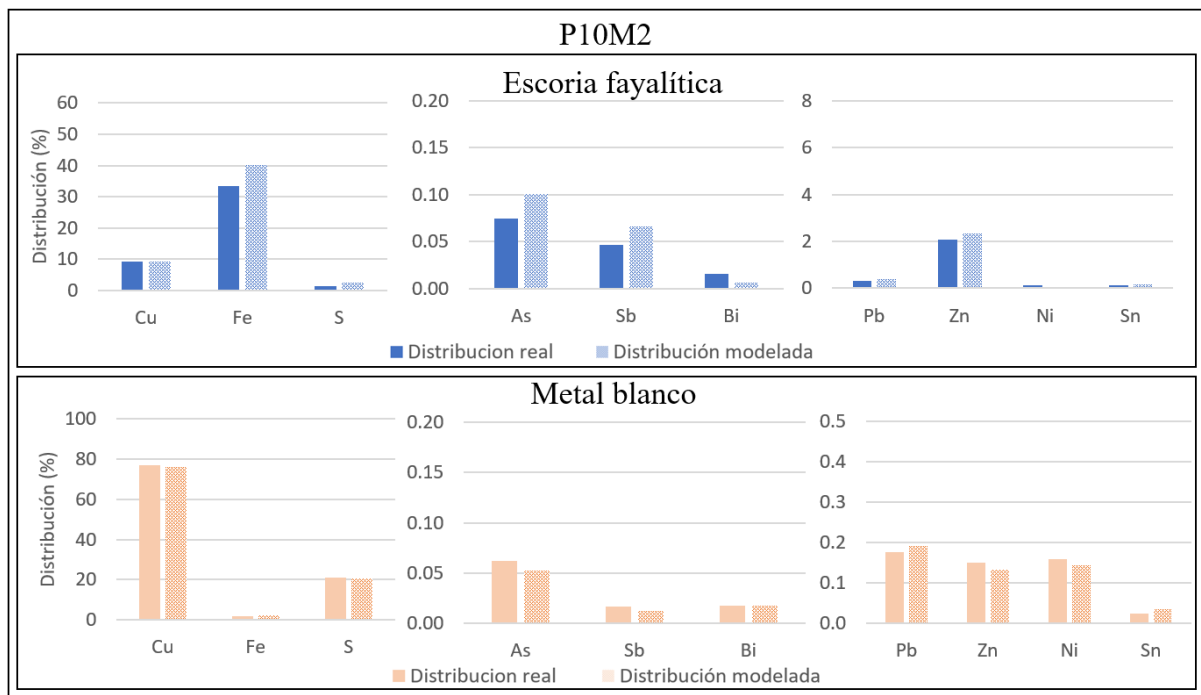
**Tabla IV. 63:** Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P10M1 de las fases escoria fayalítica y mata/metal blanco.

<b>P10M1</b>				
<b>Escoria fayalítica</b>				
	Distribución real	Distribución modelada	Error absoluto	Error relativo
Cu	5,15 %	5,15 %	0,00 %	0,00
Fe	36,6 %	33,71 %	2,89 %	0,08
S	0,80 %	1,75 %	0,95 %	1,19
As	0,09 %	0,18 %	0,09 %	0,92
Sb	0,04 %	0,08 %	0,04 %	1,00
Bi	0,01 %	0,01 %	0,00 %	0,12
Pb	0,16 %	0,17 %	0,01 %	0,06
Zn	1,76 %	1,42 %	0,33 %	0,19
Ni	0,17 %	0,01 %	0,16 %	0,93
Sn	0,09 %	0,06 %	0,03 %	0,33
<b>Mata/Metal blanco</b>				
	Distribución real	Distribución modelada	Error absoluto	Error relativo
Cu	75,82 %	71,36 %	4,46 %	0,06
Fe	2,87 %	6,01 %	3,14 %	1,09
S	21,14 %	21,71 %	0,57 %	0,03
As	0,08 %	0,06 %	0,01 %	0,17
Sb	0,02 %	0,01 %	0,01 %	0,35
Bi	0,02 %	0,02 %	0,00 %	0,08
Pb	0,27 %	0,25 %	0,02 %	0,07
Zn	0,22 %	0,23 %	0,01 %	0,05
Ni	0,17 %	0,09 %	0,08 %	0,47
Sn	0,02 %	0,04 %	0,01 %	0,45

Los resultados comparativos de las muestras reales en comparación con los resultados del modelo CPS para las muestras de escoria fayalítica “sucia” y metal blanco (P10M2) se muestran en la tabla IV. 64 y en la figura IV. 127.

La comparación de los resultados de las muestras de escoria fayalítica y metal blanco para los elementos Cu, Fe y S muestran nuevamente una alta proximidad entre pares de muestras. En este caso, la mayor diferencia entre estos elementos la encontramos para el hierro, con un error relativo de 0,2. En esta comparativa también destaca el elemento químico cobre, en ambas fases analizadas, el cual obtuvo un error relativo menor a 0,02 en ambos casos.

Las comparaciones realizadas entre los pares de muestras empíricos-modelados para los elementos As, Sb, Bi, Pb, Zn, Ni y Sn, en ambos tipos de muestras (Escoria fayalítica y metal blanco) son considerablemente próximas entre sí. Cabe destacar la comparativa realizada en la fase fundida metal blanco en la cual los errores absolutos de todos los elementos analizados no superaron en ningún caso el 0,02%.



**Figura IV. 127:** Gráficos comparativos para el muestreo P10M2. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos.

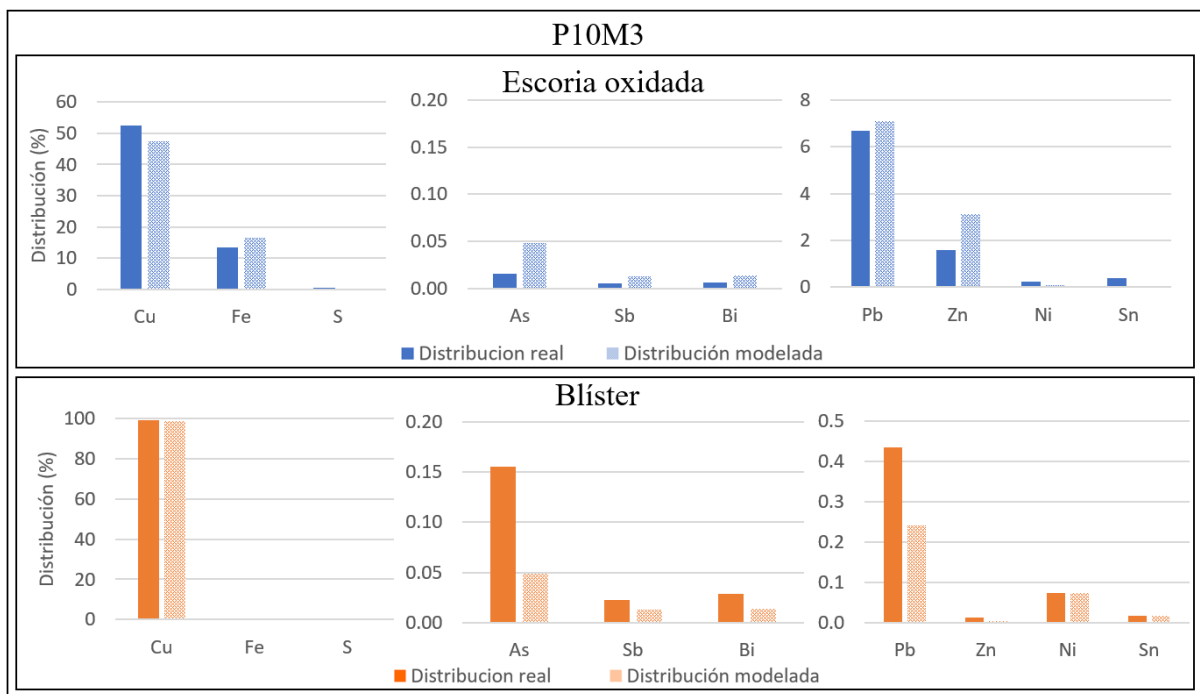
**Tabla IV. 64:** Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P10M2 de las fases escoria fayalítica y metal blanco.

<b>P10M2</b>				
<b>Escoria fayalítica</b>				
	Distribución real	Distribución modelada	Error absoluto	Error relativo
Cu	9,29 %	9,29 %	0,00 %	0,00
Fe	33,29 %	40,07 %	6,78 %	0,20
S	1,47 %	2,37 %	0,90 %	0,61
As	0,07 %	0,10 %	0,03 %	0,35
Sb	0,05 %	0,07 %	0,02 %	0,40
Bi	0,02 %	0,01 %	0,01 %	0,44
Pb	0,30 %	0,40 %	0,10 %	0,33
Zn	2,08 %	2,34 %	0,26 %	0,12
Ni	0,12 %	0,05 %	0,07 %	0,55
Sn	0,14 %	0,15 %	0,01 %	0,07
<b>Metal blanco</b>				
	Distribución real	Distribución modelada	Error absoluto	Error relativo
Cu	77,01 %	76,19 %	0,82 %	0,01
Fe	1,72 %	2,40 %	0,68 %	0,39
S	21,05 %	20,7 %	0,35 %	0,02
As	0,06 %	0,05 %	0,01 %	0,16
Sb	0,02 %	0,01 %	0,00 %	0,24
Bi	0,02 %	0,02 %	0,00 %	0,02
Pb	0,18 %	0,19 %	0,01 %	0,06
Zn	0,15 %	0,13 %	0,02 %	0,11
Ni	0,16 %	0,14 %	0,01 %	0,09
Sn	0,02 %	0,03 %	0,01 %	0,44

Los resultados comparativos de las muestras reales en comparación con los resultados del modelo CPS para las muestras de escoria oxidada y blíster (P10M3) se muestran en la tabla IV. 65 y en la figura IV. 128.

La comparativa ha sido óptima para los elementos cobre, hierro y azufre, entre los pares de muestras empíricos y modelados, en las fases escoria oxidada y blíster. Destacan los resultados obtenidos en la comparativa de la fase blíster en la cual los errores absolutos han sido inferiores al 0,3%.

En el caso de la comparativa entre los elementos As, Sb, Bi, Pb, Zn, Ni y Sn para la fase blíster, los errores absolutos obtenidos no superaron el 0,2%, mientras que los comparativa para la fase escoria oxidada fue menos ajustada, aunque también se obtuvieron resultados muy próximos entre los elementos químicos arsénico, antimonio y bismuto, siendo sus errores absolutos próximos a cero.



**Figura IV. 128:** Gráficos comparativos para el muestreo P10M3. En el eje de abscisas se representa cada uno de los elementos estudiados, y en el eje de ordenadas se representa el porcentaje de cada uno de ellos.

**Tabla IV. 65:** Composiciones químicas para las muestras procedentes del muestreo P10M3 de las fases escoria oxidada y blíster.

<b>P10M3</b>				
<b>Escoria oxidada</b>				
	Distribución real	Distribución modelada	Error absoluto	Error relativo
Cu	40,00 %	47,38 %	5,19 %	0,10
Fe	13,53 %	16,41 %	2,88 %	0,21
S	0,48 %	0,00 %	0,48 %	0,99
As	0,02 %	0,05 %	0,03 %	1,50
Sb	0,01 %	0,01 %	0,00 %	0,68
Bi	0,01 %	0,01 %	0,00 %	0,78
Pb	6,68 %	7,08 %	0,40 %	0,06
Zn	1,60 %	3,14 %	1,54 %	0,96
Ni	0,22 %	0,07 %	0,15 %	0,67
Sn	0,38 %	0,02 %	0,36 %	0,94
<b>Blíster</b>				
	Distribución real	Distribución modelada	Error absoluto	Error relativo
Cu	99,06 %	98,85 %	0,21 %	0,00
Fe	0,00 %	0,00 %	0,00 %	0,07
S	0,04 %	0,01 %	0,03 %	0,75
As	0,16 %	0,05 %	0,11 %	0,67
Sb	0,02 %	0,01 %	0,01 %	0,43
Bi	0,03 %	0,01 %	0,01 %	0,48
Pb	0,44 %	0,24 %	0,20 %	0,44
Zn	0,01 %	0,00 %	0,01 %	0,65
Ni	0,07 %	0,07 %	0,00 %	0,02
Sn	0,02 %	0,02 %	0,00 %	0,02

#### **IV. 5.3. Estudio de situaciones anómalas en el proceso de conversión mediante el modelo CPS.**

Se ha utilizado el modelo CPS desarrollado durante esta tesis como una herramienta para determinar los posibles efectos producidos por diferentes situaciones que pudieran ocurrir durante el proceso de conversión.

Los ejemplos mostrados en este apartado solo son los efectos producidos por algunas de las muchas situaciones anómalas que pudieran ocurrir durante el proceso de conversión.

Se han seleccionado cinco posibles casos por ser considerados los más recurrentes, y/o los que podrían ocasionar más inconvenientes al proceso de conversión y/o al proceso general metalúrgico de obtención del cobre.

##### **IV.5.3.1. Caso 1: Efecto de la carga fría en la etapa de soplado a cobre.**

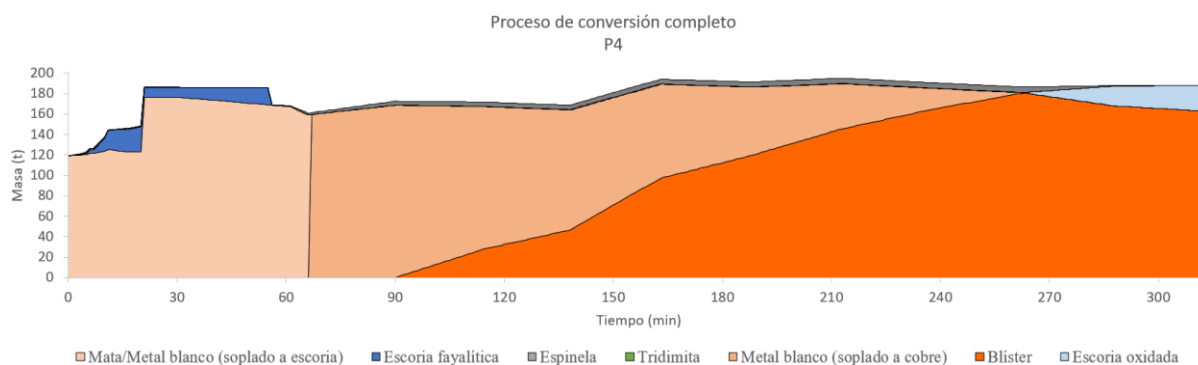
El uso de carga fría durante la etapa de soplado a cobre en el proceso de conversión tiene una doble causa; 1) El control del aumento de temperatura de los fundidos originados por las reacciones exotérmicas llevadas a cabo durante la etapa de soplado a cobre, y 2) la oportunidad de reciclaje de materiales ricos en cobre.

Se ha estudiado el efecto térmico y las consecuencias derivadas de la no utilización de carga fría durante el soplado a cobre en un convertidor Peirce-Smith. Se ha utilizado un caso ya expuesto en esta tesis en el apartado IV. 5.2 para realizar las correspondientes modificaciones en el modelo y así poder hacer una comparativa entre los resultados de ambas situaciones (Caso P4 y caso P4 modificado).

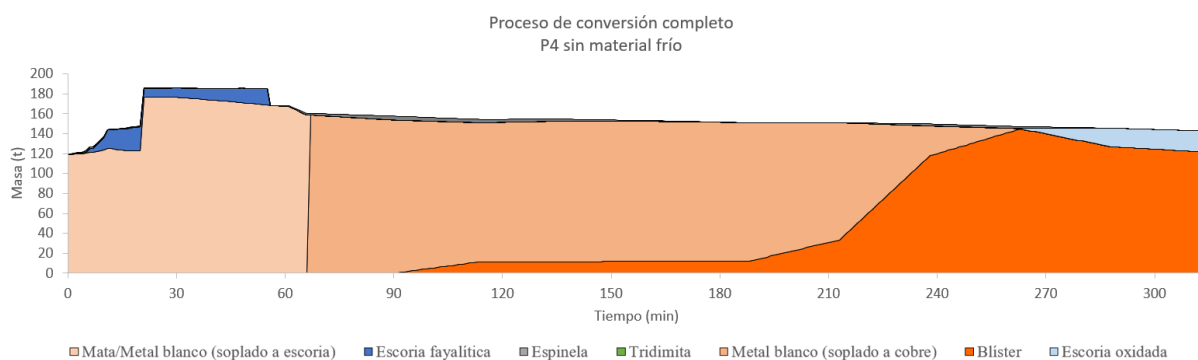
Los datos utilizados para la realización de los cálculos del efecto producido sobre el procesamiento de metal blanco, durante la etapa de soplado a cobre, en un sistema sin introducción de carga fría para la regulación de la temperatura han sido similares a los del caso P4 explicado en el apartado IV. 5.2 de esta tesis. La diferencia entre el caso P4 original y el P4 modificado es la introducción o no de ánodos y esqueletos, como carga fría, durante la etapa de soplado a cobre.

En la figura IV. 129 se representan los resultados de la modelación de un proceso completo de conversión para el caso P4, en el cual se han utilizado todos los materiales necesarios para realizar un proceso de conversión lo más semejante a un proceso real.

La figura IV. 130 representa los resultados de la modelación del caso P4 modificado, en el que se ha eliminado la carga fría.



**Figura IV. 129:** Gráfico de evolución metalúrgica en el que se representa las fases líquidas y sólidas formadas durante el proceso completo de conversión para el caso P4 (con adición de carga fría). En el eje de abscisas se representa el tiempo, y en el eje de ordenadas se representa la masa total de cada una de las fases formadas.



**Figura IV. 130:** Gráfico de evolución metalúrgica en el que se representa las fases líquidas y sólidas formadas durante el proceso completo de conversión para el caso P4 modificado (Sin adición de carga fría). En el eje de abscisas se representa el tiempo, y en el eje de ordenadas se representa la masa total de cada una de las fases formadas.

Uno de los efectos provocados por la falta de carga fría durante la etapa de soplado a cobre es la producción de menos cantidad de fundido blíster debido a la falta de cobre aportado por el material reciclado. La producción de blíster se ralentiza notablemente debido a que el porcentaje de cobre en el sistema es menor en el caso modificado comparado con el caso P4. Como consecuencia del menor contenido de cobre, el porcentaje de azufre en el caso P4 modificado es mayor como puede observarse en la tabla IV. 66.

**Tabla IV. 66:** Composiciones en azufre del sistema en el caso P4 y P4 modificado.

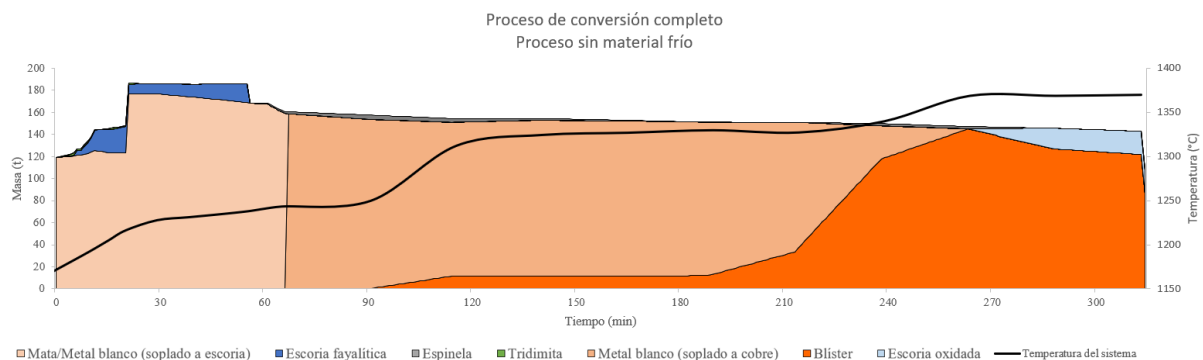
Minuto	90	115	140	165	190	215	240	265	290	315
%S P4	18,1	15,7	13,7	9,6	7,4	5,1	3,0	0,7	0,0	0,0
%S P4 modificado	19,2	17,3	15,9	14,1	12,2	10,3	4,2	0,9	0,0	0,0

El principal efecto de la no adición de carga fría durante la etapa de soplado a cobre, siendo además el efecto más perjudicial sobre el buen mantenimiento de los equipos implicados en el

proceso de conversión, es el aumento de temperatura en el interior del horno convertidor. El aumento de temperatura, seguido de la bajada brusca de temperatura provocada por la retirada del blíster final en la finalización de la etapa de soplado a cobre, provoca un gran choque térmico, lo que induce un alto desgaste del material refractario.

La variación de temperatura en el caso P4 (no modificado, es decir, con adición de carga fría) fue de  $-50^{\circ}\text{C}$ , comenzando la etapa de soplado a cobre con  $1250^{\circ}\text{C}$  y terminando la etapa con  $1200^{\circ}\text{C}$  aproximadamente. En el caso P4 modificado (es decir, sin adición de carga fría) el aumento de temperatura durante la etapa de soplado a cobre sobrepasó los  $150^{\circ}\text{C}$ , comenzando la etapa con  $1250^{\circ}\text{C}$  (al igual que el caso P4) y terminando la etapa con más de  $1370^{\circ}\text{C}$  (Figura IV. 131). La diferencia de temperatura final de la etapa de soplado a cobre entre el caso P4 y el P4 modificado sin adición de carga fría fue de  $170^{\circ}\text{C}$ .

Otro de los efectos observados con el uso de carga fría y con su consecuente aumento de la temperatura, sobre la formación de fases, puede observarse al comparar las figuras IV. 129 y 129 en las que se representan las masas totales de las fases formadas durante todo el proceso de conversión. En esta comparación destaca la fase espinela cristalizada a partir de la escoria oxidada. Durante el proceso P4 modificado (sin carga fría), la temperatura del sistema fue superior al del proceso P4, por lo que la formación de espinela se vio reducida, sobre todo desde el minuto 150 en adelante, debido a que la temperatura del sistema no bajó de la temperatura líquidus que marca el comienzo de la cristalización de la espinela.



**Figura IV. 131:** Gráfico de evolución metalúrgica en el que se representa las fases líquidas y sólidas formadas durante el proceso completo de conversión para el caso P4 modificado (Sin adición de carga fría). En el eje de abscisas se representa el tiempo, en el eje de ordenadas se representa la masa total de cada una de las fases formadas y en el eje de ordenadas secundario se representa la temperatura del sistema.

#### IV. 5.3.2 Caso 2: Efecto de inicio del proceso de conversión con exceso de elementos minoritarios durante la etapa de soplado a escoria.

La composición en elementos minoritarios (As, Sb, Bi, Pb, Zn, Ni y Sn) de la mata inicial y su distribución entre las distintas fases formadas durante el proceso de conversión condicionan la calidad final del blíster formado. Diferentes autores han valorado el estudio del conocimiento de las impurezas en las fundiciones de cobre como Nagamori y Mackey en su publicación de 1978 en la cual resalta la importancia del conocimiento en la distribución de los elementos menores en las fundiciones de cobre afirmando que la fabricación de cobre es una técnica de

control de elementos menores, por lo tanto, un cobre de calidad resulta de una eliminación controlada de elementos menores en el curso de la fundición y el electrorrefinado.

Se ha estudiado el efecto de los principales elementos minoritarios contenidos en la mata FSF de la planta metalúrgica de Atlantic Copper, mediante el modelo CPS. Se han calculado diferentes situaciones en las cuales un sistema de composición normal es comparado con un sistema dopado individualmente para cada elemento químico estudiado.

- Inicio del proceso de conversión con exceso de arsénico.

El arsénico es uno de los elementos presentes en los concentrados de cobre utilizados para la obtención pirometalúrgica del cobre, por lo que, durante el proceso de conversión, el arsénico está presente en la mata FSF utilizada como material principal del proceso en la etapa de soplado a escoria.

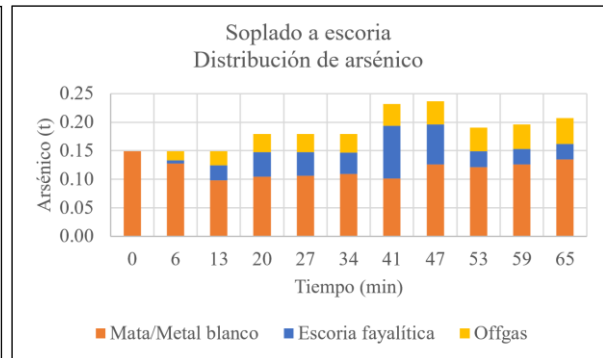
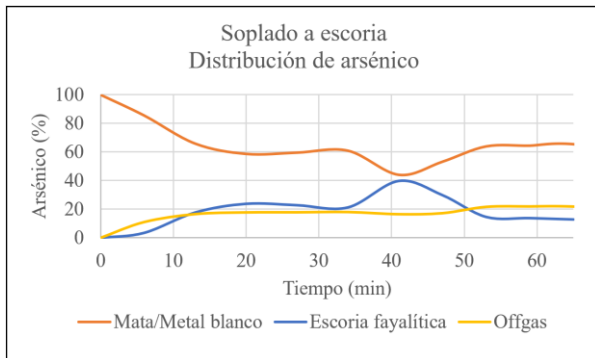
La distribución del arsénico entre las distintas fases formadas durante los procesos de obtención del cobre ha sido estudiada por numerosos autores como Chaubal y Nagamori [1988], Acuña y Yazawa [1987], Wang [2017a] y Chen [2010a y b] los cuales publicaron datos experimentales, bajo diferentes condiciones, para mostrar la distribución del arsénico entre las principales fases formadas. Por otro lado, los experimentos realizados por Shishin y col. y publicados en 2018a y 2019b aportaron la información necesaria para la mejora de la base de datos para el sistema Cu-As y utilizada para la realización del modelo CPS descrito en esta tesis doctoral.

En este apartado va a ser descrita la distribución del arsénico entre las fases coexistentes (Mata/metal blanco, escoria fayalítica y offgas) cuando el soplado a escoria parte de una carga de mata FSF rica en arsénico (0,4% As).

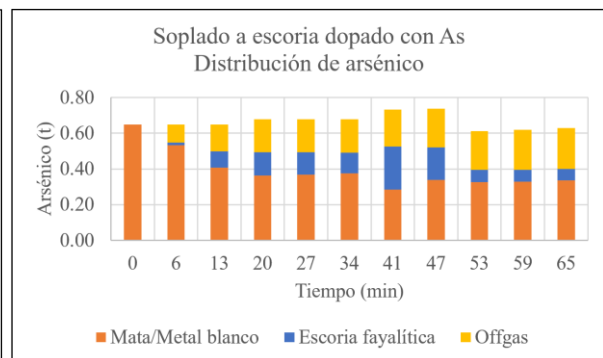
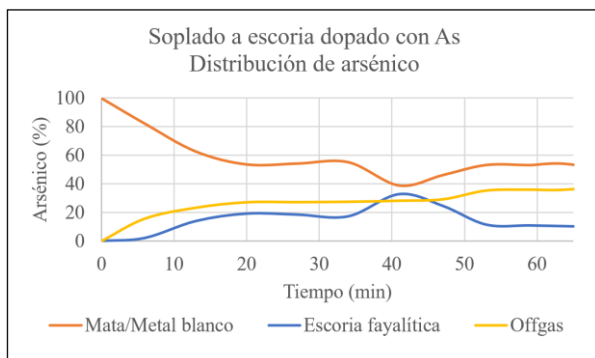
En las figuras IV. 132 y 133 se muestran las distribuciones del arsénico representadas mediante el porcentaje en cada fase y en cantidad total en cada fase respectivamente, y realizadas mediante el cálculo de la etapa de soplado a escoria con el modelo CPS a partir de condiciones normales de inicio de proceso.

En las figuras IV. 134 y 135 se muestran la distribución del arsénico representadas mediante el porcentaje en cada fase y en cantidad total en cada fase respectivamente, y realizadas mediante el cálculo de la etapa de soplado a escoria con el modelo CPS a partir de condiciones de dopado de arsénico al inicio de proceso.

Ambas condiciones de cálculos (condiciones iniciales normales y condiciones iniciales de dopado con arsénico) son mostradas en la tabla IV. 67.



**Figuras IV. 132 y 133:** Distribución del arsénico en un sistema no dopado, entre las fases formadas durante la etapa de soplado a escoria. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de la etapa. En el eje de ordenadas se representa la distribución del arsénico y la masa total del arsénico, respectivamente, entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica y offgas.



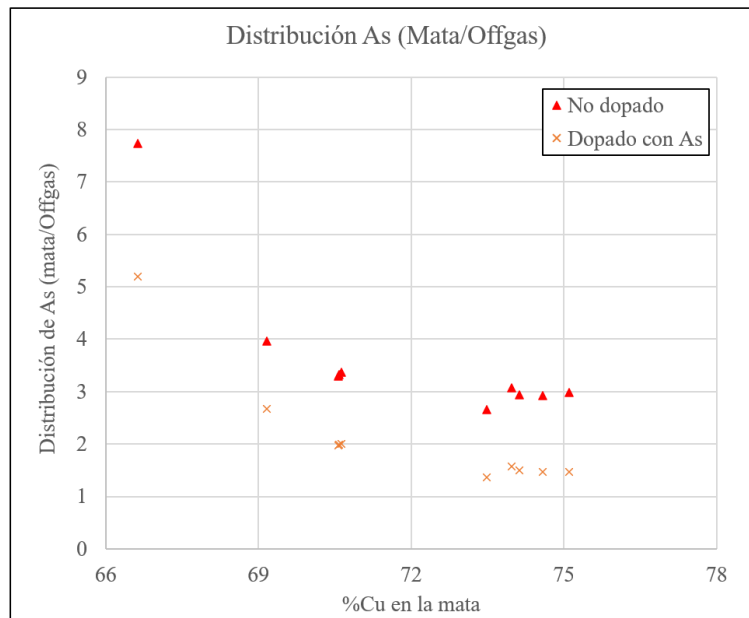
**Figuras IV. 134 y 135:** Distribución del arsénico en un sistema dopado con arsénico, entre las fases formadas durante la etapa de soplado a escoria. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de la etapa. En el eje de ordenadas se representa la distribución del arsénico y la masa total del arsénico, respectivamente, entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica y offgas.

**Tabla IV. 67:** Condiciones iniciales para un proceso de conversión en etapa de soplado a escoria.

	Cobre en mata inicial (%)	Arsénico en mata inicial (ppm)	Aire utilizado en soplado a escoria (Nm <sup>3</sup> )	Temperatura de cálculo (°C)
Condiciones iniciales normales	65,6	995	40185	1200
Condiciones iniciales con dopado en arsénico	65,6	4328	40185	1200

La cantidad inicial de arsénico afecta a la distribución de este elemento entre las distintas fases formadas. Como puede observarse en la comparación entre las figuras IV. 132 y 134 la distribución del arsénico aumenta hacia la fase gaseosa cuanto mayor es el contenido inicial de arsénico en el sistema (Tabla IV. 67). También puede observarse en la figura IV. 136 donde se representa la ratio de distribución entre las fases mata/metal blanco y la fase Offgas. En este

gráfico puede observarse que el sistema dopado con arsénico disminuye el valor de la ratio de distribución con respecto al sistema no dopado, lo que indica que la distribución del arsénico aumenta hacia la fase gaseosa cuando el sistema contiene mayor contenido en arsénico. Los valores obtenidos de distribución tanto para el sistema no dopado como para el sistema dopado en arsénico siempre son mayores que 1, lo que indica que la distribución siempre es mayor hacia la fase metálica (con respecto a la fase gaseosa).



**Figura IV. 136:** Distribución del arsénico entre las fases mata/offgas para un sistema dopado con arsénico y un sistema no dopado. En el eje abscisas se representa el %Cu en la mata y en el eje de ordenadas la ratio de distribución (Mata/Offgas).

Como consecuencia del aumento de la distribución del arsénico hacia la fase gaseosa, la distribución hacia la fase fundida mata/metal blanco disminuye, aunque no así la cantidad total de arsénico en cada una de las fases, como puede observarse en las figuras IV. 133 y 135.

La composición final de las distintas fases fundidas formadas se muestra en la tabla IV. 68. El contenido de la mata inicial en arsénico afecta no solo al contenido y distribución del arsénico entre las distintas fases formadas, sino que también afecta ligeramente al contenido final en cobre del metal blanco, haciéndolo disminuir cuanto más contenido de arsénico compone la mata inicial.

**Tabla IV. 68:** Resultados finales para un proceso de conversión en etapa de soplado a escoria.

	Cobre en metal blanco final (%)	Arsénico en metal blanco final (ppm)	Cobre en escoria fayalítica final (%)	Arsénico en escoria fayalítica final (ppm)
Condiciones iniciales normales	75,64	627	4,50	1585
Condiciones iniciales con dopado en arsénico	75,52	1555	4,52	3866

- Inicio del proceso de conversión con exceso de antimonio.

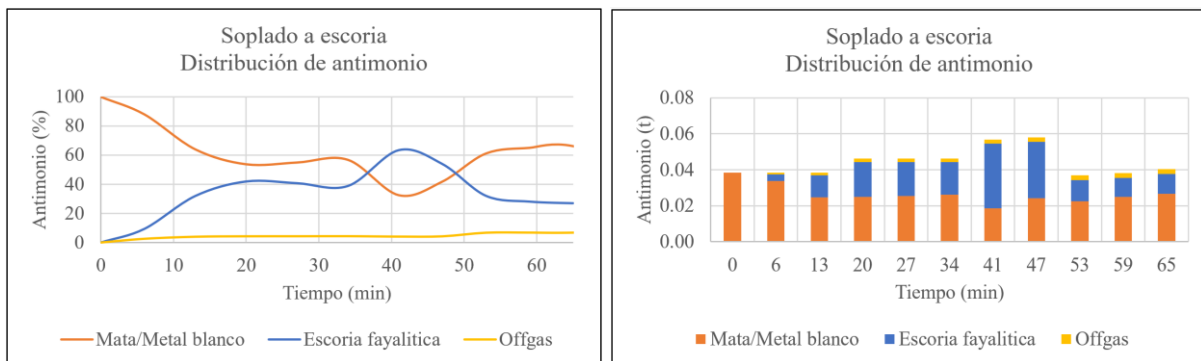
El antimonio es uno de los elementos minoritarios más comunes en las fases relacionadas con el proceso de conversión. Numerosos autores han estudiado la distribución del antimonio entre las fases formadas en procesos similares al proceso de conversión en un horno Pierce-Smith. Algunas de las publicaciones relacionadas con estos estudios son las realizadas por Nagamori y col. [1975], y Yazawa y col. [1983], los cuales realizaron experimentación a nivel laboratorio para determinar la distribución del antimonio entre las fases fundidas metal/escoria, o los estudios más recientes realizados por Shishin y col. [2019a y c], el cual ha aportado información para enriquecer la base de datos usada para la realización de este estudio.

En este apartado va a ser descrito el efecto del exceso de antimonio en la mata inicial sobre su distribución, durante la etapa de soplado a escoria del proceso de conversión, y entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica y la fase gaseosa.

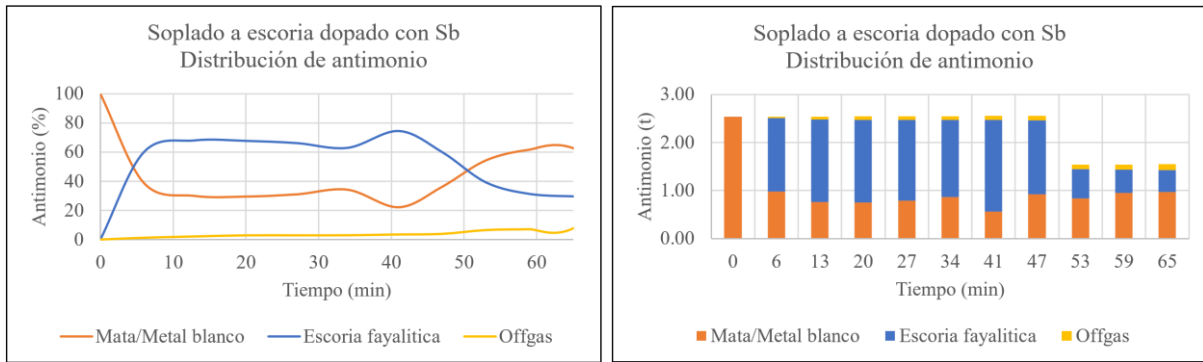
En las figuras IV. 137 y 138 se muestra la distribución del antimonio representada mediante el porcentaje en cada fase y en valores absolutos en cada una de las fases formadas respectivamente, y realizadas mediante el cálculo de la etapa de soplado a escoria con el modelo CPS a partir de condiciones normales de inicio de proceso.

En las figuras IV. 139 y 140 se muestra la distribución del antimonio mediante el porcentaje en cada fase y en valores absolutos para cada fase formada respectivamente, y obtenidas mediante el cálculo de la etapa de soplado a escoria con el modelo CPS a partir de condiciones de dopado de antimonio al inicio de proceso.

Ambas condiciones de cálculos (condiciones iniciales normales y condiciones iniciales de dopado con antimonio) son mostradas en la tabla IV. 69.



**Figuras IV. 137 y 138:** Distribución de antimonio, de un sistema con condiciones normales, entre las fases formadas durante la etapa de soplado a escoria. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de la etapa. En el eje de ordenadas se representa la distribución de antimonio y la masa total del antimonio, respectivamente, entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica y offgas.



**Figuras IV. 139 y 140:** Distribución de antimonio, de un sistema dopado con antimonio, entre las fases formadas durante la etapa de soplado a escoria. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de la etapa. En el eje de ordenadas se representa la distribución de antimonio y la masa total de antimonio, respectivamente, entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica y offgas.

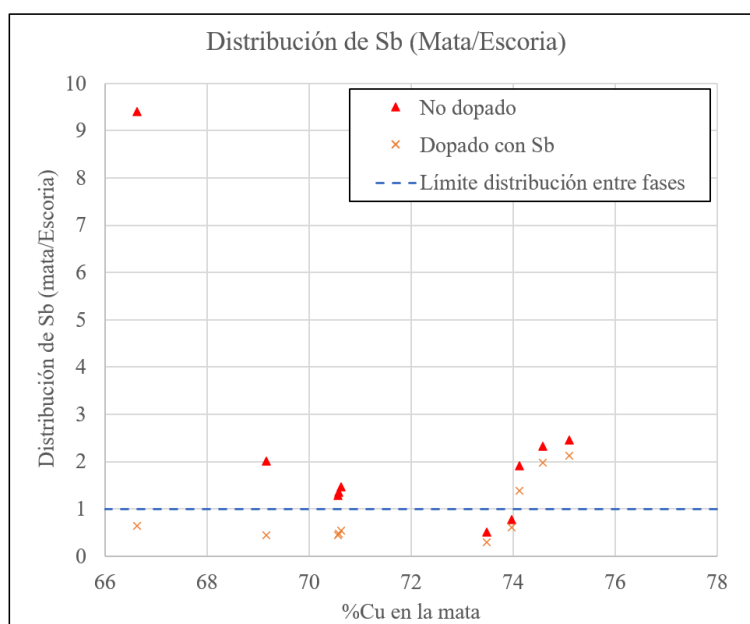
**Tabla IV. 69:** Condiciones iniciales para un proceso de conversión en etapa de soplado a escoria.

	Cobre en mata inicial (%)	Antimonio en mata inicial (ppm)	Aire utilizado en soplado a escoria (Nm <sup>3</sup> )	Temperatura de cálculo (°C)
Condiciones iniciales normales	65,6	255	40185	1200
Condiciones iniciales con dopado en antimonio	65,6	16644	40185	1200

La distribución del antimonio, independientemente de la concentración inicial en el proceso de conversión durante la etapa de soplado a escoria, es mayoritaria hacia las fases fundidas, mientras que la fase gaseosa acumula menos del 10% del antimonio contenido en el sistema. Como puede observarse en la comparación entre las figuras IV. 137 y 139 la distribución del antimonio aumenta hacia la fase escoria fayalítica conforme aumenta la concentración de antimonio en el sistema al inicio del soplado a escoria. En los últimos minutos de la etapa de soplado a escoria la distribución entre fases es similar para concentraciones altas y bajas de antimonio en el sistema, esto puede deberse al descenso de la concentración de antimonio provocada por el escoriado del horno convertidor.

En las figuras IV. 138 y 140 puede observarse la distribución del antimonio en toneladas totales, lo que aporta información sobre el contenido final en antimonio en cada una de las fases formadas. Estos gráficos muestran con claridad el aumento en la distribución del antimonio hacia la fase escoria fayalítica para el sistema dopado respecto al sistema de composición inicial normal. En el minuto 53 se observa el descenso en las toneladas totales de antimonio debido al escoriado del horno, lo que provoca un nuevo cambio en la distribución, aumentando hacia la fase mata/metal blanco. El cambio en la distribución entre fases es fácil de observar en la figura IV. 141 en el que se representan la ratio de la distribución entre las fases mata/metal blanco y escoria fayalítica para los sistemas sin dopar y dopado con antimonio. En la figura IV. 141 se observa que el sistema con mayor contenido en antimonio aumenta notablemente su distribución hacia la fase escoria, por lo que el valor de la ratio (mata/escoria) es inferior a 1. Tras el escoriado del convertidor, el sistema disminuye su

contenido en antimonio, por lo que la distribución se vuelve muy similar a la ratio de distribución del sistema sin dopar con antimonio.



**Figura IV. 141:** Distribución del antimonio entre las fases mata-metal blanco y escoria fayalítica para un sistema dopado con antimonio y un sistema no dopado. En el eje abscisas se representa el %Cu en la mata y en el eje de ordenadas la ratio de distribución (Mata/Escoria).

La composición final de las distintas fases fundidas formadas se muestra en la tabla IV. 70. El contenido de la mata inicial en antimonio afecta no solo al contenido y distribución del arsénico entre las distintas fases formadas, sino que también afecta al contenido final en cobre del metal blanco, haciéndolo disminuir ligeramente cuanto más contenido de antimonio compone la mata inicial.

**Tabla IV. 70:** Resultados finales para un proceso de conversión en etapa de soplado a escoria.

	Cobre en metal blanco final (%)	Antimonio en metal blanco final (ppm)	Cobre en escoria fayalítica final (%)	Antimonio en escoria fayalítica final (ppm)
Condiciones iniciales normales	75,64	124	4,50	643
Condiciones iniciales con dopado en antimonio	75,10	4473	4,50	25318

- Inicio del proceso de conversión con exceso de bismuto.

El bismuto, junto al arsénico y al antimonio, es uno de los elementos químicos más comunes en los concentrados de cobre y, por lo tanto, también en las fundiciones de obtención pirometalúrgica del cobre. El contenido de bismuto en los cátodos de cobre condiciona considerablemente sus propiedades mecánicas [Chaubal y Nagamori, 1982], por lo que un buen conocimiento de su distribución durante el proceso de obtención pirometalúrgica del cobre es primordial para obtener un producto final de óptima calidad.

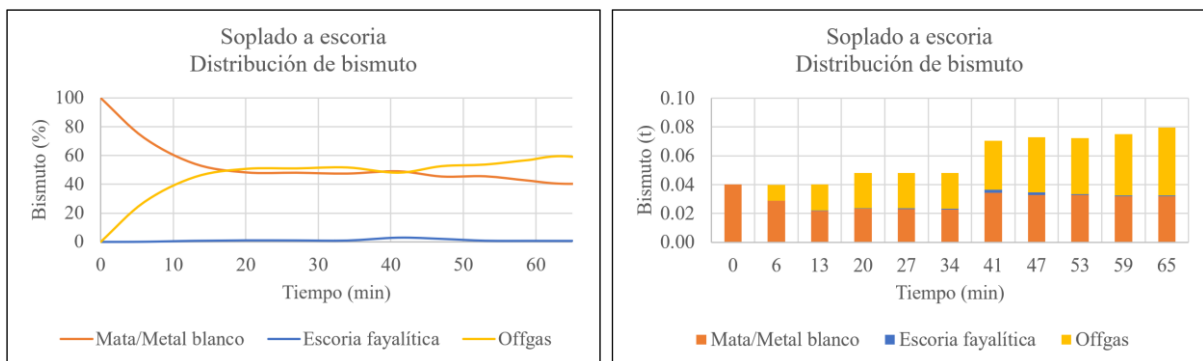
Los estudios realizados sobre la distribución del bismuto son numerosos, entre ellos destacan las publicaciones realizadas por Arac y Geiger [1981] y Chaubal y Nagamori [1982], y las tesis realizadas por Lennartsson [2013] o Larouche [2003] los cuales publicaron resultados de distribución de bismuto entre fases y su volatilización en la fase gaseosa producida durante el proceso de conversión.

En este apartado va a ser descrito el efecto del exceso de bismuto sobre su distribución, durante la etapa de soplado a escoria del proceso de conversión, y entre las fases formadas fundidas mata/metal blanco y escoria fayalítica, y la fase gaseosa.

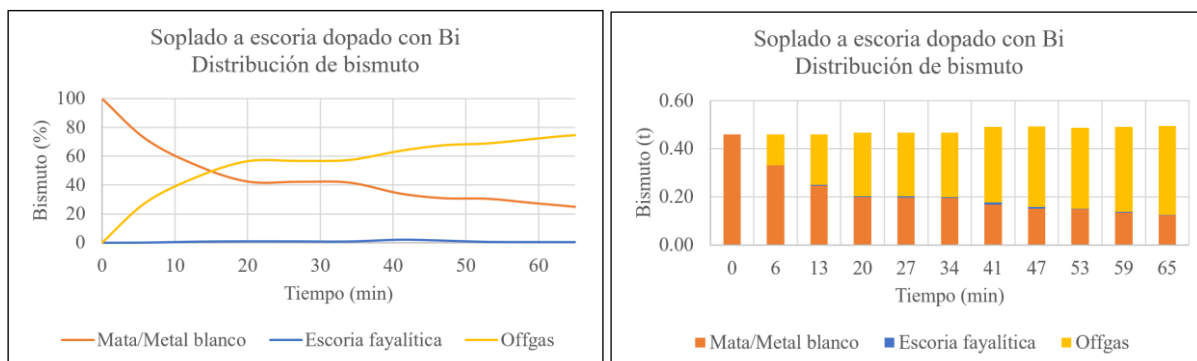
En las figuras IV. 142 y 143 se muestran las distribuciones de bismuto representadas mediante el porcentaje en cada fase y en cantidad total en cada fase respectivamente, y realizadas mediante el cálculo de la etapa de soplado a escoria con el modelo CPS a partir de condiciones normales de inicio de proceso.

En las figuras IV. 144 y 145 se muestra la distribución de bismuto representadas mediante el porcentaje en cada fase y en cantidad total en cada fase respectivamente, y realizadas mediante el cálculo de la etapa de soplado a escoria con el modelo CPS a partir de condiciones de dopado de bismuto al inicio de proceso.

Ambas condiciones de cálculos (condiciones iniciales normales y condiciones iniciales de dopado con bismuto) son mostradas en la tabla IV. 71.



**Figuras IV. 142 y 143:** Distribución de bismuto, de un sistema con condiciones normales, entre las fases formadas durante la etapa de soplado a escoria. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de la etapa. En el eje de ordenadas se representa la distribución de bismuto y la masa total del bismuto, respectivamente, entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica y offgas.



**Figuras IV. 144 y 145:** Distribución de bismuto, de un sistema dopado con bismuto, entre las fases formadas durante la etapa de soplado a escoria. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de la etapa. En el eje de ordenadas se representa la distribución de bismuto y la masa total de bismuto, respectivamente, entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica y offgas.

**Tabla IV. 71:** Condiciones iniciales para un proceso de conversión en etapa de soplado a escoria.

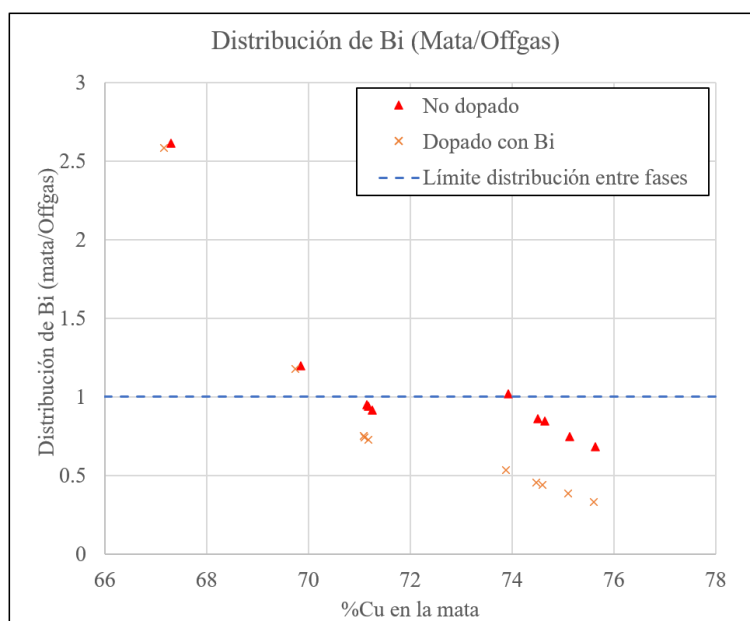
	Cobre en mata inicial (%)	Bismuto en mata inicial (ppm)	Aire utilizado en soplado a escoria (Nm <sup>3</sup> )	Temperatura de cálculo (°C)
Condiciones iniciales normales	65,6	266	40185	1200
Condiciones iniciales con dopado en bismuto	65,6	2925	40185	1200

La cantidad de bismuto inicial habitual no supera el 0,1% del total de material de entrada, considerando mata FSF y mata EF como principales componentes del material inicial de la etapa de soplado a escoria. El efecto de la adición de bismuto en cantidades superiores a las habituales durante la etapa de soplado a escoria incrementa la distribución del bismuto hacia la fase gaseosa, lo que promueve la disminución en la distribución del bismuto hacia la fase fundida mata/metal blanco (Comparación entre figuras IV. 142 y 144).

En las figuras IV. 143 y 145 puede observarse la distribución del bismuto en toneladas totales, lo que aporta información sobre el contenido final en bismuto en cada una de las fases formadas. La comparación entre ambas figuras señala el notable aumento del bismuto hacia la fase gaseosa en cantidades totales, mientras que la fase fundida mata/metal blanco disminuye la cantidad contenida inicialmente de bismuto para el sistema dopado con bismuto respecto del sistema considerado de composición normal.

En la figura IV. 146 se representa la ratio de distribución entre la fase mata/metal blanco y la fase offgas, para el sistema no dopado y el sistema dopado con bismuto. Puede observarse que ambos sistemas pasan de valores >1 hacia valores <1, lo que indica que la distribución del bismuto pasa de ser mayor en la fase mata/metal blanco para aumentar hacia la fase gaseosa. La diferencia entre los dos sistemas la encontramos en los últimos minutos del soplado a escoria, coincidiendo con los valores más alto del porcentaje de cobre en la mata/metal blanco, en la que la ratio es considerablemente menor en el sistema dopado con bismuto, lo que indica

que para un sistema con mayor contenido en bismuto, a valores altos de grado de mata, la distribución del bismuto aumenta hacia la fase gaseosa.



**Figura IV. 146:** Distribución del bismuto entre las fases mata-metal blanco y escoria fayalítica para un sistema dopado con bismuto y un sistema no dopado. En el eje abscisas se representa el %Cu en la mata y en el eje de ordenadas la ratio de distribución (Mata/Escoria).

La composición final de las distintas fases fundidas formadas se muestra en la tabla IV. 72. El contenido de la mata inicial en bismuto afecta mínimamente al contenido en cobre de las fases mata/metal blanco y escoria fayalítica, aunque sí afecta considerablemente al contenido final en bismuto en ambas fases fundidas.

**Tabla IV. 72:** Resultados finales para un proceso de conversión en etapa de soplado a escoria.

	Cobre en metal blanco final (%)	Bismuto en metal blanco final (ppm)	Cobre en escoria fayalítica final (%)	Bismuto en escoria fayalítica final (ppm)
Condiciones iniciales normales	75,64	148	4,50	40
Condiciones iniciales con dopado en bismuto	75,61	571	4,50	155

- Inicio del proceso de conversión con exceso de plomo, níquel, zinc o estaño.

Además de arsénico, antimonio y bismuto, la composición química de la masa inicial de la etapa de soplado a escoria destaca por su contenido en los elementos minoritarios plomo, níquel, estaño y zinc. El alto contenido en cualquiera de estos elementos provoca la desvalorización del producto final de la metalurgia del cobre, los cátodos de cobre [Wang, 2017b; Larouche, 2003; Nagamori y Mackey, 1977].

Para la realización de este apartado se han estudiado los comportamientos de los distintos elementos químicos citados, y su distribución entre las fases formadas durante el proceso de conversión en la etapa de soplado a escoria. Para ello, se han realizado simulaciones en las cuales se han introducido discriminadamente uno de los elementos químicos en exceso como parte de la mata inicial. Los resultados obtenidos de las distribuciones entre fases para el sistema dopado en cada uno de los elementos químicos son comparados frente al mismo sistema, pero con condiciones consideradas normales de composición inicial.

Las condiciones operativas del sistema considerado normal y utilizado para la comparativa con los sistemas dopados fue el mismo para todos los ejemplos. En el caso de los sistemas dopado con cada uno de los elementos químicos, la composición inicial en cada uno de los elementos es especificada en la tabla IV. 73.

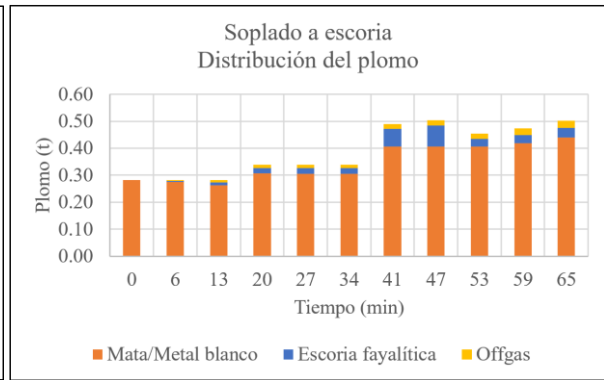
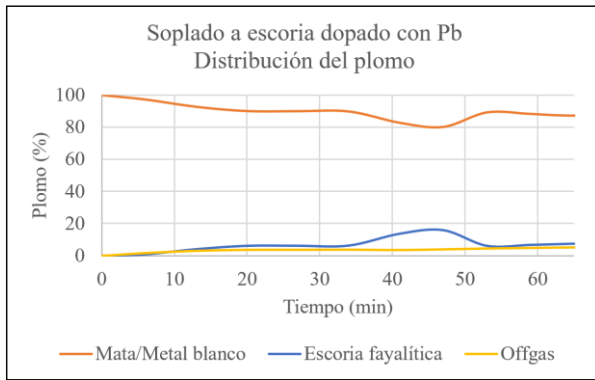
**Tabla IV. 73:** Condiciones iniciales para un proceso de conversión en etapa de soplado a escoria.

Condiciones iniciales	Cobre en mata inicial (%)	Aire utilizado en soplado a escoria (Nm <sup>3</sup> )	Temperatura de cálculo (°C)	Plomo en mata inicial (ppm)	Níquel en mata inicial (ppm)	Zinc en mata inicial (%)	Estaño en mata inicial (ppm)
Normales	65,6	40185	1200	1885	629	0,20	180
Dopado	65,6	40185	1200	7838	61917	6,03	3501

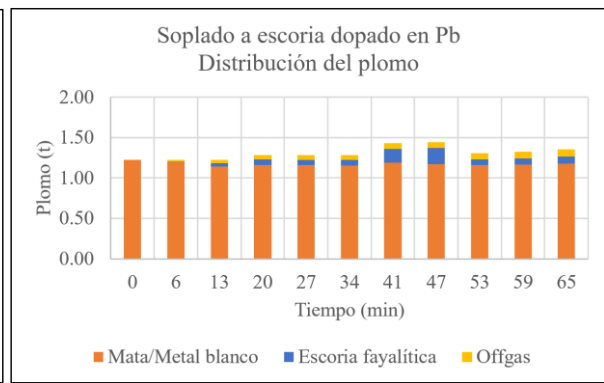
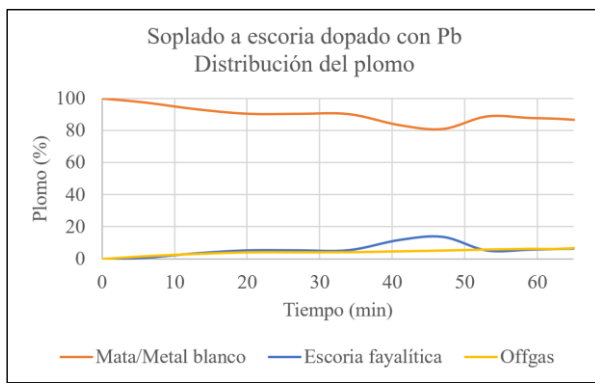
Los resultados de las distribuciones para los elementos químicos plomo, níquel, zinc y estaño, con un sistema con condiciones normales son mostrados en las figuras IV. 147-148, 151-152, 155-156, 159-160 respectivamente. Cada par de figuras muestran la distribución de cada elemento representada mediante el porcentaje en cada fase y en cantidad total en cada fase respectivamente.

Los resultados de las distribuciones entre fases, para los elementos químicos estudiados, y en los sistemas dopados se representan en las figuras IV. 149-150, 153-154, 157-158, 161-162 respectivamente. Al igual que los gráficos para el sistema normal, las figuras nombradas muestran la distribución de cada elemento representada mediante el porcentaje en cada fase y en cantidad total en cada fase respectivamente.

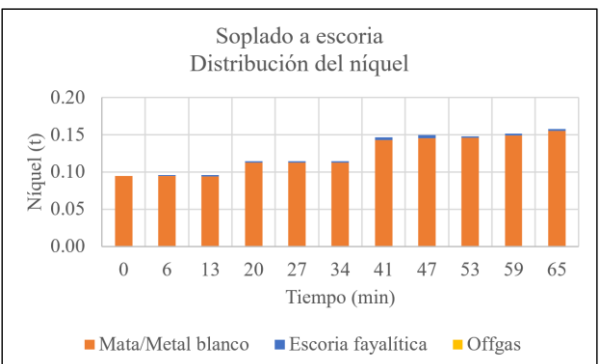
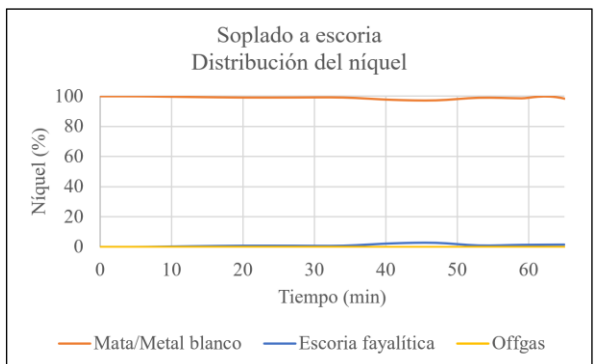
La composición final de las distintas fases fundidas formadas, para cada uno de los sistemas dopados en plomo níquel, zinc y estaño, se muestra en la tabla IV. 74.



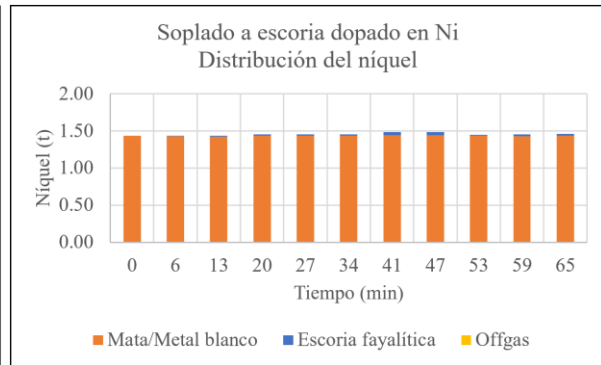
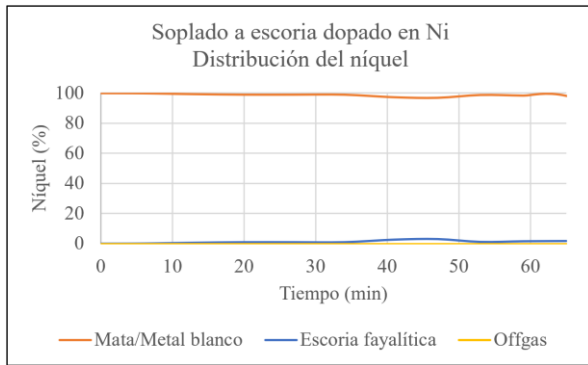
**Figuras IV. 147 y 148:** Distribución de plomo, de un sistema con condiciones normales, entre las fases formadas durante la etapa de soplado a escoria. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de la etapa. En el eje de ordenadas se representa la distribución de plomo y la masa total del plomo, respectivamente, entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica y offgas.



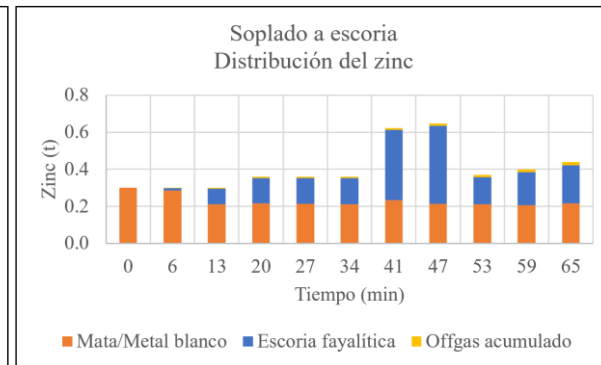
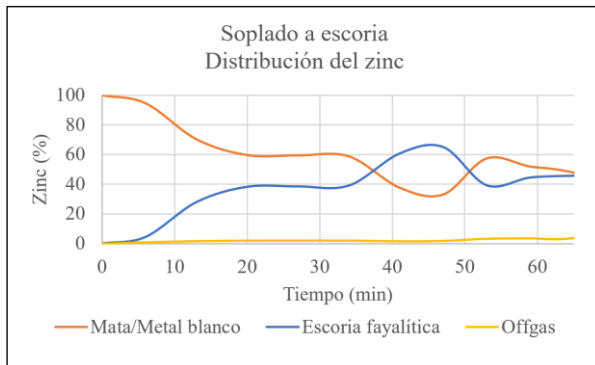
**Figuras IV. 149 y 150:** Distribución de plomo, de un sistema dopado con plomo, entre las fases formadas durante la etapa de soplado a escoria. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de la etapa. En el eje de ordenadas se representa la distribución de plomo y la masa total de plomo, respectivamente, entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica y offgas.



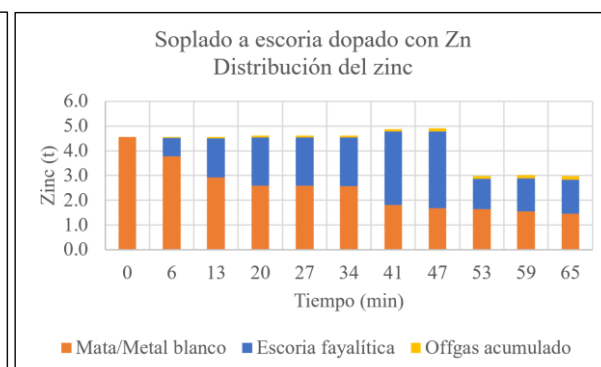
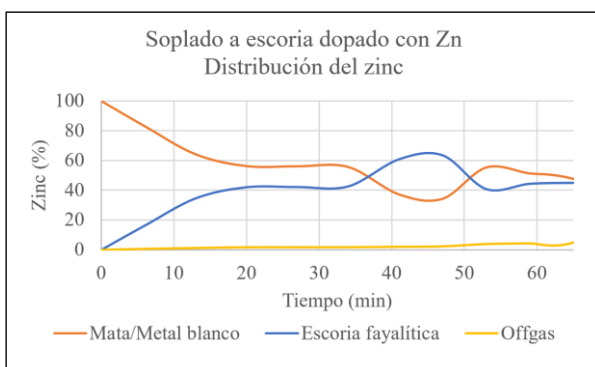
**Figuras IV. 151 y 152:** Distribución de níquel, de un sistema con condiciones normales, entre las fases formadas durante la etapa de soplado a escoria. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de la etapa. En el eje de ordenadas se representa la distribución de níquel y la masa total del níquel, respectivamente, entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica y offgas.



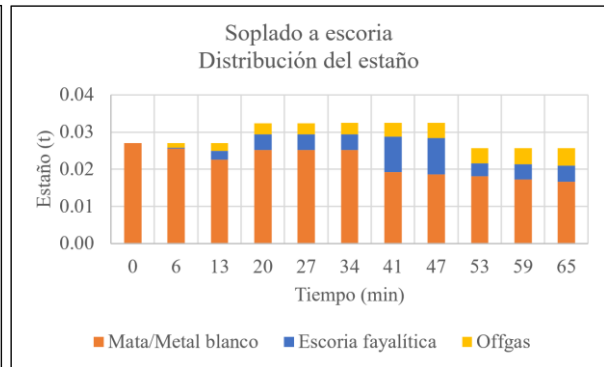
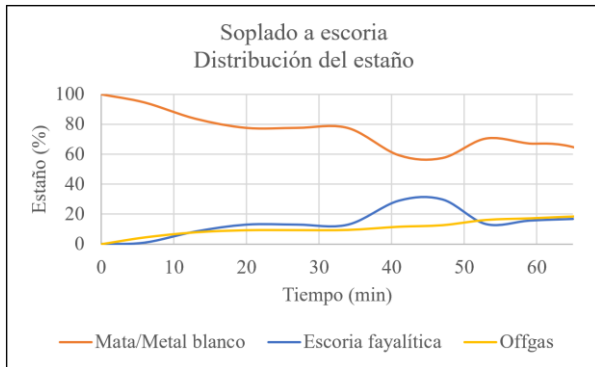
**Figuras IV. 153 y 154:** Distribución de níquel, de un sistema dopado con níquel, entre las fases formadas durante la etapa de soplado a escoria. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de la etapa. En el eje de ordenadas se representa la distribución de níquel y la masa total de níquel, respectivamente, entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica y offgas.



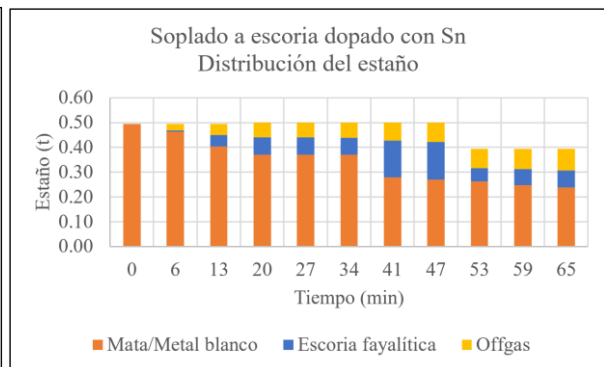
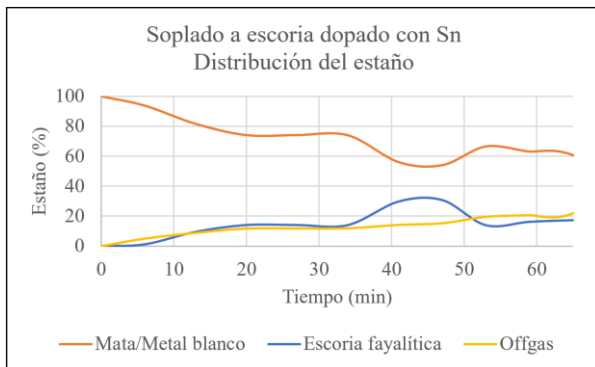
**Figuras IV. 155 y 156:** Distribución de zinc, de un sistema con condiciones normales, entre las fases formadas durante la etapa de soplado a escoria. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de la etapa. En el eje de ordenadas se representa la distribución de zinc y la masa total del zinc, respectivamente, entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica y offgas.



**Figuras IV. 157 y 158:** Distribución de zinc, de un sistema dopado con zinc, entre las fases formadas durante la etapa de soplado a escoria. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de la etapa. En el eje de ordenadas se representa la distribución de zinc y la masa total de zinc, respectivamente, entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica y offgas.



**Figuras IV. 159 y 160:** Distribución de estaño, de un sistema con condiciones normales, entre las fases formadas durante la etapa de soplado a escoria. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de la etapa. En el eje de ordenadas se representa la distribución de estaño y la masa total del estaño, respectivamente, entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica y offgas.



**Figuras IV. 161 y 162:** Distribución de estaño, de un sistema dopado con estaño, entre las fases formadas durante la etapa de soplado a escoria. En el eje de abscisas se representa el tiempo de transcurso de la etapa. En el eje de ordenadas se representa la distribución de estaño y la masa total de estaño, respectivamente, entre las fases mata/metal blanco, escoria fayalítica y offgas.

**Tabla IV. 74:** Resultados finales para un proceso de conversión en etapa de soplado a escoria en sistemas de condiciones normales y dopados en plomo, níquel zinc y estaño.

Condiciones iniciales	Normales	Dopado en plomo	Dopado en níquel	Dopado en zinc	Dopado en estaño
Cobre en metal blanco final (%)	75,64	75,39	73,06	74,09	75,56
Cobre en escoria fayalítica final (%)	4,0	4,53	4,73	4,22	4,56
Plomo en metal blanco final (ppm)	2042	5444	-	-	-
Plomo en escoria fayalítica final (ppm)	2229	5330	-	-	-
Níquel en metal blanco final (ppm)	722	-	40812	-	-
Níquel en escoria fayalítica final (ppm)	178	-	20504	-	-
Zinc en metal blanco final (%)	0,10	-	-	1,39	-
Zinc en escoria fayalítica final (%)	1,29	-	-	12,83	-
Estaño en metal blanco final (ppm)	77	-	-	-	1109
Estaño en escoria fayalítica final (ppm)	258	-	-	-	3986

Como puede observarse en los pares de gráficos representados en las figuras IV. 147-148 y 149-150 para el estudio del plomo, 151-152 y 153-154 para el estudio del níquel, 155-156 y 157-158 para el estudio del zinc, y 159-160 y 161-162 para el estudio del estaño, la distribución de cada uno de los elementos entre las fases formadas, durante el soplado a escoria, no varía cuando el material inicial de la etapa de soplado a escoria es dopado con cada uno de los elementos químicos estudiados respectivamente.

En todos los casos, la composición final de cada una de las fases varió siendo siempre mayor el contenido en elementos minoritarios, y menor el contenido de cobre en la fase metal blanco. Esto se debe al mayor aporte de cada uno de los elementos minoritarios, pero no a la variación en su distribución entre fases.

La fase escoria fayalítica final de la etapa de soplado a escoria contiene 4,50% en cobre en el sistema normal, mientras que, en los sistemas con dopado en plomo, níquel y estaño, el contenido en cobre aumenta ligeramente. Para el sistema dopado con zinc, la escoria fayalítica final disminuye levemente su contenido en cobre para aumentar la concentración en zinc.

#### **IV. 5.3.3** Caso 3: Efecto de la adición de escoria oxidada durante el proceso de conversión.

El principal motivo de la utilización de escoria oxidada durante el proceso de conversión es para la recuperación del cobre contenido en esta fase. Este cobre atrapado en la fase escoria oxidada se produce principalmente por la sobreoxidación del fundido blíster en los últimos minutos de la etapa de soplado a cobre. El proceso de producción de escoria oxidada, su mecánica de obtención y caracterización mineralógica han sido detallados en el apartado IV. 3 de esta tesis.

En este apartado va a ser descrito el efecto del uso de escoria oxidada recirculada durante la etapa de soplado a escoria en el proceso de conversión. Para la obtención de los datos composicionales de formación de las fases se ha utilizado el modelo CPS desarrollado en esta tesis. Para la realización de los cálculos se han utilizado datos operacionales y composicionales de materiales de partida de un proceso de conversión considerado normal en el cual fue utilizada 12 toneladas de escoria oxidada recirculada de otro proceso de conversión en etapa de soplado a cobre. Los resultados obtenidos han sido comparados con los resultados del cálculo del mismo sistema, pero con la diferencia de la no adición de escoria oxidada.

Las composiciones iniciales, y datos operacionales básicos, para el sistema con escoria oxidada recirculada y para el sistema sin añadir escoria oxidada son mostradas en la tabla IV. 75.

Los datos operacionales utilizados para la realización de los cálculos en ambos sistemas (Con y sin escoria oxidada) fueron los mismos, a excepción de la eliminación de la corriente de escoria oxidada la cual estaba compuesta por 12 toneladas de material, en uno de los sistemas calculados.

Los resultados obtenidos para la masa total y composición de cada una de las fases formadas durante la etapa de soplado a escoria (Escoria fayalítica y metal blanco) se muestran en la tabla IV. 76, los obtenidos durante la etapa de soplado a cobre (Escoria oxidada y blíster) se muestran en la tabla IV. 77.

**Tabla IV. 75:** Datos operacionales iniciales para el sistema con y sin uso escoria oxidada recirculada durante la etapa de soplado a escoria del proceso de conversión.

Datos operacionales iniciales	Sistema con escoria oxidada	Sistema sin escoria oxidada
<u>Mata FSF inicial</u>		
Masa (t)	122	122
Cu (%)	66,4	66,4
Fe (%)	7,2	7,2
S (%)	23,5	23,5
As (ppm)	1976	1976
Sb (ppm)	259	259
Bi (ppm)	2250	2250
Pb (ppm)	4860	4860
Zn (ppm)	8540	8540
Ni (ppm)	551	551
Sn (ppm)	162	162
<u>Escoria oxidada</u>		
Masa (t)	12	0
Cu (%)	57,9	-
Fe (%)	16,8	-
S (%)	0,1	-
As (ppm)	54	-
Sb (ppm)	104	-
Bi (ppm)	991	-
Pb (ppm)	4586	-
Zn (ppm)	13053	-
Ni (ppm)	2403	-
Sn (ppm)	524	-
<u>Aire</u>		
Nm3	37064	37064
<u>Tiempo de soplado</u>		
min	314	314
<u>Temperatura inicial</u>		
°C	1171	1171
<u>Temperatura final</u>		
°C	1197	1197

**Tabla IV. 76:** Resultados del cálculo de los sistemas con y sin uso de escoria oxidada recirculada durante la etapa de soplado a escoria para las fases formadas en el soplado a escoria (Escoria fayalítica y metal blanco).

Resultados para soplado a escoria	Sistema con escoria oxidada	Sistema sin escoria oxidada
<u>Escoria fayalítica</u>		
Masa (t)	36	27
Cu (%)	4,8	1,5
Fe (%)	41,9	42,0
S (%)	0,8	0,3
As (ppm)	1682	2442
Sb (ppm)	587	1106
Bi (ppm)	153	86
Pb (ppm)	10789	6176
Zn (ppm)	40070	43285
Ni (ppm)	389	105
Sn (ppm)	566	336
<u>Metal blanco</u>		
Masa (t)	158	146
Cu (%)	77,6	74,8
Fe (%)	1,3	3,3
S (%)	20,2	20,7
As (ppm)	1414	1178
Sb (ppm)	147	159
Bi (ppm)	504	295
Pb (ppm)	3003	3973
Zn (ppm)	1189	3138
Ni (ppm)	698	603
Sn (ppm)	72	102

Los efectos observados, del uso de escoria oxidada durante la etapa de soplado a escoria, sobre la escoria fayalítica y el metal blanco formados son los siguientes:

- Se forma más escoria fayalítica en el sistema con escoria oxidada. En total se formaron 36 toneladas de escoria fayalítica en el sistema con escoria oxidada y 27 toneladas en el sistema sin escoria oxidada recirculada.
- La composición de la escoria fayalítica del sistema con uso de escoria oxidada posee mayor contenido en cobre. Esta primera escoria fayalítica contiene 4,8%Cu, mientras que la escoria fayalítica del sistema sin uso de escoria oxidada contiene 1,5%Cu.
- El porcentaje de hierro sobre la escoria fayalítica no fue afectado por el uso de la escoria oxidada, ya que la composición en ambos sistemas fue similar.
- La cantidad total de elementos minoritarios (As, Sb, Bi, Pb, Zn, Ni y Sn) en el sistema con uso de escoria oxidada, sobre la escoria fayalítica, fue mayor que en el sistema sin escoria oxidada. En total el primer sistema se componía de 54237 ppm de elementos minoritarios, lo que es igual a 1953 Kg de impurezas, mientras que el sistema sin uso de escoria oxidada se componía de 53536 ppm o 1445 Kg de impurezas.

- Se formó más cantidad de metal blanco en el sistema con uso de escoria oxidada. En total se formaron 158 toneladas, mientras que en el sistema sin escoria oxidada se formaron 146 toneladas.
- La composición del metal blanco del sistema con escoria oxidada tiene más porcentaje en cobre, 77,6%Cu frente a 74,8%Cu que posee el sistema sin uso de escoria oxidada. En el sistema sin uso de escoria oxidada hubiera sido necesario la aplicación de más cantidad de aire para poder alcanzar el grado de cobre suficiente para la correcta formación del metal blanco al final de la etapa de soplado a escoria.
- Las impurezas del metal blanco en el sistema con uso de escoria oxidada fueron menores que las obtenidas en el sistema sin escoria oxidada. Posiblemente el motivo está en la falta de tiempo de soplado para la eliminación de parte de las impurezas en la escoria fayalítica.

**Tabla IV. 77:** Resultados del cálculo de los sistemas con y sin uso de escoria oxidada recirculada durante la etapa de soplado a escoria para las fases formadas en el soplado a cobre (Escoria oxidada y blíster).

Resultados para soplado a cobre	Sistema con escoria oxidada	Sistema sin escoria oxidada
<u>Escoria oxidada</u>		
Masa (t)	25	37
Cu (%)	70,9	66,5
Fe (%)	8,9	13,2
S (ppm)	1	0
As (ppm)	6046	3820
Sb (ppm)	971	688
Bi (ppm)	371	234
Pb (ppm)	25186	19865
Zn (ppm)	20779	21924
Ni (ppm)	4535	3212
Sn (ppm)	3849	2669
<u>Blíster</u>		
Masa (t)	135	113
Cu (%)	98,4	98,6
Fe (ppm)	4,1	6,8
S (%)	0,0	0,0
As (ppm)	335	214
Sb (ppm)	16	16
Bi (ppm)	365	211
Pb (ppm)	220	207
Zn (ppm)	14	16
Ni (ppm)	303	180
Sn (ppm)	3	7

Los efectos observados, del uso de escoria oxidada durante la etapa de soplado a cobre, sobre la escoria oxidada y el blíster formados en esta etapa son los siguientes:

- Se forma más escoria oxidada en el sistema sin uso de escoria oxidada. En total se formaron 37 toneladas de escoria oxidada en el sistema sin uso de escoria oxidada y 25 toneladas en el sistema con uso de escoria oxidada recirculada. Una posible explicación radica en la falta de formación de escoria fayalítica en la etapa anterior, por lo que la escoria oxidada formada, en el sistema sin uso de escoria oxidada, contiene más hierro (13,2 %Fe) que el sistema sin uso de escoria oxidada (8,9 %Fe).
- La composición de la escoria oxidada del sistema con uso de escoria oxidada posee mayor contenido en cobre. Esta escoria oxidada contiene 70,9 %Cu, mientras que la escoria oxidada del sistema sin uso de escoria oxidada contiene 66,5%Cu.
- La cantidad total de elementos minoritarios (As, Sb, Bi, Pb, Zn, Ni y Sn) en el sistema con uso de escoria oxidada, sobre la escoria oxidada, fue mayor que en el sistema sin escoria oxidada. En total el primer sistema se componía de 61738 ppm de elementos minoritarios, mientras que el sistema sin uso de escoria oxidada se componía de 52413 ppm de elementos minoritarios.
- Se formó más cantidad de blíster en el sistema con uso de escoria oxidada. En total se formaron 135 toneladas, mientras que en el sistema sin escoria oxidada se formaron 113 toneladas.
- La composición del blíster del sistema con escoria oxidada contiene menos porcentaje en cobre, 98,4 %Cu frente a 98,6 %Cu que posee el sistema sin uso de escoria oxidada.
- Las impurezas del blíster en el sistema con uso de escoria oxidada fueron mayores que las obtenidas en el sistema sin escoria oxidada. En total el sistema con uso de escoria oxidada se componía de 1255 ppm de elementos minoritarios, mientras que el sistema sin uso de escoria oxidada se componía de 850 ppm de elementos minoritarios.

#### IV. 5.3.4 Caso 4: Efecto del uso de mata EF como carga inicial durante el proceso de conversión.

El principal motivo de la utilización de mata EF durante el proceso de conversión es para recircular la mata atrapada en la escoria, y que ha sido recuperada en el horno eléctrico. El proceso de recuperación en el horno eléctrico, además de la composición y caracterización de la mata EF han sido desarrollados en el apartado IV. 3 de esta tesis

En este apartado va a ser descrito el efecto del uso de mata EF como parte de la carga inicial durante la etapa de soplado a escoria en el proceso de conversión. Para la obtención de los datos composicionales de formación de las fases se ha utilizado el modelo CPS desarrollado en esta tesis. Para la realización de los cálculos se han utilizado datos operacionales y composicionales de materiales de partida de un proceso de conversión considerado normal en el cual fue utilizada mata EF como parte de la carga inicial del horno convertidor. Para realizar la comparativa y conocer el efecto del uso de mata EF se ha realizado el cálculo, mediante el modelo CPS, del mismo proceso usado con mata EF, pero en esta ocasión, siendo la mata EF sustituida por mata FSF.

Las composiciones iniciales, y datos operacionales básicos, para el sistema con mata EF y para el sistema sin mata EF son mostradas en la tabla IV. 78. La composición de la mata FSF para ambos casos es exactamente la misma, con contenido en cobre del 64% y 6751 ppm de elementos minoritarios (As, Sb, Bi, Pb, Zn, Ni y Sn). La mata EF compuesta por 77,1% en cobre y 12957 ppm de elementos minoritarios (As, Sb, Bi, Pb, Zn, Ni y Sn) fue solo utilizada para el cálculo de uno de los sistemas.

Los datos operacionales utilizados para la realización de los cálculos en ambos sistemas (Con y sin mata EF) fueron los mismos. La única diferencia existente entre ambos cálculos fue la sustitución de las 16 toneladas de mata EF utilizadas en uno de los sistemas por mata FSF para asegurar que la masa inicial total no sería un factor que afectará al estudio del efecto del uso de la mata EF en el proceso de conversión.

Los resultados obtenidos tras la realización de los cálculos de ambos sistemas, para las masas totales y composiciones de cada una de las fases formadas durante la etapa de soplado a escoria (Escoria fayalítica y metal blanco) se muestran en la tabla IV. 79, los obtenidos durante la etapa de soplado a cobre (Escoria oxidada y blíster) se muestran en la tabla IV. 80.

Los efectos observados, del uso de mata EF como carga inicial durante la etapa de soplado a escoria, sobre la escoria fayalítica y el metal blanco formados son los siguientes:

- Se forma aproximadamente las mismas toneladas de escoria fayalítica. En total se formaron 33,7 toneladas de escoria fayalítica en el sistema con mata EF y 33,4 toneladas en el sistema sin mata EF.
- La composición de la escoria fayalítica del sistema con uso de mata EF fue muy similar en ambos sistemas estudiados.
- Se formó aproximadamente la misma cantidad de metal blanco en ambos sistemas. En total se formaron 159,1 toneladas en el sistema con uso de mata EF, mientras que en el sistema sin mata EF se formaron 158,9 toneladas.
- La composición del metal blanco del sistema con mata EF tiene más porcentaje en cobre, 76,8%Cu frente a 75,6%Cu que posee el sistema sin uso de mata EF.

- Las impurezas del metal blanco en el sistema con uso de mata EF fueron mayores que las obtenidas en el sistema sin mata EF. En total el sistema con uso de mata EF se componía de 5083 ppm de elementos minoritarios (As, Sb, Bi, Pb, Zn, Ni y Sn), mientras que el sistema sin uso de escoria oxidada se componía de 4827 ppm de elementos minoritarios.

**Tabla IV. 78:** Datos operacionales iniciales para el sistema con y sin uso de mata EF como carga inicial.

Datos operacionales iniciales	Sistema con mata EF	Sistema sin mata EF
<u>Mata FSF</u>		
Cantidad (t)	99	115
Cu (%)	64,0	64,0
Fe (%)	10,4	10,4
S (%)	24,0	24,0
As (ppm)	1073	1073
Sb (ppm)	234	234
Bi (ppm)	561	561
Pb (ppm)	1288	1288
Zn (ppm)	3074	3074
Ni (ppm)	429	429
Sn (ppm)	92	92
<u>Mata EF</u>		
Cantidad (t)	16	0
Cu (%)	77,1	-
Fe (%)	1,2	-
S (%)	20,0	-
As (ppm)	5055	-
Sb (ppm)	1711	-
Bi (ppm)	226	-
Pb (ppm)	2779	-
Zn (ppm)	723	-
Ni (ppm)	2297	-
Sn (ppm)	166	-
<u>Aire</u>		
Nm3	34185	34185
<u>Tiempo de soplado</u>		
min	256	256
<u>Temperatura inicial</u>		
°C	1180	1180
<u>Temperatura final</u>		
°C	1194	1194

**Tabla IV. 79:** Resultados del cálculo de los sistemas con y sin uso de Mata EF como parte de la carga inicial durante la etapa de soplado a escoria para las fases formadas en el soplado a escoria (Escoria fayalítica y metal blanco).

<u>Soplado a escoria</u>		Con mata EF	Sin mata EF
<u>Metal blanco</u>			
Masa (t)		159,10	158,88
Cu (%)		76,8	75,6
Fe (%)		2,1	3,0
S (%)		20,4	20,7
As (ppm)		893	662
Sb (ppm)		208	144
Bi (ppm)		218	206
Pb (ppm)		1531	1493
Zn (ppm)		709	955
Ni (ppm)		1468	1313
Sn (ppm)		55	55
<u>Escoria fayalítica</u>			
Masa (t)		33,68	33,41
Cu (%)		3,5	3,4
Fe (%)		68,7	68,7
S (%)		0,9	0,9
As (ppm)		40	30
Sb (ppm)		9	6
Bi (ppm)		10	9
Pb (ppm)		68	67
Zn (ppm)		5689	5352
Ni (ppm)		66	59
Sn (ppm)		2	2

Los efectos observados, del uso de mata EF como parte de la carga inicial durante la etapa de soplado a cobre, sobre la escoria oxidada y el blíster formados en esta etapa son los siguientes:

- Se forma más escoria oxidada en el sistema con uso de mata EF. En total se formaron 25 toneladas de escoria oxidada en el sistema con mata EF y 21 toneladas en el sistema sin mata EF.
- La composición de la escoria oxidada del sistema con uso de mata EF posee mayor contenido en cobre. Esta escoria oxidada contiene 77,6%Cu, mientras que la escoria oxidada del sistema sin uso de escoria oxidada contiene 72,6%Cu.
- La cantidad total de elementos minoritarios (As, Sb, Bi, Pb, Zn, Ni y Sn) en el sistema con mata EF, sobre la escoria oxidada, fue mayor que en el sistema sin mata EF. En total el primer sistema se componía de 774 Kg de elementos minoritarios, mientras que el sistema sin mata EF se componía de 694 Kg de elementos minoritarios.
- Se formó más cantidad de blíster en el sistema sin mata EF. En total se formaron 146 toneladas, mientras que en el sistema con mata EF se formaron 143 toneladas.

- La composición del blíster del sistema con mata EF contiene menos porcentaje en cobre, 98,6%Cu frente a 98,8%Cu que posee el sistema sin mata EF.
- Las impurezas del blíster en el sistema con mata EF fueron mayores que las obtenidas en el sistema sin mata EF. En total el sistema con mata EF se componía de 1075 ppm de elementos minoritarios, mientras que el sistema sin mata EF se componía de 984 ppm de elementos minoritarios.

**Tabla IV. 80:** Resultados del cálculo de los sistemas con y sin uso de Mata EF como parte de la carga inicial durante la etapa de soplado a escoria para las fases formadas en el soplado a cobre (Escoria oxidada y blíster).

Soplado a cobre		Con mata EF	Sin mata EF
<u>Blíster</u>			
Masa (t)		142,68	145,97
Cu (%)		98,6	98,8
Fe (ppm)		7	9
S (ppm)		0	0
As (ppm)		239	212
Sb (ppm)		28	29
Bi (ppm)		173	158
Pb (ppm)		181	204
Zn (ppm)		15	17
Ni (ppm)		429	349
Sn (ppm)		9	14
<u>Escoria oxidada</u>			
Masa (t)		25,02	20,75
Cu (%)		77,6	72,6
Fe (%)		6,5	10,3
S (ppm)		0	0
As (ppm)		2735	2268
Sb (ppm)		726	570
Bi (ppm)		175	173
Pb (ppm)		9696	10301
Zn (ppm)		11027	13285
Ni (ppm)		4583	4684
Sn (ppm)		1987	2150

#### IV. 5.3.5 Caso 5: Límite de impurezas para la formación de Speiss.

La formación de Speiss está condicionada a la cantidad de arsénico y antimonio participante en el proceso de conversión. Este fundido rico en cobre (50-60%Cu), se origina por el alto contenido en impurezas, principalmente arsénico y antimonio [Shishin y col., 2018b; Khaliq y col., 2014], aunque algunos autores como Lennarston [2013] señalan también la importancia del níquel y el estaño para la formación del fundido speiss.

Durante la fase experimental de esta tesis no se observó en ninguna ocasión speiss en la caracterización de fundidos originados en el proceso de conversión. Tampoco se originó fundido Speiss a partir de la modelización de los procesos estudiados a partir de materiales y datos operacionales reales.

En este apartado se han estudiado las condiciones necesarias para la formación de speiss, durante el proceso de conversión, para aportar el conocimiento necesario en la prevención de la formación de speiss en futuros procesos ante el creciente incremento de impurezas en los concentrados de cobre.

Para la realización de los cálculos termodinámicos necesarios se ha utilizado el modelo CPS desarrollado en esta tesis. Las composiciones iniciales y los datos operaciones básicos utilizados han sido los correspondientes a una carga considerada normal y se muestra en la tabla IV. 81. La composición de la mata FSF utilizada como carga inicial tienen un contenido en cobre del 65,6%, 995 ppm de arsénico y 255 ppm de antimonio. Además, se añadió fundente necesario para la formación de escoria, y arsénico o antimonio (en función del estudio) como corriente independiente para el dopado del sistema.

##### - Efecto de dopado en arsénico durante el soplado a escoria:

Para el estudio del arsénico se utilizó, además de las condiciones operativas señaladas en la tabla IV. 81, una corriente extra la cual estaba compuesta únicamente por arsénico. Fue necesario introducir 3,38 toneladas de la corriente arsénico para iniciar la formación de Speiss como fundido inmiscible a los fundidos escoria fayalítica y mata/metal blanco formados durante la etapa de soplado a escoria.

A partir de las condiciones operativas descritas en la tabla IV. 81 y con la introducción de las 3,38 toneladas de arsénico, se produjeron 4,31 Kg de fundido speiss. La composición obtenida para el fundido speiss se muestra en la tabla IV. 82, y se caracteriza por un alto contenido en cobre (54,1 %Cu) y en arsénico (10,7 %As). Cabe destacar que la composición del fundido mata/metal blanco coetáneo no varió considerablemente debido a la ínfima cantidad de speiss formado.

Para conocer el efecto de la formación de speiss sobre el resto de las fases formadas durante el soplado a escoria, se ha realizado el estudio de la introducción del arsénico necesario para la formación de una cantidad de speiss lo suficientemente grande el cual permita observar dicho efecto. El cálculo realizado necesitó de 5 toneladas de arsénico introducido como corriente independiente a la mata FSF (Tabla IV. 81). Los resultados obtenidos de este estudio mostraron que la mata/metal blanco producido bajo las mismas condiciones operativas de un sistema sin dopado de arsénico contenía menos concentración en cobre, 68% en cobre frente a 69,9% que contiene el sistema normal, y más contenido en arsénico, 15822 toneladas frente a las 698

toneladas que componen el sistema normal. La escoria fayalítica formada en el sistema dopado en arsénico contenía menos concentración en hierro, 14,8% frente a 26,2% en hierro contenido en la escoria fayalítica del sistema normal, y más contenido en arsénico, 12739 ppm frente a 1915 ppm de arsénico contenido en el sistema normal. Las masas totales formadas de cada una de las fases, en el sistema dopado en arsénico eran menores para la escoria fayalítica, la mata/metal blanco, mientras que se formó más masa de gases, además de la fase speiss en el sistema dopado en arsénico (Tabla IV. 83).

**Tabla IV. 81:** Datos operacionales iniciales para el estudio de la formación de speiss.

<u>Datos operacionales iniciales</u>		
<u>Mata FSF</u>		
Masa (t)		150
Cu (%)		65,6
Fe (%)		9,2
S (%)		24,0
As (ppm)		995
Sb (ppm)		255
Bi (ppm)		366
Pb (ppm)		1885
Zn (ppm)		2006
Ni (ppm)		629
Sn (ppm)		180
<u>Aire</u>		
	Nm3	40185
<u>Tiempo de soplado</u>		
	Min	365
<u>Temperatura inicial</u>		
	°C	1120
<u>Temperatura final</u>		
	°C	1210

**Tabla IV. 82:** Composición de la fase fundida speiss formada a partir del dopado con arsénico en la etapa de soplado a escoria.

Composición speiss para sistema dopado en arsénico

<u>Speiss</u>	
Cu (%)	54,1
Fe (%)	13,2
S (%)	17,2
<b>As (%)</b>	<b>10,7</b>
Sb (ppm)	326
Bi (ppm)	593
Pb (ppm)	665
Zn (ppm)	1493
Ni (ppm)	503
Sn (ppm)	1546

**Tabla IV. 83:** Composición de la fase fundida escoria fayalítica, mata/metal blanco y speiss formada a partir del dopado con 5 toneladas de arsénico en la etapa de soplado a escoria.

<u>Soplado a escoria</u>	Normal	Dopado en As
<u>Escoria fayalítica</u>		
Masa (t)	8	4
Cu (%)	3,8	3,5
Fe (ppm)	26,2	14,8
S (ppm)	1,4	1,2
<b>As (ppm)</b>	<b>1915</b>	<b>12739</b>
Sb (ppm)	885	645
Bi (ppm)	30	17
Pb (ppm)	880	794
Zn (ppm)	6078	3979
Ni (ppm)	64	45
Sn (ppm)	170	59
<u>Mata/Metal blanco</u>		
Masa (t)	140	135
Cu (%)	69,9	68,0
Fe (%)	7,3	8,0
S (ppm)	22,1	21,5
<b>As (ppm)</b>	<b>698</b>	<b>15822</b>
Sb (ppm)	175	193
Bi (ppm)	154	149
Pb (ppm)	1866	1885
Zn (ppm)	1503	1726
Ni (ppm)	669	654
Sn (ppm)	161	107
<u>Speiss</u>		
Masa (t)	0	12
Cu (%)	-	54,5
Fe (%)	-	12,9
S (ppm)	-	17,4
<b>As (%)</b>	-	<b>10,7</b>
Sb (ppm)	-	330
Bi (ppm)	-	500
Pb (ppm)	-	704
Zn (ppm)	-	1594
Ni (ppm)	-	504
Sn (ppm)	-	903

- Efecto de dopado en antimonio durante el soplado a escoria:

Para el estudio del antimonio, al igual que para el estudio del arsénico, se utilizaron las condiciones operativas señaladas en la tabla IV. 81, además de una corriente extra la cual estaba compuesta únicamente por antimonio. Fue necesario introducir 3,92 toneladas de la corriente de antimonio para iniciar la formación de Speiss como fundido inmisible a los fundidos escoria fayalítica y mata/metal blanco formados durante la etapa de soplado a escoria.

A partir de las condiciones operativas descritas en la tabla IV. 81 y con la introducción de las 3,92 toneladas de antimonio, se produjeron 3,6 Kg de fundido speiss. La composición obtenida para el fundido speiss se muestra en la tabla IV. 84., y se caracteriza por un alto contenido en cobre (61,2% Cu) y en antimonio (6,5 % Sb). Al igual que ocurrió con la formación de 4,31 Kg de speiss en el sistema dopado con arsénico, la composición del fundido mata/metal blanco coetáneo no varió considerablemente debido a la ínfima cantidad de speiss formado.

Se realizó el estudio del efecto de la formación de speiss sobre las fases formadas durante la etapa de soplado a escoria. Para ello se introdujo el antimonio necesario para la formación de una cantidad de speiss lo suficientemente grande el cual permita observar dicho efecto. El cálculo realizado necesitó de 5 toneladas de antimonio introducido como corriente independiente a la mata FSF (Tabla IV. 81). Los resultados obtenidos de este estudio mostraron que la mata/metal blanco producido bajo las mismas condiciones operativas de un sistema sin dopado de antimonio contenía menos concentración en cobre, 66,4% en cobre frente a 67,3% que contiene el sistema normal, y más contenido en antimonio, 11190 ppm frente a las 231 ppm que componen el sistema normal. La escoria fayalítica formada en el sistema dopado en antimonio contenía un alto contenido en antimonio, aproximadamente el 29,9% mientras que el sistema normal tan solo contenía 0,1% de antimonio. Las masas totales formadas de cada una de las fases, en el sistema dopado en arsénico fueron mayores para la escoria y gases formados durante el soplado a escoria, mientras que se formó menos fundido mata/metal blanco que en el sistema normal (Tabla IV. 85).

**Tabla IV. 84:** Composición de la fase fundida speiss formada a partir del dopado con antimonio en la etapa de soplado a escoria.

Composición speiss para sistema dopado en antimonio	
<u>Speiss</u>	
Cu (%)	61,2
Fe (%)	9,5
S (%)	21,7
As (ppm)	1437
<b>Sb (%)</b>	<b>6,5</b>
Bi (ppm)	285
Pb (ppm)	1783
Zn (ppm)	1837
Ni (ppm)	678
Sn (ppm)	174

**Tabla IV. 85:** Composición de la fase fundida escoria fayalítica, mata/metal blanco y speiss formada a partir del dopado con 5 toneladas de antimonio en la etapa de soplado a escoria.

Soplado a escoria	Normal	Dopado en Sb
<u>Escoria fayalítica</u>		
Masa (t)	5	8
Cu (%)	3,4	3,3
Fe (ppm)	9,2	3,4
S (ppm)	1,2	1,1
As (ppm)	1061	357
<b>Sb (%)</b>	<b>0,1</b>	<b>29,9</b>
Bi (ppm)	19	19
Pb (ppm)	609	112
Zn (ppm)	2738	1761
Ni (ppm)	37	36
Sn (ppm)	59	165
<u>Mata/Metal blanco</u>		
Masa (t)	146	139
Cu (%)	67,3	66,4
Fe (%)	9,2	9,1
S (ppm)	22,6	22,5
As (ppm)	873	848
<b>Sb (ppm)</b>	<b>231</b>	<b>11190</b>
Bi (ppm)	198	195
Pb (ppm)	1882	1871
Zn (ppm)	1947	1923
Ni (ppm)	646	631
Sn (ppm)	175	165
<u>Speiss</u>		
Masa (t)	0	10
Cu (%)	-	61,4
Fe (%)	-	9,4
S (ppm)	-	21,7
As (ppm)	-	1377,4
<b>Sb (%)</b>	<b>-</b>	<b>6,4</b>
Bi (ppm)	-	278
Pb (ppm)	-	1784
Zn (ppm)	-	1834
Ni (ppm)	-	674
Sn (ppm)	-	173

#### IV.6. Referencias.

Acuña, C., y Yazawa, A. (1987). *Behaviours of Arsenic, Antimony and Lead in Phase Equilibria among Copper, Matte and Calcium or Barium Ferrite Slag. Transactions of the Japan institute of metals*, 28(6), 498-506.

Arac, S., Geiger, G. H. (1981). *Thermodynamic behavior of bismuth in copper pyrometallurgy: Molten matte, white metal and blister copper phases. Metallurgical Transactions B*, 12, 569-578.

Bacedoni Morales, M. M. (2021). *Estudio físico-químico de las escorias y mata de los hornos flash y eléctrico enfocado al análisis de las pérdidas de cobre. (Tesis Doctoral, Universidad de Huelva).*

Bale, C.W., Chartrand, P., Degterov, S.A., Eriksson, G., Hack, K., Mahfoud, R., Melancon, J., Pelton, A.D., Petersen, S. (2002). *FactSage thermochemical software and databases. Calphad*, 26(2),189-228.

Bale, C.W., Bélisle, E., Chartrand, P., Decterov, S.A., Eriksson, G., Hack, Petersen, S. (2009). *FactSage thermochemical software and databases—recent developments. Calphad*, 33(2), 295-311.

Bale, C.W., Bélisle, E., Chartrand, P., Decterov, S., Eriksson, G., Gheribi, A., Hack, K., Jung, I.H., Kang, Y.B., Melançon, J. (2016). *FactSage thermochemical software and databases 2010–2016. Calphad*, 35–53.

Barrios. (2004). *Cinética en la etapa de conversión para la obtención pirometalúrgico del cobre. (Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla).*

Bellemans, I., De Wilde, E., Moelans, N., Verbeken, K. (2018). *Metal losses in pyrometallurgical operations-A review. Advances in Colloid and Interface Science*, 255, 47-63.

Cardona, N. (2011c). *Contribución al análisis fisicoquímico de las pérdidas de cobre en escorias (Doctoral dissertation, Universidad de Concepción)*

Cardona, N., Coursol, P., Mackey, P. J., Parra, R. (2011a). *Physical chemistry of copper smelting slags and copper losses at the Paipote smelter Part 1—Thermodynamic modelling*. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 50(4), 318-329.

Cardona, N., Coursol, P., Vargas, J., Parra, R. (2011b). *The physical chemistry of copper smelting slags and copper losses at the paipote Smelter Part 2—characterisation of industrial slags*. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 50(4), 330-340.

Chakrabarti, D. J., Laughlin, D. E. (1983). *The Cu-S (copper-sulfur) system*. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 4(3), 254-271.

Chaubal, P. C., Nagamori, M. (1988). *Thermodynamics for arsenic and antimony in copper matte converting—computer simulation*. *Metallurgical Transactions B*, 19(4), 547-556.

Chaubal, P. C., Nagamori, M. (1982). *Volatilization of bismuth in copper matte converting—computer simulation*. *Metallurgical Transactions B*, 13, 339-348.

Chaubal, P. C., Sohn, H. Y., George, D. B., Bailey, L. K. (1989). *Mathematical modeling of minor-element behavior in flash smelting of copper concentrates and flash converting of copper mattes*. *Metallurgical Transactions B*, 20, 39-51.

Chen, C., Jahanshahi, S. (2010). *Thermodynamics of arsenic in FeOx-CaO-SiO2 slags*. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 41(6), 1166-1174.

Chen, C., Zhang, L., Jahanshahi, S. (2010). *Thermodynamic modeling of arsenic in copper smelting processes*. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 41(6), 1175-1185.

Chen, C., Zhang, L., Wright, S., Jahanshahi, S. (2006). *Thermodynamic modelling of minor elements in copper smelting processes*. In *Sohn international symposium on advanced processing of metals and materials (Vol. 1, pp. 335-348)*.

Coursol, P., Tripathi, N., Mackey, P., Leggett, T., de Friedberg, A. S. (2010). *Slag chemistry of the Mitsubishi S and Cl furnaces at the Xstrata Copper-Kidd metallurgical site*. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 49(3), 255-262.

Elliot, B. J. (1977). *The effect of slag composition on copper losses to silica-saturated iron silicate slags*. Doctoral dissertation

FactSage, Montreal, Canada. Available online: [www.factsage.com](http://www.factsage.com) (accessed 3 May 2023).

Furuta, M., Tanaka, S., Hamamoto, M., Inada, H. (2006). *Analysis of copper loss in slag in Tamano type flash smelting furnace*. In *Sohn International Symposium; Advanced Processing of Metals and Materials Volume 8: International Symposium on Sulfide Smelting 2006* (Vol. 8, pp. 123-133).

Hidayat, T., Henao, H. M., Hayes, P. C., & Jak, E. (2012). *Phase equilibria studies of the Cu-Fe-O-Si system in equilibrium with air and with metallic copper*. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 43, 1034-1045.

Khaliq, A., Rhamdhani, M. A., Brooks, G., Masood, S. (2014). *Metal extraction processes for electronic waste and existing industrial routes: a review and Australian perspective*. *Resources*, 3(1), 152-179.

Larouche, P. (2003). *Minor elements in copper smelting and electrorefining* (Tesis Doctoral).

Lennartsson, A. (2013). *Development of a process model for a Peirce-Smith converter* (Tesis Doctoral, Universidad Luleå tekniska).

Nagamori, M., Mackey, P. J. (1977). *Distribution equilibria of Sn, Se and Te between FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO 0.5 slag and metallic copper*. *Metallurgical Transactions B*, 8, 39-46.

Nagamori, M., Mackey, P. J. (1978). *Thermodynamics of copper matte converting: part II. Distribution of Au, Ag, Pb, Zn, Ni, Se, Te, Bi, Sb and As between copper, matte and slag in the noranda process*. *Metallurgical Transactions B*, 9, 567-579.

Nagamori, M., Mackey, P. J., Tarassoff, P. (1975). *The distribution of As, Sb, Bi, Se, and Te between molten copper and white metal*. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 6, 197-198.

Peretti, E. A. (1948). *An analysis of the converting of copper matte. Discussions of the Faraday Society*, 4, 179-184.

Pina, I. P. (2019). *Estudio físico-químico de los materiales refractarios usados en hornos pirometalúrgicos de la industria del cobre (Tesis Doctoral, Universidad de Huelva)*.

Poggi, D., Minto, R., Davenport, W. G. (1969). *Mechanisms of metal entrapment in slags. JOM*, 21, 40-45.

Sharma, R. C., Chang, Y. A. (1980). *A thermodynamic analysis of the copper-sulfur system. Metallurgical Transactions B*, 11, 575-583.

Shishin, D., Jak, E. (2018a). *Critical assessment and thermodynamic modeling of the Cu-As system. Calphad*, 60, 134-143.

Shishin, D., Chen, J., Hidayat, T., Jak, E. (2019a). *Thermodynamic Modeling of the Pb-As and Cu-Pb-As Systems Supported by Experimental Study. Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 40(6), 758-767.

Shishin, D., Hayes, P. C., Jak, E. (2018b). *Multicomponent thermodynamic databases for complex non-ferrous pyrometallurgical processes. In Extraction 2018: Proceedings of the First Global Conference on Extractive Metallurgy (pp. 853-868). Springer International Publishing*.

Shishin, D., Hayes, P. C., Jak, E. (2019b, January). *Development and applications of thermodynamic database in copper smelting. In Copper'19 Conference. Canada Vancouver*.

Shishin, D., Hidayat, T., Chen, J., Hayes, P. C., Jak, E. (2019c). *Combined experimental and thermodynamic modelling investigation of the distribution of antimony and tin between phases in the Cu-Fe-OS-Si system. Calphad*, 65, 16-24.

Shishin, D., Hidayat, T., Decterov, S., Jak, E. (2016). *Thermodynamic modelling of liquid slag-matte-metal equilibria applied to the simulation of the Peirce-Smith converter. In Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of the 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts 2016 (pp. 1379-1388). Springer, Cham*.

Wang, Q., Guo, X., Tian, Q., Chen, M., Zhao, B. (2017a). Reaction mechanism and distribution behavior of arsenic in the bottom blown copper smelting process. *Metals*, 7(8), 302.

Wang, Q., Guo, X., Tian, Q., Jiang, T., Chen, M., Zhao, B. (2017b). Effects of Matte grade on the distribution of minor elements (Pb, Zn, As, Sb, and Bi) in the bottom blown copper smelting process. *Metals*, 7(11), 502.

Yazawa, A. (1974). Thermodynamic considerations of copper smelting. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 13(3), 443-453.

Yazawa, A., Azakami, T. (1969). Thermodynamics of removing impurities during copper smelting. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 8(3), 257-261.

Yazawa, A., Kameda, M. (1953). Fundamental studies on copper smelting I. Partial liquidus diagram for FeS-FeO-SiO<sub>2</sub> system. *The Technology Reports of the Tohoku Univ*, 18, 40-58.

Yazawa, A., Nakazawa, S., Takeda, Y. (1983). Distribution behavior of various elements in copper smelting systems. *Advances in Sulfide Smelting*, 1, 99-117.

## **V. Estudio cinético de los principales minerales componentes de los concentrados de cobre.**

### **V.1. Introducción**

Las asociaciones minerales de calcopirita, pirita, galena, esfalerita, tetraedrita, calcosina, pirrotina, además de otros óxidos y sulfuros de metales calcófilos suelen aparecer asociados en la extracción de yacimientos de minerales de cobre [Howie y col., 1992; Schlesinger y col., 2021].

La preparación mineral para la extracción pirometalúrgica del cobre requiere de un proceso de enriquecimiento de la masa de material en cobre, mediante las técnicas de trituración, molienda y flotación [Sancho y col., 2000; Feng y col., 2019; Zhao y col., 2019; Huang y col., 2019a, b y c]. Esta concentración en cobre consigue alcanzar grados de 20-30% en peso de cobre partiendo de minerales con un porcentaje en cobre inferior al 2% en peso de cobre.

Durante los procesos que implican la concentración del cobre, la estiba y/o el transporte de la masa mineral, es posible que se experimente el proceso de ignición espontánea. Esta ignición espontánea no es más que un proceso exotérmico que comienza en los granos de sulfuros más reactivos y se extiende al resto de los granos a través del flujo de calor radiactivo. Este proceso conllevaría numerosos problemas por lo que es muy importante conocer la temperatura de ignición, además de las energías que intervienen en el proceso [Sánchez y col., 2009; Rodríguez y col., 2014; Magomet y col., 2021].

El control del proceso pirometalúrgico del cobre ha sido analizado principalmente basándose en ecuaciones de balance de masa y entalpía (BME), sin tener en cuenta la cinética de los procesos involucrados. Los BME no suelen tener la capacidad de predicción del progreso de las reacciones de fusión flash o los factores (no químicos) que afecta a las reacciones, como pueden ser la granulometría de los concentrados, distribución de gases, sólidos reactivos, humedad de los materiales, estructura térmica de la cámara de reacción y ventana temporal de reacción de la fusión flash. Por lo que se considera necesario también el conocimiento de la cinética de reacción (oxidación/combustión), de los minerales asociados a la extracción pirometalúrgica del cobre, para la construcción de un modelo que describa la combustión de sulfuros en el eje de reacciones de fusión flash en un contexto industrial.

En este capítulo se evaluarán los métodos analíticos E1641-16 [ASTM, 1994], Ozawa–Flynn–Wall (OFW) [Ozawa, 1965a y b; Flynn y Wall, 1966], Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) [Kissinger, 1956; Akahira y sunose, 1971] y Friedman [1964], con el fin de obtener el modelo cinético más adecuado para la descripción de las reacciones que ocurren en ambiente oxidativo para los principales minerales asociados a la minería extractiva del cobre.

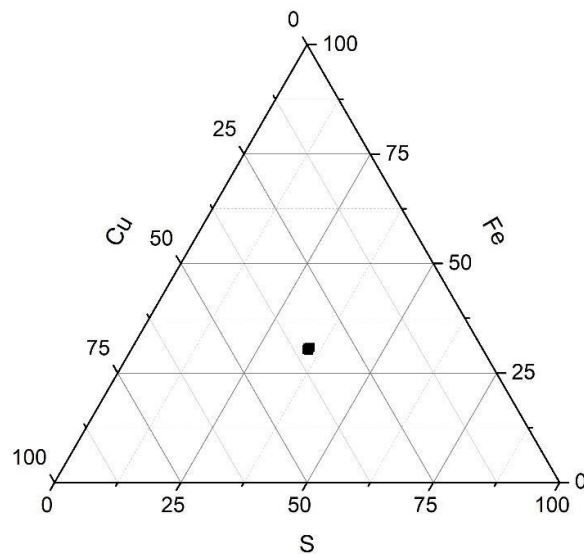
#### **V.1.1. Preparación de materiales**

##### **V.1.1.1. Calcopirita**

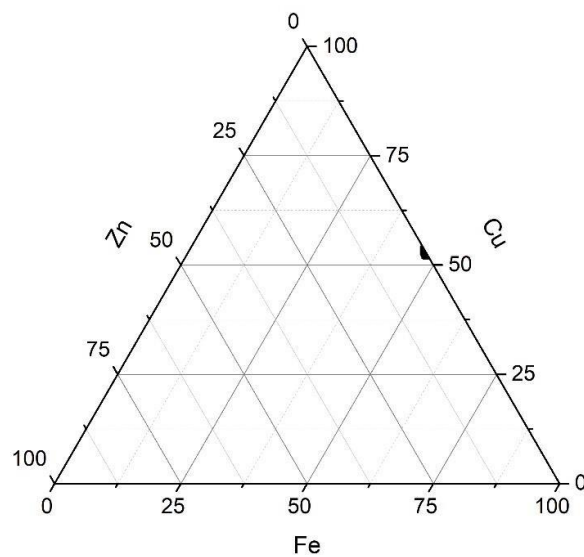
La calcopirita utilizada para la realización de este estudio fue adquirida en formato de roca mineral. Fue necesario evaluar su pureza previamente a la realización del estudio termogravimétrico debido a que, en algunas ocasiones, es posible que algunos de sus elementos

metálicos sufran sustituciones de elementos como el cobalto, níquel, manganeso, cinc o estaño sustituyendo al cobre o al hierro de su estructura pura, o la sustitución del arsénico por el azufre. Además, también es posible que puedan aparecer elementos traza como la plata, oro, platino, plomo, vanadio, cromo, indio, aluminio, antimonio o bismuto.

Fueron analizadas 30 composiciones diferentes de calcopiritas, obtenidas de la base de datos de Ruff, con el objetivo de conocer su estabilidad composicional. La composición de cada una de ellas fue colocada dentro de los diagramas ternarios Fe-Cu-S y Fe-Cu-Zn obteniendo las figuras V. 1 y 2.



**Figura V. 1:** Diagrama ternario Fe-Cu-S representado sobre él la composición de 30 calcopiritas de la base de datos de Ruff.

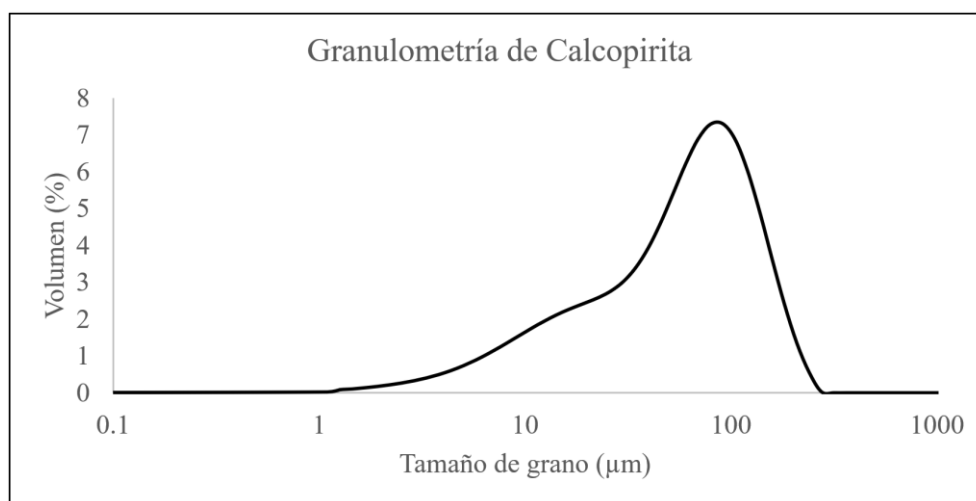


**Figura V. 2:** Diagrama ternario Fe-Cu-Zn representado sobre él la composición de 30 calcopiritas de la base de datos de Ruff.

Los resultados del análisis de las composiciones de las calcopiritas de Rruff mostraron que la composición promedio es de 30,43% Fe, 34,63% Cu y 34,94% S (Figura V. 1) y 47,00% Fe, 52,95% Cu y 0,05% Zn (Figura V. 2). Por lo que se puede concluir que las composiciones de las calcopiritas, de una forma general, suelen estar muy próximas a la composición química pura del mineral y, por lo tanto, su estudio termogravimétrico tiene una amplia validez al no existir variaciones composicionales significativas.

Previo a su análisis la roca de calcopirita fue triturada en un molino de anillas, y posteriormente pulverizadas en un mortero de ágata de forma manual hasta conseguir el tamaño de grano deseado. El polvo obtenido fue tamizado para concentrar la muestra en tamaños de grano entre 63-125  $\mu\text{m}$ , al ser este tamaño el más habitual en los concentrados de cobre utilizados en la fusión flash de concentrados de cobre en el complejo metalúrgico de Atlantic Copper.

Fue analizada la distribución granulométrica mediante el equipo, propiedad de los servicios de investigación de la Universidad de Huelva, Mastersizer 2000 de Malvern Instrument, el cual determinó la curva de distribución granulométrica (Figura V. 3) y el área de superficie específica, de la fracción de muestra molida seleccionada para el estudio. Los resultados indicaron un rango de tamaños de grano entre 1-240  $\mu\text{m}$ , con una mediana de 56,790  $\mu\text{m}$  y una superficie específica de 0,257  $\text{m}^2/\text{g}$  (Tabla V.1).



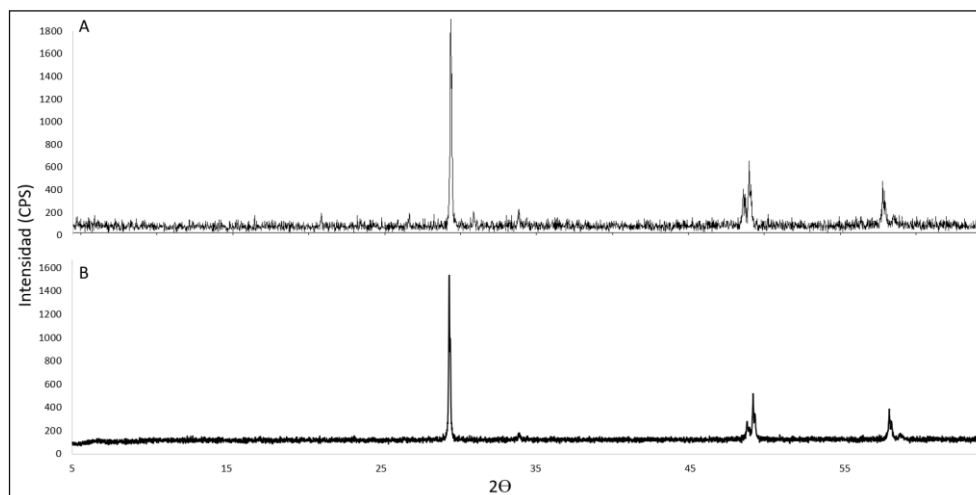
**Figura V. 3:** Representación de la curva granulométrica de distribución de tamaños de partículas de la muestra de calcopirita.

**Tabla V. 1:** Valores estadísticos de la distribución de tamaños de partículas de la muestra de calcopirita. Análisis realizado en el equipo MasterSizer 2000.

Área de superficie específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Percentil 10 ( $\mu\text{m}$ )	Mediana ( $\mu\text{m}$ )	Percentil 90 ( $\mu\text{m}$ )
0,257	10,119	56,79	129,66

Otro de los análisis realizados al material de partida fue una difracción de rayos X, en el equipo BRUKER D8 Advance, situado en las instalaciones de los servicios de investigación de la Universidad de Huelva. Las condiciones de trabajo fueron: Intervalo de exploración de 3 a 65° de 2 $\theta$ , incremento de paso de ángulo de 0,2° de 2 $\theta$  y tiempo de exposición fue de 0,6 segundos.

El tratamiento de los resultados del análisis de difracción de rayos X fue realizado con el software DIFRACplus y X Powder.12 [Chung, 1975] y utilizando la base de datos de AMSC como comparación de resultados [Downs y Hall-Wallace, 2003]. Ambos difractogramas, obtenido mediante el análisis de la muestra en estudio y mediante la base de datos de Ruff, se muestran en la figura V. 4. Como se puede observar son similares, lo que confirma el carácter mineralógico de la muestra de calcopirita utilizada en este trabajo



**Figura V. 4:** Difractograma de calcopirita mostrado en el eje de abscisas el ángulo de difracción y en el eje de ordenadas la intensidad mostrada en cuentas por segundo. El diagrama superior corresponde con la muestra analizada de calcopirita(A) y en la parte inferior se muestra el estándar de calcopirita obtenido de la base de datos de Ruff (B).

#### V.1.1.2. Pirita

La pirita es, dentro del grupo de minerales de sulfuro polimetálicos, el más común en los yacimientos de sulfuros de cobre por lo que, aun sin contener cobre en su estructura, es uno de los minerales más presentes en los concentrados de cobre [Schlesinger y col., 2021].

Debido a su abundancia, es de vital importancia el conocimiento de la cinética de combustión de la pirita como parte del conocimiento del conjunto de sulfuros polimetálicos involucrados en el proceso de extracción pirometalúrgica del cobre.

Los trabajos actuales sobre evolución oxidativa de sulfuros se centran en el análisis de los mecanismos de los procesos oxidativos, el comportamiento termogravimétrico frente a variaciones en el tamaño de grano de los minerales y en el contenido intrínseco de agua, o a diferentes composiciones en el gas de trabajo. [Dunn y Jayaweera, 1985; Dunn y col., 1989; Reimers y Hjelmstad, 1987; Jorgensen y col., 1989; Perez-Tello y col., 1999; Pérez-Fontes y col., 2007].

En este estudio se ha realizado el análisis de la evolución cinética de reacción del proceso de degradación térmica de la pirita, mediante el estudio de diferentes métodos cinéticos para determinar el más adecuado para su análisis sobre la pirita. Los métodos cinéticos que han sido seleccionados para su evaluación han sido: E1641-16 [ASTM, 1994], Ozawa–Flynn–Wall (OFW) [Ozawa, 1965a y b; Flynn y Wall, 1966], Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) [Kissinger, 1956; Akahira y sunose, 1971] y Friedman [1964].

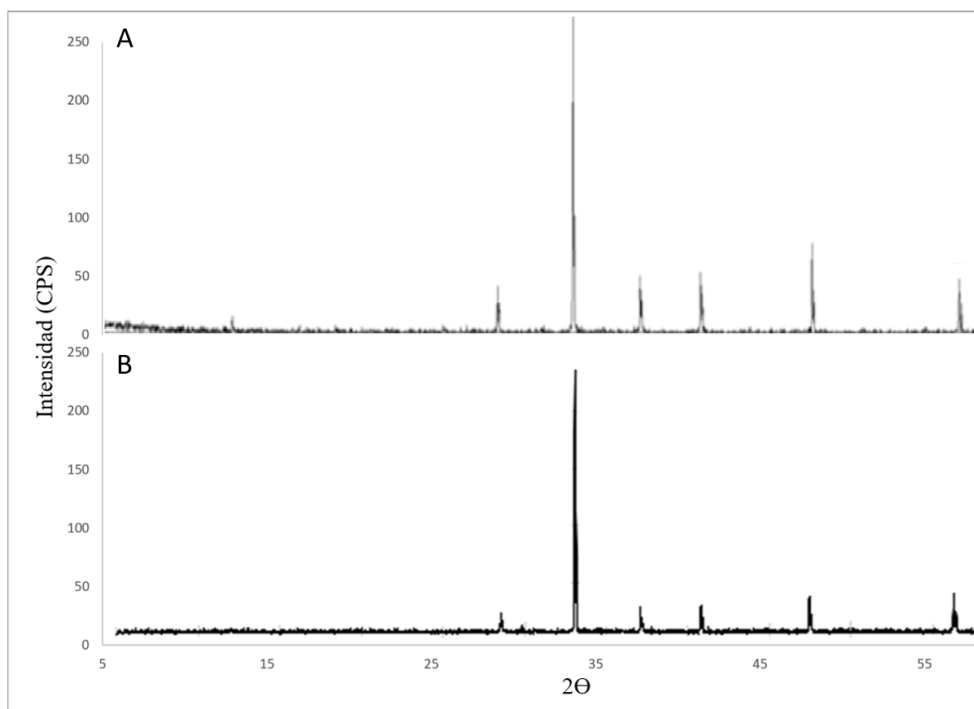
Para conocer la representatividad de nuestra muestra, se realizó un estudio composicional de más de 40 muestras de piritas obtenidas en la base de datos Ruff [Downs y Hall-Wallace, 2003], y las cuales arrojaron unos resultados concluyentes sobre la similitud de todas las

muestras estudiadas. Las composiciones medias de las piritas estudiadas son de 46,76 %Fe y 53,24 %S. Esta similitud de composiciones nos da que el estudio termogravimétrico realizado es significativo y tiene una amplia validez ya que no existen variaciones significativas en las composiciones.

La muestra de pirita seleccionada, para la realización del estudio experimental, se adquirió en formato de roca mineral. Esta muestra fue triturada mediante un molino de anillas, y posteriormente se pulverizó manualmente en un mortero de ágata, con el objetivo de conseguir un tamaño de grano fino. La totalidad de la muestra fue cribada para seleccionar la fracción entre 63-125  $\mu\text{m}$ , ya que este tamaño es el más habitual de los concentrados de cobre.

Con el fin de evaluar la pureza de la muestra seleccionada para la realización de los ensayos termogravimétricos, se realizó el estudio previo mediante difracción de rayos X, en el equipo BRUKER D8 Advance, situado en las instalaciones de los servicios de Investigación de la Universidad de Huelva. Las condiciones de trabajo fueron: Intervalo de exploración de 3 a 60° de  $2\theta$ , incremento de paso de ángulo de 0,2° de  $2\theta$  y tiempo de exposición fue de 0,6 segundos. El tratamiento de los resultados del análisis de difracción de rayos X fue realizado con el software DIFRACplus y X Powder.12 [Chung, 1975] y utilizando la base de datos de AMSC como comparación de resultados.

El difractograma obtenido se muestra en la figura V. 5A, en el que en el eje de abscisas se representa el ángulo de difracción ( $2\theta$ ), frente al eje de ordenadas en el cual se representa la intensidad en cuentas por segundo. Este resultado puede ser comparado con el difractograma mostrado en la figura V. 5B, procedente de la base de datos de Ruff, para una muestra de pirita en el cual podemos observar su gran similitud y, por lo tanto, confirmar la pureza mineralógica de la muestra de pirita utilizada para este trabajo.



**Figura V. 5:** Difractograma de pirita mostrado en el eje de abscisas el ángulo de difracción y en el eje de ordenadas la intensidad en cuentas por segundo. El diagrama superior corresponde con la muestra analizada de pirita(A) y en la parte inferior se muestra el estándar de pirita obtenido de la base de datos de Ruff (B).

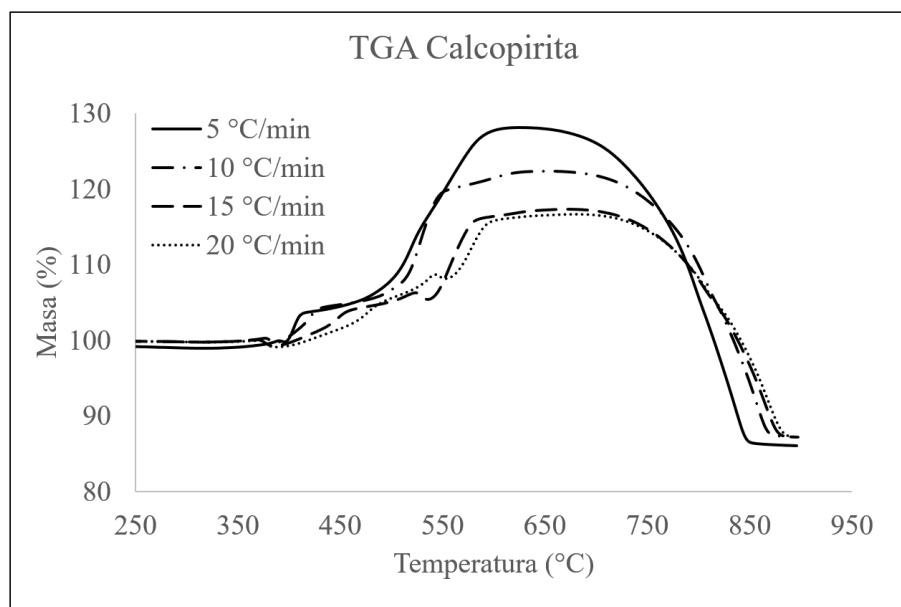
## V.2. Condiciones de pruebas termogravimétricas

El comportamiento termoquímico de la calcopirita y de la pirita fue analizado utilizando el analizador termogravimétrico (TGA) Mettler Toledo TGA / DSC1 STARe System, calentando una muestra de entre 70-130 mg desde 25°C hasta 1000°C bajo cuatro rampas diferentes de calentamiento de 5, 10, 15 y 20°C/min respectivamente, bajo un flujo fijo de oxígeno de 20 cm<sup>3</sup>/min.

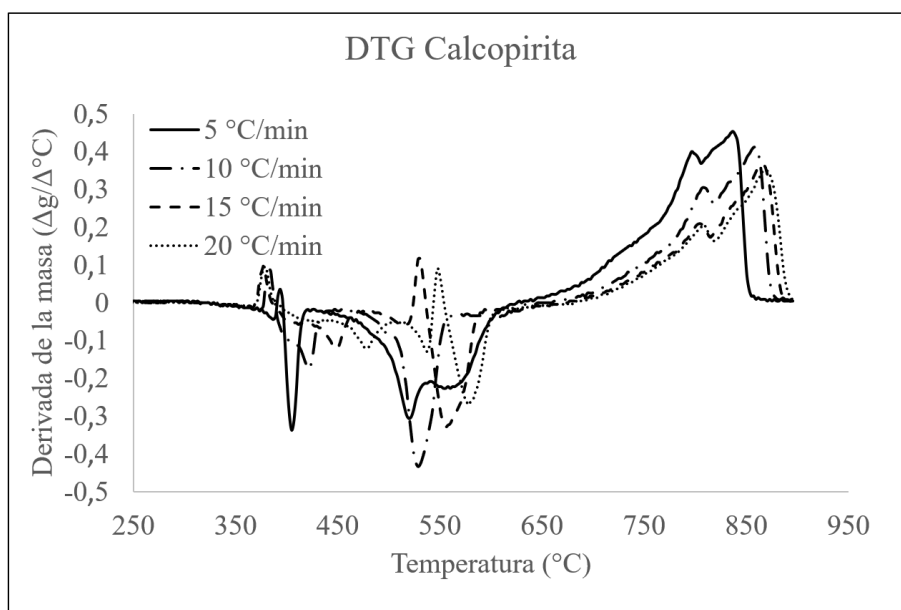
Los ensayos realizados para cada una de las condiciones de trabajo fueron realizados por triplicados, con el fin de verificar la representatividad de los resultados. Los resultados mostrados de las pruebas TGA en este capítulo, son el resultado del promedio del triplete de pruebas realizadas, en el cual la desviación obtenida no superó el 5%.

## V.3. Análisis termogravimétricos del proceso oxidativo de la calcopirita

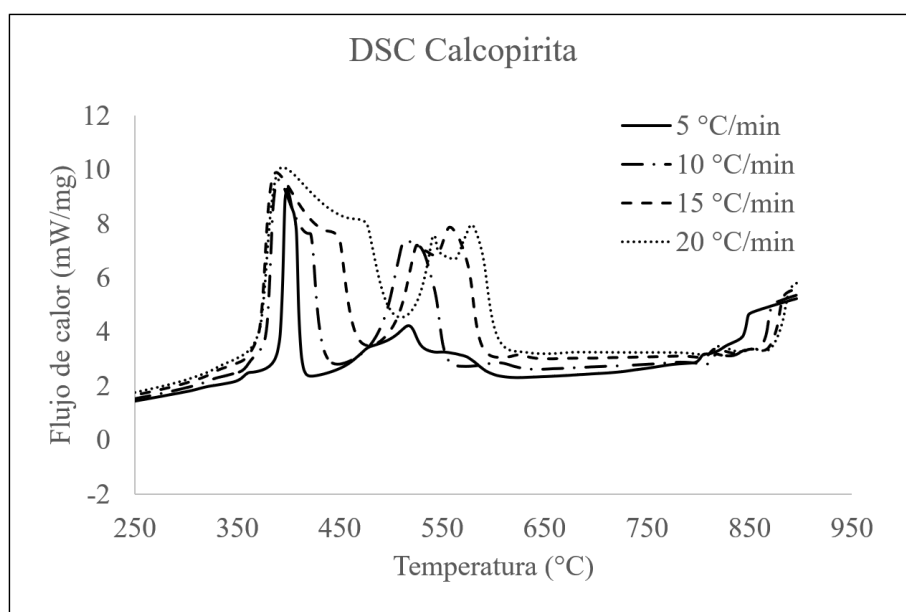
Las curvas TGA y DTG (primera derivada de la curva TGA) de la calcopirita para las velocidades de calentamiento de 5, 10, 15 y 20°C/min y bajo una atmósfera con flujo de oxígeno de 20 cm<sup>3</sup>/min se muestran en las figuras V. 6 y 7 respectivamente. Las curvas TGA muestran ganancias y pérdidas de masa durante el proceso de aumento de temperatura en ambiente oxidativo, mientras que los resultados DTG muestran las zonas de reacción donde se llevan a cabo varios pasos de reacción en el rango de temperaturas estudiado. El análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC), fue realizado en paralelo a los ensayos TGA, y cuyos resultados muestran las diferencias de flujo de calor aportado por la calcopirita en base a un material de referencia conocido en función de la temperatura. El gráfico obtenido por el análisis DSC a la muestra de calcopirita se muestra en la figura V. 8.



**Figura V. 6:** Análisis termogravimétrico de la calcopirita realizado en atmósfera de oxígeno a 20 cm<sup>3</sup>/min. Cada curva corresponde con una rampa de calentamiento entre 5-20°C/min.



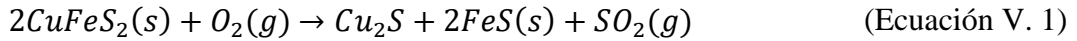
**Figura V. 7:** Análisis termogravimétrico diferencial de la calcopirita realizado a partir de los resultados TGA. Cada una de las curvas corresponde con una rampa de calentamiento entre 5-20°C/min.



**Figura V. 8:** Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la calcopirita realizado en atmósfera de oxígeno a 20 cm<sup>3</sup>/min. Cada curva corresponde con una rampa de calentamiento entre 5-20°C/min.

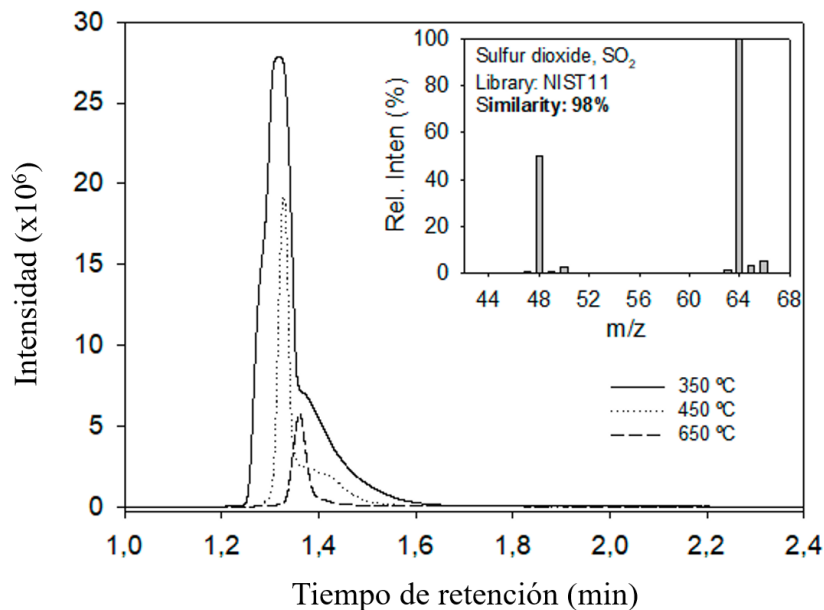
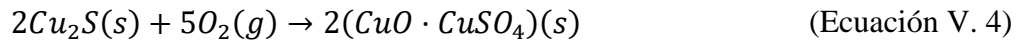
Mediante el análisis de los dos gráficos TGA y DTG es posible diferenciar tres zonas principales de degradación térmica situadas entre 25-370°C, 370-600°C, y 600-900°C aproximadamente. Estas zonas pueden variar ligeramente ( $\pm 20^\circ\text{C}$ ) debido a la diferencia en las condiciones de elaboración de cada una de ellas.

- Primera zona (25-370°C): En esta zona se ha realizado un primer proceso de degradación en la calcopirita con una pérdida de masa menor al 1%. Esta pérdida indica la disociación de la calcopirita, en la que parte del azufre se oxida a SO<sub>2</sub>. La reacción descrita por los autores Živković y col. [1996] y Pérez-Fontes y col. [2007] para la degradación inicial de la calcopirita es (Ecuación V. 1):



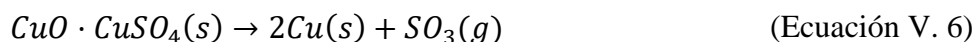
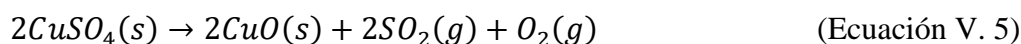
La emisión de  $SO_2$  a  $350^\circ C$  fue verificada por la medición de los gases de emisión realizados en el equipo de la Cromatografía de gases-masas, situado en la Universidad de Huelva. (Figura V. 9).

- Segunda zona ( $370-600^\circ C$ ): En esta zona se experimenta un gran aumento de masa del 16%, 17%, 22% y 28% para las curvas de 5, 10, 15 y  $20^\circ C/min$  respectivamente. Los datos de aumento de masa obtenidos son similares a los obtenidos por Piñeyro y col. [2012] para el rango de  $475-840^\circ C$  los cuales asociaron estas variaciones a las reacciones descritas en las ecuaciones V. 2-4:

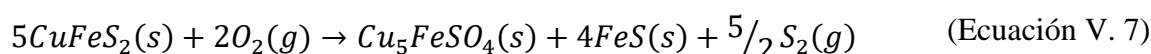


**Figura V. 9:** Análisis de gases de la oxidación de la calcopirita bajo diferentes temperaturas. Los gases fueron obtenidos de las pruebas TGA.

- Tercera zona ( $600-900^\circ C$ ): En esta zona la masa desciende hasta valores inferiores a los iniciales. Esta disminución fue asociado a la disociación de sulfatos de cobre formados previamente según el estudio de Dunn [1997a] en el cual predijo las ecuaciones V. 5 y 6:

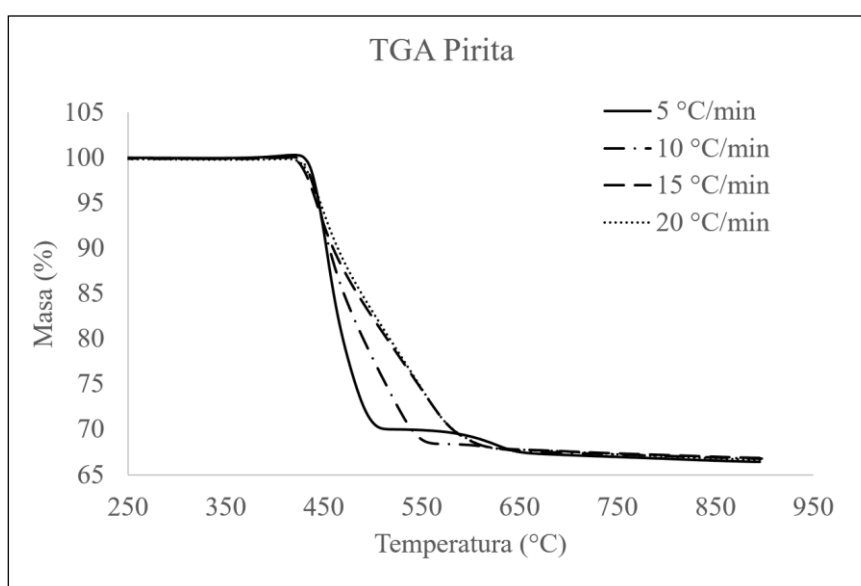


El análisis de las curvas DTG en conjunto con las TGA sugieren la producción de varias reacciones simultáneas en el mismo rango de temperaturas, al igual que lo hicieron Dunn y col. [1997b] y Pérez-Fontes y col. [2007] en sus estudios, donde sugirieron la siguiente reacción (Ecuación V.7):

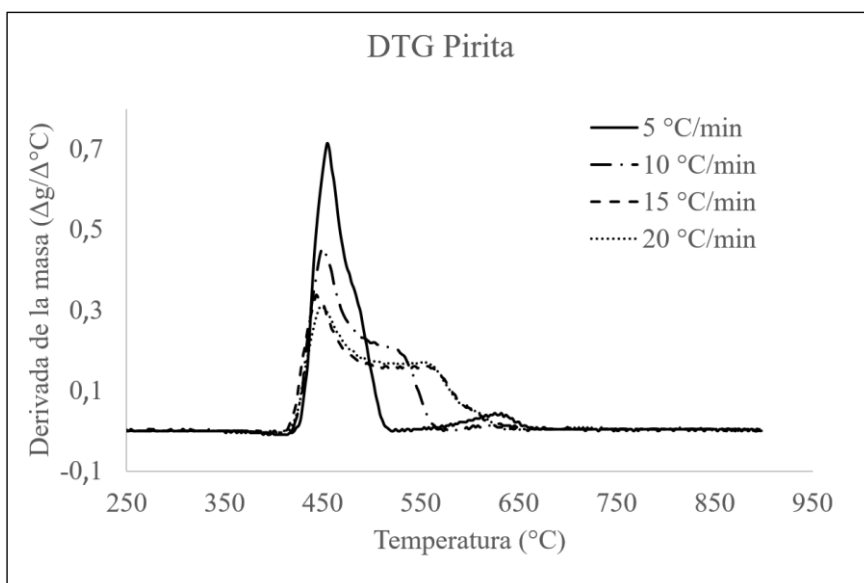


#### V.4. Análisis termogravimétricos del proceso oxidativo de la pirita

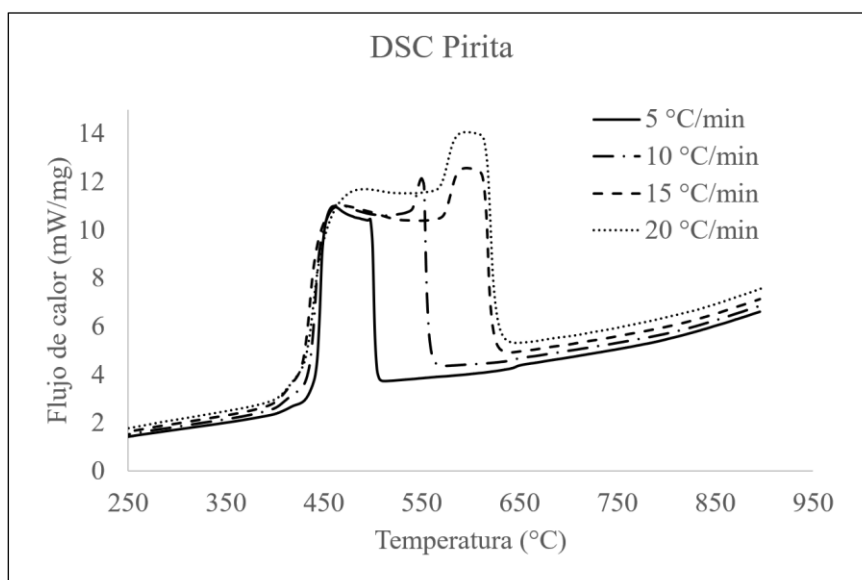
Las curvas TGA y DTG, realizadas a muestras de pirita, obtenidas durante las pruebas para las diferentes rampas de calentamiento de 5, 10, 15 y 20°C, y bajo flujo de oxígeno de 20 cm<sup>3</sup>/min, se muestran en las figuras V. 10 y 11 respectivamente. La variación de masa (ganancias y pérdidas) durante el proceso de aumento de temperatura en ambiente oxidativo son mostrados en la figura TGA (figura V. 10), mientras que su derivada se muestra en la curva DTG (figura V. 11), en la que pueden ser observadas las velocidades máximas de variación de masa, y por tanto poder determinar los pasos de reacción en el rango de temperaturas estudiados. El análisis de calorimetría diferencial de barrido DSC, fue realizado de forma paralela a los ensayos TGA. El análisis DSC permite analizar las diferencias de flujo energético aportado por las reacciones llevadas a cabo durante la oxidación de la pirita. Los resultados obtenidos para los ensayos de DSC son mostrados en la figura V. 12.



**Figura V. 10:** Análisis termogravimétrico de la pirita realizado en atmósfera de oxígeno a 20 cm<sup>3</sup>/min. Cada curva corresponde con una rampa de calentamiento entre 5-20°C/min.



**Figura V. 11:** Análisis termogravimétrico diferencial de la pirita realizado a partir de los resultados TGA. Cada una de las curvas corresponde con una rampa de calentamiento entre 5-20°C/min.

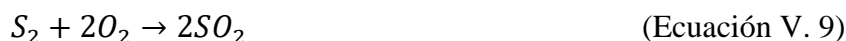


**Figura V. 12:** Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la pirita realizado en atmósfera de oxígeno a 20 cm<sup>3</sup>/min. Cada curva corresponde con una rampa de calentamiento entre 5-20°C/min.

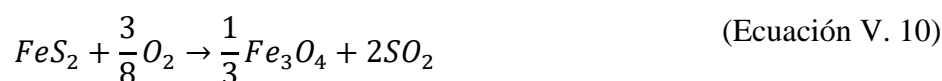
El análisis de los gráficos TGA, DTG y DSC muestra diferentes resultados para cada una de las rampas de calentamiento realizadas, por lo que, en este apartado se va a evaluar la curva relacionada con la rampa de calentamiento de 5°C/min debido a que, al ser la velocidad más lenta, es la curva que mejor muestra todos los pasos seguidos por la evolución de la degradación de la pirita. Las temperaturas marcadas en cada zona pueden variar ligeramente ( $\pm 20^\circ C$ ) debido a la diferencia en las condiciones de elaboración de cada una de las rampas de calentamiento.

La reacción de degradación de la pirita entre 25 °C y 900 °C puede ser dividida en tres zonas (para una rampa de calentamiento de 5 °C/min), siendo todas las reacciones que tienen lugar durante el rango de temperaturas estudiado, exotérmicas.

- Zona 1: Entre 440 °C y 500 °C. En esta zona se experimenta la primera reacción produciendo un marcado descenso de la masa, en torno al 30% con respecto a la masa inicial. Esta primera degradación podría deberse a la disociación de la pirita siguiendo las ecuaciones V. 8 y 9:

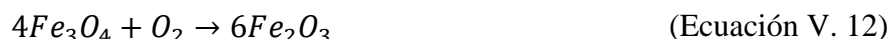


Y también a la oxidación de la pirita produciendo la reacción que se describe en la ecuación V. 10:



Esta primera degradación de la pirita fue descrita por varios autores, como son, Dunn [1997a] el cual realizó experimentación con muestras de pirita y determinó que el comienzo de la gran pérdida de masa comenzaba a los 465 °C; Živković y col. [1996] los cuales definieron la temperatura de inicio de la degradación de la pirita a 380 °C; Earnest [1984] determinó el comienzo de la oxidación de la pirita a 400 °C, al igual que lo hicieron Cheng y col. [2013]; Y Zhou y col. [2018] y Perez-fontes y col. [2007] coincidieron en que la mayor pérdida de masa de la oxidación de la pirita comenzaba a 450 °C.

- Zona 2: Entre 500 °C y 640 °C. En esta zona, tras la primera fase de degradación, y bajo el aumento de temperatura, se produce una sulfatación del FeS formado (Ecuación V. 11), lo que conduce a un pequeño aumento de masa, de entorno un 0,3% con respecto a la masa inicial, produciendo además hematita a partir de la magnetita formada en la etapa anterior (Ecuación V. 10) siguiendo la ecuación V. 12:



- Zona 3: Entre 640 °C y 850 °C. En esta última zona de pérdida de masa, el sulfato de hierro formado mediante la ecuación V. 13 se degrada en hematita, formando además SO<sub>2</sub> y SO<sub>3</sub>. Esta última pérdida de masa corresponde aproximadamente con el 3,5% de pérdida de masa con respecto a la inicial.



## V.5. Análisis de la cinética de oxidación de la calcopirita

Como se ha indicado anteriormente los modelos cinéticos seleccionados han sido E1641-16, Ozawa-Flynn-Wall, Kissinger-Akahira-Sunose y Friedman, todos ellos basados en la ecuación de Arrhenius, pero sin tener en cuenta el orden de reacción. Además, todos ellos son considerados métodos isoconversionales debido a que la cinética de reacción depende de la temperatura para cada punto de conversión. El motivo para la selección de dicho tipo de métodos es debido a que ya ha sido demostrada la validez de ellos para el análisis de las reacciones de oxidación tanto para materiales orgánicos como inorgánicos [Friedman, 1964; Živković y col., 1996].

En la tabla V. 2 se muestran los valores del análisis de regresión, la suma de los cuadrados de la desviación, la media de los residuos entre los valores experimentales y los valores calculados y el coeficiente de Student (95%) para cada uno de los métodos seleccionados.

**Tabla V. 2:** Valores estadísticos calculados bajo los métodos cinéticos seleccionados para la calcopirita.

Método cinético	R <sup>2</sup>	Suma de cuadrados de la desviación	Media de residuos	Coef. Student (95%)
ASTME 1641-16	0,743	173,714	6,860	1,9
Ozawa-Flynn-Wall	0,772	194,581	7,451	1,9
<b>Kissinger-Akahira-Sunose</b>	<b>0,995</b>	<b>536,144</b>	<b>0,851</b>	<b>1,9</b>
Friedman	0,873	194,918	7,188	1,9

De entre los métodos analizados, el método que muestra ser el más adecuado para la descripción del comportamiento térmico de la calcopirita en ambiente oxidativo es el de Kissinger-Akahira-Sunose [Akahira y Sunose, 1971], debido a que posee la mayor R<sup>2</sup> de todos los métodos analizados.

Este método se basa en el método de Kissinger [Kissinger, 1956] aunque ampliado en el rango de conversión de 0,1 a 0,9 $\alpha$  (avance de la reacción), basado en la ecuación V. 14:

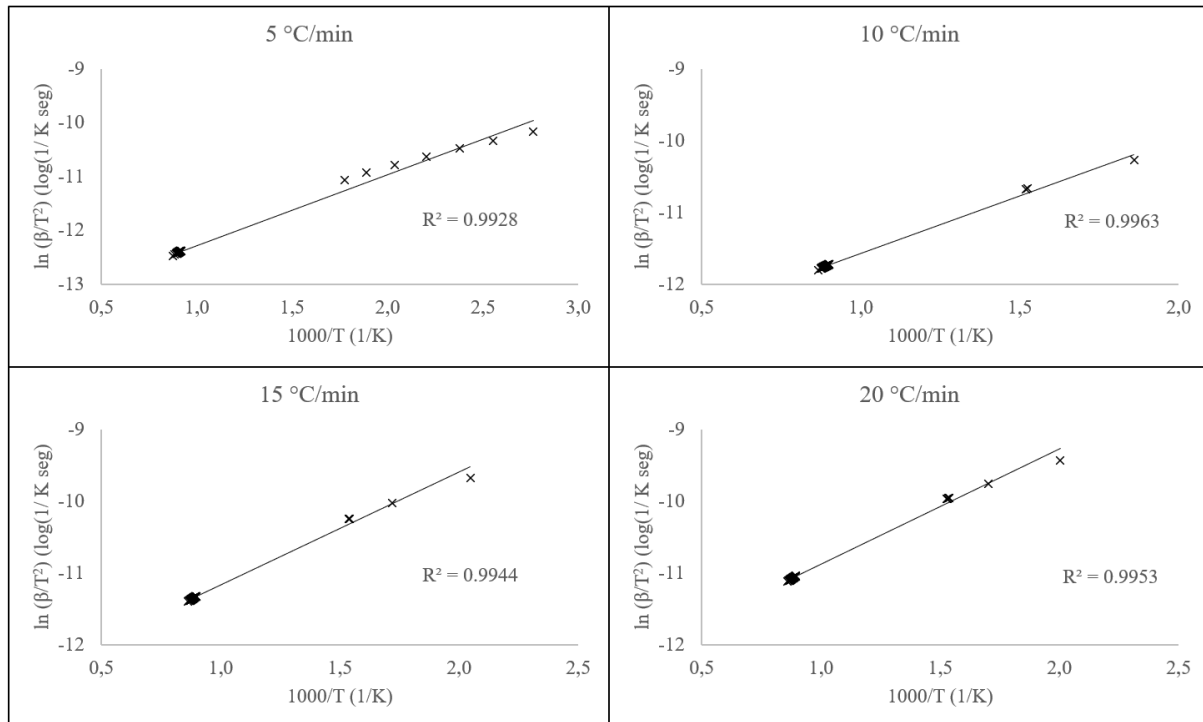
$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{jk}^2}\right) = \ln\left(\frac{A_{0\alpha}R}{E_{\alpha\alpha}}\right) - \frac{E_{\alpha\alpha}}{RT_{jk}} - \ln g(\alpha_k) \quad (\text{Ecuación V. 14})$$

Donde E <sub>$\alpha\alpha$</sub>  es la energía de activación aparente en un grado de conversión dado, A<sub>0 $\alpha$</sub>  el factor preexponencial a un grado de conversión determinado, y T<sub>jk</sub> las temperaturas en las que se alcanza la conversión  $\alpha_k$  a la velocidad de calentamiento  $\beta_j$ .

La energía de activación aparente y el factor preexponencial según Arrhenius, aunque bajo diferentes grados de conversión, ha sido obtenido de la pendiente y la intersección, respectivamente, de la representación lineal del logaritmo neperiano de la velocidad de calentamiento partido del cuadrado de las temperaturas frente a la inversa de las temperaturas, como se muestra en la ecuación V. 15.

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{jk}^2}\right) \text{ vs. } \frac{1}{T_{jk}} \quad (\text{Ecuación V. 15})$$

Los resultados para varios valores de conversión ( $\alpha$ ), dentro del rango 0,1 a 0,9, y para el conjunto de las cuatro rampas de calentamiento realizadas, han sido calculados y se muestran en la figura V. 13.



**Figura V. 13:** Relaciones lineales para la estimación de los valores de energía de activación según metodología Kissinger-Akahira-Sunose, para la calcopirita.

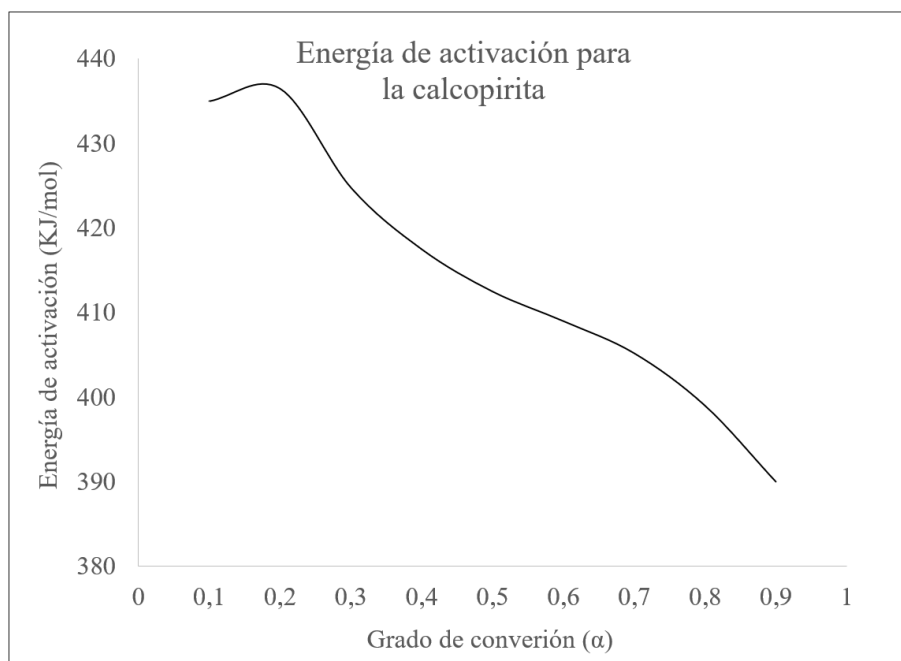
En la figura V. 13 se observa una alta relación entre  $\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{jk}^2}\right)$  y  $\frac{1}{T_{jk}}$  por lo que se ha obtenido una  $R_2$  suficientemente alta como para considerar el cálculo de la energía de activación mediante el método KAS.

Los resultados de las energías de activación ( $E_a$ ) para cada grado de conversión ( $\alpha$ ) ha sido calculado y se muestra en la figura V. 14.

Los valores mostrados en la figura V. 14 dependen, en gran medida, del grado de conversión, por lo que se deduce que el proceso de degradación térmica de la calcopirita debe describirse como una secuencia de reacciones tanto consecutivas como paralelas, en algunos casos [Sonobe y Worasuwanarak, 2008]. Es significativo resaltar que los valores obtenidos de energías de activación más altos (435-436 KJ/mol) corresponden con grados de conversión bajos, mientras que los grados de conversión más altos (0,9) poseen los valores mínimos de energías de activación (390 KJ/mol), observándose, por lo tanto, una disminución progresiva de los valores de energías de activación a medida que avanzamos en el grado de conversión de la calcopirita.

El método cinético de Zhuralev-Lesokin-Tempelmann [Brown, 1998] fue utilizado para el cálculo de la energía de activación de la calcopirita y la pirita por Perez-Fontes y col. [2007] obteniendo valores compatibles con los realizados en este trabajo.

El mismo fenómeno de dependencia que mostraron los valores de energía de activación con el grado de conversión, lo experimentan los valores del factor preexponencial (A), observándose una disminución progresiva de los valores de “A” a medida que aumentamos el grado de conversión, con valores de  $1,31069 \times 10^{19} \text{ s}^{-1}$  para  $\alpha=0,1$  y  $5,53732 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$  para  $\alpha=0,9$ .



**Figura V. 14:** Evolución de la energía de activación respecto al grado de conversión de la reacción de oxidación para la calcopirita.

### V.6. Análisis de la cinética de oxidación de la pirita

Al igual que en el análisis de la cinética de oxidación de la calcopirita, los modelos cinéticos seleccionados para la realización de los cálculos de los parámetros cinéticos han sido E1641-16, Ozawa-Flynn-Wall, Kissinger-Akahira-Sunose y Friedman.

Los parámetros calculados para la degradación de la pirita mediante los modelos E1641-16, Ozawa-Flynn-Wall, Kissinger-Akahira-Sunose y Friedman, se muestran en la tabla V. 3. Estos parámetros son: el análisis de regresión, la suma de los cuadrados de la desviación, la media de los residuos entre los valores experimentales y los valores calculados y el coeficiente de Student (95%).

**Tabla V. 3:** Valores estadísticos calculados bajo los métodos cinéticos seleccionados para la pirita.

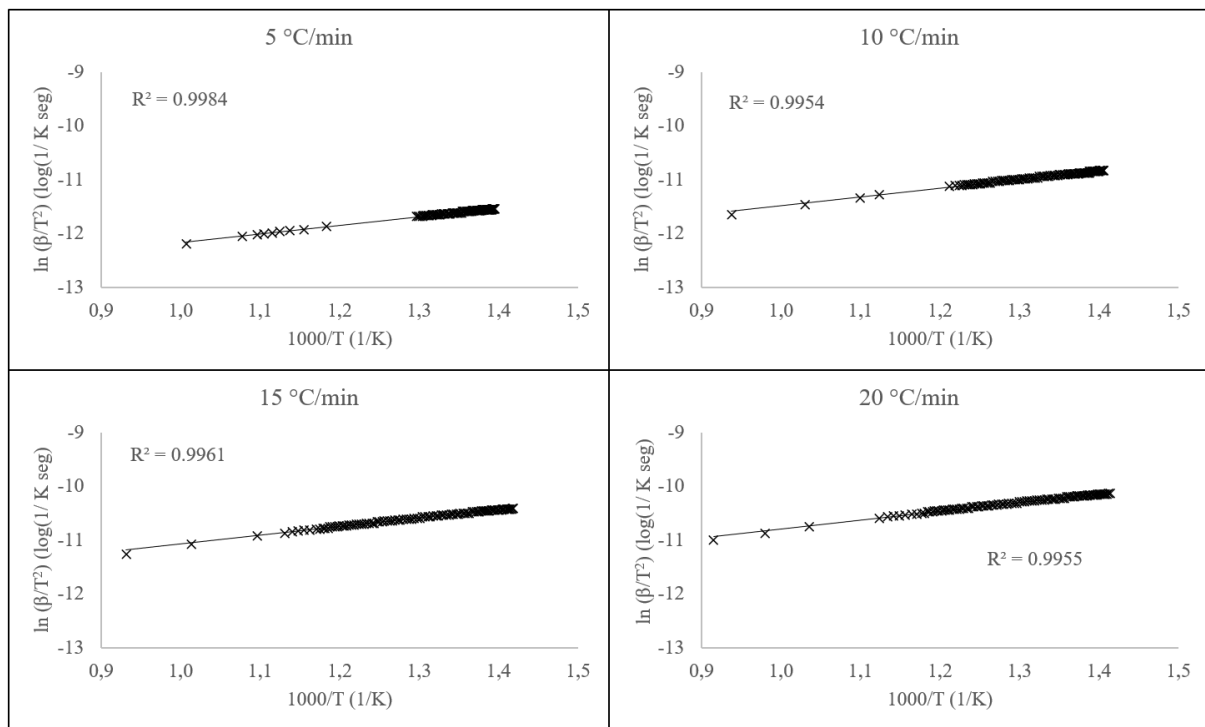
Método cinético	R <sup>2</sup>	Suma de cuadrados de la desviación	Media de residuos	Coef. Student (95%)
ASTME 1641-16	0,851	136,415	9,45	1,9
Ozawa-Flynn-Wall	0,969	85,452	6,07	1,9
<b>Kissinger-Akahira-Sunose</b>	<b>0,996</b>	<b>564</b>	<b>1,09</b>	<b>1,9</b>
Friedman	0,913	108,294	7,26	1,9

Los resultados obtenidos mediante el método Kissinger-Akahira-Sunose ha sido el que ha reportado el mayor  $R^2$  de todos los métodos estudiados y, por tanto, es el método cinético más adecuado para la descripción del comportamiento térmico de la pirita en ambiente oxidativo.

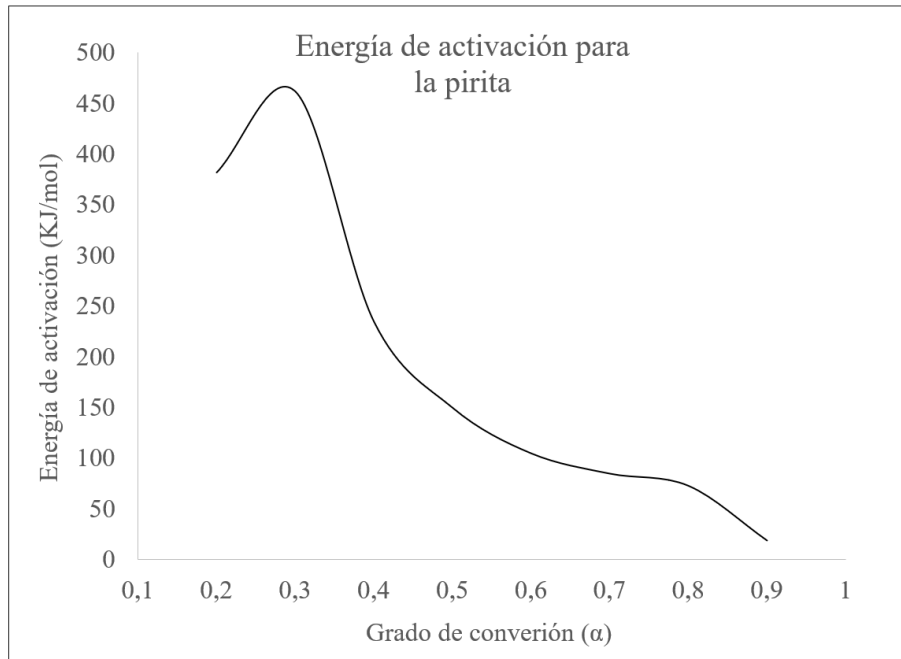
La representación lineal del logaritmo neperiano de la velocidad de calentamiento partido del cuadrado de las temperaturas frente a la inversa de las temperaturas se muestran en la figura V. 15. Estos resultados han sido utilizados para el cálculo de la energía de activación aparente, a partir de la pendiente, y para el cálculo del factor preexponencial mediante la intersección de la recta, habiendo sido calculada para los diferentes grados de conversión dentro del rango  $\alpha$  entre 0,1-0,9.

La relación obtenida entre  $\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{jk}^2}\right)$  y  $\frac{1}{T_{jk}}$  representadas en la figura V. 15, muestra una alta relación y por lo tanto un  $R^2$  lo suficientemente alto como para considerar utilizar este método para el cálculo de la energía de activación para el proceso de la degradación oxidativa de la pirita. La comparación entre los resultados de la figura V. 15 para las diferentes rampas de calentamientos muestran resultados similares, por lo que se puede considerar que, el cálculo de la energía de activación aparente es independiente de la rampa de calentamiento utilizada. Por lo que se utilizarán los datos correspondientes a la curva calculada con rampa de calentamiento de 15 °C/min por ser un valor intermedio para determinar los parámetros cinéticos.

Los valores de la energía de activación calculados para cada grado de conversión entre 0,1 y 0,9 se muestran en la figura V. 16. Estos resultados muestran que los valores obtenidos varían para cada conversión, lo que indica la existencia de un mecanismo reactivo complejo que ocurre en estado sólido.

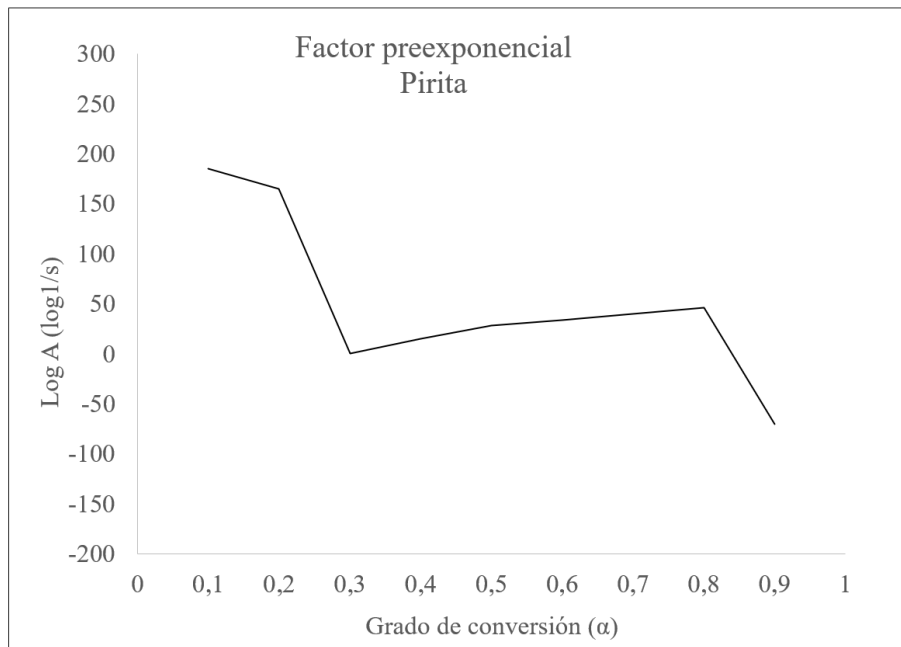


**Figura V. 15:** Relaciones lineales para la estimación de los valores de energía de activación según la metodología de Kissinger-Akahira-sunose para la reacción de oxidación de la pirita.



**Figura V. 16:** Evolución de la energía de activación respecto al grado de conversión de la reacción de oxidación de la pirita.

Los valores obtenidos para el factor preexponencial (Figura V. 17) muestran un efecto similar a los obtenidos para las energías de activación (Figura V.16).



**Figura V. 17:** Evolución de factor preexponencial respecto al grado de conversión de la reacción de oxidación de la pirita.

Los valores tanto de energía de activación como del factor preexponencial dependen en gran medida del grado de conversión utilizados para su cálculo, lo que puede indicar que el proceso de degradación de la calcopirita debería de describirse en varios pasos.

Los valores altos de energías de activación, correspondientes con grados de conversión bajos (350-450 KJ/mol), pueden atribuirse a la ignición y la oxidación de la pirita, como se mostraba en las ecuaciones V.8, 9 y 10.

El posterior declive de los valores de energía de activación corresponde a grados de conversión en aumento hasta alcanzar valores de 80 KJ/mol. Estos valores más bajos, comparados con los valores altos de energía de activación, pueden indicar que la formación del hematite, según la ecuación V.12, tuvo una velocidad más baja que la de la magnetita (Ecuación V. 10).

## V.7. Referencias

Akahira, T., Sunose, T.(1971) *Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials. Res Rep Chiba Inst Technol (Sci Technol);16:22–31.*

*ASTM Test Method E1641. (1994) Standard test method for decomposition kinetics by thermogravimetry, ASTM book of standards 14.02, American Society for Testing and Materials. pp. 1042–1046.*

Brown, M. E. (1998). *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 1, Principles and Practice. Elsevier, Amsterdam, 206(262), 172.*

Cheng, H., Liu, Q., Huang, M., Zhang, S., Frost, R. L. (2013). *Application of TG-FTIR to study SO<sub>2</sub> evolved during the thermal decomposition of coal-derived pyrite. Thermochemica acta, 555, 1-6.*

Chung, F. H. (1975). *Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. III. Simultaneous determination of a set of reference intensities. Journal of Applied Crystallography, 8(1), 17-19.*

Downs, R. T., Hall-Wallace, M. (2003). *The American Mineralogist crystal structure database. American Mineralogist, 88(1), 247-250.*

Dunn, J.G., Jayaweera, S.A.A. (1985) *Applications of thermoanalytical methods to studies of flash smelting reactions. Thermochem Acta. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(85\)85543-X](https://doi.org/10.1016/0040-6031(85)85543-X).*

Dunn, J. G., De, G. C., O'Connor, B. H. (1989). *The effect of experimental variables on the mechanism of the oxidation of pyrite: Part 2. Oxidation of particles of size 90–125 μm. Thermochemica Acta, 155, 135-149.*

Dunn, J. G. (1997a). *The oxidation of sulphide minerals. Thermochimica Acta*, 300(1-2), 127-139.

Dunn, J., Ginting, A., O'Connor, B. (1997b). *Quantitative determination of phases present in oxidised chalcocite. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 50(1-2), 51-62.

Earnest, C. M. (1984). *Descriptive oxidative profiles for pyrite in the low temperature ash component of coals by differential thermal analysis. Thermochimica acta*, 75(1-2), 219-232.

Feng, Q., Wen, S., Bai, X., Chang, W., Cui, C., Zhao, W. (2019) *Surface modification of smithsonite with ammonia to enhance the formation of sulfidization products and its response to flotation. Min Eng. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.03.021>*

Flynn, J., Wall, L. (1966) *A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. J Polym Sci Part B Polym Lett.*4(5):323–8.

Friedman, H.L. (1964) *Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. J Polym Sci Part C.*6:183–95

Howie, R. A., Zussman, J., Deer, W. (1992). *An introduction to the rock-forming minerals* (p. 696). London, UK: Longman.

Huang, Z., Cheng, C., Liu, Z., Zeng, H., Feng, B., Zhong, H., Fu, W. (2019a) *Utilization of a new gemini surfactant as the collector for the reverse froth flotation of phosphate ore in sustainable production of phosphate fertilizer. J Clean Prod. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.251>*

Huang, Z., Cheng, C., Liu, Z., Feng, B., Hu, Y., Luo, W., Fu, W. (2019b) *Highly efficient potassium fertilizer production by using a gemini surfactant. Green Chem. <https://doi.org/10.1039/C8GC03487G>*

Huang, Z., Cheng, C., Liu, Z., Luo, W., Zhong, H., He, G., Fu, W. (2019c) *Gemini surfactant: a novel flotation collector for harvesting of microalgae by froth flotation. Bioresour Technol. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.12.106>*

Jorgensen, F.R.A., Moyle, F.J., Wadsley, M.W. (1989) *Structural changes associated with the ignition of pyrite and chalcopyrite during flash smelting. In: Process mineralogy IX, international symposium of applied mineralogy MAC-ICAM-CAN. Montreal, CA.*

Kissinger, H.E. (1956) Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *J Res Natl Bur Stand.* <https://doi.org/10.6028/jres.057.026>.

Magomet, R., Zhikharev, S., Maltsev, S., Norina, N. (2021). Method of rapid assessment of sulfide sulfur content in host rocks. In *E3S Web of Conferences (Vol. 244, p. 04009)*. EDP Sciences.

Ozawa, T. (1965a) A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bull Chem Soc Jpn.* <https://doi.org/10.1246/bcsj.38.1881>.

Ozawa, T. (1965b) Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *J Therm Anal Calorim.*2(3):301–24. <https://doi.org/10.1007/BF0191141>.

Pérez-Fontes, S. E., Pérez-Tello, M., Prieto-López, L. O., Brown, F., Castellón-Barraza, F. (2007). Thermoanalytical study on the oxidation of sulfide minerals at high temperatures. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 24, 275-283.

Perez-Tello, M., Sohn, H.Y., Löttiger, J. (1999) Determination of the oxidation characteristics of solid copper matte particles by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. *Mining Metall Explor.* <https://doi.org/10.1007/BF03402800>.

Piñeyro, R., Pérez, M., Parra, R. (2012) Estudio termoanalítico de la oxidación de partículas de concentrado de cobre. *XXI Congreso Internacional Metalurgia Extractiva México, 16–18 May, 1:192–205*

Reimers, G.W., Hjelmstad, K.E. (1987) Analysis of the oxidation of chalcopyrite, chalcocite, galena, pyrrhotite, marcasite and arsenopyrite. Department of the Interior, Bureau of Mines. Report of investigations (United States. Bureau of Mines). Pittsburgh, Pa. U.S.; p. 9118.

Rodríguez, R. L., Fernández, F. J., Arranz, J. C., Alberruche, E., Rodríguez, V., Vadillo, L. (2014). Metodología para la realización de un inventario de instalaciones de residuos mineros cerradas o abandonadas.

Sánchez, O. O., Paredes, E. G., Silverio, G. C. (2009). Control y prevención de incendios En operaciones mineras metálicas. *Revista del Instituto de investigación de la Facultad de minas, metalurgia y ciencias geográficas*, 12(23), 45-52.

Sancho JP, Verdeja LF, Ballester A. *Metalurgia Extractiva*. (2000) Volumen II: *Procesos de obtención*. Madrid: Edited by Sintesis. ISBN 84-7738-803-2.

Schlesinger, M. E., Sole, K. C., Davenport, W. G., Alvear, G. R. (2021). *Extractive metallurgy of copper*. Elsevier.

Sonobe, T., Worasuwannarak, N. (2008). *Kinetic analyses of biomass pyrolysis using the distributed activation energy model*. *Fuel*, 87(3), 414-421.

Zhao, W., Liu, D., Feng, Q., Wen, S., Chang, W. (2019). *DFT insights into the electronic properties and adsorption mechanism of HS<sup>-</sup> on smithsonite (101) surface*. *Minerals Engineering*, 141, 105846.

Zhou, Y., Xu, P., Cheng, H., Liu, Q. (2018). *Thermal phase transition of pyrite from coal: Implication for the environmental impact of sulfur pollution*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 134, 2391-2396.

Živković, Z. D., Mitevska, N., Savović, V. (1996). *Kinetics and mechanism of the chalcopyrite-pyrite concentrate oxidation process*. *Thermochimica Acta*, 282, 121-130.

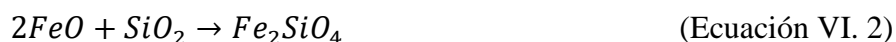
## **VI. Estudio cinético de generación del metal blanco y modelado de la termogravimetría para determinación de fases químicas.**

### **VI.1. Introducción**

Dentro de los procesos de metalurgia extractiva, y más concretamente de pirometalurgia extractiva del cobre, se encuentra el proceso de conversión de cobre a partir de mata fundida procedentes de la fusión flash.

Los hornos tipo Peirce-Smith son los más extendido para la realización de la conversión del cobre, por lo que en este capítulo vamos a analizar la cinética de generación de metal blanco trabajando con materiales equivalentes a los utilizados en la primera etapa del proceso de conversión, la etapa de soplado a escoria, en la cual se produce metal blanco con un grado de mata próximo al 80%, a partir de mata procedente de un horno de fusión flash, con un porcentaje de cobre en torno al 65%.

La etapa de soplado a escoria del proceso de conversión suele realizarse en dos sub-etapas, debido a la necesidad de retirar parte de la escoria formada durante la oxidación del sulfuro de hierro que compone la mata. Esta oxidación, junto con la presencia de  $\text{SiO}_2$  como fundente, provocan las reacciones de formación de óxido de hierro, fayalita y magnetita en el fundido, además de  $\text{SO}_2$  gaseoso (Ecuaciones VI. 1-3).



Los procesos industriales, de forma general, y el proceso de conversión del cobre, de forma específica, requieren un control riguroso de sus parámetros operativos, entre ellos, las temperaturas que rigen el proceso, la cantidad de aire de trabajo utilizado y su enriquecimiento en oxígeno [Barrios, 2004]. El correcto ajuste de estos, y otros parámetros es crucial para la minimización de costes y el desarrollo de la capacidad productiva en los procesos extractivos metalúrgicos del cobre.

En los estudios realizados presentados en este capítulo, se ha analizado los parámetros que rigen la evolución cinética de la etapa de soplado a escoria del proceso de conversión. El estudio se ha realizado mediante el análisis de dos mezclas composicionales compuestas por diferentes proporciones de  $\text{Cu}_2\text{S}$ - $\text{FeS}$ , con el fin de asemejar el proceso de soplado a escoria en dos etapas; 1) al comienzo del proceso en la que la composición de la mata es de 65 %Cu, 2) en la cual la mata ya ha avanzado, habiendo producido escoria por oxidación del sulfuro de hierro, y en la cual la composición de la mata se asemeja al 73 %Cu.

Como novedad científica, se han estudiado las reacciones químicas del proceso de oxidación de la mezcla  $\text{Cu}_2\text{S}$ - $\text{FeS}$ , aplicando un modelo termodinámico computacional desarrollado específicamente para este trabajo. Este modelo permite realizar una reproducción de los resultados experimentales de la curva de pérdida/ganancia de masa real obtenidas por el análisis termogravimétrico, obteniendo las reacciones y los compuestos generados en cada punto del proceso de forma teórica y basada en cálculos termodinámicos. La combinación de ambas metodologías (estudios cinéticos y cálculos termodinámicos) nos ha permitido obtener las reacciones que tienen lugar en el proceso, evitando la problemática que conlleva la determinación de las fases componentes, en cada punto del proceso, de forma experimental.

#### VI.1.1. Preparación de materiales

La materia prima utilizada para este estudio fue  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}$ , ambos en estado puro, adquirida de la compañía Fisher Scientific.

Las características proporcionadas por el fabricante fueron:

- $\text{Cu}_2\text{S}$ : Peso molecular de 159,14g/mol, densidad de 5,6g/ml y pureza de 99,5%.
- $\text{FeS}$ : Peso molecular de 87,91g/mol, densidad de 4,7g/ml y pureza de 99,98%.

Ambas muestras fueron adquiridas en formato polvo con un tamaño de grano inferior a 200  $\mu\text{m}$ .

Se prepararon dos mezclas, denominadas en adelante mezcla 1 y mezcla 2. Para la producción de las mezclas,  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}$  se mezclaron proporcionalmente para lograr composiciones similares a las utilizadas durante la primera (mezcla 1) y la segunda (mezcla 2) sub-etapa del proceso de conversión durante la etapa de soplado a escoria.

Cada cantidad necesaria de  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}$  fue pesada en una electrobalanza analítica de precisión, y posteriormente fueron mezcladas utilizando un molino de bolas Fritsch Pulverisette, programándolo a 450 rpm durante 5 minutos, con el fin de asegurar la homogeneización de cada mezcla realizada.

Ambas mezclas elaboradas fueron analizadas usando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X modelo Rigaku ZSX primus II. En ambos casos, los resultados cuantificados de impurezas no superaban el 0,5% en cada una de las muestras.

Los resultados de las pruebas de fluorescencia de rayos X realizados a la mezcla 1 confirmaron que la ley de la mata era de 65,60%, por lo que la mezcla 1 se asemejaba a la composición de la mata procesada en el horno convertidor durante la primera subetapa del proceso de soplado a escoria. Los resultados obtenidos de la analítica de fluorescencia de rayos X para la mezcla 1 se muestran en la tabla VI. 1:

**Tabla VI. 1:** Composición química de la mezcla 1 obtenida mediante fluorescencia de rayos X.

Elemento	Masa (%)	Límite de detección (%)
Cobre	65,60	0,01
Azufre	19,74	0,02
Hierro	14,50	0,01
Silicio	0,032	0,004
Estaño	0,031	0,009
Níquel	0,025	0,006

Las analíticas de fluorescencia de rayos X realizadas a la mezcla 2 se muestran en la tabla VI. 2. Estos resultados apuntaron que el grado de la mata obtenido mediante la mezcla 2 era de 72,79%, por lo que esta mezcla se asemeja a la mata procesada durante la segunda subetapa del soplado a escoria del proceso de conversión.

**Tabla VI. 2:** Composición química de la mezcla 2 obtenida mediante fluorescencia de rayos X.

Elemento	Masa (%)	Límite de detección (%)
Cobre	72,79	0,01
Azufre	18,49	0,02
Hierro	8,55	0,01
Aluminio	0,05	0,005
Estaño	0,04	0,009
Silicio	0,02	0,004

## VI.2. Condiciones de pruebas termogravimétricas

Los análisis termogravimétricos para el estudio de la mezcla 1 y mezcla 2 fueron realizados en el equipo Simultaneous Thermal Analysis 449 F3 Jupiter NETZSCH (Figura VI. 1), ubicado en las instalaciones del Instituto de Geología Económica Aplicada de la Universidad de Concepción en Chile. Este equipo permite determinar el comportamiento cinético del proceso de oxidación de las mezclas analizadas, proporcionando información precisa sobre la pérdida/ganancia de peso de las muestras en función de la temperatura.

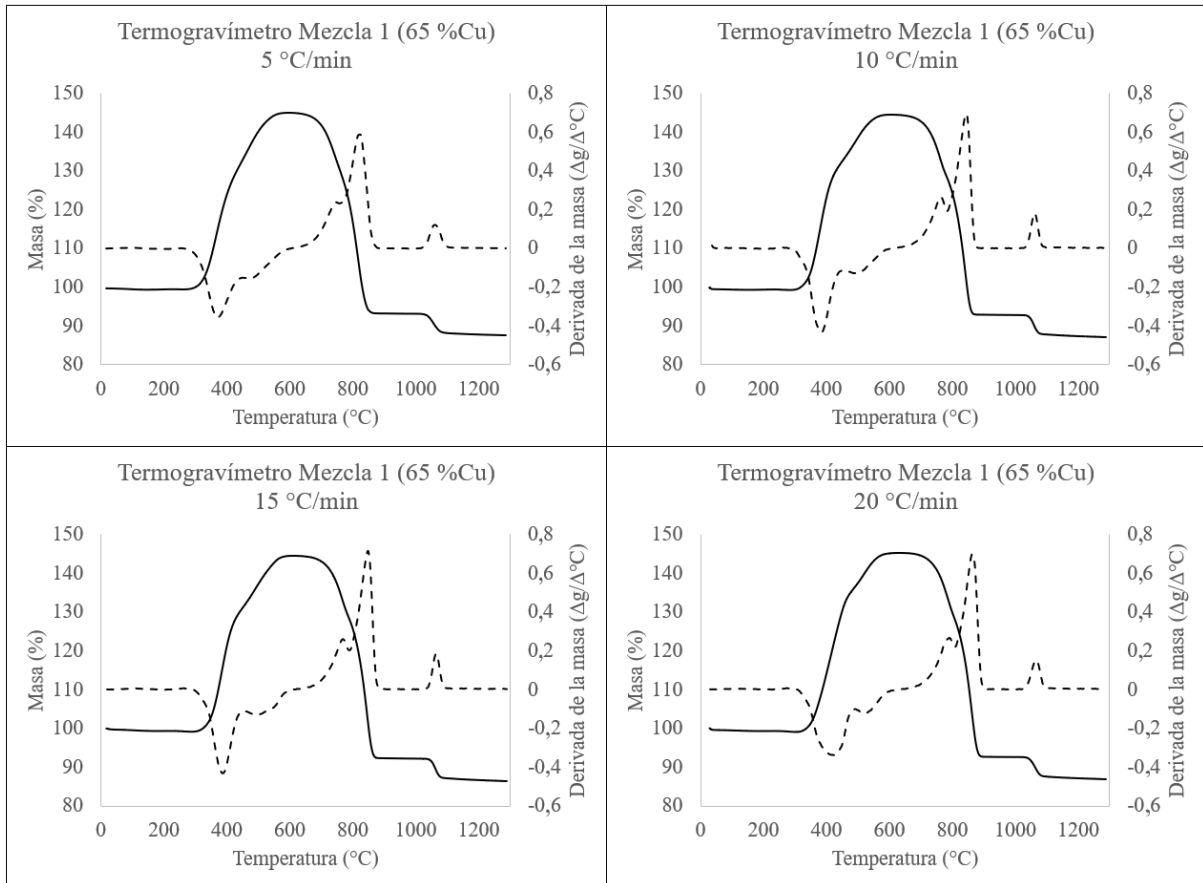
Los experimentos TGA se llevaron a cabo calentando muestras, de entre 50-100 mg, desde los 25°C hasta 1300°C, utilizando velocidades de calentamiento de 5, 10, 15 y 20 °C/min, respectivamente, bajo un caudal de oxígeno de 20 cm<sup>3</sup>/min. Cada una de las pruebas fue realizada por triplicado para asegurar la representatividad de los resultados, utilizando en cada caso, el promedio del triplete de pruebas realizadas. La desviación obtenida de los promedios representados en este trabajo para las termogravimetrías de las mezclas 1 y 2 nunca superaron el 5%.



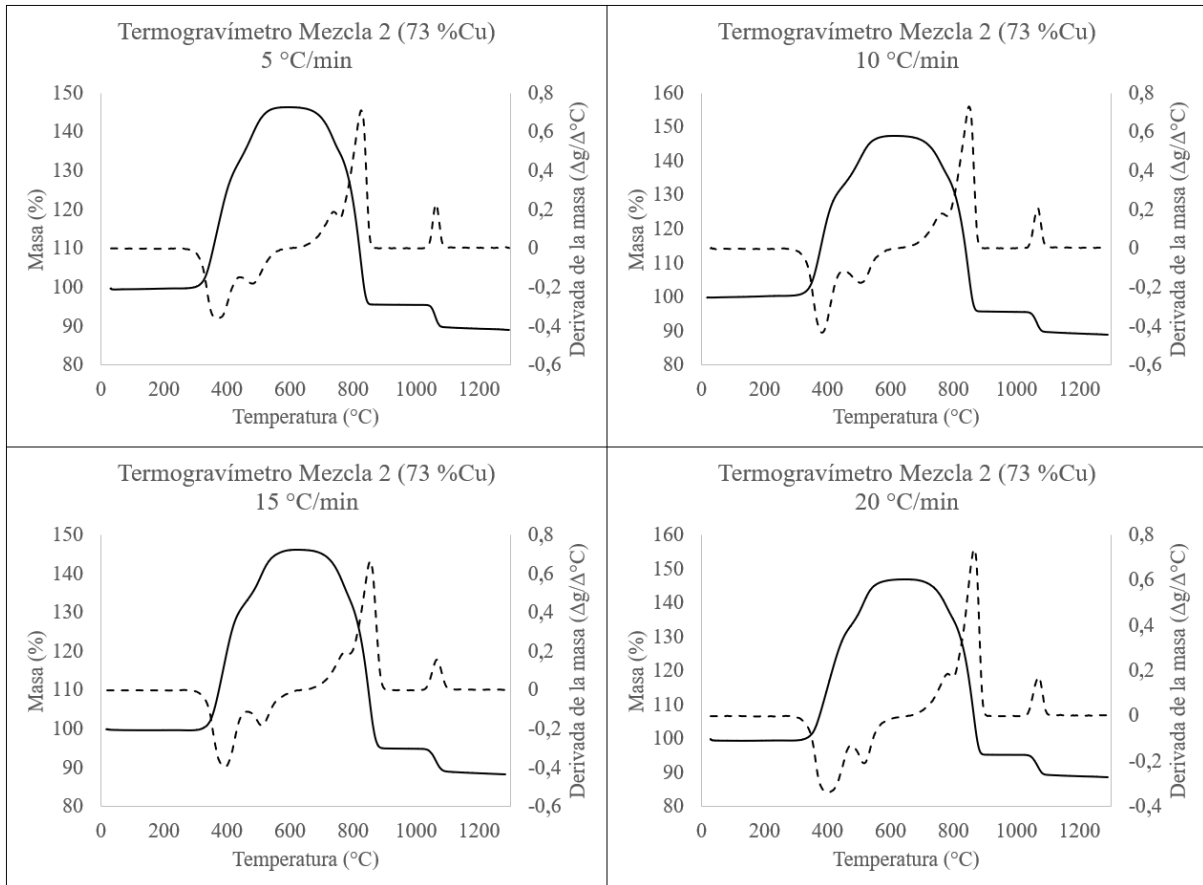
**Figura VI. 1:** Equipos utilizados para la realización de la prueba de termogravimetría. De izquierda a derecha: Termogravímetro, ordenador de registro de resultados, control de atmósfera gaseosa, equipo DOAS de análisis de gases de salida.

### VI.3. Descripción del análisis termogravimétrico del proceso oxidativo de las mezclas.

Los resultados gráficos correspondientes a las pruebas realizadas de termogravimetría a la mezcla 1 y mezcla 2 con las diferentes rampas de calentamiento de 5, 10, 15 y 20°C/min, bajo un flujo constante de oxígeno de 20 cm<sup>3</sup>/min, se representan en las figuras VI. 2-5 para la mezcla 1, y en las figuras 6-9 para la mezcla 2 respectivamente. Sobre las mismas figuras se representa con línea discontinua las curvas DTG correspondientes a las derivadas de las curvas TGA.

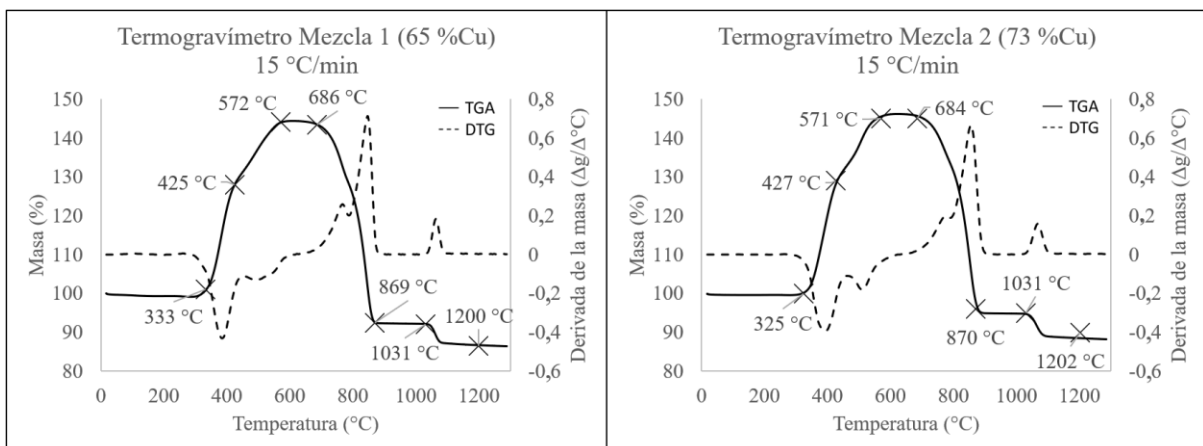


**Figuras VI. 2-5:** Resultados de la prueba de termogravimetría para la muestra de la mezcla 1. En el eje X se representa la temperatura, en el eje Y la variación de masa, y en el eje Y secundario la primera derivada de la curva TGA (DTG). Cada uno de los gráficos se ha realizado con las rampas de calentamiento de 5, 10, 15 y 20 °C/min respectivamente.



**Figuras VI. 6-9:** Resultados de la prueba de termogravimetría para la muestra de la mezcla 2. En el eje X se representa la temperatura, en el eje Y la variación de masa, y en el eje Y secundario la primera derivada de la curva TGA (DTG). Cada uno de los gráficos se ha realizado con las rampas de calentamiento de 5, 10, 15 y 20 °C/min respectivamente.

Con el fin de realizar un análisis detallado de las curvas TGA y DTG, se ha seleccionado la curva correspondiente a 15°C/min para ambas mezclas, por ser esta una velocidad intermedia de entre las estudiadas, representadas en las figuras VI. 10 y 11.



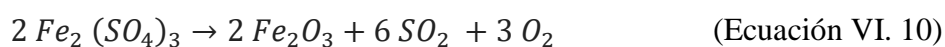
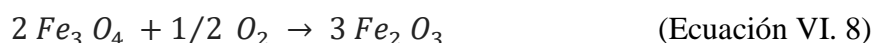
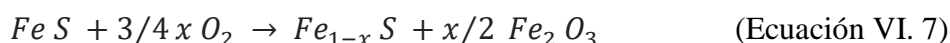
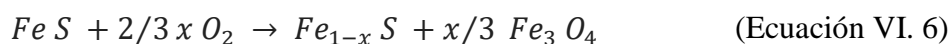
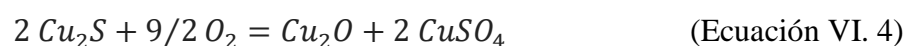
**Figuras VI. 10-11:** Resultados de la prueba de termogravimetría para la mezcla 1 y 2, con una rampa de calentamiento de 15 °C/min. En el eje X se representa la temperatura, en el eje Y la variación de masa, y en el eje Y secundario la primera derivada de la curva TGA (DTG). En cada gráfico se especifica la temperatura de inicio de cada etapa.

Ambas mezclas muestran un comportamiento similar al comienzo de la prueba, sin sufrir ganancias ni pérdidas, lo que es asimilable a ausencia de reacciones químicas, hasta alcanzar los 325°C y los 333°C, para la mezcla 1 y mezcla 2 respectivamente.

A partir de la temperatura citada, es posible enumerar diferentes etapas en ambas muestras, por lo que, para facilitar su descripción, van a ser detalladas por rangos de temperatura.

- Etapas 1: Para la mezcla 1 correspondiente al rango térmico de 333-425°C, y para la mezcla 2 correspondiente con el rango térmico de 325-427°C.

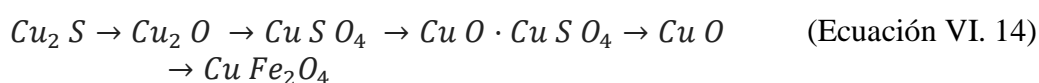
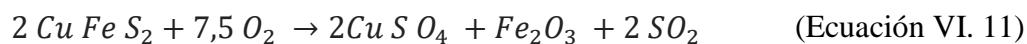
Se observa un aumento de masa en este rango de temperaturas para ambas mezclas. Según los datos publicados por Coombs y Munir [1989], es probable que se produzcan formaciones de sulfato de hierro y de cobre en el rango de temperaturas de 300-500°C. La posibilidad de formación de sulfato férrico fue observada por Kennedy y Sturman [1975], en este caso, a temperaturas superiores a 327°C. De forma general, es aceptada la formación de sulfatos a partir de los sulfuros metálicos presentes en la muestra, como también publicaron Dunn y Muzeda [2001], Combs y Munir [1989], y Asaki y Kondo [1989], aportando además las reacciones químicas representadas en las ecuaciones VI. 4-10:



Es probable que el aumento de peso de masa en el interior del crisol durante la prueba TGA observado en el rango de temperaturas descrito en el actual punto, sea consecuencia de las reacciones anteriores debido al consumo de oxígeno implicado. Se observó un aumento de peso en las muestras estudiadas del 26% para la mezcla 1 (65%Cu) y del 29% para la mezcla 2 (73%Cu).

El aumento de peso observado coincide con el estudio publicado por Schwab y Philinis [1974] para la pirita, los cuales describieron que el máximo aumento de peso (18,2% a 500°C) corresponde a la formación de óxidos ferrosos. Según el trabajo de Schwab y Philinis [1974], y nuestra evolución TGA, a medida que aumentaba la temperatura, la

ganancia de peso observada es menor. Estos cambios pueden corresponder al aumento de la formación de sulfato a bajas temperaturas. Así, las principales reacciones se pueden representar mediante las siguientes reacciones representadas con las ecuaciones VI. 11-14.



Las ecuaciones anteriores también concuerdan con las presentadas por Prasad y Pandey [1998] para la oxidación de FeS, en las que aparece las fases FeS<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y FeS entre 375-425°C y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> y FeS a más de 475°C.

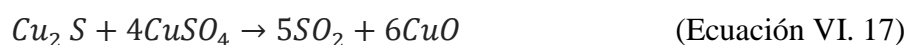
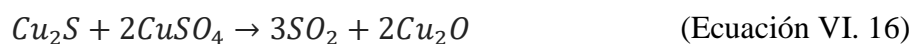
- Etapa 2: Para la mezcla 1 corresponde a 425-572°C, y para la mezcla 2 corresponde a 427-571°C.

La ganancia de masa, en el interior del crisol, observada en este rango térmico es del 16% en peso con respecto a la inicial para la mezcla 1, y del 13% en peso con respecto a la inicial para la mezcla 2.

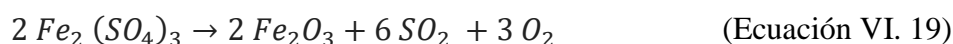
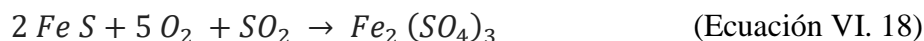
Otros autores como Burger y col. [2011] publicaron que a temperaturas por debajo de 500°C la reacción que tienen lugar para el sulfuro de cobre principalmente es la presentada en la ecuación VI. 15:



Burger y col. [2011] también describió que por encima de 500°C las reacciones que tienen lugar para el sulfuro de cobre residual son las presentadas en las ecuaciones VI. 16 y 17:



Para los compuestos con hierro, Meunier y Vanderpoorten [1957] y Prasad y Pandey [1998] publicaron que, para temperaturas por encima de 525°C, las reacciones que tenían lugar eran las mismas que para la etapa 1, debido a que los compuestos presentes eran FeS, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, siendo el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el producto final de la oxidación. Por lo que las posibles reacciones químicas para la oxidación del hierro a estas temperaturas pueden ser las representadas en las ecuaciones VI. 18-20:



En el tramo estudiado, se observa además un cambio de pendiente, debido posiblemente a la presencia de barreras cinéticas formadas por los productos generados, que dificultan la difusión del oxígeno al interior del crisol, como fueron descritas por Niwa y col. [1957] y por Schwab y Philinis [1974] para reacciones a altas temperaturas. Estos autores demostraron que la velocidad de reacción, a la temperatura estudiada, es casi independiente de la temperatura en esta misma región, por lo que el único factor determinante es la cinética de difusión del oxígeno a través de los poros en las capas del óxido férrico formado.

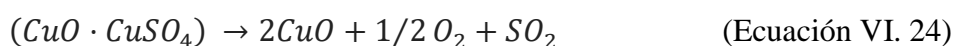
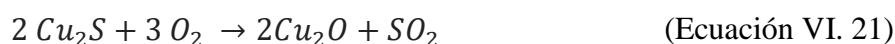
- Etapa 3: Para la mezcla 1 corresponde a 572-686°C, y para la mezcla 2 corresponde a 571-684°C.

No se observan variaciones de masa en estos tramos de temperaturas para cada una de las muestras (mezcla 1 y mezcla 2). Esta invarianza puede explicarse por la teoría de Schwab y Philinis [1974] por la que la aparición de una barrera debida a la formación de óxidos imposibilita la difusión del oxígeno por los poros, limitando la aparición de reacciones.

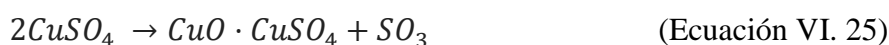
- Etapa 4: Para la mezcla 1 corresponde a 686-869°C, y para la mezcla 2 corresponde a 684-870°C.

En esta etapa se observa una disminución muy pronunciada de la curva TGA. A partir del comienzo de esta etapa se observa una pérdida de peso alcanzando niveles inferiores a los iniciales en el interior del crisol, al alcanzar temperaturas de 870°C. Es posible que la gran pérdida de peso en la muestra se deba a pérdidas de azufre. Al comienzo de la etapa, la tasa de pérdida de masa es muy alta, sin embargo, una vez se ha producido aproximadamente el 90-95% de la pérdida de peso, la tasa disminuye rápidamente siendo cero. La pérdida de masa total para la mezcla 1 es del 55%, mientras que para la mezcla 2, es del 51%.

Los trabajos publicados por Meunier y Vanderpoorten [1957] y por Prasad y Pandey [1998] para la oxidación de la calcopirita y de la pirita, respectivamente, concluyeron en la formación de  $Fe_2O_3$  y  $CuO$  a la temperatura máxima dentro del rango estudiado. Por otro lado, Ramakrisna y Abraham [1971] publicaron un estudio sobre la oxidación de sulfuros de cobre, en el rango de temperaturas de 750-950 °C, en el que presentaron las posibles ecuaciones que explicarían las reacciones de oxidación de los sulfuros (Ecuaciones VI. 21-24).



La producción de  $CuO$ , en este rango de temperaturas, a partir de la descomposición de los sulfatos, también fue respaldada por Dunn y Muzeda [2001] según la ecuación VI. 25:



En la bibliografía consultada, durante esta etapa, el  $Fe_2O_3$  producido en la etapa II, permanece sin reaccionar, mientras que el producto principal es el  $CuO$  y  $Cu_2O$  producido por la desulfuración, con producción masiva de dióxido de azufre, por la conversión del sulfato y oxisulfato de cobre.

- Etapa 5: Para la mezcla 1 corresponde a 869-1031°C, y para la mezcla 2 corresponde a 870-1031°C.  
En este rango de temperaturas, no se observan variaciones de masa para cada una de las muestras (mezcla 1 y mezcla 2) hasta los 1031°C.  
En este punto de avance de reacción la temperatura parece ser independiente del grado de avance, por lo que se propone que la velocidad de la reacción está controlada por la difusión del oxígeno a través de los poros del material formado en el interior del crisol, en vez de por la propia temperatura del material.
- Etapa 6: Para la mezcla 1 corresponde a 1031-1200°C, y para la mezcla 2 corresponde a 1031-1202°C.  
En este rango se observa una ligera pero constante pérdida de peso producida posiblemente por la desoxigenación de los óxidos residuales, tal y como expusieron Li

y Mayer [1992] y Yi y col. [2017] en sus trabajos. Según esto, la eliminación total del azufre, y la pérdida de oxígeno en los óxidos producidos en etapas anteriores, provocan la caída de masa según las ecuaciones VI. 26 y 27. La pérdida de masa para la mezcla 1 está en torno al 6%, mientras que para la mezcla 2 es del 5%.



#### VI.4. Evolución de la energía de activación durante la oxidación térmica de las mezclas.

Para la evaluación cinética de la etapa de soplado a escoria del proceso de conversión a partir de mezclas de composición  $Cu_2S-FeS$ , se han seleccionado cuatro métodos cinéticos isoconversionales. Los métodos seleccionados son los proporcionados por Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) [Kissinger, 1956; Akahira y sunose, 1971], Friedman [1964], Coats-Redfern [Coats y Redfern, 1964; Ebrahimi-Kahrizsangi y Abbasi, 2008] y Flynn–Wall–Ozawa [Flynn y Wall, 1966; Ozawa, 1965a y b]. Todos ellos son aproximaciones basadas en la ecuación de Arrhenius (Ecuación VI. 28). En la que  $d(\alpha)/dt$  es la velocidad de reacción,  $\alpha$  es el grado de avance de la reacción,  $k(t)$  es la constante de velocidad y  $f(a)$  es una función del grado de reacción.

$$\frac{d(\alpha)}{dt} = k(t)f(\alpha) \quad (\text{Ecuación VI. 28})$$

Las expresiones matemáticas para el cálculo de la degradación cinética proporcionado por los métodos cinéticos seleccionados (Friedman (Ecuación VI. 29); Coats-Redfern (Ecuación VI. 30); KAS (Ecuación VI. 31); Flynn (Ecuación VI. 32)) son las siguientes:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(A f(\alpha)) - \frac{Ea}{RT} \quad (\text{Ecuación VI. 29})$$

$$\ln\frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{Ea}\right) - \frac{Ea}{RT} \quad (\text{Ecuación VI. 30})$$

- Primer orden =  $g(x) = -\ln(1 - \alpha)^2$
- Segundo orden =  $g(x) = (1 - \alpha)^{-1} - 1$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{g(\alpha)EA}\right) - \frac{Ea}{RT} \quad (\text{Ecuación VI. 31})$$

$$\log(\beta) = \log\left(\frac{A E a}{g(\alpha)R}\right) - 2,315 - \frac{0,457Ea}{RT} \quad (\text{Ecuación VI. 32})$$

Para las ecuaciones VI. 29-32,  $d(\alpha)/dt$  es la velocidad de reacción,  $\alpha$  es el grado de avance de la reacción,  $f(\alpha)$  es una función del grado de reacción,  $g(\alpha)$  es la forma integral de  $f(\alpha)$ ,  $A$  es el factor preexponencial,  $T$  es la temperatura y  $R$  es la constante de los gases ideales.

Aplicando cada una de las expresiones matemáticas mostradas en las ecuaciones VI. 29-32 se obtienen los resultados mostrados en la tabla VI. 3:

**Tabla VI. 3:** Resultados cinéticos obtenidos a partir de la aplicación de los métodos cinéticos seleccionados (Ecuaciones VI. 29-32) a las mezclas 1 y 2.

Método	Mezcla 1		Mezcla 2	
	R <sup>2</sup>	d.f.	R <sup>2</sup>	d.f.
Friedman	0,849	1,966	0,880	1,978
Coats-Redfern (1 <sup>er</sup> orden)	0,992	1,966	0,989	1,978
Coats-Redfern (2 <sup>o</sup> orden)	0,913	1,966	0,936	1,978
<b>Kissinger-Akahira-Sunose</b>	<b>0,997</b>	<b>1,966</b>	<b>0,998</b>	<b>1,978</b>
Flynn-Wall-Ozawa	0,651	1,966	0,701	1,978

El método más adecuado para la determinación de los parámetros cinéticos del proceso de evolución de la degradación térmica en ambiente oxidativo de las mezclas Cu<sub>2</sub>S-FeS, entre los métodos seleccionados para el análisis, es el método de Kissinger-Akahira-sunose por obtener el valor más elevado en el coeficiente de determinación (R<sup>2</sup>) (Tabla VI. 3).

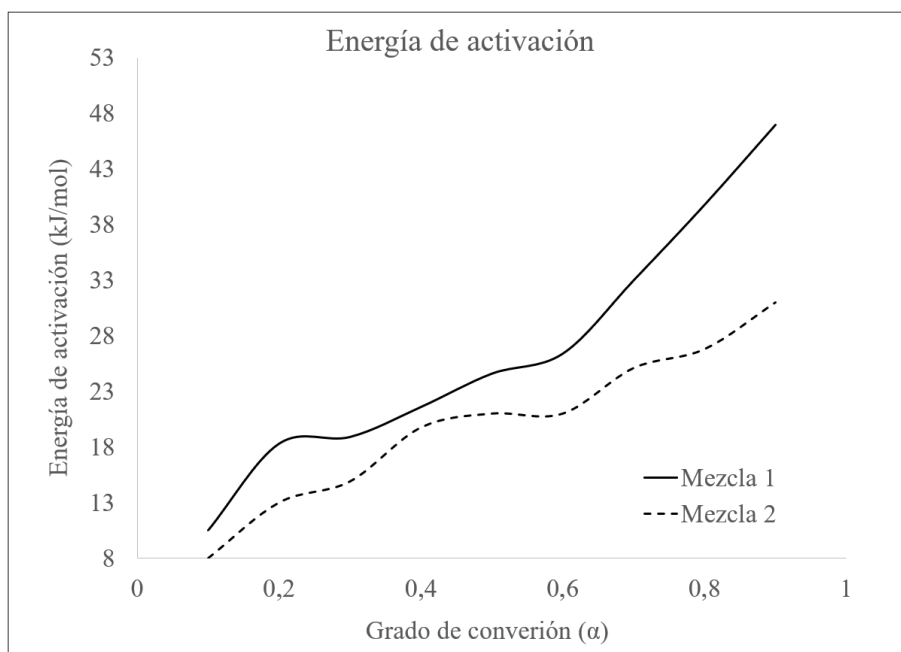
Los métodos cinéticos propuestos por Flynn-Wall-Ozawa y Friedman obtuvieron un valor muy bajo para el coeficiente de determinación, por lo que parecen poco adecuados para el estudio cinético de las mezclas de Cu<sub>2</sub>S-FeS.

Se calcularon los valores de los coeficientes de regresión para el modelo propuesto por Coats-Redfern para el primer y segundo orden, encontrando valores superiores para los resultados de primer orden, lo que corrobora la suposición de que este es el orden de reacción dominante para casi todas las reacciones que ocurren durante el proceso de oxidación de las mezclas Cu<sub>2</sub>S-FeS.

El método cinético propuesto por Kissinger-Akahira-Sunose, además de ser un método de determinación de parámetros cinéticos en reacciones de primer orden, se caracteriza por su alta efectividad en el estudio de procesos que involucran reacciones exotérmicas y endotérmicas, así como de ganancia y pérdida de masa.

Para la realización de los cálculos que permiten determinar los parámetros cinéticos se ha seguido la recomendación realizada por el comité de cinética de la confederación internacional de análisis térmico y calorimetría (ICTAC) [Vyazovki y col., 2011]. En este caso, se han

determinado las energías de activación para las dos mezclas (Mezcla 1 correspondiente a la muestra con 65%Cu y mezcla 2 correspondiente a la muestra con 73%Cu) respecto del grado de conversión del proceso oxidativo. La determinación de la energía de activación se ha realizado a partir de la pendiente de la línea trazada por los valores del  $\ln(\beta/T^2)$  y  $1000/T$  (Figura VI. 12).



**Figura VI. 12:** Evolución de la energía de activación calculada por el método Kissinger-Akahira-Sunose para la mezcla 1 (línea continua) y para la mezcla 2 (línea discontinua).

Se observa una evolución positiva de la energía de activación respecto del grado de conversión para ambos tipos de muestras analizadas. Los valores obtenidos para la muestra 1 (65 %Cu) siempre han sido más altos que los valores obtenidos para la mezcla 2 (73 %Cu), respectivamente del grado de conversión. La diferencia obtenida entre los resultados para la muestra 1 y 2 aumenta en correlación directa con el grado de conversión.

El estudio realizado por Coombs y Munir [1989] para la oxidación del FeS en el rango de temperaturas de 648 °C a 650 °C concluyó que la energía de activación para el paso de los compuestos  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es de 192 KJ/mol, al igual que Prasad y Pandey [1998] el cual reportó que la energía de activación aparente para la oxidación de FeS es de 192 KJ/mol. Por otro lado, Niwa y col. [1957] calculó la energía de activación para la reacción de oxidación del FeS obteniendo un valor de 21,4 KJ/mol, estando este valor dentro de los calculados en esta tesis.

## VI.5. Descripción de la metodología desarrollada para la obtención de las fases químicas formadas durante la oxidación de la mezcla Cu<sub>2</sub>S-FeS.

La curva termogravimétrica obtenida mediante experimentación permite determinar los cambios de masas que sufre el material inicial, en este caso la mezcla de Cu<sub>2</sub>S y FeS. Estos cambios de masas se deben a las reacciones llevadas a cabo por el aumento de la temperatura y el ambiente oxidativo al que fue expuesta la mezcla.

La determinación de las reacciones llevadas a cabo durante la degradación térmica oxidativa no fue posible de manera experimental debido a numerosas razones. Una de las principales razones es la imposibilidad de detener el proceso de calentamiento del termogravímetro sin que le afecte a la muestra la inercia térmica en el interior del equipo debido a que, por seguridad, no puede ser extraída la muestra hasta que la temperatura en el interior del termogravímetro no desciende por debajo de 30°C.

Por este motivo, se decidió realizar la determinación de las reacciones químicas, y por consiguiente, la determinación de las fases químicas formadas durante la degradación térmica oxidativa, de una muestra compuesta por mezcla de Cu<sub>2</sub>S-FeS, mediante cálculos termodinámicos. Para la realización de los cálculos termodinámicos fue utilizado el software FactSage [Bale y col., 2002/2009/2016; [www.FactSage.com](http://www.FactSage.com)]. Este software utiliza el método de minimización de la energía libre de Gibbs para calcular la asociación de las fases en equilibrio y su composición.

Para la determinación de todas las fases químicas se realizó un modelo termodinámico, apoyado en los cálculos realizados mediante el software FactSage, el cual permitía ajustar los resultados de los cálculos para la reproducción de la curva empírica TGA.

El modelo de reproducción de la curva TGA, desarrollado en esta tesis, realiza cálculos en rangos cortos y crecientes de temperatura. Para cada uno de estos rangos se determinó la reacción llevada a cabo, las composiciones de las fases resultantes y sus masas, las cuales se ajustan con gran exactitud a la curva empírica TGA.

Para la utilización del modelo desarrollado es necesario conocer con exactitud todas las condiciones de partida del sistema a estudiar. Los parámetros iniciales utilizados fueron la composición del material de partida, la composición del gas de trabajo y la temperatura inicial y final del rango térmico a evaluar. En cada nueva etapa de cálculo, determinada por el rango de temperatura, son nuevamente ajustados todos los parámetros. Además de los iniciales, en cada nueva etapa es necesario ajustar la masa en el interior del crisol, la eficiencia del gas de trabajo durante la oxidación, y la variación de temperatura indicada por el rango seleccionado. La composición del material inicial de cada etapa se ajustaba como la composición final del sistema inmediatamente anterior. La eficiencia del gas de trabajo durante la oxidación se utilizó para determinar el grado de oxidación efectuado en cada rango de temperatura y poder así ajustar los pares de resultados temperatura-masa a los resultados obtenidos empíricamente mediante la prueba termogravimétrica.

## VI.6. Comparativa de las fases químicas obtenidas con las descritas bibliográficamente.

A partir del desarrollo del modelo de cálculo termodinámico de reproducción de la curva TGA se ha determinado las reacciones que ocurren durante la oxidación de la mezcla 2 compuesta por 73% de cobre.

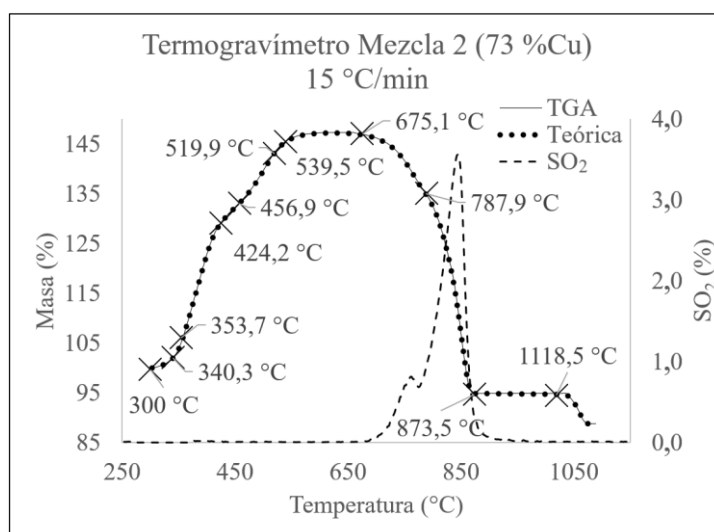
Los intervalos de temperatura utilizados para la realización de los cálculos han sido de  $0,1^{\circ}\text{C}$ . En cada uno de los intervalos fue calculado el equilibrio químico del sistema, utilizando como composiciones iniciales las composiciones de fases finales del sistema inmediatamente anterior. El rango de temperatura de cálculo total modelado se extendió desde  $25^{\circ}\text{C}$  a  $1300^{\circ}\text{C}$ .

Además de las reacciones químicas, y las fases producidas durante la degradación oxidativa de la mezcla  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}$ , se determinó la eficiencia real del oxígeno, ya que la disponibilidad del oxígeno se utilizó como factor limitante del cálculo del progreso de cada reacción.

La cadena de reacciones químicas producidas en el interior del TGA, tal como se ha desarrollado termodinámicamente, se muestran en la tabla VI. 4. En total fueron determinadas diez reacciones diferentes para el proceso de degradación térmica oxidativa de la mezcla  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}$  mediante el modelo de cálculo termodinámico desarrollado en esta tesis.

Los resultados obtenidos de la masa total del sistema en cada intervalo de cálculo se representan en la figura VI. 13 junto con la representación de la curva experimental TGA realizada para la misma composición de mezcla  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}$ . En esta figura puede observarse como la línea punteada, correspondiente a la representación de los resultados obtenidos mediante el cálculo termodinámico, se ajusta perfectamente a la curva experimental representada mediante el trazo continuo.

Sobre la línea punteada calculada termodinámicamente (Figura VI. 13) se representan las temperaturas de inicio de cada nueva reacción química determinada. La línea de trazos discontinuos corresponde con el porcentaje de  $\text{SO}_2$  producido por las reacciones químicas y medido experimentalmente en la salida de gases del equipo termogravimétrico.



**Figura VI. 13:** Evolución comparativa de las curvas TGA experimental (línea continua) y estimada teóricamente mediante el modelo termodinámico computacional (línea punteada) para la mezcla 1 calculada con una rampa de calentamiento de  $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Con línea discontinua se representa la producción de  $\text{SO}_2$  en los gases producidos por la oxidación de la mezcla 2.

**Tabla VI. 4:** Reacciones químicas calculadas a partir del modelo termodinámico computacional, y aplicado a los diferentes rangos térmicos existentes en la curva TGA.

Temperatura (°C)	Reacciones	Ecuaciones
300-340,3	$10Cu_2S + 8FeS + 11/2 O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 2FeSO_4 + 4Cu_5FeS_4$	VI. 33
340,3-353,7	$4FeS + Fe_2O_3 + 4Cu_5FeS_4 + 37/2O_2 \rightarrow 10Cu_2S + 10FeSO_4$	VI. 34
353,7-424,2	$7Cu_2S + FeS + 16O_2 \rightarrow FeSO_4 + 7Cu_2SO_4$	VI. 35
424,2-456,9	$3Cu_2S + FeS + 107Cu_2SO_4 + 57/2 O_2 \rightarrow 59Cu_2O + 101CuSO_4 + 1/2 (Cu_2O)(Fe_2O_3) + 10SO_2$	VI. 36
456,9-519,9	$3Cu_2S + FeS + 4Cu_2O + 5CuSO_4 + 23/2 O_2 \rightarrow 1/2 (Cu_2O)(Fe_2O_3) + 9(CuO)(CuSO_4)$	VI. 37
519,9-539,5	$3Cu_2S + FeS + 20Fe_2O_3 + 79/2 (Cu_2O)(Fe_2O_3) + 59/2 O_2 \rightarrow 30Fe_3O_4 + 4(CuO \cdot CuSO_4) + 17CuO + CuFe_2O_4 + 28FeCu_2O_4 + Cu(Cu_2O_4)$	VI. 38
539,5-675,1	$3Cu_2S + FeS + 20Fe_2O_3 + 7/2 Fe_3O_4 + 1 + CuO + 7/2FeCu_2O_4 + 6O_2 \rightarrow 15/2(Cu_2O \cdot Fe_2O_3) + 4(CuO \cdot CuSO_4)$	VI. 39
675,1-787,9	$7(CuO \cdot CuSO_4) + FeCu_2O_4 \rightarrow 14CuO + 1/2 CuFe_2O_4 + 1/2Cu(CuO_4) + 7/2O_2 + 7SO_2$	VI. 40
787,9-873,5	$7(CuO \cdot CuSO_4) \rightarrow 14CuO + 7/2O_2 + 7SO_2$	VI. 41
1118,5-1228,5	$CuO + ESPINELA \rightarrow Cu_2O + MATA + O_2$	VI. 42

La primera variación de masa comienza a los 300°C, y se corresponde con el aumento de la masa en el interior del crisol debido a la oxidación del Cu<sub>2</sub>S y del FeS, como se expresa en la ecuación VI. 33. El primer tramo de aumento de masa está relacionado con la sulfatación del hierro entre los 300°C y los 424,2°C como se expresan en las ecuaciones VI. 33-35.

Las reacciones obtenidas mediante el cálculo termodinámico para el primer tramo de aumento de masas entre los 300°C y los 424,2°C coinciden con las descritas por Coombs y Munir [1989] y Kennedy y Sturman [1975] para la sulfatación del hierro, y la aparición inicial de óxido de hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). En este mismo tramo, la oxidación de Cu<sub>2</sub>S para producir Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>, tal y como se ha descrito en la ecuación VI. 33 coincide con la descripción realizada por Asaki y col. en su trabajo [1988].

Tras el primer aumento rápido de masa, se produce una nueva reacción (Ecuación VI. 36) que inicia a 424,2°C. En esta nueva etapa, el FeS y Cu<sub>2</sub>S residuales, junto a las fases producidas

por las reacciones anteriores, reaccionan con el oxígeno proporcionado por el gas de trabajo para producir  $(\text{Cu}_2\text{O})(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{CuSO}_4$ . La producción de estas nuevas fases a partir de la reacción representada en la ecuación VI. 36 también fue descrita por Dunn y Muzeda [2001], Nafees y col. [2015] y Prasad y Pandey [1998].

En el siguiente rango de temperaturas, comprendido entre  $456,9^\circ\text{C}$  y  $519,9^\circ\text{C}$ , el  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}$  residuales, junto con las fases formadas en la etapa anterior ( $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{CuSO}_4$ ), reaccionan con el oxígeno de la atmósfera gaseosa para producir  $(\text{Cu}_2\text{O})(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  y  $(\text{CuO})(\text{CuSO}_4)$  tal y como se describe en la reacción representada en la ecuación VI. 37. La producción de estas nuevas fases, por la oxidación del  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}$ , fue anteriormente descrita por varios autores como Nafees y col. [2015], Dunn y Muzeda [2001], Prasad y Pandey [1998] y Burger y col. [2011].

El último aumento de masa, comprendido en el rango de temperaturas entre  $519,9^\circ\text{C}$  y  $539,5^\circ\text{C}$ , produce la reacción representada en la ecuación VI. 38, en la que la mezcla de  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}$  residuales junto con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , y  $(\text{Cu}_2\text{O})(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  producido en etapas anteriores reacciona junto con el oxígeno para producir  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CuO}$ ,  $(\text{CuO})(\text{CuSO}_4)$  y espinelas como  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . Algunos autores como Asaki y col. [1988] entre otros [Nafees y col., 2015; Dunn y Muzeda, 2001; Prasad y Pandey, 1998; Burger y col., 2011] también determinaron la producción de las fases descritas para la oxidación del  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}$ .

En la etapa comprendida entre el rango de temperaturas de  $539,5^\circ\text{C}$  y  $675,1^\circ\text{C}$  se lleva a cabo la reacción representada en la ecuación VI. 39, en la que la totalidad del  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}$  iniciales reaccionan junto con algunas de las fases producidas en las etapas anteriores para producir  $(\text{Cu}_2\text{O})(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  y  $(\text{CuO})(\text{CuSO}_4)$ . En esta etapa, el aumento de masa es mínimo, incluso hay un periodo de tiempo en el que la masa se mantiene estable al consumirse totalmente el  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}$ .

El descenso de masa en el interior del crisol comienza a  $675,1^\circ\text{C}$ . Mediante el modelo termodinámico, se ha descrito la ecuación VI. 40 para el rango térmico entre  $675,1^\circ\text{C}$  y  $787,9^\circ\text{C}$ . Dicha reacción produce  $\text{CuO}$ , como también publicaron en sus trabajos Nafees y col. [2015] y Prasad y Pandey [1998]. Según los resultados obtenidos por el modelo termodinámico, la producción de  $\text{SO}_2$  comienza a producirse en esta etapa, al igual que ha podido ser analizado experimentalmente en la prueba TGA mediante el dispositivo DOAS de medición de gases en línea.

La producción de  $\text{SO}_2$  gaseoso y de  $\text{CuO}$  se extienden desde los  $675,1^\circ\text{C}$  hasta los  $873,5^\circ\text{C}$ , correspondiendo con la mayor pérdida de masa y con las reacciones representadas en las ecuaciones VI. 40 y 41. Estas dos reacciones son altamente exotérmicas, por lo que producen un aumento de temperatura en el entorno de las partículas que reaccionan en el interior del crisol. La temperatura medida por el equipo no alcanza la temperatura real inducida por estas reacciones exotérmicas en el entorno más próximo a la masa material. Para corregir este hecho, la curva modelada se desplazó hacia la zona correspondiente al aumento de temperatura provocado por las reacciones exotérmicas.

La realización de los cálculos termodinámicos, para la última etapa del proceso de degradación del  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}$  en ambiente oxidativo, fue modificada utilizando como parámetros iniciales de temperatura un valor de temperatura superior inducido por las reacciones exotérmicas. Por esta razón, la reacción representada en la ecuación VI. 42, descrita para la última pérdida de masa, podría no llevarse a cabo a  $1040^\circ\text{C}$  como fue registrada por el equipo TGA, sino que ocurriría

a 1118,5°C siendo esta la temperatura obtenida mediante los cálculos mediante el modelo termodinámico. Esta última reacción (Ecuación VI. 42) indica la oxidación del Cu<sub>2</sub>O como CuO además de alcanzar la temperatura suficiente para fundir la masa del interior del crisol formando mata líquida.

## VI.7. Referencias.

Akahira, T., Sunose, T. (1971). *Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials. Res Rep Chiba Inst Technol (Sci Technol)*. 16:22–31.

Asaki, Z., Ando, S., Kondo, Y. (1988). *Oxidation of molten copper matte. Metallurgical Transactions B*, 19(1), 47-52.

Asaki, Z., Kondo, Y. (1989). *Oxidation kinetics of iron sulfide in the form of dense plate, pellet and single particle. Journal of Thermal Analysis* 35, 1751–1759.

Bale, C.W., Chartrand, P., Decterov, S.A., Eriksson, G., Hack, K., Mahfoud, R., Melancon, J., Pelton, A.D., Petersen, S. (2002). *FactSage thermochemical software and databases. Calphad*, 26(2), 189-228.

Bale, C.W., Bélisle, E., Chartrand, P., Decterov, S.A., Eriksson, G., Hack, Petersen, S. (2009). *FactSage thermochemical software and databases—recent developments. Calphad*, 33(2), 295-311.

Bale, C.W., Bélisle, E., Chartrand, P., Decterov, S., Eriksson, G., Gheribi, A., Hack, K., Jung, I.H., Kang, Y.B., Melançon, J. (2016). *FactSage thermochemical software and databases 2010–2016. Calphad*, 35–53.

Barrios. (2004). *Cinética en la etapa de conversión para la obtención pirometalúrgico del cobre. (Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla)*.

Burger, E., Bourgarit, D., Frotté, V., Pilon, F. (2011). *Kinetics of iron–copper sulphides oxidation in relation to protohistoric copper smelting. Journal of thermal analysis and calorimetry*, 103(1), 249-256.

Coats, A. W., Redfern, J. P. (1964). Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*, 201(4914), 68-69.

Coombs, P.G., Munir, Z.A. (1989). The mechanism of oxidation of ferrous sulfide (FeS) powders in the range of 648 to 650 °C. *Metall Mater Trans B* 20, 661–670. <https://doi.org/10.1007/BF02655922>.

Dunn, J. G. Muzenda, C. (2001). Quantitative analysis of phases formed during the oxidation of covellite (CuS). *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 64(3), 1241-1246. <https://doi.org/10.1023/A:1011513616930>.

Ebrahimi-Kahrizsangi, R., Abbasi, M. H. (2008). Evaluation of reliability of Coats-Redfern method for kinetic analysis of non-isothermal TGA. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18(1), 217-221.

FactSage, Montreal, Canada. Available online: [www.factsage.com](http://www.factsage.com) (accessed on 16 December 2022)

Flynn, J., Wall, L. (1966). A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *J Polym Sci Part B Polym Lett.*4(5):323–8.

Friedman, H.L. (1964). Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. *J Polym Sci Part C*. 6:183–95

Kennedy, T., Sturman, B.T. (1975). The oxidation of iron(II) sulphides. *J. Therm Anal. Calorim.* 8(2):329–337. <https://doi.org/10.1007/BF01904010>.

Kissinger, H.E. (1956). Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *J Res Natl Bur Stand.* 1956. <https://doi.org/10.6028/jres.057.026>.

Li, J. Mayer, J. (1992). Oxidation and reduction of copper oxide thin films. *Materials Chemistry And Physics*, 32(1), 1-24. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(92\)90243-2](https://doi.org/10.1016/0254-0584(92)90243-2).

Meunier, L. Vanderpoorten, H., (1957). Roasting reactions of chalcopyrite. *ATB Met.*, 1, 31-35.

Nafees, M., Ikram, M. Ali, S. (2015). *Thermal behavior and decomposition of copper sulfide nanomaterial synthesized by aqueous sol method. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 10(2), 635-641.

Niwa, K., Wada, T. Shiraishi, Y. (1957). *Roasting reaction of ferrous sulfide. JOM* 9, 269–273. <https://doi.org/10.1007/BF03398487>.

Ozawa, T. (1965a). *A new method of analyzing thermogravimetric data. Bull Chem Soc Jpn.* <https://doi.org/10.1246/bcsj.38.1881>.

Ozawa T. (1965b). *Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. J Therm Anal Calorim.*2(3):301–24. <https://doi.org/10.1007/BF0191141>.

Prasad, S., Pandey, B. D. (1998). *Alternative processes for treatment of chalcopyrite-a review. Minerals Engineering*, 11(8), 763-781. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(98\)000612](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(98)000612).

Ramakrishna, V., Abraham, K. P. (1971). *Kinetics of oxidation of copper sulfide. Metallurgical Transactions*, 2(9), 2463-2470.

Schwab, G.M., Philinis, J. (1974). *Reactions of Iron Pyrite: Its Thermal Decomposition, Reduction by Hydrogen and Air Oxidation. J. Am. Chem. Soc.*, 1947, vol. 69, pp. 2588-96.

Vyazovkin, S., Burnham, A.K., Criado, J.M., Pérez-Maqueda, L.A., Popescu, C., Sbirrazzuoli N. (2011). *ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data Thermochim Acta*, 520, 1-19. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>.

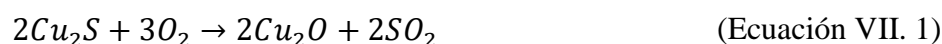
Yi, F., DeLisio, J. B., Nguyen, N., Zachariah, M. R. LaVan, D. A. (2017). *High heating rate decomposition dynamics of copper oxide by nanocalorimetry-coupled time-of-flight mass spectrometry. Chemical Physics Letters*, 689, 26-29. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.09.066>.

## **VII. Estudio cinético de generación de blíster de cobre y modelado de la termogravimetría para determinación de fases químicas.**

### **VII.1. Introducción**

La pirometalurgia extractiva del cobre involucra varios procesos para la extracción industrial. Entre los más extendidos se encuentra el proceso de conversión en hornos de tipo Pierce Smith. Este proceso consta de dos grandes etapas [Cardona y col., 2012]. La primera etapa, de fabricación de escoria fayalítica y denominada etapa de soplado a escoria, trata de separar una fase rica en hierro a partir de una mezcla de mata fundida, fundente y aire enriquecido en oxígeno. El estudio cinético de esta etapa ha sido realizado y descrito en el capítulo VI de esta tesis.

La segunda etapa del proceso de conversión, denominada soplado a cobre, comienza con el metal blanco producido en la primera etapa de soplado a escoria. El principal componente del metal blanco es el  $Cu_2S$ , aunque también contiene otros elementos disueltos como el hierro, metales preciosos y elementos minoritarios presentes en los concentrados de cobre. El objetivo principal de esta etapa es la oxidación del metal blanco con aire para formar cobre blíster (99-99,5% Cu). Las principales reacciones llevadas a cabo, que ocurren, durante esta etapa son (Ecuaciones VII. 1-2):



Las reacciones llevadas a cabo durante la etapa de soplado a cobre (Ecuaciones VII. 1-2) son altamente exotérmicas, por lo que, el proceso de formación de cobre blíster, es autotérmico. Debido al alto carácter exotérmico de las reacciones, es necesario añadir material frío y rico en cobre, como chatarra o materiales de cobre reciclados, para el mantenimiento del proceso a una temperatura de trabajo estable en torno a  $1250^\circ C$  [Pérez y col., 2020].

El estudio cinético realizado y descrito en este capítulo describe el proceso de conversión de la cinética de oxidación que tiene lugar durante la etapa de obtención del cobre blíster a partir de metal blanco. Para conseguir este objetivo se ha estudiado la degradación oxidativa del metal blanco entendida como el conjunto de reacciones que sufre el material de partida, en el interior del crisol, debido al efecto combinado del calentamiento térmico en un ambiente oxidativo.

Las materias primas utilizadas en los experimentos realizados en este estudio han sido metal blanco industrial y  $Cu_2S$  puro. Se seleccionó  $Cu_2S$  puro por ser similar al metal blanco industrial, aunque con una composición más simple al no contener tantas impurezas.

Los parámetros de control industrial, como son la temperatura, el enriquecimiento del aire en oxígeno, la cantidad de gas de trabajo, o el tiempo requerido para llevar a cabo el proceso de oxidación, necesitan de un control riguroso durante todo el proceso de conversión. Estos parámetros son cruciales para la realización de una buena operación del horno convertidor, aunque también para la minimización de costes mediante el ajuste de los tiempos de trabajo y la utilización de las cantidades óptimas de gas utilizado en la oxidación, entre otros [Zhao y Liao, 2002].

En este estudio, además de la cinética de reacción del proceso de oxidación del metal blanco, se han estudiado las reacciones que tuvieron lugar durante la oxidación del  $\text{Cu}_2\text{S}$  puro a partir del desarrollo de un modelo termodinámico computacional. Varios autores han publicado trabajos en los que describen algunas de las reacciones que ocurren durante la oxidación del  $\text{Cu}_2\text{S}$  [Ramakrishna y Abraham, 1971; Wang y col., 2019; Zuo y col., 2019; Burger y col., 2011; Dunn y Muzeda, 2001; Nafees y col., 2015], pero en este trabajo se han estudiado todas las reacciones de oxidación del  $\text{Cu}_2\text{S}$ , además de sus temperaturas de trabajo, calculadas teóricamente por medio del innovador modelo termodinámico computacional. Los resultados obtenidos han coincidido satisfactoriamente con las variaciones de masa reales obtenidas empíricamente mediante la prueba experimental de termogravimetría.

#### VII.1.1. Preparación de materiales

Los materiales utilizados para la realización de las pruebas termogravimétricas que proporcionen los datos necesarios para la obtención de los parámetros cinéticos de la degradación térmica del metal blanco provienen de diferentes fuentes. Uno de ellos es sulfuro de cobre puro, suministrado por Fisher Scientific, cuyas características suministradas por el fabricante fueron: peso molecular de 159,14 g/mol, densidad de 5,6 g/ml y pureza de 99,5%. Este material fue adquirido en formato polvo con tamaño de grano inferior a 200  $\mu\text{m}$ .

El segundo material utilizado fue metal blanco obtenido por oxidación de mata industrial proporcionada por la fundición de Caletones (Codelco, Chile). La mata inicial fue oxidada mediante la adición de fundente de silicato para la formación de escoria fayalítica. La escoria producida se eliminó separándola de la superficie del fundido formado, mientras que el metal blanco restante fue el material utilizado como materia prima de este trabajo.

El metal blanco utilizado, en adelante nombrado como  $\text{Cu}_2\text{S}$  industrial, fue analizado químicamente para la determinación de la cantidad de impurezas, y su validación como metal blanco comparable a las composiciones típicas de los materiales utilizados en fundiciones de cobre. El análisis fue realizado en el equipo de fluorescencia de rayos X modelo Rigaku ZSK primus II. En la tabla VII. 1 se muestran los resultados obtenidos para la fluorescencia de rayos X para la muestra de  $\text{Cu}_2\text{S}$  industrial.

**Tabla VII. 1:** Composición química de la muestra de Cu<sub>2</sub>S industrial (Metal blanco) analizado mediante FRX.

Elemento	Masa (%)
Cobre	76,70 ± 4,71
Azufre	17,69 ± 1,86
Silicio	1,83 ± 1,70
Aluminio	0,50 ± 0,25
Hierro	2,00 ± 1,67
Calcio	0,43 ± 1,53
Plomo	0,16 ± 0,05
Magnesio	0,04 ± 0,07
Selenio	0,03 ± 0,01
Níquel	0,11 ± 0,05
Fósforo	0,16 ± 0,05
Potasio	<0,01 ± 0,01

La muestra de Cu<sub>2</sub>S industrial fue analizada por difracción de rayos X mediante el difractómetro Bruker axs modelo D4 endeavor, utilizando radiación de Cu excitada con una corriente de 20 mA y 40 kV de voltaje. Las condiciones de trabajo fueron un intervalo de barrido de 3° a 70° de 2 Θ, un tamaño de paso de ángulo de 0,02° y un tiempo de exposición por grado de 1 segundo. Los resultados obtenidos por difracción de rayos X confirmaron que la composición de la muestra de metal blanco era Cu<sub>2</sub>S en más del 97%.

La muestra de Cu<sub>2</sub>S industrial fue triturada en un molino de bolas Fritsch Pulverisette durante 5 minutos a 450 rpm para asegurar que el tamaño de grano del material final fuera inferior a 200 μm al igual que la muestra de Cu<sub>2</sub>S puro.

## VII.2. Condiciones de pruebas termogravimétricas

Las condiciones de trabajo para la realización de las pruebas termogravimétricas para el estudio de la degradación oxidativa del sulfuro de cobre fueron las mismas que las descritas para el estudio de la degradación oxidativa de las mezclas de Cu<sub>2</sub>-FeS especificadas en el capítulo VI (Sección VI.2).

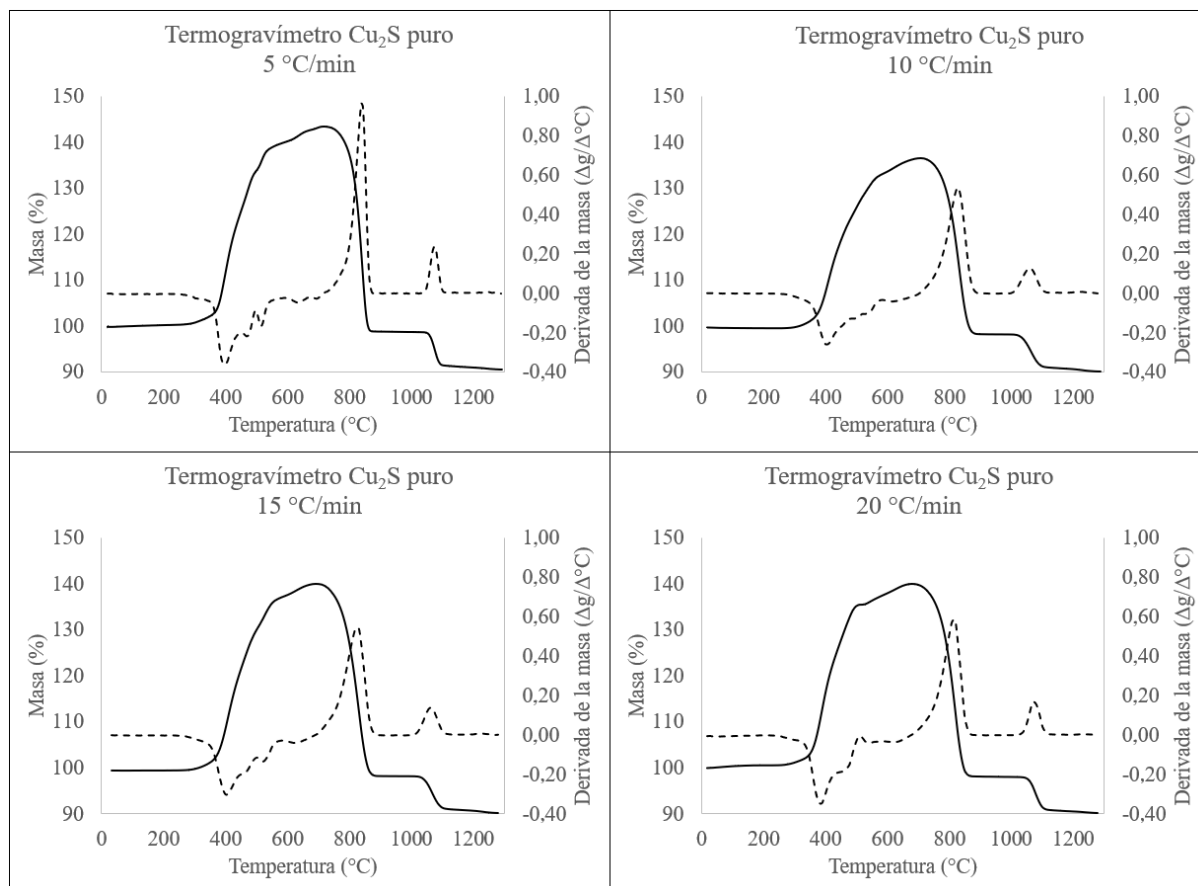
El equipo utilizado para las pruebas termogravimétricas fue el equipo Simultaneous Thermal Analysis 449 F3 Jupiter, NETZSCH situado en las instalaciones del Instituto de Geología Económica Aplicada de la Universidad de Concepción en Chile.

Los datos registrados y aportados por el equipo de TGA fueron la masa del crisol que contenía la muestra de Cu<sub>2</sub>S (Industrial o puro), la temperatura en una zona muy próxima al crisol, y el tiempo transcurrido durante la prueba. La metodología utilizada por los equipos de termogravimetría es la de registrar los cambios de masa del crisol al mismo tiempo que la temperatura aumenta y que se inyecta el flujo de aire de composición oxidante controlado para conocer el caudal real de entrada al equipo. Como resultado se obtiene una curva de masa frente a tiempo y temperatura.

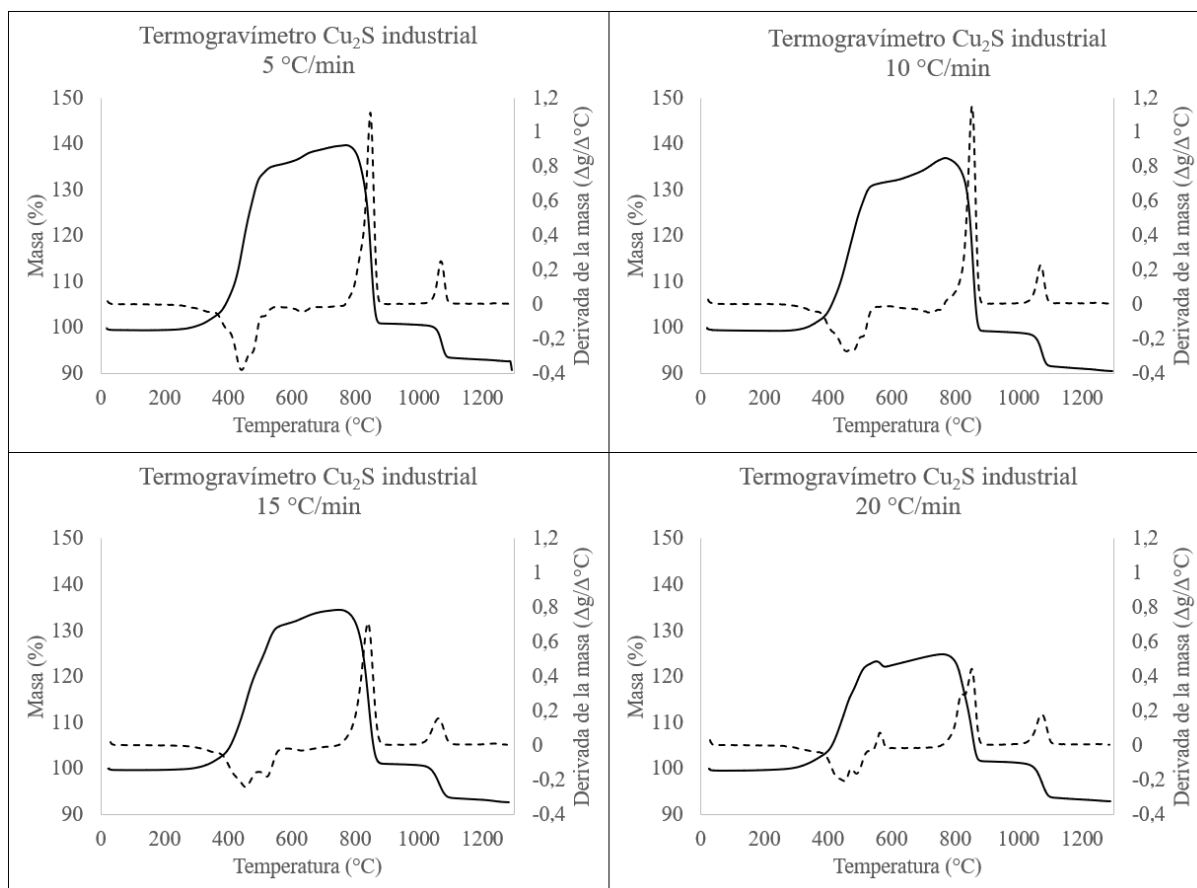
Para cada una de las pruebas analíticas, realizadas a las muestras de  $\text{Cu}_2\text{S}$  industrial y  $\text{Cu}_2\text{S}$  puro, se utilizaron aproximadamente 50 mg de cada muestra calentándose desde  $30^\circ\text{C}$  a  $1300^\circ\text{C}$  con diferentes tasas de calentamiento. Las temperaturas utilizadas fueron  $5^\circ\text{C}$ ,  $10^\circ\text{C}$ ,  $15^\circ\text{C}$  y  $20^\circ\text{C}$ , con un flujo de oxígeno de  $20\text{ cm}^3/\text{min}$ . Cada experimento fue repetido tres veces, siendo los valores utilizados el promedio del trío de resultados obtenido. La desviación de dicho promedio no superó el 5%.

### VII.3. Descripción del análisis termogravimétrico del proceso oxidativo del $\text{Cu}_2\text{S}$ industrial y $\text{Cu}_2\text{S}$ puro

Las pruebas realizadas aportaron la evolución de las masas de las muestras de  $\text{Cu}_2\text{S}$  puro y  $\text{Cu}_2\text{S}$  industrial en condiciones oxidantes bajo distintas rampas de calentamiento. Los resultados se muestran en las figuras VII. 1-4 para las muestras de  $\text{Cu}_2\text{S}$  puro, y en las figuras VII. 5-8 para las muestras de  $\text{Cu}_2\text{S}$  industrial.

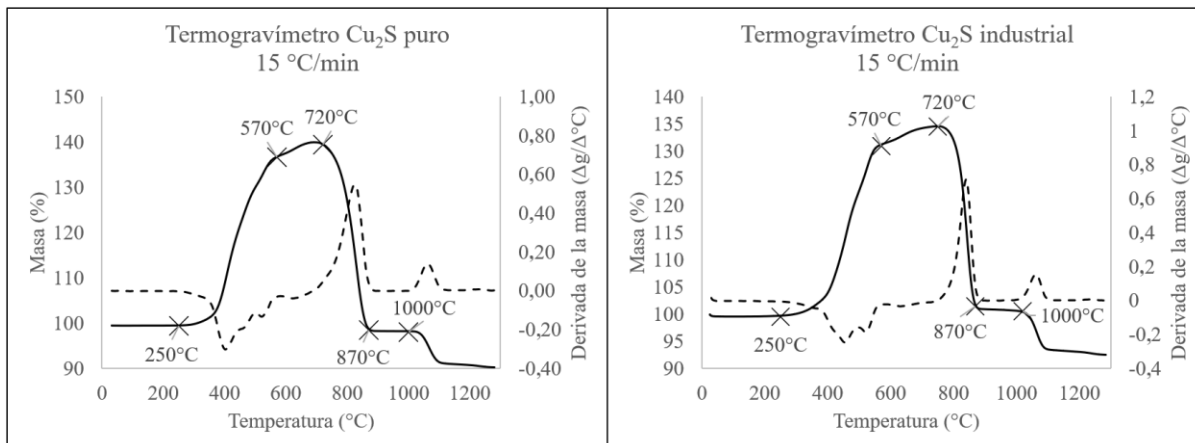


**Figuras VII. 1-4:** Resultados de la prueba de termogravimetría para la muestra de  $\text{Cu}_2\text{S}$  puro. En el eje X se representa la temperatura, en el eje Y la variación de masa, y en el eje Y secundario la primera derivada de la curva TGA (DTG). Cada uno de los gráficos se ha realizado con las rampas de calentamiento de 5, 10, 15 y  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  respectivamente.



**Figuras VII. 5-8:** Resultados de la prueba de termogravimetría para la muestra de  $\text{Cu}_2\text{S}$  industrial (metal blanco). En el eje X se representa la temperatura, en el eje Y la variación de masa, y en el eje Y secundario la primera derivada de la curva TGA (DTG). Cada uno de los gráficos se ha realizado con las rampas de calentamiento de 5, 10, 15 y 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  respectivamente.

La comparación entre las curvas, para un mismo tipo de muestra a distintas velocidades de calentamiento, muestra diferencias entre cada una de las curvas. Esto se debe a la naturaleza cinética de las reacciones ocurridas durante la prueba TGA. En este sentido, a mayores velocidades de calentamiento la resolución de la curva parece ser menor, ya que las reacciones ocurren más rápido. Por otro lado, a velocidades de calentamiento más bajas, las reacciones tardan más tiempo en llevarse a cabo, por lo que las curvas parecen tener una mayor sensibilidad. Puesto que la geometría de las curvas TGA, para cada tipo de muestra, tienen gran similitud, se ha seleccionado una curva a una velocidad de calentamiento intermedia (15  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) para realizar el análisis detallado de su geometría.



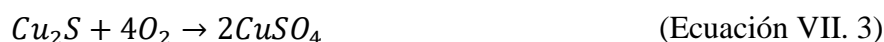
**Figuras VII. 9-10:** Resultados de la prueba de termogravimetría para la muestra de  $\text{Cu}_2\text{S}$  puro e industrial, con una rampa de calentamiento de  $15\text{ °C/min}$ . En el eje X se representa la temperatura, en el eje Y la variación de masa, y en el eje Y secundario la primera derivada de la curva TGA (DTG). En cada gráfico se especifica la temperatura de inicio de cada etapa.

Las figuras VII. 9 y 10 presentan los termogramas correspondientes al perfil de pérdida de masa (curva TGA) y a la primera derivada de la curva (curva DTG) para  $\text{Cu}_2\text{S}$  puro y  $\text{Cu}_2\text{S}$  industrial, con respecto a la temperatura para su degradación térmica a  $15\text{ °C/min}$  en ambiente oxidativo.

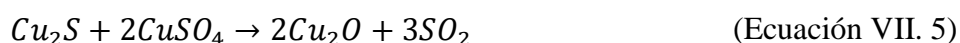
Las curvas TGA (Trazo continuo), de representación de la masa frente a la temperatura, para las muestras de  $\text{Cu}_2\text{S}$  industrial y de  $\text{Cu}_2\text{S}$  puro, son significativamente similares. Las curvas DTG, de representación de la primera derivada de la masa frente la temperatura, para las muestras de  $\text{Cu}_2\text{S}$  industrial y de  $\text{Cu}_2\text{S}$  puro, muestran también un comportamiento similar, además, los picos de estas curvas coinciden entre sí. Este hecho apoya la conclusión de que el  $\text{Cu}_2\text{S}$  puro y el  $\text{Cu}_2\text{S}$  industrial experimentan las mismas reacciones durante el calentamiento oxidativo, tal y como lo describieron en sus publicaciones Ramakrishna y Abraham [1971], Wang y col. [2019] y Zuo y col. [2019].

A bajas temperaturas de las figuras VII. 9 y 10, aproximadamente hasta los  $250\text{ °C}$ , las curvas TGA indican ausencia de variación de masa, posiblemente debido a la ausencia de reacciones químicas.

Pasados los  $250\text{ °C}$ , el primer tramo de temperaturas de variación de masa para ambas muestras se encuentra entre los  $250\text{ °C}$  y los  $570\text{ °C}$ , en el cual se observa un aumento de masa del 39% para el caso de la muestra de  $\text{Cu}_2\text{S}$  puro, y de un 27% para la muestra de  $\text{Cu}_2\text{S}$  industrial. El mayor incremento de masa de la muestra de  $\text{Cu}_2\text{S}$  puro frente a la de  $\text{Cu}_2\text{S}$  industrial podría estar relacionado con la mayor abundancia de sulfuro de cobre en la muestra. El proceso de aumento de masa en este tramo está relacionado con la oxidación del sulfuro de cobre para formar sulfato de cobre mediante la reacción descrita en la ecuación VII. 3, tal y como publicó Dunn y Muzeda [2001].



Es muy posible que, en el amplio rango descrito, entre los 250°C y los 570°C, tengan lugar diferentes reacciones en paralelo, tal y como describió Burger y col. [2011], aunque finalmente la reacción general que involucrase todas las reacciones posibles fuera la presentada en la ecuación VII. 3. Según los estudios realizados por Burger, las reacciones de sulfuro de cobre en ambiente oxidativo a temperaturas inferiores a 500°C producirían, además de sulfato de cobre, óxido de cobre (Ecuación VII. 4), mientras que, con el aumento de temperatura, entre 500°C y 700°C, el sulfato de cobre formado produciría nuevamente óxido de cobre y dióxido de azufre (Ecuaciones VII. 5 y 6).



La siguiente etapa, en las figuras VII. 9 y 10, se encuentra entre los 570°C y los 720°C aproximadamente, en la cual se muestra una pendiente menor de la curva TGA al rango anterior. Según los datos aportados por Wang y col. [2019] y Zuo y col. [2019], el  $Cu_2S$  se oxida a  $CuO$  por encima de los 260°C. Además, por encima de los 400°C el  $Cu_2S$  continúa degradándose, por la oxidación del azufre, produciendo diferentes compuestos de  $Cu_xO$ , siendo los compuestos con  $X=2$  los reportados más frecuentemente. Según Nafees y col. [2015], la formación de sulfato de cobre, a partir de la oxidación del  $Cu_2S$  inicial, continúa para este rango, lo que justificaría la ganancia de masa observada en las figuras VII. 9 y 10.

En el rango entre 720°C y 870°C, las curvas TGA de ambas muestras presentan una pérdida de masa acentuada posiblemente relacionada con la oxidación del azufre a dióxido de azufre. Debido a esta pérdida de azufre, como  $SO_2$  gaseoso, se produce la disminución de la masa en el interior del crisol hasta alcanzar contenidos en masa similares a los iniciales. Según los estudios de Ramahrishna y Abraham [1971] en el rango de temperatura desde 750°C a 950°C (siendo este rango similar al descrito de las figuras VII. 9 y 10), la oxidación de los sulfuros de cobre tiene lugar según las reacciones presentadas en las ecuaciones VII. 7-10.



Por encima de los 870°C, y hasta los 1000°C no se observó ninguna alteración significativa en la masa de las muestras. Aunque según los estudios de Dunn y Muzeda [2001], por encima de los 900°C, parte del CuSO<sub>4</sub>, formado en etapas anteriores, puede dar lugar a CuO según las reacciones descritas en las ecuaciones VII. 11 y 12:



En la etapa entre 1000°C y 1300°C, las curvas TGA muestran una pérdida de masa de alrededor del 9% en ambos tipos de muestras. Los estudios de Li y Mayer [1992] y Yi y col. [2017] relacionan la pérdida de masa a esta temperatura con la pérdida de oxígeno por parte del CuO (Ecuación VII. 13).



#### **VII.4. Evolución de la energía de activación durante la oxidación térmica del Cu<sub>2</sub>S industrial y Cu<sub>2</sub>S puro**

La evaluación cinética de los dos tipos de muestras compuestas por Cu<sub>2</sub>S puro y Cu<sub>2</sub>S industrial se ha realizado a través de métodos cinéticos. Los métodos cinéticos seleccionados, son de tipo isoconversional y propuestos por Friedman [1964], Coats-Redfern [Coats y Redfern, 1964; Ebrahimi-Kahrizsangi y Abbasi, 2008], Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [Kissinger, 1956; Akahira y sunose, 1971] y Flynn-Wall-Ozawa [Flynn y Wall, 1966; Ozawa, 1965a y b]. Estos métodos cinéticos han sido los mismos evaluados para realizar el análisis cinético de la degradación térmica de las mezclas Cu<sub>2</sub>S-Fes realizada en el capítulo VI de esta tesis. Todos los métodos seleccionados se basan en la ecuación de Arrhenius presentada en la ecuación VII. 14:

$$\frac{d(\alpha)}{dt} = k(t)f(\alpha) \quad (\text{Ecuación VII. 14})$$

Las expresiones matemáticas derivadas de la ecuación de Arrhenius y seleccionadas para el cálculo de la degradación térmica oxidativa del Cu<sub>2</sub>S industrial y Cu<sub>2</sub>S puro son las proporcionadas por Friedman (Ecuación VII. 15); Coats-Redfern (Ecuación VII. 16); KAS (Ecuación VII. 17); Flynn (Ecuación VII. 18):

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(A f(\alpha)) - \frac{Ea}{RT} \quad (\text{Ecuación VII. 15})$$

$$\ln\frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{Ea}\right) - \frac{Ea}{RT} \quad (\text{Ecuación VII. 16})$$

- Primer orden =  $g(x) = -\ln(1 - \alpha)^2$
- Segundo orden =  $g(x) = (1 - \alpha)^{-1} - 1$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{g(\alpha)EA}\right) - \frac{Ea}{RT} \quad (\text{Ecuación VII. 17})$$

$$\log(\beta) = \log\left(\frac{A Ea}{g(\alpha)R}\right) - 2,315 - \frac{0,457Ea}{RT} \quad (\text{Ecuación VII. 18})$$

Para las ecuaciones VII. 15-18,  $d(\alpha)/dt$  es la velocidad de reacción,  $\alpha$  es el grado de avance de la reacción,  $f(a)$  es una función del grado de reacción,  $g(a)$  es la forma integral de  $f(a)$ ,  $A$  es el factor preexponencial,  $T$  es la temperatura y  $R$  es la constante de los gases ideales.

Aplicando cada una de las expresiones matemáticas mostradas en las ecuaciones VII. 15-18 se obtienen los resultados mostrados en la tabla VII. 2:

**Tabla VII. 2:** Resultados cinéticos obtenidos a partir de la aplicación de los métodos cinéticos seleccionados (Ecuaciones VII. 15-18) a las muestras de Cu<sub>2</sub>S puro y Cu<sub>2</sub>S industrial.

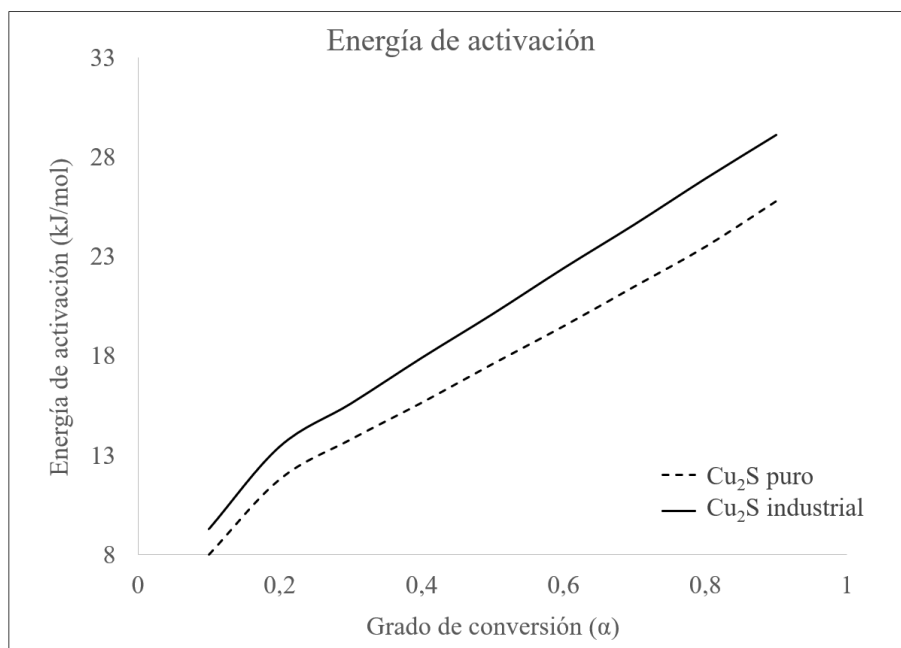
Método	Cu <sub>2</sub> S puro		Cu <sub>2</sub> S industrial	
	R <sup>2</sup>	d.f.	R <sup>2</sup>	d.f.
Friedman	0,561	1,965	0,797	1,963
Coats-Redfern (1 <sup>er</sup> orden)	0,896	1,965	0,935	1,963
Coats-Redfern (2 <sup>o</sup> orden)	0,751	1,965	0,910	1,963
<b>Kissinger-Akahira-Sunose</b>	<b>0,995</b>	<b>1,965</b>	<b>0,988</b>	<b>1,963</b>
Flynn-Wall-Ozawa	0,921	1,965	0,916	1,963

Tras analizar el coeficiente de regresión para cada uno de los métodos cinéticos, a partir de los datos obtenidos por termogravimetría de las muestras de Cu<sub>2</sub>S industrial y Cu<sub>2</sub>S puro, se ha determinado que el método que parece ser más adecuado para la representación del conjunto de la evolución cinética de las muestras es el propuesto por Kissinger-Akahira-Sunose (Tabla VII. 2). Esto puede deberse a la buena aplicabilidad de este método a datos obtenidos mediante la experimentación TGA con rampas de calentamiento no isotérmicos [Chen y Winer, 1970; Sánchez-Jimenez y col., 2008; Vyazovkin, 2020].

El cálculo de los coeficientes de regresión mediante el método proporcionado con Coats-Redfern para reacciones de primer y segundo orden, ha permitido confirmar que las reacciones de primer orden son las dominantes por obtener un valor superior en el coeficiente de regresión. Esto apoya la suposición de que el primer orden es el dominante de las reacciones y, además, es el utilizado en el modelo de Kissinger-Akahira-Sunose.

Para calcular los parámetros cinéticos se ha seguido la recomendación realizada por el comité de cinética de la confederación internacional de análisis térmico y calorimetría (ICTAC) [Vyazovki y col., 2011].

Se han calculado las energías de activación respecto del grado de conversión del proceso oxidativo de la muestra de  $\text{Cu}_2\text{S}$  industrial y de  $\text{Cu}_2\text{S}$  puro. Los resultados se muestran en la figura VII. 11 para ambas muestras.



**Figura VII. 11:** Evolución de la energía de activación calculada por el método Kissinger-Akahira-Sunose para  $\text{Cu}_2\text{S}$  puro y  $\text{Cu}_2\text{S}$  industrial (metal blanco).

Los resultados obtenidos para las energías de activación de la muestra de  $\text{Cu}_2\text{S}$  industrial son similares a las obtenidas para la muestra de  $\text{Cu}_2\text{S}$  puro. La diferencia entre los valores de energía de activación para las dos muestras no supera los 2 KJ/mol para valores de grado conversión de 0,1, mientras que, para valores de grado de conversión de 0,9, la energía de activación difiere en 3 KJ/mol (Figura VII. 11).

Los valores obtenidos para las energías de activación de la muestra de  $\text{Cu}_2\text{S}$  puro siempre han sido inferiores en todo el rango de conversión. Ante estos resultados se debe tener en cuenta el carácter impuro de la muestra industrial por su composición, aunque mínima, de elementos diferentes al cobre y azufre.

Los valores obtenidos de energía de activación siempre estuvieron dentro del rango entre 8 y 30 KJ/mol, al igual que predijeron otros autores como Barrios [2004] (24 KJ/mol), Jalkanen [1981] (10,5 KJ/mol), y Ramakrishna y Abraham [1971] (25 KJ/mol).

### **VII.5. Descripción de la metodología desarrollada para la obtención de las fases químicas formadas durante la oxidación del $\text{Cu}_2\text{S}$**

La modelación de la curva TGA es una de las aportaciones novedosas a esta tesis debido a que no existen trabajos previos similares. En este estudio se ha realizado la reproducción de la curva de variación de masa, con respecto a la temperatura, a partir de cálculos termodinámicos. Gracias a esta modelación se ha podido determinar teóricamente las reacciones y fases químicas implicadas en el proceso degradativo térmico del sulfuro de cobre en ambiente oxidativo.

Para la realización de los cálculos termodinámicos se utilizó el software FactSage [Bale y col., 2002/2009/2016; [www.FactSage.com](http://www.FactSage.com)]. Este software utiliza el método de minimización de la energía libre de Gibbs para calcular la asociación de las fases en equilibrio y su composición.

El modelo de reproducción de la curva TGA, desarrollado en esta tesis, fue utilizado para la determinación de las reacciones del proceso oxidativo de las mezclas  $\text{Cu}_2\text{S}$ - $\text{FeS}$  y  $\text{Cu}_2\text{S}$  puro. El modo de trabajo fue el mismo que ha sido desarrollado en el capítulo VI. 5, realizando cálculos en rangos cortos y crecientes de temperatura. Para cada uno de estos rangos se determinó la reacción llevada a cabo, las composiciones de las fases resultantes y sus masas, las cuales se ajustan con gran exactitud a la curva empírica TGA.

Para la utilización del modelo desarrollado es necesario conocer con exactitud todas las condiciones de partida del sistema a estudiar. Los parámetros iniciales utilizados fueron la composición del material de partida, que en este caso fue sulfuro de cobre puro, la composición del gas de trabajo y la temperatura inicial y final del rango térmico a evaluar. En cada nueva etapa de cálculo, determinada por el rango de temperatura, son nuevamente ajustados todos los parámetros. Además de los iniciales, en cada nueva etapa es necesario ajustar la masa en el interior del crisol, la eficiencia del gas de trabajo durante la oxidación, y la variación de temperatura indicada por el rango seleccionado. La composición del material inicial de cada etapa se ajustaba como la composición final del sistema inmediatamente anterior. La eficiencia del gas de trabajo durante la oxidación se utilizó para determinar el grado de oxidación efectuado en cada rango de temperatura y poder así ajustar los pares de resultados temperatura-masa a los resultados obtenidos empíricamente mediante la prueba termogravimétrica.

## VII.6. Descripción de las reacciones químicas obtenidas teóricamente

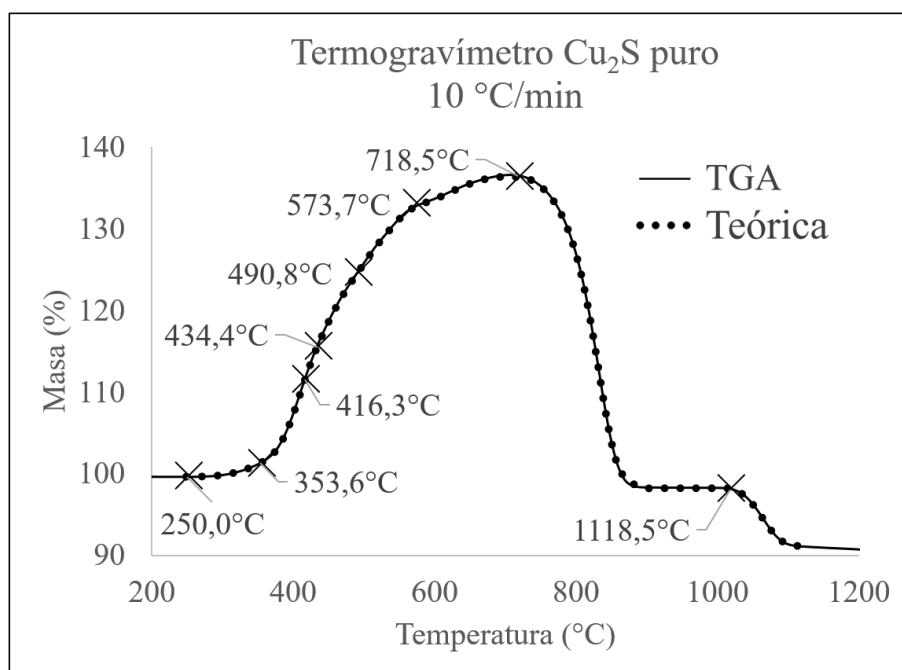
El modelo de reproducción de la curva TGA ha sido aplicado para la determinación de las reacciones llevadas a cabo durante la oxidación del sulfuro de cobre con aumento de la temperatura a la velocidad de 10 °C/min.

Mediante este método han sido determinadas ocho reacciones químicas diferentes, el rango térmico en los que actúan, y la eficiencia del oxígeno utilizado en cada uno de los rangos acotados por la temperatura. Estos resultados se muestran en la tabla VII. 3.

**Tabla VII. 3:** Reacciones químicas calculadas a partir del modelo termodinámico computacional, y aplicado a los diferentes rangos térmicos existentes en la curva TGA.

Temperatura (°C)	Eficiencia de oxígeno (%)	Reacciones	Ecuaciones
250,0-353,6	0,23	$2Cu_2S + 9/2 O_2 \rightarrow Cu_2O + 2CuSO_4$	VII. 19
353,6-416,3	2,44	$Cu_2S + 2O_2 \rightarrow Cu_2SO_4$	VII. 20
416,3-434,4	8,48	$4Cu_2S + 7O_2 \rightarrow 2Cu_2O + 2Cu_2SO_4 + SO_2$	VII. 21
434,4-490,8	4,61	$3Cu_2S + 6O_2 \rightarrow 2Cu_2O + 2CuSO_4 + SO_2$	VII. 22
490,8-573,7	1,8	$3Cu_2O + Cu_2S + 6CuSO_4 + 4O_2 \rightarrow 7(CuO \cdot CuSO_4)$	VII. 23
573,7-718,5	1,4	$12Cu_2O + 2/5 Cu_2S + 7O_2 \rightarrow 24CuO + 25(CuO \cdot CuSO_4)$	VII. 24
718,5-873,5	-	$(CuO \cdot CuSO_4) \rightarrow 2CuO + 1/2 O_2 + SO_2$	VII. 25
1118,5-1228,5	-	$4CuO \rightarrow 2Cu_2O + O_2$	VII. 26

La masa obtenida mediante los cálculos para cada etapa analizada, comprendida en 0,1°C, se representa en la figura VII. 12. Los datos teóricos obtenidos se ajustan perfectamente a la curva TGA experimental. Sobre estas curvas se marcan las temperaturas de inicio de cada una de las ocho reacciones determinadas teóricamente.

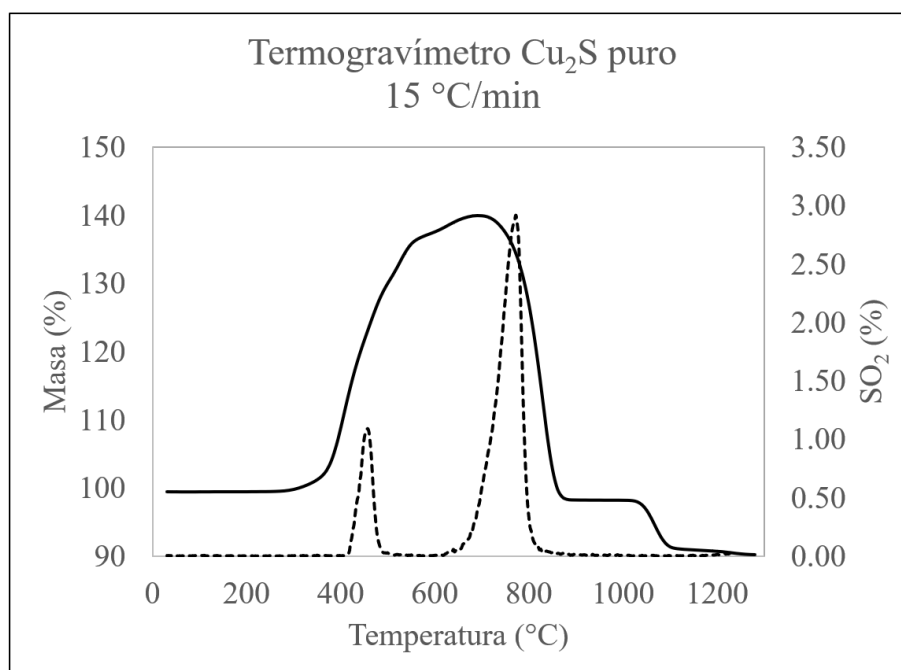


**Figura VII. 12:** Evolución comparativa de las curvas TGA experimental y estimada teóricamente mediante el modelo termodinámico computacional para la curva de  $\text{Cu}_2\text{S}$  puro calculada con una rampa de calentamiento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

El aumento de masa inicial comienza a los  $250\text{ }^\circ\text{C}$  con la reacción de oxidación del  $\text{Cu}_2\text{S}$  (Ecuación VII. 19). Teóricamente se determinó que el incremento de masa inicial en la oxidación del  $\text{Cu}_2\text{S}$  está relacionado con la formación de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{CuSO}_4$ . La reacción obtenida en este trabajo para el aumento de masa inicial coincide con el trabajo publicado por Dunn y Muzeda [2001].

El segundo rango de temperaturas estudiado comienza a  $353,6\text{ }^\circ\text{C}$  con  $95,39\%$  de  $\text{Cu}_2\text{S}$  residual,  $3,18\%$  de  $\text{CuSO}_4$ ,  $1,43\%$  de  $\text{Cu}_2\text{O}$  formados en la etapa anterior (Figura VII. 12 y ecuación VII. 20). En este rango térmico la reacción química forma una nueva fase ( $\text{Cu}_2\text{SO}_4$ ) por oxidación del sulfuro de cobre. Esta oxidación provoca un aumento de masa del  $10,5\%$  gracias a una eficiencia del oxígeno del  $2,44\%$ .

Desde los  $416,3\text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $490,8\text{ }^\circ\text{C}$  la oxidación del sulfuro de cobre residual provoca la formación de  $\text{SO}_2$  gaseosos (además de  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  y  $\text{CuSO}_4$ ). La formación de  $\text{SO}_2$  teórica se verifica mediante la medición empírica de gases realizada durante la experimentación TGA. La experimentación produjo gas con contenidos en  $\text{SO}_2$  desde los  $418\text{ }^\circ\text{C}$  hasta los  $502\text{ }^\circ\text{C}$  correspondiendo con las ecuaciones VII. 21 y 22 en el mismo rango de temperaturas (Figura VII. 13).



**Figura VII. 13:** Evolución de la curva TGA (línea continua) y de la producción de SO<sub>2</sub> en los gases producidos por la oxidación del Cu<sub>2</sub>S puro en rampa de calentamiento de 15 °C/min.

El último tramo de subida de masa coincide con la oxidación del último Cu<sub>2</sub>S residual, además de otras fases formadas en reacciones anteriores. Estas reacciones de oxidación son las ecuaciones VII. 23 y 24 que ocurren en los tramos térmicos de 490,8°C a 573,7°C y de 573,7°C a 718,5°C respectivamente. En estos rangos térmicos, la principal fase formada es CuO·CuSO<sub>4</sub> coincidiendo con lo descrito por Dunn y Muzeda [2001] y Nafees y col. [2015] en sus trabajos.

A 718,5°C el sulfuro de cobre inicial se ha consumido totalmente, por lo que los reactivos de las reacciones siguientes son los productos de las reacciones anteriores a dicha temperatura. Desde 718,5°C hasta 873,5°C se da la reacción descrita en la ecuación VII. 25 en la que el CuO·CuSO<sub>4</sub> formado desde los 490,8°C se descompone para dar lugar a CuO y gas compuesto por oxígeno y SO<sub>2</sub>. La formación de SO<sub>2</sub> en el rango térmico descrito se verificó por medio de la medición empírica de gases de la prueba TGA (Figura 13). La ecuación VII. 25, calculada teóricamente, también fue descrita por Nafees en su publicación [2015], aunque para el rango térmico de 630°C a 840°C

La reacción descrita por la ecuación VII. 25 es un proceso altamente exotérmico. Este proceso exotérmico hace que aumente la temperatura real dentro del crisol. La reacción descrita para la última pérdida de masa (Ecuación VII. 26) inicia a los 1118,5°C según el modelo termodinámico computacional desarrollado en este trabajo. Hay una diferencia entre la temperatura medida en el TGA y la temperatura de inicio de la reacción (Ecuación VII. 26) calculada por el modelo. En este estudio hemos tratado de explicar este desfase de temperatura mediante una diferencia térmica entre la temperatura registrada por el equipo TGA en esta etapa y la temperatura real dentro del crisol.

## VII.7. Referencias

Akahira, T., Sunose, T. (1971). *Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials*. *Res Rep Chiba Inst Technol (Sci Technol)*, 16:22–31.

Bale, C.W., Chartrand, P., Degterov, S.A., Eriksson, G., Hack, K., Mahfoud, R., Melancon, J., Pelton, A.D., Petersen, S. (2002). *FactSage thermochemical software and databases*. *Calphad*, 26(2), 189-228.

Bale, C.W., Bélisle, E., Chartrand, P., Dechterov, S.A., Eriksson, G., Hack, Petersen, S. (2009). *FactSage thermochemical software and databases—recent developments*. *Calphad*, 33(2), 295-311.

Bale, C.W., Bélisle, E., Chartrand, P., Dechterov, S., Eriksson, G., Gheribi, A., Hack, K., Jung, I.H., Kang, Y.B., Melançon, J. (2016). *FactSage thermochemical software and databases 2010–2016*. *Calphad*, 35–53.

Barrios. (2004). *Cinética en la etapa de conversión para la obtención pirometalúrgico del cobre*. (Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla).

Burger, E., Bourgarit, D., Frotté, V., Pilon, F. (2011). *Kinetics of iron–copper sulphides oxidation in relation to protohistoric copper smelting*. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 103(1), 249-256.

Cardona, N., Mackey, P. J., Coursol, P., Parada, R., Parra, R. (2012). *Optimizing Peirce-Smith Converters Using Thermodynamic Modeling and Plant Sampling*. *JOM*, 64(5), 546-550.

Chen, R., Winer, S. A. A. (1970). *Effects of various heating rates on glow curves*. *Journal of applied physics*, 41(13), 5227-5232.

Coats, A. W., Redfern, J. P. (1964). *Kinetic parameters from thermogravimetric data*. *Nature*, 201(4914), 68-69.

Dunn, J. G. Muzenda, C. (2001). *Quantitative analysis of phases formed during the oxidation of covellite (CuS)*. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 64(3), 1241-1246. <https://doi.org/10.1023/A:1011513616930>.

Ebrahimi-Kahrizsangi, R., Abbasi, M. H. (2008). Evaluation of reliability of Coats-Redfern method for kinetic analysis of non-isothermal TGA. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18(1), 217-221.

FactSage, Montreal, Canada. Available online: [www.factsage.com](http://www.factsage.com) (accessed on 16 December 2022)

Flynn, J., Wall, L. (1966). A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *J Polym Sci Part B Polym Lett.*4(5):323–8.

Friedman, H. L. (1964). Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. In *Journal of polymer science part C: polymer symposia* (Vol. 6, No. 1, pp. 183-195). New York: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company.

Jalkanen, H. (1981). Phenomenology of the oxidation kinetics of molten cuprous sulphide and copper.

Kissinger, H.E. (1956). Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *J Res Natl Bur Stand.* 1956. <https://doi.org/10.6028/jres.057.026>.

Li, J. Mayer, J. (1992). Oxidation and reduction of copper oxide thin films. *Materials Chemistry And Physics*, 32(1), 1-24. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(92\)90243-2](https://doi.org/10.1016/0254-0584(92)90243-2).

Nafees, M., Ikram, M. Ali, S. (2015). Thermal behavior and decomposition of copper sulfide nanomaterial synthesized by aqueous sol method. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 10(2), 635-641.

Ozawa, T. (1965a). A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bull Chem Soc Jpn.* <https://doi.org/10.1246/bcsj.38.1881>.

Ozawa T. (1965b). Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *J Therm Anal Calorim.*2(3):301–24. <https://doi.org/10.1007/BF0191141>.

Pérez, I., Moreno-Ventas, I., Ríos, G., Bravo, T. (2020). Study of Industrial Copper Matte Converting Using Micrography and Thermochemical Calculations. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 51, 1432-1445.

Ramakrishna, V., Abraham, K. P. (1971). Kinetics of oxidation of copper sulfide. *Metallurgical Transactions*, 2(9), 2463-2470.

Sánchez-Jiménez, P., Criado, J., Pérez-Maqueda, L. (2008). Kissinger kinetic analysis of data obtained under different heating schedules. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 94(2), 427-432.

Vyazovkin, S., Burnham, A.K., Criado, J.M., Pérez-Maqueda, L.A., Popescu, C., Sbirrazzuoli N. (2011). ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data *Thermochim Acta*, 520, 1-19. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>.

Vyazovkin, S. (2020). Kissinger method in kinetics of materials: things to beware and be aware of. *Molecules*, 25(12), 2813.

Wang, X. J., Huang, Z., Wei, M. Y., Lu, T., Nong, D. D., Zhao, J. X., Teng, L. J. (2019). Catalytic effect of nanosized ZnO and TiO<sub>2</sub> on thermal degradation of poly (lactic acid) and isoconversional kinetic analysis. *Thermochimica Acta*, 672, 14-24.

Yi, F., DeLisio, J. B., Nguyen, N., Zachariah, M. R., LaVan, D. A. (2017). High heating rate decomposition dynamics of copper oxide by nanocalorimetry-coupled time-of-flight mass spectrometry. *Chemical Physics Letters*, 689, 26-29.

Zhao, B., Liao, J. (2022). Development of Bottom-blowing copper smelting technology: A review. *Metals*, 12(2), 190

Zuo, Y., Liu, Y., Li, J., Du, R., Han, X., Zhang, T., Cabot, A. (2019). In situ electrochemical oxidation of Cu<sub>2</sub>S into CuO nanowires as a durable and efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *Chemistry of materials*, 31(18), 7732-7743.



## **VIII. Conclusiones.**

El objetivo principal de esta tesis ha sido el conocimiento y la optimización del proceso de conversión del cobre en un horno de tipo Peirce Smith como parte del proceso pirometalúrgico del cobre. Para realizar el estudio se han utilizado datos procedentes de la fundición metalúrgica Atlantic Copper de Huelva, situada en la costa sur española.

Todos los objetivos marcados para esta tesis han sido logrados como va a ser detallado en las siguientes conclusiones derivadas del trabajo realizado.

Se ha realizado el análisis completo del proceso de conversión en sus dos etapas, soplado a escoria y soplado a cobre. Para cumplir con este objetivo se realizó el muestreo completo de todos los materiales intervinientes en el proceso de conversión y su consiguiente análisis microestructural para la determinación de las composiciones químicas de cada una de las fases producidas a partir de cada fundido. El análisis completo del proceso de conversión también permitió determinar los factores operacionales del proceso de conversión, que posteriormente serían aplicados en el modelo matemático objetivo de esta tesis.

Se ha desarrollado un modelo matemático computacional basado en cálculos termodinámicos, con la aplicación de factores cinéticos, para el estudio del proceso de conversión y su aplicación para el estudio de diferentes situaciones anómalas del proceso de conversión. En esta tesis se han mostrado algunas de las posibles aplicaciones del modelo CPS como son:

- El estudio de la evolución y distribución de los diferentes elementos químicos que intervienen en el proceso de conversión. Los elementos químicos seleccionados para ser estudiados fueron el cobre, hierro, azufre, arsénico, antimonio, bismuto, plomo, níquel, zinc y estaño.
- El estudio de la formación de fases, y sus correspondientes composiciones, durante todo el proceso de conversión. Este estudio fue aplicado para 10 procesos de conversión diferentes, y fue comparado con los resultados reales obtenidos por medio del análisis experimental de muestras empíricas de procesos reales en la planta metalúrgica de Atlantic Copper. Se han obtenido resultados con un alto grado de exactitud en las comparativas entre las muestras empíricas y los resultados modelados. Cabe destacar que, en la totalidad de los procesos estudiados, la comparativa se realizó a niveles de ppm para los elementos minoritarios participantes en el proceso de conversión, obteniéndose en la mayoría de los casos errores relativos muy bajos.
- El estudio de situaciones anómalas en el proceso de conversión mediante la aplicación del modelo CPS. Los diferentes casos estudiados y sus principales resultados fueron:
  - o El estudio del efecto de la adición de carga fría, al proceso de conversión, durante la etapa de soplado a cobre. Para este estudio se realizó la comparativa entre dos situaciones de proceso de conversión con características similares, pero cuya diferencia residía en la carga o no de materiales ricos en cobre a temperatura ambiente (Denominados carga fría). El principal resultado obtenido fue el aumento de temperatura y la formación de menos cantidad de espínela cristalizada para el proceso sin uso de carga fría.
  - o El estudio del efecto de los elementos minoritarios en el proceso de conversión durante la etapa de soplado a escoria. Para ello se utilizaron composiciones iniciales de mata con exceso en uno de los elementos químicos entre los estudiados (As, Sb, Bi, Pb, Zn, Ni y Sn). Para el arsénico, antimonio y bismuto,

su distribución entre las principales fases formadas varió en comparación con un proceso de conversión con una mata inicial común, mientras que, para el plomo, níquel, zinc y estaño, la distribución entre fases no varió, pero si las composiciones finales de las fases producidas por el aumento inicial de cada uno de los elementos.

- El estudio del efecto de la recirculación de la escoria oxidada producida durante la etapa de soplado a cobre. Para ello se realizó la comparativa de los resultados obtenidos mediante el modelo CPS de dos procesos en los que difiere la adición de escoria oxidada recirculada en la etapa de soplado a escoria. Los resultados obtenidos apuntan a que el sistema con adición de escoria oxidada forma más cantidad de escoria fayalítica con mayor cantidad de cobre y en elementos minoritarios. Además, la formación de metal blanco fue mayor, con un mayor porcentaje en cobre y con menor contenido en impurezas. La escoria oxidada formada en la etapa de soplado a cobre contenía mayor contenido en cobre y en impurezas, mientras que la composición del blíster disminuyó ligeramente en cobre, pero aumentó en impurezas.
- El estudio del efecto de la adición de mata procedente del horno eléctrico como carga inicial del proceso de conversión. Al igual que en los casos anteriores, se realizó la comparativa entre dos procesos en el que uno de ellos inicio la etapa de soplado a escoria exclusivamente con mata procedente del horno flash mientras que el otro proceso inició el soplado con mezcla de matas procedentes del horno flash y del horno eléctrico. La principal diferencia observada en los resultados obtenidos mediante el modelo CPS fue el aumento en el porcentaje en cobre y en impurezas del metal blanco obtenido en el proceso donde se utilizó mata EF, y la mayor formación de escoria oxidada con un mayor contenido en cobre y en impurezas.
- El estudio de la formación de Speiss a partir de la adición excesiva de arsénico y antimonio al proceso de conversión. Para este estudio se dopó dos procesos de conversión, uno con arsénico y otro con antimonio para determinar el límite de impurezas en un sistema para la aparición de Speiss. Los resultados obtenidos mediante el modelo CPS determinaron que los límites de arsénico para la aparición de Speiss son de 3,38 toneladas, mientras que para de antimonio son de 3,92 toneladas.

Se han realizado estudios cinéticos de los principales materiales que intervienen en el proceso de obtención de cobre blíster. Para ello se estudiaron mediante ensayos termogravimétricos de degradación oxidativa, los materiales seleccionados para posteriormente utilizar los resultados obtenidos en el estudio cinético mediante la aplicación de diferentes métodos y su consiguiente determinación de parámetros cinéticos a partir del método más apropiado en cada uno de los casos.

Los primeros materiales estudiados fueron los principales minerales formadores de los concentrados de cobre: La calcopirita y la pirita. Estos minerales fueron seleccionados tras el análisis de numerosos concentrados, en los cuales se repetían como principales formadores.

- Los métodos cinéticos seleccionados para el estudio de la calcopirita fueron el ASTM E 1641-16, y los propuestos por Ozawa-Flynn-Wall, Kissinger-Akahira-Sunose y Friedman. Tras su estudio, se determinó que el método más apropiado para el estudio

de los parámetros cinéticos de la calcopirita era el método de Kissinger-Akahira-Sunose, el cual señaló que el valor de la energía de activación depende en gran medida del grado de conversión, variando desde 436-390 KJ/mol. Al igual que ocurre con los valores de energía de activación, los valores de factor preexponencial también varían con el grado de conversión, obteniéndose valores entre  $1,31069 \times 10^{19} \text{ s}^{-1}$  para  $\alpha=0,1$  y  $5,53732 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$  para  $\alpha=0,9$ .

- El estudio cinético de la pirita fue realizado con los mismos métodos cinéticos que en el estudio de la calcopirita, obteniéndose también para este mineral que el método cinético más apropiado para el estudio de los parámetros cinéticos era el método de Kissinger-Akahira-Sunose. A partir de los resultados obtenidos de la aplicación del método cinético se obtuvo que los valores de la energía de activación dependen del grado de conversión, variando entre 450 y 80 KJ/mol, y entre 200 y -50 para el logaritmo del factor preexponencial.

Posteriormente se estudió la cinética de oxidación degradativa de generación de metal blanco a partir de mezclas de  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}$  las cuales simulaban la composición de una mata/metal blanco con composición 65,60 % Cu y 72,79 % en cobre.

Estos dos materiales fueron analizados individualmente por medio de pruebas termogravimétricas cuyos resultados han sido detalladamente interpretados. Al igual que se realizó en el estudio de los minerales formadores de los concentrados de cobre, en este estudio se utilizaron métodos cinéticos para la determinación de la energía de activación de las dos muestras de mata/metal blanco. Los métodos seleccionados fueron los propuestos por Friedman, Coats-Redfern, Kissinger-Akahira-Sunose y Ozawa-Flynn-Wall, siendo el método de Kissinger-Akahira-Sunose el más adecuado para el estudio de estos materiales, aportando como resultado que la energía de activación varía con el grado de conversión de cada material, con valores entre 8 y 48 KJ/mol. Los resultados de las energías de activación de los materiales de la mezcla compuesta por 65,60 % Cu obtuvieron resultados mayores que los obtenidos por la mezcla compuesta por 72,79 % Cu.

Como parte final del estudio cinético de los materiales que intervienen en el proceso de obtención de blíster, se analizaron mediante termogravimetría dos muestras correspondientes a metal blanco. Una de ellas corresponde con metal blanco obtenido a partir de una mata industrial, por lo que su composición también incluye materiales minoritarios, mientras que la segunda muestra correspondía con  $\text{Cu}_2\text{S}$  puro. Al igual que en los estudios anteriores, los resultados termogravimétricos han sido descritos detalladamente, y utilizados para la determinación de la energía de activación de las muestras mediante la aplicación de métodos cinéticos. El método de Kissinger-Akahira-Sunose fue nuevamente el seleccionado como más adecuado para la realización de los cálculos obteniendo que la energía de activación del metal blanco varía entre 8 y 30 KJ/mol, siendo el  $\text{Cu}_2\text{S}$  puro la muestra con menores valores de energía de activación (Dependiente del grado de conversión).

En esta tesis se ha desarrollado una metodología innovadora para la determinación de las fases químicas producidas durante el proceso de degradación térmica oxidativa de muestras compuestas por sulfuro de cobre. Esta metodología ha sido aplicada a la muestra de metal blanco (73 % Cu) y a la muestra de  $\text{Cu}_2\text{S}$  puro. Los resultados obtenidos logran replicar la curva TGA a partir del estudio termodinámico del proceso oxidativo y la aplicación de un factor cinético para la regulación de la eficiencia del aire de trabajo. La curva obtenida mediante

modelación consigue una excelente exactitud con la curva obtenida empíricamente. Además, este modelo aporta las reacciones llevadas a cabo durante el proceso oxidativo de degradación térmica de las muestras estudiadas con gran fiabilidad debido a que estos resultados fueron comparados con resultados experimentales obtenidos por numerosos autores, obteniendo resultados verificados en la mayoría de los casos.