



**UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE INGENIERÍA**

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

**Modelo Cinético de la Oxidación de Partículas de
Concentrado de Cobre en un Reactor de Fusión Instantánea**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA

PRESENTA:

Marco Antonio Soto Borbón

HERMOSILLO, SONORA

MAYO DE 2012

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



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



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

UNIVERSIDAD DE SONORA


APROBACION DEL JURADO

de la tesis presentada por:

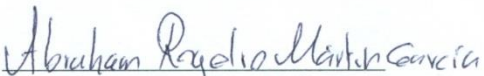
Marco Antonio Soto Borbón

Esta tesis ha sido revisada por cada uno de los miembros del Jurado y por mayoría de votos la han encontrado satisfactoria.

21/5/2012
Fecha


Dr. Manuel Pérez Tello
Presidente

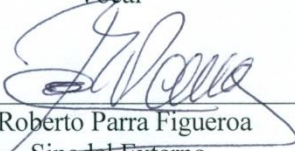
21/05/2012
Fecha


Dr. Abraham Rogelio Martín García
Secretario

21/05/2012
Fecha


Dr. Víctor Manuel Sánchez Corrales
Vocal

21/5/2012
Fecha


Dr. Roberto Parra Figueroa
Sinodal Externo

UNIVERSIDAD DE SONORA
AUTORIZACION DEL EXAMEN DE GRADO

Mayo 21, de 2012.

Por la presente se hace constar que el estudiante **MARCO ANTONIO SOTO BORBON**, ha cumplido satisfactoriamente con los requisitos académicos correspondientes para la realización del Examen de Grado del programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería: Ingeniería Química.



DR. FRANCISCO JAVIER ALMENDARIZ TAPIA
COORDINADOR
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA:
INGENIERIA QUIMICA

RESUMEN

En el presente trabajo se desarrolló un modelo cinético fundamental de la oxidación de partículas sulfurosas de concentrado de cobre en condiciones de fusión instantánea. El modelo supone control por cinética intrínseca y control por transferencia de masa para las etapas antes y después de la fusión de la partícula, respectivamente. El modelo resuelve los balances de materia y energía en la partícula y predice su composición y temperatura durante la oxidación. La principal contribución del presente modelo consiste en incluir la distribución de tamaños de la alimentación para predecir la composición de la población de partículas durante su trayectoria por la cámara de reacción. Las predicciones del modelo concordaron aceptablemente con datos experimentales obtenidos en un horno de flujo laminar a nivel laboratorio en el cual se oxidaron partículas de concentrado de la fundición Chagres, Chile. Los resultados del presente trabajo indican que el conocimiento detallado de la distribución de tamaños de la alimentación es determinante para predecir adecuadamente el comportamiento de oxidación de la población de partículas en un horno de fusión instantánea.

ABSTRACT

A fundamentally-based kinetic model for the oxidation of copper concentrate particles under flash smelting conditions is presented. For the oxidation stages before and after particle melting, the model assumes reaction-control and mass-transfer control regimes, respectively. The model incorporates the mass and energy balances within the particles to compute both the particle composition and particle temperature during oxidation. The main contribution of the present formulation is the incorporation of the size distribution of the feed material to predict the composition of the population of particles along its trajectory throughout the reaction chamber. The model predictions showed good

agreement with the experimental data collected in a laboratory-scale laminar-flow reactor in which concentrate particles from the Chagres (Chile) smelting facility were oxidized under suspension-smelting conditions. The results of this investigation indicate that a detailed description of the particle size distribution of the feed material is critical for the accurate prediction of the oxidation behavior of the particle population during flash smelting.

DEDICATORIA

Dedico este trabajo de investigación primeramente a Dios, por estar siempre a mi lado, por cuidarme y por ser la luz que guía mis pasos en cada momento de mi vida.

Dedicado especialmente a mis padres, Miguel Sixto Soto Díaz y Reyna Del Rosario Borbón Armenta, por ser quienes me han brindado siempre todo su amor y apoyo, por todo el esfuerzo y empeño que han dedicado en mi formación personal, académica y espiritual. De igual manera por estar siempre a mi lado en mis tropiezos y triunfos y nunca dejarme sólo. A mis hermanos Miguel Angel y Reyna María Soto Borbón, por su cariño y apoyo incondicional en cada proyecto de mi vida. Gracias familia, los quiero.

Dedicado a Paloma Cristal Ariyoshi López, mi linda esposa, quien se ha convertido en una bonita motivación en mi vida, gracias por tu apoyo, por tu paciencia y tu cariño. Te amo.

También y no menos importante dedico este trabajo a mi abuela Josefina Armenta Valdez por compartir siempre sus experiencias de vida y sus palabras de apoyo. Muchas gracias Manina.

TABLA DE CONTENIDO

| | Página |
|---|---------------|
| RESUMEN | iv |
| ABSTRACT | iv |
| LISTA DE FIGURAS | ix |
| LISTA DE TABLAS | xii |
| NOMENCLATURA | xiii |
| AGRADECIMIENTOS | xiv |
| | |
| 1. INTRODUCCION Y OBJETIVOS | 1 |
| 1.1 Introducción | 1 |
| 1.2 Objetivo General | 4 |
| 1.3 Objetivos Específicos | 4 |
| | |
| 2. REVISION BIBLIOGRAFICA | 5 |
| | |
| 3. METODOLOGÍA | 14 |
| 3.1 Formulación del Modelo Cinético | 17 |
| 3.2 Modelo Poblacional | 26 |
| | |
| 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS | 28 |
| 4.1 Cinética de Reacción de Partículas Individuales | 29 |
| 4.2 Validación del Modelo Cinético | 38 |
| 4.3 Análisis del Proceso de Fusión Instantánea | 55 |
| | |
| 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES | 60 |
| 5.1 Conclusiones | 60 |
| 5.2 Recomendaciones | 60 |

| | |
|--|-----|
| APÉNDICE A. Ruta para el análisis de muestras por la técnica de absorción atómica. | 61 |
| APÉNDICE B. Comparación de las predicciones del modelo con los datos experimentales. | 62 |
| APÉNDICE C. Programas de cómputo y archivos de datos para ejecución del modelo cinético poblacional. | 98 |
| 12. BIBLIOGRAFIA | 139 |

LISTA DE FIGURAS

| Figura | | Página |
|---------------|---|---------------|
| 1 | Proceso de fusión instantánea de concentrados de cobre. | 2 |
| 2 | Rutas de fragmentación de partículas de concentrado de cobre durante el proceso de oxidación. | 6 |
| 3 | Diagrama esquemático del horno de flujo laminar de la Universidad de Concepción, Chile. | 13 |
| 4 | Metodología propuesta en el trabajo de Salas-Tonella. | 15 |
| 5 | Metodología propuesta en el presente trabajo. | 16 |
| 6 | Modelo cinético propuesto para la oxidación de partículas individuales de concentrado de cobre en un horno de flujo laminar. | 18 |
| 7 | Temperatura y fracción de azufre eliminado de una partícula de 35 μm de diámetro durante su vuelo por la cámara de reacción. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 y 550 $^{\circ}\text{C}$ en el gas de proceso, $T_w = 932.5 \text{ K}$. | 30 |
| 8 | Composición química de una partícula de concentrado de 35 μm durante su oxidación en el horno de flujo laminar. Condiciones experimentales: 70 % en volumen de O_2 , 550 $^{\circ}\text{C}$ en el gas de proceso, $T_g = T_w = 932.5 \text{ K}$. | 33 |
| 9 | Perfiles de temperatura de partículas individuales en condiciones de oxidación de 70 % en volumen de O_2 y una temperatura de 550 $^{\circ}\text{C}$ en el gas de proceso. | 35 |
| 10 | Fracción de azufre eliminado de partículas individuales en condiciones de oxidación de 70 % en volumen de O_2 y una temperatura de 550 $^{\circ}\text{C}$ en el gas de proceso. | 37 |

| | | |
|----|---|----|
| 11 | Función de densidad $f_3(x)$ de las fracciones $< 47 \mu\text{m}$ y material sin cribar. Adaptado de Salas – Tonella [13]. | 41 |
| 12 | Valores del contenido de azufre experimental y calculado. Material sin cribar. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: 550 °C, temperatura de la pared del horno: 660 °C | 43 |
| 13 | Valores de la fracción de azufre eliminado de la población de partículas experimental y calculado. Material sin cribar. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: 550 °C, temperatura de la pared del horno: 660 °C | 45 |
| 14 | Valores del contenido de Cu de la población de partículas experimental y calculado. Material sin cribar. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: 550 °C, temperatura de la pared del horno: 660 °C | 46 |
| 15 | Valores del contenido de Fe de la población de partículas experimental y calculado. Material sin cribar. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: 550 °C, temperatura de la pared del horno: 660 °C | 47 |
| 16 | Valores del contenido de CuFeS_2 de la población de partículas experimental y calculado. Material sin cribar. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: 550 °C, temperatura de la pared del horno: 660 °C | 49 |
| 17 | Valores del contenido de FeS_2 de la población de partículas experimental y calculado. Material sin cribar. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: 550 °C, temperatura de la pared del horno: 660 °C | 50 |

| | | |
|----|---|----|
| 18 | Valores del contenido de Cu_2S de la población de partículas experimental y calculado. Material sin cribar. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: 550 °C, temperatura de la pared del horno: 660 °C | 51 |
| 19 | Valores del contenido de CuFe_2O_4 de la población de partículas experimental y calculado. Material sin cribar. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: 550 °C, temperatura de la pared del horno: 660 °C | 53 |
| 20 | Valores del contenido de SiO_2 de la población de partículas experimental y calculado. Material sin cribar. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: 550 °C, temperatura de la pared del horno: 660 °C | 54 |
| 21 | Predicciones de la fracción de Azufre eliminado del modelo cinético poblacional y el del tamaño promedio de la población de la fracción sin cribar en condiciones de oxidación de 70 % en volumen de O_2 , temperatura de 550 °C en el gas de proceso, temperatura de la pared del horno: 660 °C | 56 |
| 22 | Predicciones del contenido de azufre del modelo cinético poblacional con diferente composición química inicial en condiciones de oxidación de 70 % en volumen de O_2 , temperatura de 550 °C en el gas de proceso, temperatura de la pared del horno: 660 °C | 58 |

LISTA DE TABLAS

| Tabla | | Página |
|--------------|--|---------------|
| 1 | Estudios Cinéticos Relevantes Sobre la Oxidación de Partículas Sulfurosas en Condiciones de Fusión Instantánea | 7 |
| 2 | Casos de estudio del presente trabajo | 28 |
| 3 | Composición química del concentrado de cobre en % en peso de fundición Chagres, Chile. | 31 |
| 4 | Distribución de tamaños de la población de partículas, % peso. | 42 |
| 5 | Ejemplos de diversos materiales de diferente Composición química inicial en % peso. | 57 |

NOMENCLATURA

| | |
|---------------|--|
| C_{O_2} | Concentración de oxígeno en el seno del gas, [mol/m ³] |
| D_{O_2} | Difusividad molecular del oxígeno en fase gaseosa, [m ² /s] |
| d_p | Diámetro de partícula, [m] |
| g | Aceleración de la gravedad, [m/s ²] |
| h_p | Entalpía específica de la partícula, [J/kg] |
| h_s | Coefficiente de transferencia de calor [J/s.m ² .K] |
| h_0 | Longitud del dosificador de partículas, [m] |
| m_p | Masa de la partícula, [kg] |
| N_k | Número de moles de la especie k en la partícula |
| Nu | Número de Nusselt [1] |
| P | Presión total [N/m ²] |
| P_{O_2} | Presión parcial de oxígeno, [N/m ²] |
| R | Constante universal de los gases [J/mol K] |
| R_l | Rapidez de la reacción l , [mol/s] |
| S | Área superficial de partícula, [m ²] |
| T_g | Temperatura del gas de proceso, [K] |
| T_p | Temperatura de la partícula, [K] |
| T_w | Temperatura de la pared del horno, [K] |
| V | Velocidad de la partícula, [m/s] |
| X | Fracción de azufre eliminada de la partícula, [1] |
| ε | Emisividad de la partícula, [1] |
| σ | Constante de Stefan-Boltzman, [J/s·m ² ·K ⁴] |
| ν_{kl} | Coefficiente estequiométrico de la especie k en la reacción l . |
| τ | Tiempo de residencia de la partícula en la cámara de reacción, [s] |
| ΔH_l | Entalpía de la reacción l , [J/mol] |

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT por el apoyo económico brindado durante mis estudios de posgrado.

Agradezco de igual forma a la Universidad de Sonora, institución que me recibió y brindó sus espacios para llevar a cabo este trabajo.

Asimismo a la Universidad de Concepción, Chile, especialmente al Dr. Roberto Parra Figueroa por compartir información y permitirme ser parte de un proyecto de investigación en conjunto entre la Universidad de Sonora y la Universidad de Concepción.

Agradezco principalmente a mi director de tesis, al Dr. Manuel Pérez Tello por aceptarme como su alumno de posgrado, por su tiempo y dedicación al trabajo de investigación, por su enorme paciencia y por su aportación a mi formación humana y académica a lo largo de la licenciatura y el posgrado.

Agradezco muy especialmente a la ingeniera química y amiga Carolina Salas Tonella por su dedicación a su trabajo de investigación, el cual forma parte del mismo proyecto interinstitucional, sus resultados y aportaciones fueron cruciales para la validación del modelo cinético.

Agradezco a todos los maestros del Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia de la Universidad de Sonora por sus atenciones y apoyo durante mi formación como ingeniero químico y mi etapa de estudiante de maestría, muy especialmente al Dr. Víctor Manuel Sánchez Corrales, por sus consejos y enseñarme lo importante de la disciplina en el trabajo, al Dr. Abraham Rogelio Martín García, por su apoyo y disponibilidad en todo momento, y al Dr. Agustín Gómez Álvarez por su apoyo y su tiempo en la realización de la etapa experimental de este trabajo de investigación.

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

El presente trabajo se ubica en el contexto de la producción pirometalúrgica de cobre a nivel industrial [1]. Dicho proceso se inicia con la exploración geológica para identificar su presencia y determinar su porcentaje o ley de este mineral además de su forma de explotarlo. El tamaño del material es reducido por medio de trituración y molienda hasta obtener un tamaño máximo de 180 μm , con el cual se forma una pulpa con agua y reactivos específicos que se lleva a la flotación. En las celdas de flotación se generan burbujas que arrastran a los minerales sulfurosos contenidos en la pulpa. Luego de varios ciclos, la espuma se recolecta y se seca para obtener el concentrado de cobre.

Para separar el cobre de otros minerales e impurezas, el concentrado seco se procesa a altas temperaturas en hornos especiales, etapa que se conoce como fusión. El producto principal de este proceso es la mata de cobre, la cual está compuesta principalmente de sulfuros de cobre y hierro en estado fundido. La mata es a su vez procesada a altas temperaturas en presencia de oxígeno para obtener cobre blíster con una pureza de 98% peso, así como una escoria donde se concentra la mayor parte del hierro. El cobre blíster es entonces enviado a la etapa de refinación electrolítica, en la cual se obtiene cobre con una pureza superior al 99%.

El presente trabajo se centra en la etapa de fusión de concentrado para producir mata de cobre. Típicamente, esta operación se realiza en un horno de fusión instantánea como el mostrado en la Figura 1. Durante el proceso, partículas finamente divididas de concentrado seco se alimentan al horno en presencia de oxígeno gaseoso y partículas de fundente, típicamente sílice (SiO_2) [2]. Al entrar al horno, las partículas descienden y se oxidan violentamente durante el vuelo por la cámara de reacción. Debido a que las reacciones de oxidación son altamente exotérmicas, las partículas se funden formando gotas. Las partículas fundidas caen al fondo del horno, en donde reacciones líquido-líquido adicionales producen dos fases fundidas: la mata con un contenido aproximado

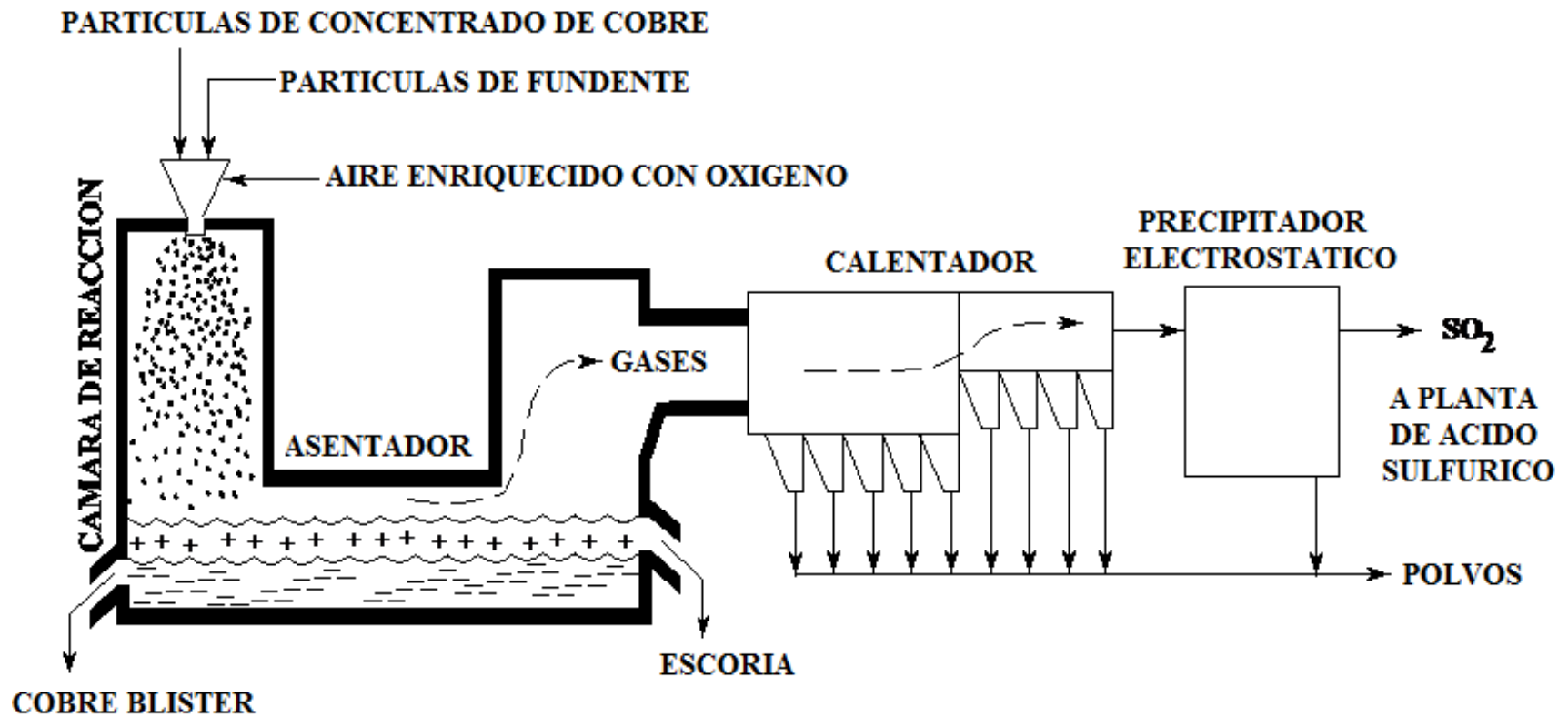


Figura 1. Proceso de fusión instantánea de concentrados de cobre [3].

de 65% en peso de Cu, y la escoria, a través de la cual se elimina el Fe en forma de fayalita $\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$.

A pesar que el proceso de fusión instantánea es una tecnología establecida desde los años ochenta, ésta es aún motivo de estudio. Esto se debe a que se desconocen con exactitud los fenómenos fisicoquímicos involucrados en dicho proceso. Actualmente se dispone de modelos conceptuales que explican el comportamiento de partículas individuales durante su oxidación en la cámara de reacción. Sin embargo, dicho comportamiento depende fuertemente de la composición mineralógica del concentrado y de las condiciones de operación del horno. Esto dificulta la generalización de los resultados, por lo que se hace indispensable el estudio del comportamiento de oxidación de cada concentrado en particular.

Las variables de operación relevantes en el funcionamiento de un horno de fusión instantánea incluyen: concentración de oxígeno en el gas de proceso, tamaño de partícula de la alimentación, y la proporción de flujo gas/sólido alimentada al reactor [2]. Estos factores afectan directamente las variables de respuesta del sistema, tales como: el grado de eliminación de azufre de las partículas, la cantidad de polvo generado en el proceso con su consecuente procesamiento, y la calidad de la mata y escoria producidas. Asimismo afectan a la cantidad de calor producido en la cámara de reacción, y por tanto al control térmico del horno. Esto último se refiere a la necesidad de mantener la operación del horno de fusión lo más cercano posible a una operación autógena; es decir, sin necesidad de suministro o eliminación de calor por fuentes externas [2].

Las anteriores características están directamente relacionadas con la naturaleza de las reacciones químicas que ocurren en las partículas, por lo que es necesario estudiar su trayectoria de reacción durante su vuelo en la cámara de reacción [2].

Por otro lado, es conocido que el comportamiento de oxidación de las partículas de concentrado depende fuertemente de su composición química. El presente trabajo forma

parte de un proyecto interinstitucional entre la Universidad de Sonora y la Universidad de Concepción, Chile, cuyo objetivo general es caracterizar desde un punto de vista fundamental la trayectoria de oxidación de las partículas de concentrado de cobre de la fundición Chagres, Chile, en condiciones de fusión instantánea.

Dentro de esta línea de investigación, la contribución principal del presente trabajo consiste en el desarrollo de un modelo cinético capaz de predecir la composición de la población de partículas a partir del cálculo de la composición y temperatura de las partículas individuales, durante su vuelo en la cámara de reacción. Hasta donde es del conocimiento del autor, dicha propuesta no ha sido planteada hasta la fecha en la literatura.

1.2 Objetivo General

Desarrollar un modelo matemático basado lo más posible en principios fundamentales, capaz de predecir los cambios en la composición química de la población de partículas de concentrado de Chagres durante su vuelo en la cámara de reacción de un horno de fusión instantánea a nivel laboratorio.

1.3 Objetivos Específicos

- Formular un modelo cinético fundamental de las reacciones de oxidación de partículas individuales de concentrado incorporando el balance de energía a lo largo de su trayectoria.
- Acoplar el modelo cinético a la población de partículas considerando la distribución de tamaños de la alimentación y escribir un programa de cómputo del modelo matemático resultante.
- Verificar el modelo cinético comparando sus predicciones con datos experimentales obtenidos en un horno de flujo laminar a nivel laboratorio.
- Realizar un análisis de la trayectoria de reacción de las partículas de concentrado durante su vuelo en la cámara de reacción.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Existe una vasta literatura sobre la oxidación de partículas de sulfuros metálicos en general, y en particular en condiciones de fusión instantánea. Un resumen de las referencias de mayor relevancia para el presente trabajo se presenta en la Tabla I. Un análisis de la bibliografía indica que se han hecho importantes contribuciones para describir de manera formal los fenómenos que ocurren dentro de un horno de fusión instantánea a nivel industrial. Las variables de estudio han incluido: concentración de oxígeno en el gas de proceso, tamaño de partícula de la alimentación, y temperatura del gas de proceso. Las principales técnicas de análisis instrumental que se han utilizado para caracterizar las partículas antes y después de la oxidación incluyen: espectrofotometría de absorción atómica, microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés), y difracción de rayos X de polvos.

Una observación generalizada en estos estudios es que el comportamiento de oxidación de partículas sulfurosas depende fuertemente de su composición química, tamaño original, y las condiciones de oxidación imperantes en el horno; es decir, temperatura del medio ambiente circundante a la partícula, concentración de oxígeno en el gas de proceso y la proporción de sólido/gas alimentado al horno. A pesar de lo anterior, de manera cualitativa se han detectado algunos comportamientos comunes para distintos tipos de partículas sulfurosas que han sido estudiadas a la fecha. La Figura 2 muestra el modelo de trayectoria de reacción de partículas sulfurosas propuesto por Jokilaakso et al. [12]. El modelo es una adaptación del modelo original desarrollado por Kim & Themelis [11] y es hasta la fecha la representación más aceptada en la literatura especializada.

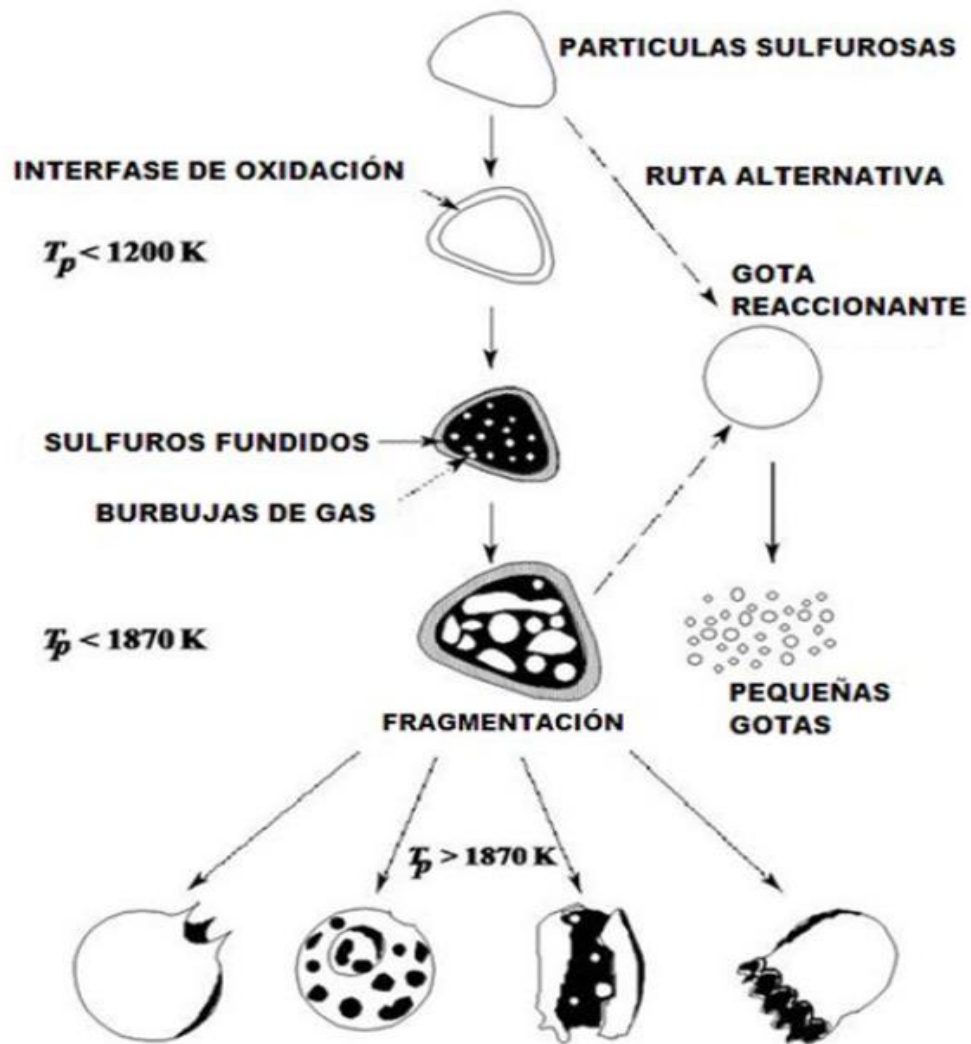


Figura 2. Rutas de fragmentación de partículas de concentrado de cobre durante el proceso de oxidación, [12].

Tabla I
Estudios Cinéticos Relevantes Sobre la Oxidación de Partículas Sulfurosas en
Condiciones de Fusión Instantánea

| Autores | Contribución | Características del Estudio |
|------------------------------------|---|--|
| Chaubal et al. 1984 [5] | Estudio de la cinética intrínseca de la reacción de oxidación de concentrado de Cu | Experimentación bajo condiciones isotérmicas y no isotérmicas |
| Kim and Themelis, 1986 [11] | Primer modelo cualitativo de fragmentación. Sugiere la existencia de dos mecanismos de fragmentación | Experimentación en planta piloto |
| Sohn et al 1993 [4] | Desarrollo de un modelo cinético | Determinación del punto de ignición del concentrado y su interacción con otros parámetros experimentales |
| Jokilaakso et al., 1994 [12] | Modificación del modelo de Kim y Themelis. Se sugiere la formación de burbujas intrapartícula | Experimentación en horno de flujo laminar |
| Ahokainen et al.1998 [7] | Modelo cinético una partícula de concentrado de Cu que incluye transferencia de momentum, masa y calor | Modelo matemático de la simulación de la oxidación de partículas de concentrado de Cu en un horno flash |
| Stefanova et al. 2003 [9] | Desarrollo de un modelo cinético donde se determina que las especie que alcanza un mayor grado de oxidación es FeS ₂ seguida de CuFeS ₂ . | Experimentación de concentrado de Cu en un horno de flujo laminar |
| Fukunaka et al. 2006 [6] | Modelo cinético que incluye transferencia de calor en condiciones no isotérmicas | Modelo cinético de oxidación de partículas de concentrado de Cu |
| Basurto López– López Cruz 2010 [2] | Determinación del efecto de parámetros experimentales en la oxidación de partículas | Pruebas de oxidación de partículas de concentrado de Cu en un horno de flujo laminar a nivel laboratorio |

Este modelo plantea dos rutas alternativas de oxidación. La primera ruta considera el calentamiento gradual de las partículas por radiación desde las paredes del horno y su oxidación simultánea con el oxígeno de la fase gaseosa. Durante este período se forma una capa sólida porosa de óxidos sobre la superficie de la partícula. Al incrementarse la temperatura de la partícula como resultado de las reacciones exotérmicas, se alcanza el punto de fusión del núcleo de sulfuros, el cual para el caso de la calcopirita (CuFeS_2) es aproximadamente 1200 K.

La posterior oxidación del núcleo fundido genera burbujas de SO_2 gaseoso en el interior de la partícula, las cuales coalescen en el interior del núcleo fundido y aumentan gradualmente la presión interna en la partícula, haciendo que la partícula aumente de tamaño por expansión. Si la presión interna logra superar la tensión superficial de la capa de óxidos, o alternativamente se alcanza el punto de fusión de la capa de óxidos, la partícula se fragmenta mediante explosión. Como se muestra en la Figura 2, el grado de fragmentación de la partícula dependerá de las condiciones de operación del horno y de su composición inicial, dando lugar a diferentes geometrías y composición de los fragmentos resultantes. Como ejemplo, la expulsión del núcleo fundido puede ocurrir en forma de pequeñas gotas, dejando el cascarón vacío de óxidos.

Una segunda ruta de oxidación considera que el calentamiento súbito de las partículas por radiación desde las paredes del horno puede ser tan rápido que no alcanza a formarse la capa porosa de óxidos en la superficie de las partículas. En tales circunstancias, la partícula se funde por completo y se fragmenta en pequeñas gotas de los sulfuros originales, las cuales posteriormente se oxidan conforme viajan por la cámara de reacción.

Hasta la fecha, es incierto si el anterior modelo cualitativo puede repetirse sucesivamente con las partículas hijas que se producen como resultado de la fragmentación de las partículas originales. En un estudio reciente, Pérez-Tello et al. [8] sugirieron que bajo condiciones de turbulencia que prevalecen en un horno industrial de

fusión instantánea, es posible que varias trayectorias de reacción puedan presentarse en partículas idénticas que ingresan al reactor a través de un mismo punto. Por otro lado, en condiciones de flujo laminar predominantes en los hornos a nivel laboratorio utilizados típicamente para realizar estudios cinéticos de oxidación, es de esperarse que sólo una de ellas prevalezca, ya que en estas condiciones todas las partículas tienden a seguir una única trayectoria la cual puede ser anticipada a través de leyes físicas determinísticas.

En diversos estudios experimentales [2, 4, 6, 8] se han identificado diferentes fases mineralógicas que se forman de manera predominante durante la oxidación de las partículas, a partir de lo cual ha sido posible proponer mecanismos de reacción de las partículas. Diversos autores [4-9] han desarrollado adicionalmente modelos matemáticos fundamentales para representar la cinética de las reacciones de oxidación de partículas individuales, los cuales han mostrado un aceptable grado de concordancia con los datos experimentales con los cuales han sido validados.

El presente trabajo parte del estudio de López y Basurto [2], quienes realizaron experimentos de oxidación de partículas de concentrado de Chagres en un horno de flujo laminar a escala laboratorio de la Universidad de Concepción, Chile. Por ser de relevancia para el presente trabajo, el sistema experimental utilizado por los autores se muestra en la Figura 3. El equipo consiste de una cámara de reacción cilíndrica calentada eléctricamente, en cuya parte superior se tiene un alimentador vibratorio de las partículas de concentrado. Las partículas descienden a través de una lanza de alimentación por gravedad hasta llegar a la cámara de reacción. Esta última cuenta con un termopozo que monitorea continuamente la temperatura del gas dentro del horno, a partir de la cual se controla la potencia de las resistencias eléctricas.

Para la recolección de las muestras de partículas oxidadas, se dispuso de un receptor de acero inoxidable enfriado con agua, el cual se colocó a diferentes posiciones a lo largo del reactor con el fin de seguir la trayectoria de reacción de las partículas.

La alimentación de los gases de proceso se realizó por medio de cilindros de nitrógeno y oxígeno. Mediante flujómetros en cada cilindro se controló el flujo de los gases así como la composición de la mezcla alimentada al horno. Los autores reportaron la composición elemental de las partículas a lo largo de la cámara de reacción bajo diferentes condiciones de concentración de oxígeno en el gas de proceso y tamaño de partícula en la alimentación.

En un estudio posterior, Salas-Tonella [13] llevó a cabo la determinación de las distribuciones de tamaño y composición química de las partículas durante su vuelo en la cámara de reacción por medio de las técnicas de difracción de luz láser y el sistema de análisis mineralógico automatizado QEMSCAN.

A pesar del evidente avance que se ha registrado en la investigación básica del proceso de fusión instantánea, en la actualidad aún persiste debate en relación a los fenómenos que ocurren dentro de la cámara de reacción. Esto es motivado por la complejidad del proceso, ya que en él se presentan un número importante de procesos físicos y químicos simultáneamente en las partículas en un lapso de fracciones de segundo.

Uno de los aspectos que han sido poco atendidos en la literatura es el referente a la distribución de tamaños de la alimentación sobre la cinética de oxidación observada en la población de partículas. El desarrollo típico de un modelo cinético consiste en realizar pruebas de oxidación con fracciones cribadas de concentrado en un horno de flujo laminar a nivel laboratorio bajo condiciones de operación preestablecidas. Un ejemplo típico es el mostrado en la Figura 2. Durante los experimentos, las partículas son muestreadas en posiciones específicas a lo largo de la cámara de reacción y posteriormente analizadas. A partir de esta información, se formula el modelo cinético cuyas predicciones se comparan con los datos experimentales para su verificación.

Típicamente, los modelos suponen que la alimentación al horno consiste de una población de partículas de tamaño único. La hipótesis principal de estos trabajos es que

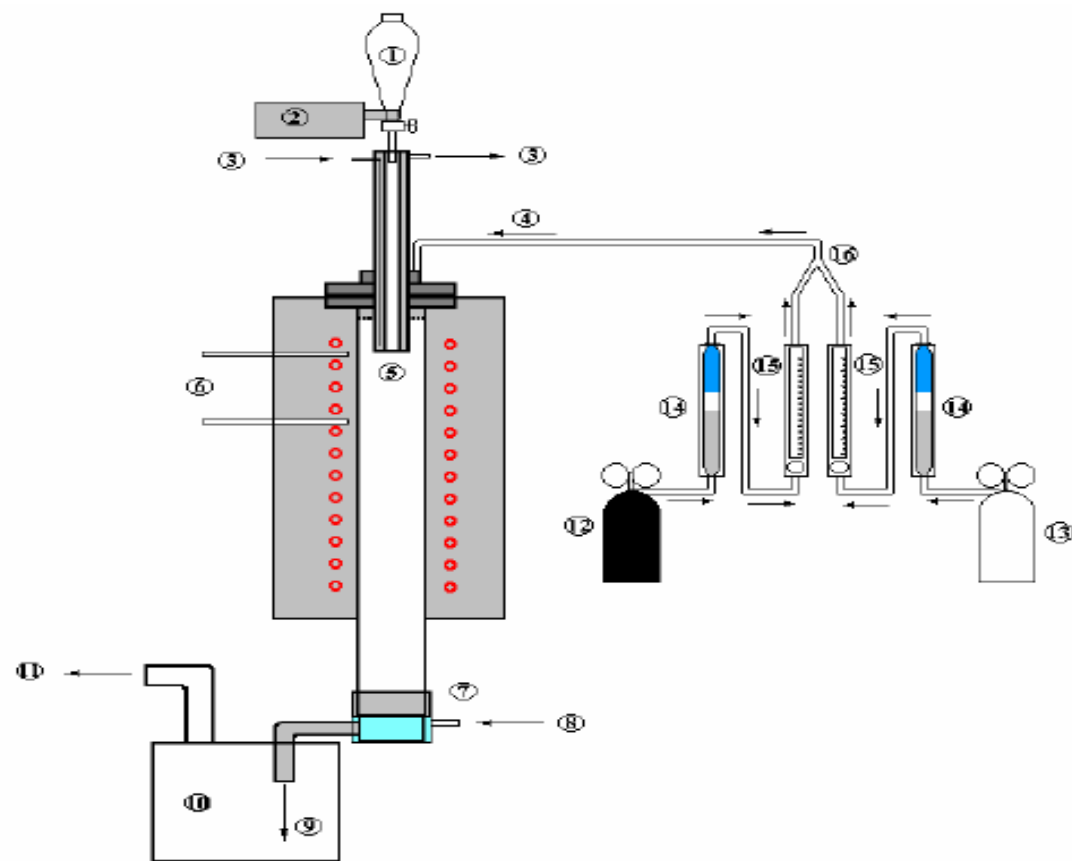
el cribado del concentrado previo a los experimentos produce una distribución de tamaños unimodal dentro de cada fracción, cuyo tamaño promedio puede calcularse a partir del tamaño de poro de las cribas utilizadas mediante un promedio aritmético o geométrico. De acuerdo a esta hipótesis, el tamaño promedio de la fracción calculado de esta manera es igual al tamaño promedio verdadero de la población cribada. No obstante, esta hipótesis pocas veces se verifica mediante otras técnicas analíticas, lo que puede conducir a errores significativos en el análisis de los datos experimentales.

Por otro lado, en la práctica industrial es sabido que la eficiencia del cribado depende fuertemente de una variedad de factores; entre ellos, la limpieza de las cribas, el tiempo de cribado, el modo de realizarlo (seco o húmedo), la humedad contenida en el material y la naturaleza del mismo, entre otros factores.

En este laboratorio, estudios recientes han demostrado que el cribado en seco de mata sólida de cobre [8] y concentrado de cobre de diferente procedencia [13] puede conducir a fracciones cribadas con contenidos significativos de partículas finas ($< 20 \mu\text{m}$) y ultrafinas ($< 3 \mu\text{m}$) adheridas a partículas grandes en la población cribada. Esto puede conducir a que el tamaño promedio calculado mediante el procedimiento anteriormente descrito carezca de sentido físico, en virtud de ser muy distinto al tamaño promedio verdadero de la población. Adicionalmente, se ha observado que la distribución de tamaños de las fracciones cribadas presenta varios máximos; es decir, es multimodal, lo que indica que la población de partículas no puede representarse por un tamaño único.

Estas observaciones sugieren que en el desarrollo de experimentos cinéticos en hornos de flujo laminar, la caracterización de las fracciones cribadas de los materiales previamente a su procesamiento es de vital importancia, a fin de proporcionar información fidedigna para el desarrollo de los modelos cinéticos correspondientes. Asimismo, estos últimos deben tomar en cuenta la distribución de tamaños verdadera de la alimentación.

El presente estudio pretende complementar los trabajos anteriores, mediante el desarrollo de un modelo cinético capaz de describir los cambios en la composición química y temperatura de las partículas durante su vuelo en la cámara de reacción del horno de flujo laminar utilizado por López y Basurto [2]. Lo anterior involucra la formulación del balance de energía en las partículas individuales acoplado a la cinética de las reacciones de oxidación. En esta formulación, se plantea asimismo la inclusión de la distribución de tamaños de la alimentación al horno. Hasta donde es del conocimiento del autor, dicha propuesta no ha sido planteada en la literatura para concentrados como el de la fundición Chagres, el cual presenta una alta tendencia a aglomerarse.



- | | |
|---|--|
| 1. Almacenamiento de concentrados. | 9. Salida del gas. |
| 2. Control vibratorio de alimentación. | 10. Sistema de recolección y recuperación de polvos. |
| 3. Agua de enfriamiento. | 11. Gas rico en SO ₂ a neutralización. |
| 4. Anillo distribuidor de gas de entrada. | 12. Cilindro de O ₂ . |
| 5. Lanza de alimentación de sólidos. | 13. Cilindro de N ₂ . |
| 6. Termopar. | 14. Desecadores. |
| 7. Refrigeración recepción de partícula. | 15. Rotámetros. |
| 8. Agua de enfriamiento. | 16. Mezclador de gas |

Figura 3. Diagrama esquemático del horno de flujo laminar de la Universidad de Concepción, Chile [2]

3. METODOLOGÍA

Con el fin de lograr el objetivo general de este estudio, se propuso la metodología teórico-experimental que se muestra esquemáticamente en la Figura 5. La parte experimental tuvo como objetivo complementar la caracterización de las partículas oxidadas durante el estudio de López y Basurto [2] a fin de contar con información suficiente para la validación del modelo cinético propuesto en el presente trabajo.

Con este propósito, se llevó a cabo la determinación del contenido de Cu y Fe de muestras selectas de partículas oxidadas mediante la técnica de espectrofotometría de absorción atómica en un equipo Perkin-Elmer Analyst 400 de acuerdo al procedimiento reportado en la literatura [10], y descrito con detalle en el apéndice A. La distribución de tamaños las fracciones alimentadas al horno se determinó mediante la técnica de difracción de luz láser en un analizador Beckman-Coulter modelo LS100Q.

En el sistema automatizado QEMSCAN de la Universidad de Concepción, Chile se realizó el análisis mineralógico de muestras pulidas de partículas individuales, así como la determinación de su distribución de tamaño, este último como una medición alternativa al realizado por la técnica de difracción de luz láser. Detalles de los procedimientos experimentales están descritos en el trabajo de Salas-Tonella [13]. Un diagrama esquemático del mismo se muestra en la Figura 4.

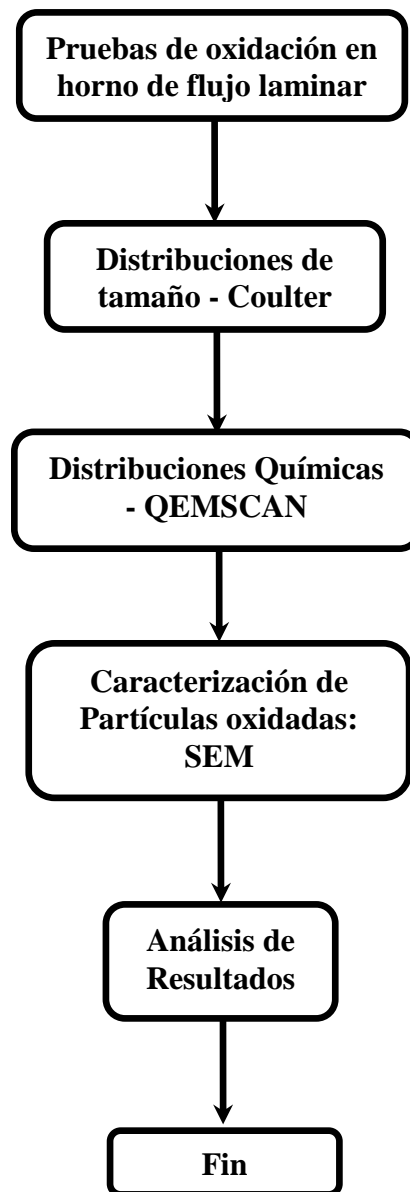


Figura 4. Metodología seguida en el trabajo de Salas-Tonella [13].

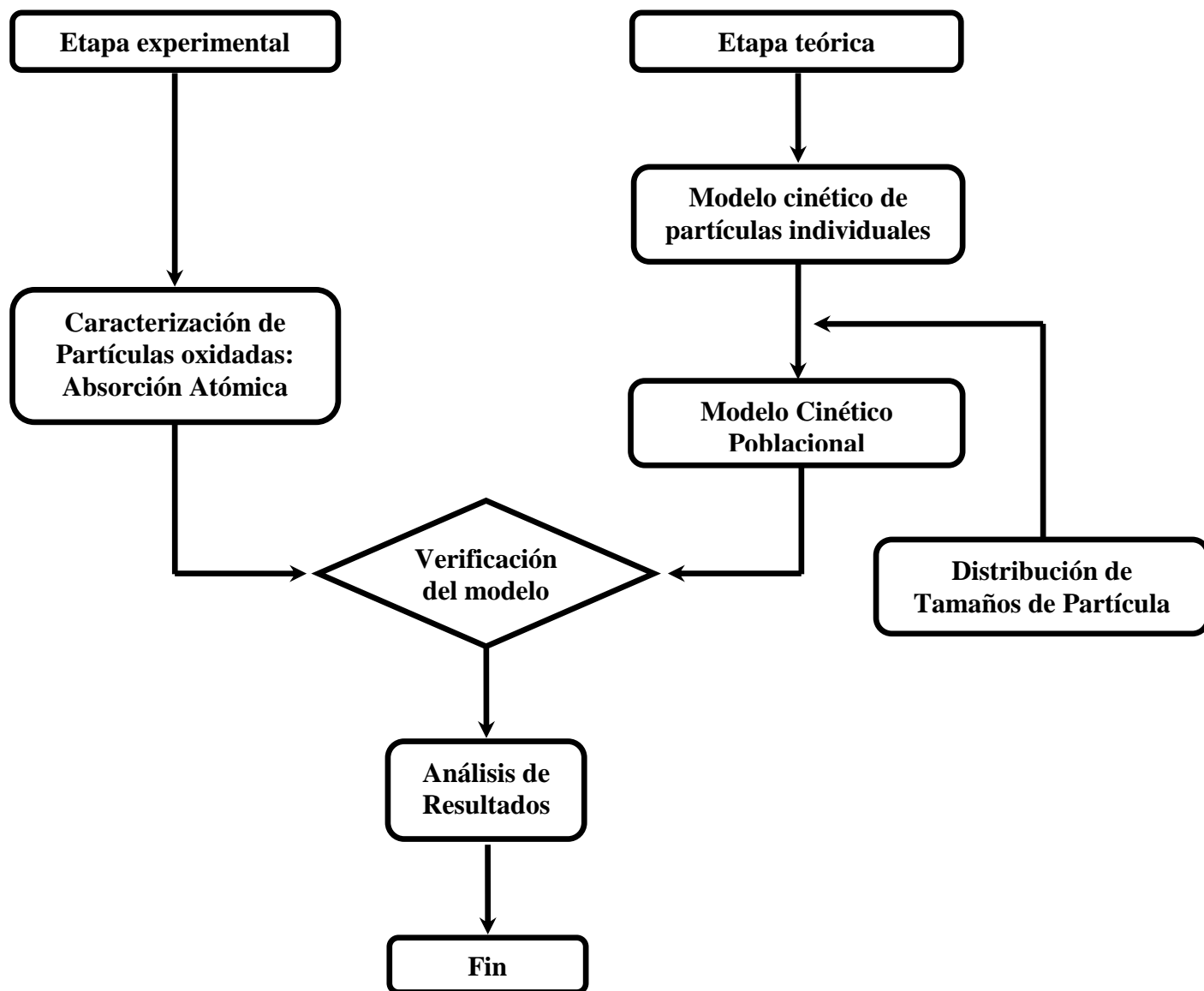


Figura 5. Metodología propuesta en el presente trabajo.

La parte teórica representó la actividad principal del presente trabajo, y consistió en el desarrollo de un modelo cinético basado lo más posible en principios fundamentales, capaz de predecir la composición química y temperatura de las partículas durante su vuelo en la cámara de reacción a partir de la distribución de tamaños y composición de las partículas alimentadas al horno.

Con este propósito, se propuso un mecanismo de reacción para representar la oxidación de las partículas y en base a la revisión de la literatura se seleccionaron las expresiones cinéticas correspondientes. Para lo anterior se utilizó un enfoque Lagrangiano; es decir, la trayectoria de reacción de partículas individuales se calcula conforme ésta viaja por la cámara de reacción. Las expresiones resultantes del modelo incluyen los balances de materia de las especies químicas presentes en las partículas, así como el balance de energía.

La solución de estas ecuaciones se realizó numéricamente mediante un código computacional escrito en lenguaje Fortran. El cálculo anterior se realizó para todos los tamaños de partícula presentes en la alimentación y los resultados se grabaron en una base de datos. Esta información se combinó con la distribución de tamaños de la alimentación para calcular los valores promedio de la población de partículas conforme ésta avanza por la cámara de reacción. Estos últimos valores se utilizaron posteriormente para compararlos con los datos experimentales, los cuales representan valores promedio de acuerdo a un sistema Euleriano. Una vez validado el modelo cinético, éste se utilizó para realizar un análisis del proceso de fusión instantánea.

3.1 Formulación del Modelo Cinético

El presente modelo es una adaptación del modelo desarrollado originalmente por Sohn y Chaubal [4] para describir la oxidación de partículas de concentrado de cobre en condiciones de fusión instantánea en un horno de flujo laminar a nivel laboratorio y se muestra esquemáticamente en la Figura 6. El modelo plantea las siguientes suposiciones en relación a la partícula:

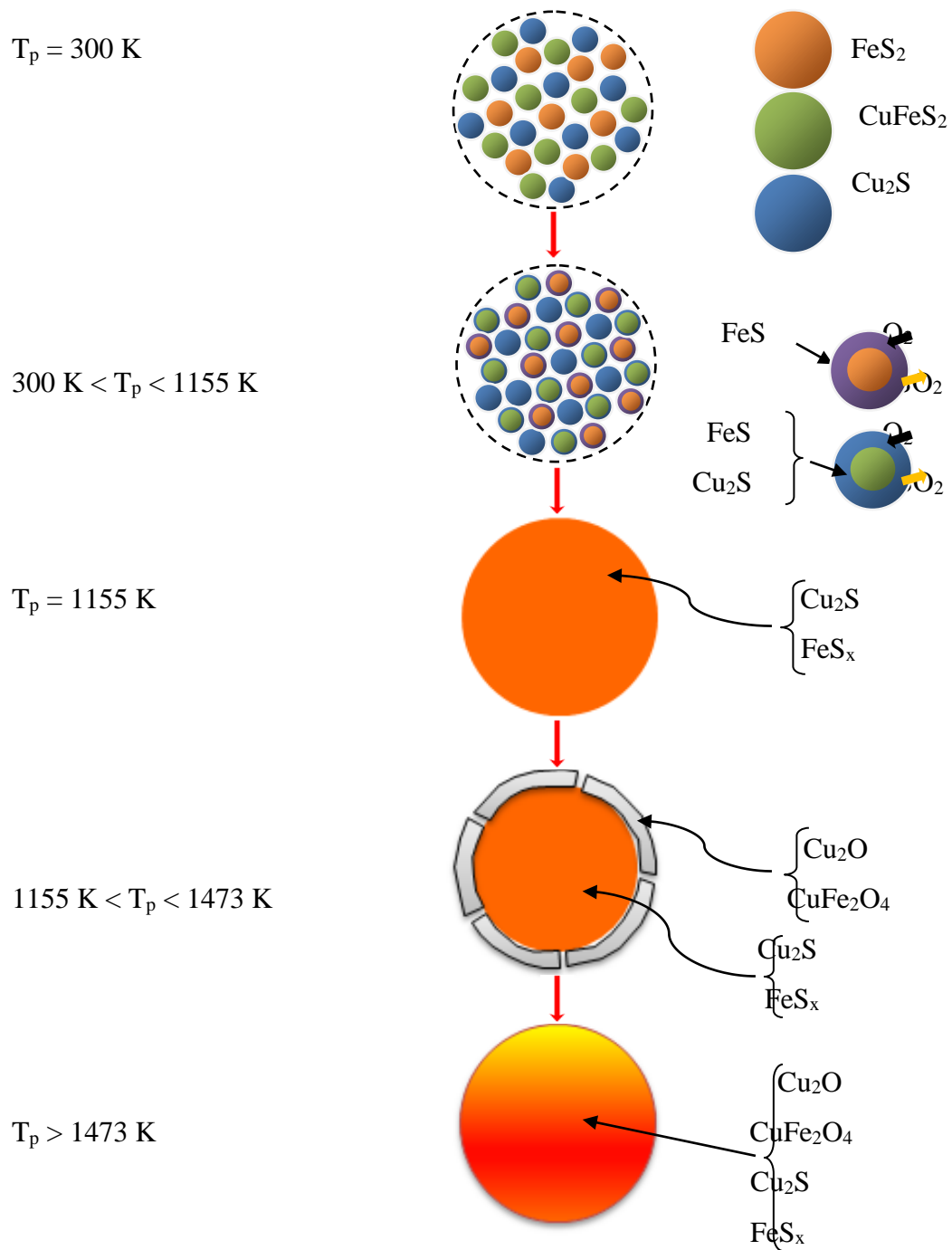


Figura 6. Modelo cinético propuesto para la oxidación de partículas individuales de concentrado de cobre en un horno de flujo laminar.

- (a) geometría esférica;
- (b) composición independiente del tamaño de partícula;
- (c) temperatura uniforme;
- (d) velocidad de vuelo constante;
- (e) tamaño constante, y
- (f) la alimentación consiste de una distribución de tamaños.

Se hace notar que la suposición (f) es la principal contribución del presente modelo en relación a otros reportados en la literatura [6], en los cuales se supone que la alimentación al horno está compuesta de partículas de tamaño uniforme, para lo cual típicamente se utiliza el tamaño promedio de la alimentación. Como se demostrará en el siguiente capítulo, esta simplificación puede introducir serios errores en la predicción de la historia de reacción de la población de partículas, ya que no se toman en cuenta los errores potenciales debidos a la baja eficiencia del cribado convencional, así como a las limitaciones de los instrumentos para detectar tamaños de partícula ultrafinos en la determinación de la distribución de tamaño.

En relación a las condiciones en la cámara de reacción, se hacen las siguientes suposiciones:

- (a) la temperatura de la pared del horno es constante
- (b) la temperatura del gas es constante
- (c) la composición del gas es constante

La velocidad de la partícula a lo largo de la cámara de reacción se supuso constante e igual a su velocidad terminal de caída libre. Este último valor se calculó a partir de la siguiente expresión:

$$v = \sqrt{2gh_0} \quad (1)$$

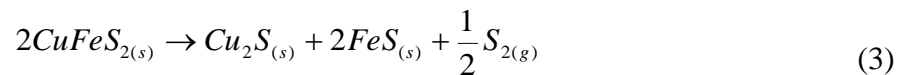
donde h_0 es la distancia vertical recorrida por la partícula desde el dosificador de sólidos hasta la entrada a la cámara de reacción. En el sistema experimental utilizado por López y Basurto, $h_0 = 0.35$ m, lo que proporciona un valor $v = 2.6$ m/s. La longitud efectiva de la cámara de reacción es: $L = 1.2$ m, lo que proporciona un tiempo de residencia de las partículas en la cámara de reacción de:

$$\tau = \frac{L}{v} = 0.46 \text{ s} \quad (2)$$

Se hace notar que el valor del tiempo de residencia de las partículas en el horno de flujo laminar de López y Basurto [2] es del mismo orden de magnitud al de un horno de fusión instantánea a nivel industrial, en el cual τ es del orden de 1 s [8].

En base a los análisis químicos realizados a las partículas, los cuales se describen en el Capítulo 4, se supone que las partículas de concentrado de cobre están compuestas por las siguientes fases mineralógicas mayoritarias: calcopirita (CuFeS_2), pirita (FeS_2), calcocita (Cu_2S), y sílice (SiO_2).

Al entrar al horno, las partículas son calentadas por radiación desde la pared del horno y por conducción mediante contacto con el gas circundante. Al calentarse, parte del azufre lábil de las partículas se evapora mediante descomposición de la calcopirita y pirita, de acuerdo a las siguientes reacciones químicas que ocurren en el intervalo entre 298 y 1155 K:



La rapidez de eliminación de azufre mediante las reacciones (3) y (4) se calculó mediante las siguientes expresiones [4]:

Eliminación de Azufre de CuFeS_2 :

$$R_{S_2} = n_{\text{CuFeS}_2}^0 (1.1 \times 10^7) \exp\left(-208,000/RT\right) d_p^{-2} \cdot (1-X)^2 \quad (5)$$

Eliminación de Azufre de FeS_2 :

$$R_{S_1} = n_{\text{FeS}_2}^0 (7.8 \times 10^{11}) \exp\left(-278,970/RT\right) d_p^{-1} \cdot \left[3(1-X)^{2/3}\right] \quad (6)$$

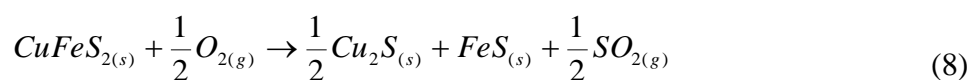
donde los símbolos están definidos en la Nomenclatura.

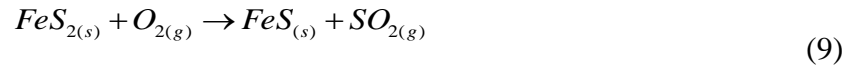
El azufre liberado por las reacciones (3) y (4) se supuso que se oxida de acuerdo a la siguiente reacción química homogénea en fase gaseosa:



Se hace notar que las reacciones (3) y (4) son endotérmicas, mientras la reacción (7) es altamente exotérmica. En este trabajo, se supuso que la reacción (7) se lleva a cabo instantáneamente en las inmediaciones de la partícula. Consecuentemente, todo el calor de la reacción es absorbido por ésta. El calor de la reacción global representada por la suma de las reacciones (3), (4) y (7) es exotérmica y tiene como efecto neto elevar la temperatura de la partícula.

Simultáneamente a las reacciones de descomposición (3) y (4), las siguientes reacciones de oxidación se supone que ocurren en el intervalo de 298-1155K:





La rapidez de consumo de oxígeno de la reacción (3) en el intervalo $T < 754$ K se calculó mediante la siguiente expresión:

$$R_{O_2} = N_{O_{2c}} (2.4 \times 10^8) \exp\left(-215,000/RT\right) p_{O_2} \cdot d_p^{-2} \cdot \left[0.07 \exp\left(-X/0.07\right)\right] \quad (10)$$

donde $N_{O_{2c}}$ es el número de moles de oxígeno estequiométricas para la oxidación completa de la calcopirita inicialmente presente en la partícula.

Cuando la temperatura de la partícula se encuentra entre $754 - 1155$ K se usa la siguiente expresión cinética:

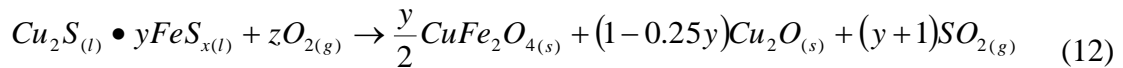
$$R_{O_2} = N_{O_{2c}} (0.026) \exp\left(-71,400/RT\right) p_{O_2} \cdot d_p^{-2} \cdot \left[0.07 \exp\left(-X/0.07\right)\right] \quad (11)$$

Hasta la fecha no existen datos reportados sobre la cinética intrínseca de la oxidación de la pirita (FeS_2), reacción (9). Por lo anterior, la rapidez de consumo de oxígeno para la oxidación de pirita (FeS_2) se supuso igual a la rapidez de consumo de oxígeno para la oxidación de calcopirita ($CuFeS_2$) de acuerdo a las ecuaciones (10) y (11), en las cuales el símbolo $N_{O_{2c}}$ se reemplazó por el número de moles de oxígeno estequiométricamente requeridas para la oxidación completa de la pirita inicialmente en la partícula.

La rapidez con la que el azufre es removido de la partícula está directamente relacionado con el consumo de oxígeno estequiométrico para su completa oxidación, partiendo de la suposición que la reacción entre el azufre gaseoso y el oxígeno ocurre instantáneamente. De manera que para calcular la eliminación de azufre de una partícula debido al proceso de oxidación no se toma en cuenta el número de moles de azufre

presentes, sino las moles de oxígeno necesario para llevar a cabo una oxidación completa.

La fusión de la partícula sulfurosa se supone que ocurre a 1155K, el cual es el punto de fusión de la calcopirita [12]. Una vez fundida, los sulfuros se oxidan de acuerdo a la siguiente reacción química para formar ferrita (CuFe_2O_4) y óxido de cobre (Cu_2O):



donde y e x representan, respectivamente, las moles de FeS_x por mol de Cu_2S y las moles de azufre por mol de hierro en la partícula fundida, y z es el coeficiente estequiométrico z definido como:

$$z = 1 + 0.875y + 0.5xy \quad (13)$$

Los productos sólidos de la reacción (12) forman una capa alrededor del núcleo fundido hasta que la temperatura de la partícula alcanza el punto de fusión de los óxidos (1473 K). A partir de este punto, la partícula se funde por completo.

Durante esta etapa, la cinética de la reacción se supuso que está controlada por la rapidez de transferencia del oxígeno gaseoso del seno del gas a la superficie de la partícula, por lo cual se calculó mediante la siguiente expresión:

$$R_{\text{O}_2} = k_m C_{\text{O}_2} S f_s \quad (14)$$

donde k_m es el coeficiente de transferencia de masa, C_{O_2} es la concentración de oxígeno en el seno del gas, S es el área superficial de la partícula esférica y f_s es la fracción de la superficie de la partícula esférica cubierta por los sulfuros. El término f_s tiene por objetivo corregir el área efectiva de la reacción superficial causada por la acumulación

de los productos sólidos de ferrita (CuFe_2O_4) y óxido de cobre (Cu_2O). En este trabajo, el valor de f_s se aproximó como la fracción volumen de los sulfuros en la partícula.

El coeficiente de transferencia de masa requerido en la Ecuación (14) se calculó mediante la siguiente expresión:

$$k_m = \frac{2D_{O_2}}{d_p} \quad (15)$$

Donde D_{O_2} es el coeficiente de difusividad del oxígeno en el seno del gas en unidades de m^2/s , d_p es el diámetro de la partícula en metros (m).

Asimismo, el coeficiente de difusividad del oxígeno D_{O_2} se calculó a partir de la expresión de Chapman y Enskog [4]:

$$D_{O_2} = (1.3 \times 10^{-7}) \frac{T^{1.65}}{P} \quad (16)$$

donde T es la temperatura en Kelvin y P es la presión absoluta en kPa.

A partir de las expresiones cinéticas (5), (6), (10), (11) y (14) el balance de materia para la especie k en la partícula al tiempo t se puede representar por la siguiente expresión:

$$\frac{dN_k}{dt} = \sum_l v_{kl} R_l \quad (17)$$

donde N_k es el número de moles actuales de la especie k en la partícula, R_l es la rapidez de la reacción l , v_{kl} es el coeficiente estequiométrico de la especie k en la reacción l , y t el tiempo total de reacción. La solución de la ecuación (17) debe realizarse numéricamente a lo largo de la trayectoria de la partícula para calcular el número de

moles de la especie, N_k . A partir de estos valores, es posible calcular la masa de las especies presentes en la partícula m_i y la masa total de ésta mediante:

$$m_p = \sum_{k=1}^c m_k \quad (18)$$

El cálculo de la temperatura de la partícula requerida en las expresiones cinéticas (5), (6), (10), (11) y (14), se llevó a cabo a partir del balance de energía para una partícula, el cual se escribe como:

$$\frac{d}{dt}(m_p h_p) = S \varepsilon \sigma (T_w^4 - T_p^4) + h_s S (T_g - T_p) + \Sigma R_l (-\Delta H_l) \quad (19)$$

En la Ecuación (19), el término de la izquierda representa la acumulación de energía térmica en la partícula conforme viaja por la cámara de reacción. En el lado derecho de la igualdad, el primer término representa la transferencia de calor neta entre la pared del horno y la partícula por radiación; el segundo término representa el calor transferido por contacto entre la partícula y el gas de proceso, y el tercer término representa el calor neto producido en la partícula como resultado de las reacciones de oxidación.

Los símbolos en estas expresiones están definidos en la Nomenclatura. El coeficiente de transferencia de calor requerido en la Ecuación (19) se calculó mediante la siguiente expresión:

$$h_s = \frac{Nu \cdot k_{O_2}}{d_p} \quad (20)$$

donde Nu es el número de Nusselt e igual a 2, y k_{O_2} es el coeficiente de conductividad térmica del oxígeno, tiene unidades de J/s., y fue obtenido de la bibliografía [4]. Dicho coeficiente está dado por la expresión:

$$k_{O_2} = (3.68 \times 10^{-4}) \sqrt{T_g} \quad (21)$$

3.2 Modelo Poblacional

Para calcular la cinética de la población de partículas, se codificó un programa de cómputo en lenguaje Fortran, el cual procesa los datos de la cinética de las partículas individuales y la acopla con la distribución de tamaños de la población. Tomando como base de cálculo W kg de masa total alimentada al horno, se tiene:

$$n_i = \frac{\omega_{i0} W}{m_{pi0}} \quad (22)$$

donde n_i es el número total de partículas de diámetro i que entran al horno en la alimentación, ω_{i0} es la fracción peso de la población que corresponde a las partículas de diámetro i en la alimentación al horno, y m_{pi0} es la masa de una partícula de diámetro i a la entrada de la cámara de reacción. El valor de ω_{i0} se calculó a partir de la distribución de tamaños experimental obtenida por la técnica de difracción de luz láser [13].

En este trabajo, se supuso que el valor de n_i se mantiene constante a lo largo de la trayectoria de reacción; es decir, las partículas no experimentan cambios en tamaño ni sufren fragmentación. A partir de este valor, es posible calcular la masa del elemento o especie k en la población para cada posición j , $\langle m_{kj} \rangle$ a partir de:

$$\langle m_{kj} \rangle = \sum_{i=1}^{i=n} \omega_{kij} m_{pij} n_i \quad (23)$$

donde n es el número total de fracciones de tamaño, y m_{pij} y ω_{kij} son respectivamente, la masa total y la fracción masa del elemento k , respectivamente, de una partícula de tamaño i en la posición j . Ambos valores se obtienen a partir del modelo cinético de las partículas individuales. Se hace notar que si $j=0$, se hace referencia a la posición de

entrada al horno. Similarmente, la masa total de la población de partículas a cada posición j se calculó mediante:

$$\langle m_j \rangle = \sum_{i=1}^{i=n} m_{pij} n_i \quad (24)$$

Finalmente, la fracción peso de la especie k en la población de partículas en la posición j se calculó mediante:

$$\langle \omega_k \rangle = \frac{\langle m_{kj} \rangle}{\langle m_j \rangle} \quad (25)$$

La ecuación (25) es de especial interés en el presente trabajo, ya que físicamente representa la composición global de una muestra recolectada en una determinada posición del reactor; por lo tanto, dicho valor puede ser comparado con los correspondientes datos experimentales.

A partir de la ecuación (24), es posible calcular la fracción de azufre eliminado de la población de partículas a cada posición j , mediante:

$$X = 1 - \frac{\langle m_{Sj} \rangle}{\langle m_{S0} \rangle} \quad (26)$$

donde los subíndices S se refieren al azufre total en la población de partículas.

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el presente capítulo se discuten los resultados obtenidos con el modelo cinético descrito en el capítulo anterior. La discusión está dividida en tres secciones. Primeramente se presenta la predicción del comportamiento cinético de partículas individuales de concentrado; en seguida se realiza la validación del modelo cinético poblacional comparando sus predicciones con los datos experimentales obtenidos por López y Basurto [2] y Salas-Tonella [13]. Finalmente, el modelo computacional se utiliza para analizar la trayectoria de reacción de la población de partículas dentro del horno de flujo laminar, y se discute su potencial uso en el análisis del proceso de fusión instantánea.

Los casos de estudio analizados en este trabajo se muestran en la tabla II, y representan una fracción de los experimentos realizados por López y Basurto [2]. En todos los casos de la Tabla II la concentración de oxígeno en el gas de proceso se mantuvo en 70% vol.

Tabla II. Casos de estudio del presente trabajo*

| Caso | Temperatura del gas, T_g (°C) | Temperatura de la pared del horno, T_w (°C) | Fracción de tamaño de la alimentación, μm |
|--|---------------------------------|---|--|
| 1 | 350 | 630 | Sin cribar |
| 2 | 350 | 630 | < 47 |
| 3 | 550 | 660 | Sin cribar |
| 4 | 550 | 660 | < 47 μm |
| * Concentración de O_2 en el gas de proceso: 70% vol. | | | |

La temperatura del gas de proceso (T_g) mostradas en la tabla II fueron las temperaturas a la cual se realizaron las pruebas experimentales de oxidación de concentrado de cobre realizadas en el horno de flujo laminar a nivel laboratorio reportadas por López –

Basurto [2]. Las temperaturas de la pared del horno (T_w) fueron seleccionadas a partir de la máxima temperatura medida experimentalmente en el horno [15], o bien a partir de la mínima temperatura que numéricamente se requiere para activar el modelo cinético durante los cálculos, cualesquiera que fuera mayor.

4.1 Cinética de Reacción de Partículas Individuales

La predicción de la cinética de partículas individuales es de especial relevancia, ya que ésta afecta directamente el comportamiento de la población de partículas durante su vuelo por la cámara de reacción. La Figura 7 muestra el comportamiento de oxidación de una partícula de 35 μm de diámetro, la cual se presenta aquí como un ejemplo. Las condiciones experimentales corresponden a 70 % de oxígeno y 550 °C en el gas de proceso. La Figura 7 representa simultáneamente la fracción de azufre eliminado (X) y la temperatura de la partícula como función del tiempo de vuelo. La primera se define como:

$$X = 1 - \frac{m_{sj}}{m_{s0}} \quad (27)$$

donde m_{sj} y m_{s0} representan la masa de azufre total en la partícula al tiempo t y al tiempo $t=0$, respectivamente. De acuerdo al modelo cinético planteado en el Capítulo anterior, m_{sj} incluye el azufre contenido en las especies sulfurosas: CuFeS_2 , FeS_2 , FeS , FeS_x y Cu_2S en cualquier instante.

La Figura 7 muestra que la eliminación de azufre de la partícula ocurre gradualmente desde su entrada al horno hasta que alcanza una temperatura cercana a 1000 K. En este mismo período, la temperatura de la partícula aumenta rápidamente hasta 890 K como resultado del intercambio térmico con las paredes del horno y el gas, así como debido a las reacciones exotérmicas: (8) y (9). Durante este período, la partícula se encuentra en estado sólido y las reacciones están controladas por la cinética intrínseca.

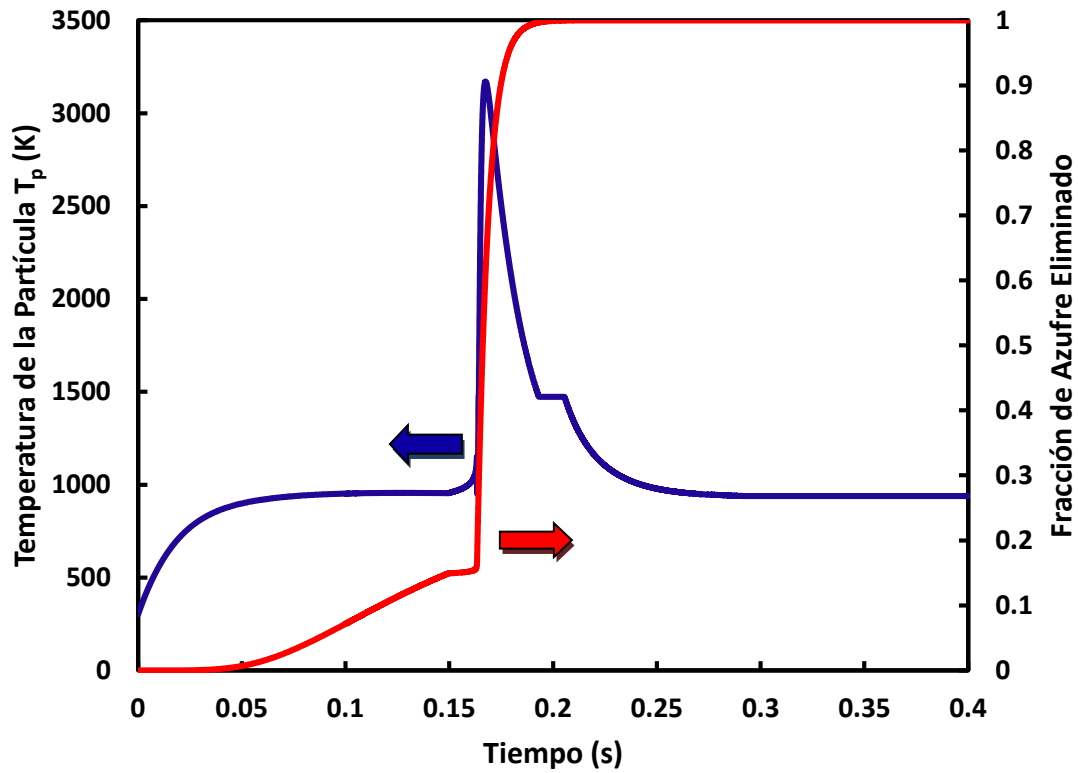


Figura 7. Temperatura y fracción de azufre eliminado de una partícula de $35 \mu\text{m}$ de diámetro durante su vuelo por la cámara de reacción. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 y 550°C en el gas de proceso, $T_w = 932.5 \text{ K}$.

Una vez que se alcanza el punto de fusión del núcleo de sulfuros (1155 K), las reacciones de oxidación se aceleran considerablemente al cambiar a control por transferencia de masa. El calor producido por las reacciones de oxidación eleva a su vez la temperatura de la partícula de manera súbita; esto ocurre a un tiempo aproximado de 0.16 s, lo que a su vez acelera las reacciones de oxidación. Este ciclo se repite sucesivamente hasta agotar el contenido de sulfuros en el núcleo fundido. Durante este trayecto, los óxidos formados por las reacciones (8), (9) y (12) alcanzan su punto de fusión (1473 K) y la partícula se funde por completo formando una gota.

Se hace notar que la eliminación total de azufre de la partícula ($X=1$) ocurre cuando ésta se ha fundido. Al agotarse la generación de calor por las reacciones de oxidación, la partícula cede calor hacia los alrededores, disminuyendo su temperatura. Al enfriarse, alcanza la temperatura de solidificación de los óxidos (1473 K) y permanece en ese valor hasta ceder totalmente su calor latente hacia los alrededores. A partir de ese momento, la partícula compuesta por los productos de oxidación (Cu_2O y CuFe_2O_4) continúa enfriándose y tiende a alcanzar el equilibrio térmico con los alrededores, los cuales se encuentran a 939 K.

El comportamiento mostrado en la Figura 7 fue típico para las partículas de concentrado con la composición establecida en la Tabla III. En base a lo anterior se puede concluir que la eliminación de azufre de la partícula ocurre en un 90 % a partir de que el núcleo de sulfuros se funde, y tiene como resultado la fusión completa de la partícula.

Tabla III. Composición química del concentrado de cobre en por ciento en peso de fundición Chagres, Chile.

| Especie | % en Peso |
|---------|-----------|
| Cu | 27.8 |
| Fe | 26.3 |
| S | 32.9 |

Adicionalmente, la Figura 7 muestra que la temperatura de la partícula puede alcanzar valores considerablemente superiores a la de sus alrededores, del orden de 3000 K. Este valor difiere de otros cálculos reportados en la literatura [6, 4, 8] que predicen temperaturas máximas de la partícula del orden de 2000 K. Es posible que esta discrepancia se deba a diferencias en el cálculo de la entalpía de la partícula y a los valores asignados a las entalpías de las reacciones de oxidación por dichos autores.

En la Figura 8 se muestra la evolución de la composición química de la partícula en términos del número de moles presentes de cada especie. Se hace notar que la calcopirita (CuFeS_2) se consume con mayor rapidez que la pirita (FeS_2) y desaparece de la partícula antes de que el núcleo de sulfuros se funda, como puede verificarse comparando con la Figura 7. Consecuentemente, al alcanzarse el punto de fusión del núcleo éste se compone principalmente de Cu_2S , FeS y FeS_2 . Al fundirse, la mata resultante se puede representar como una mezcla de Cu_2S y FeS_x con sólidos suspendidos de material inerte de SiO_2 .

La oxidación de la mata fundida se observa que ocurre entre $t=0.16$ y $t=0.2$ s; es decir, en un intervalo de 0.04 s. En este período se lleva a cabo la reacción 12 en su totalidad, lo que trae como consecuencia el rápido incremento en el número de moles de los productos de la reacción: CuFe_2O_4 y Cu_2O . Puesto que la sílice (SiO_2) se ha considerado como un inerte en el presente modelo, la cantidad de esta especie permanece constante en la partícula durante todo el proceso.

Las Figuras 7 y 8 muestran que una partícula de 35 μm requiere de un tiempo de residencia de aproximadamente 200 ms para llevar a cabo la eliminación completa de azufre. No obstante, la alimentación de un horno de fusión instantánea está compuesta por partículas de diferentes tamaños que entran simultáneamente a la cámara de reacción. En el estudio de López y Basurto [2] se utilizaron como alimentación fracciones cribadas así como el material original sin cribar. Un estudio posterior de dicho material realizado por Salas-Tonella [13] reveló la presencia significativa de

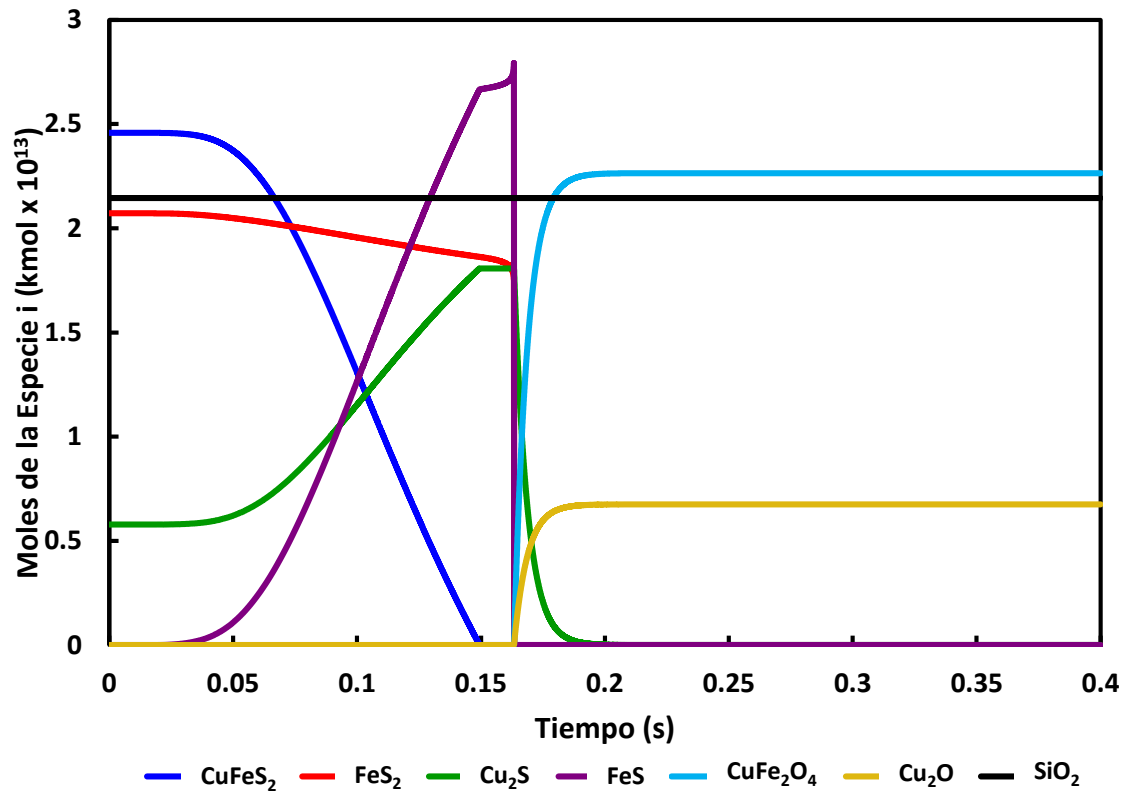


Figura 8. Composición química de una partícula de concentrado de 35 μm durante su oxidación en el horno de flujo laminar. Condiciones experimentales: 70 % en volumen de O_2 , 550 $^\circ\text{C}$ en el gas de proceso, $T_g = T_w = 932.5 \text{ K}$.

aglomerados en el concentrado original, como consecuencia de un número importante de partículas ultrafinas ($<4 \mu\text{m}$) adheridas a las partículas grandes. Dichos aglomerados se observaron aún en las fracciones cribadas en seco.

Lo anterior implica que en los experimentos realizados por López y Basurto [2], la alimentación al horno consistió de una distribución de tamaños. Consecuentemente, es de interés predecir el comportamiento de oxidación de partículas individuales de diferentes tamaños con el fin de estimar su posible efecto sobre el comportamiento de oxidación de la nube de partículas durante los experimentos.

La Figura 9 muestra la temperatura calculada de partículas individuales en el intervalo de 0-65 μm a lo largo de la cámara de reacción. Por simplicidad, se muestran resultados selectos. Se observa que las partículas de tamaño inferior a 50 μm presentan el comportamiento general mostrado en la Figura 9. Por lo tanto, dichas partículas logran fundirse por completo durante el vuelo y posteriormente solidificarse hasta alcanzar el equilibrio térmico con sus alrededores. En estas partículas, la distancia a la cual se alcanza la fusión del núcleo de sulfuros previo al súbito aumento de temperatura, aumenta con el tamaño de partícula. Esto es debido a que las partículas grandes poseen mayor masa que las pequeñas; consecuentemente, requieren de mayor cantidad de calor para elevar su temperatura hasta su punto de fusión, por lo que ésta ocurre a una distancia mayor de la entrada.

Se hace notar que las partículas de 50 μm logran fundirse por completo pero no alcanzan a solidificarse posteriormente durante el vuelo, por lo que abandonan la cámara de reacción en forma de gotas. De acuerdo al comportamiento observado en la Figura 9, es de esperarse que éste represente el máximo tamaño de las partículas que logran oxidarse por completo en el reactor. En contraste, las partículas de 65 μm y más grandes no alcanzan la fusión del núcleo de sulfuros durante el vuelo y por lo tanto abandonan la cámara de reacción en estado sólido como partículas parcialmente oxidadas.

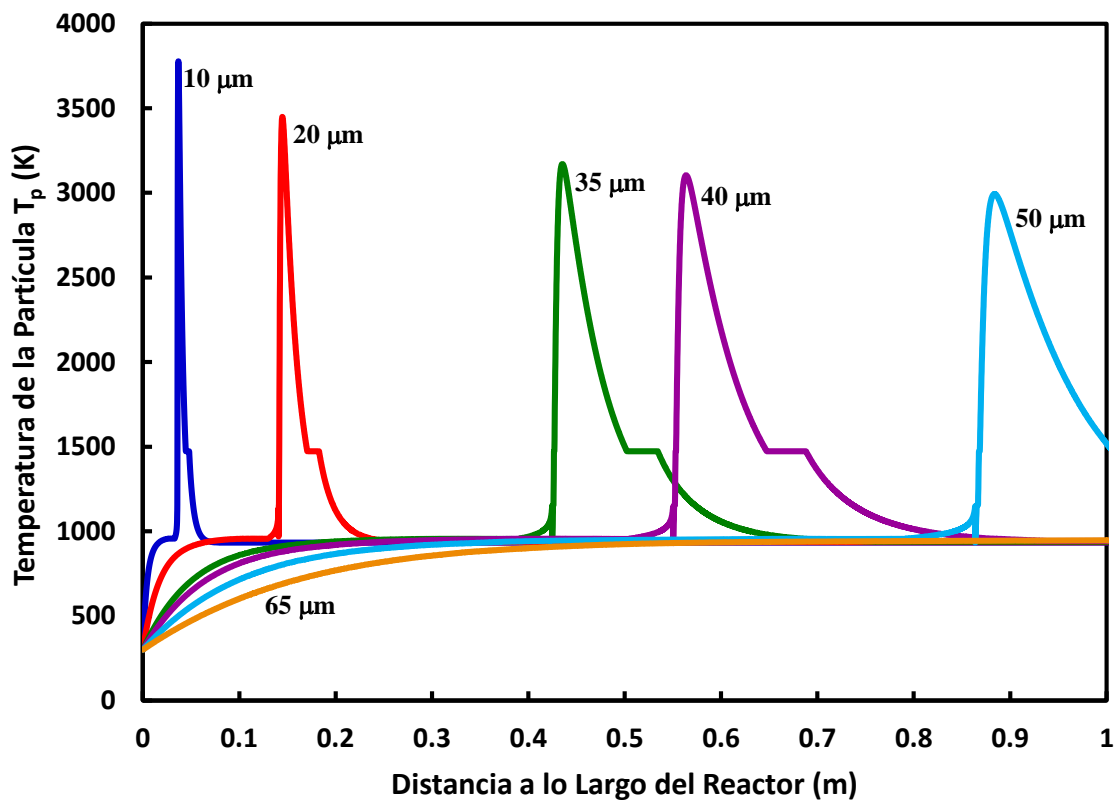


Figura 9. Perfiles de temperatura de partículas individuales en condiciones de oxidación de 70 % en volumen de O_2 y una temperatura de 550 °C en el gas de proceso.

Una observación global de la Figura 9 indica que la máxima temperatura alcanzada por las partículas una vez lograda la fusión del núcleo de sulfuros, aumenta conforme el tamaño de partícula disminuye, y varía entre 3000 y 3600 K. Esto es consistente con la discusión previa y se explica en función de la masa de las partículas. Como se discute más adelante, esto tiene implicaciones en la cinética de las reacciones de oxidación.

La Figura 10 muestra la fracción de azufre eliminado de las partículas correspondientes a la Figura 9. Los resultados son consistentes con la discusión previa. Las partículas pequeñas (0-20 μm) reaccionan rápidamente y se oxidan por completo en los primeros 15 cm de recorrido por la cámara de reacción. Las partículas de tamaño intermedio (35-40 μm) completan su oxidación a una distancia de 45-65 cm de la entrada. Finalmente, las partículas más grandes que logran oxidarse por completo en el reactor son del orden de 50 μm . Tamaños mayores a éste no logran fundirse durante su trayecto y por lo tanto su eliminación de azufre es pobre al abandonar la cámara de reacción.

En concordancia con la discusión previa, la distancia requerida para alcanzarse la etapa de rápida eliminación de azufre de las partículas aumenta con su tamaño, lo que evidencia el fuerte acoplamiento entre la cinética de las reacciones de oxidación y el balance de energía en las partículas.

Es de interés notar que, una vez que las partículas logran fundirse, el tiempo requerido para eliminar por completo el azufre aumenta con el tamaño de partícula. Esto se refleja en la Figura 10 por la pendiente de las curvas durante la etapa de rápida eliminación de azufre, la cual disminuye conforme el tamaño de partícula aumenta. Esto se explica en función de que la cantidad de sulfuros presentes en las partículas aumenta con su tamaño y que, de acuerdo a la Figura 9, las partículas grandes alcanzan temperaturas menores que las pequeñas, lo que afecta directamente a la rapidez de las reacciones de oxidación.

Los comportamientos observados en las Figuras 9 y 10 tienen implicaciones prácticas, ya que la alimentación a un horno de fusión instantánea a nivel industrial puede incluir

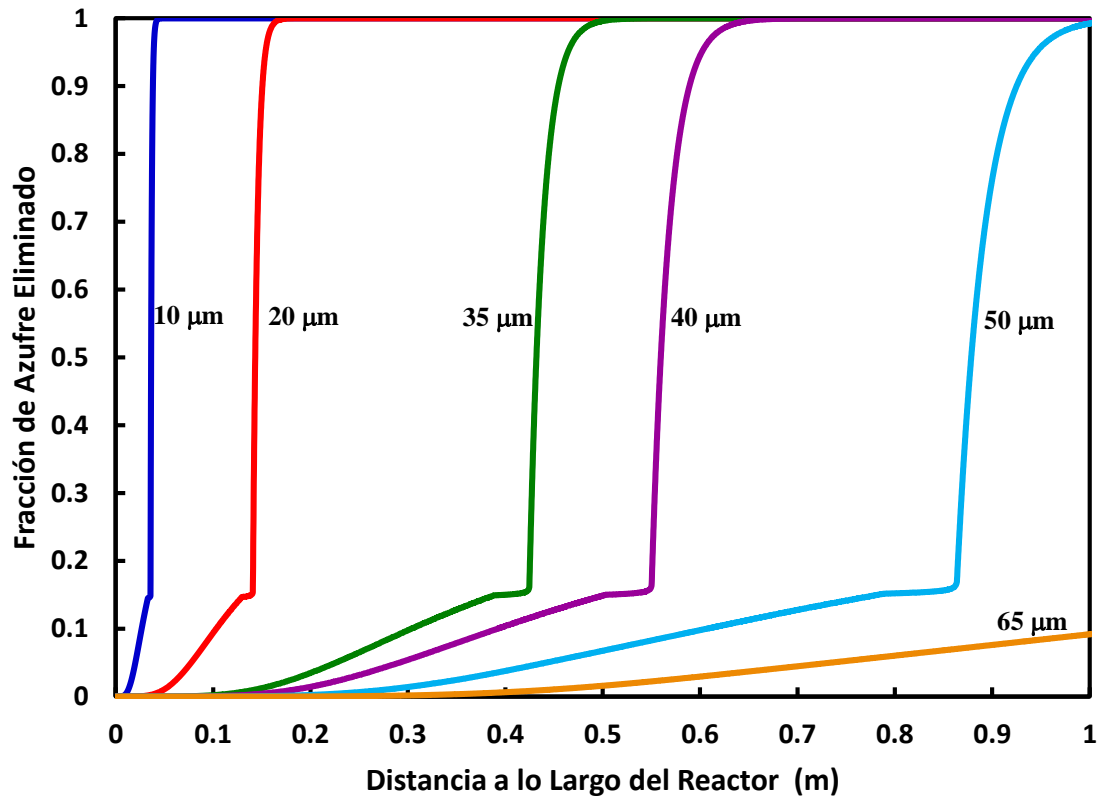


Figura 10. Fracción de azufre eliminado de partículas individuales en condiciones de oxidación de 70 % en volumen de O_2 y una temperatura de 550 °C en el gas de proceso.

una amplia distribución de tamaños. Por lo tanto, existe la posibilidad de que, al llegar al asentador, la nube de partículas consista de una población diversa que incluya: partículas sólidas totalmente oxidadas, gotas y partículas sólidas parcialmente fundidas y partículas sólidas que no alcanzaron a fundirse.

Debido a que los cambios de temperatura y composición en las partículas son muy rápidos una vez que se alcanza la fusión del núcleo de sulfuros, es muy factible que la distribución de temperaturas y composición en la nube de partículas sea no uniforme. Si en la alimentación hay partículas excesivamente grandes, éstas pasarán a través de la cámara de reacción prácticamente sin reaccionar, lo que es en detrimento de la eficiencia del proceso. Para las condiciones experimentales mostradas en la Figura 9, esta situación se presenta en las partículas de tamaños superiores a 65 μm .

Sin embargo, es de esperarse que este valor dependa de las condiciones de operación del horno y la composición inicial de las partículas. Un modelo cinético como el presente podría ser de utilidad en tales casos para estimar las condiciones a las que debe llevarse a cabo la molienda del concentrado con el fin de garantizar su adecuado procesamiento en el horno.

4.2 Validación del Modelo Cinético

En consecuencia con la discusión anterior, en la presente sección se presenta la comparación de las predicciones del modelo cinético poblacional descrito en el Capítulo 3 con los datos experimentales obtenidos por López y Basurto [2] y Salas-Tonella [13]. Con el fin de abreviar la discusión, se presentan los resultados del caso 3 de la Tabla II correspondientes al material sin cribar, oxidado en una atmósfera de 70% vol. de oxígeno y temperatura de 550 °C en el gas de proceso. Los resultados completos de la validación del presente modelo se enlistan en el Apéndice B.

La validación del modelo se realizó en términos de la composición química de la población de partículas recolectadas en diferentes posiciones a lo largo de la cámara de reacción mostrada en la Figura 8. Los análisis de las muestras comprendieron:

- (a) el contenido de azufre
- (b) la fracción de azufre eliminada de la población
- (c) el contenido de Cu y Fe total;
- (d) el contenido de las especies: CuFeS_2 , FeS_2 , Cu_2S , CuFe_2O_4 y SiO_2

Modelos cinéticos similares reportados en la literatura [4, 6] tradicionalmente son validados en términos de la fracción de azufre eliminada de las partículas y, ocasionalmente, de la temperatura del gas de proceso [8]. Hasta donde es del conocimiento del autor, el presente trabajo reporta por primera vez la validación de un modelo cinético poblacional en términos de un número importante de características de la población de partículas medidas simultáneamente durante su oxidación.

La selección de las variables de respuesta en el listado anterior estuvo en función de los objetivos inherentes al proceso de fusión instantánea de concentrados, los cuales incluyen la eliminación de azufre de las partículas y la formación de mata de cobre ($\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{FeS}_x$). Asimismo, se incluyó la composición de CuFe_2O_4 ya que dicha especie demostró ser uno de los principales productos de oxidación durante el estudio de microscopía realizado por Salas-Tonella [13] a las partículas oxidadas.

La temperatura de las partículas individuales no fue medida experimentalmente por López y Basurto [2]. Para tal medición se requiere un sistema de pirometría sofisticado, tal como el reportado por Laurila et. al. [14], el cual no se dispuso durante los experimentos. Por lo anterior, la validación del presente modelo en términos de la temperatura de las partículas no pudo realizarse de manera directa.

Por otro lado, los cálculos de la sección anterior demuestran que la composición de la partícula y el balance de energía se hallan fuertemente acoplados entre sí. Por lo tanto, es razonable suponer que la validación de la temperatura de la partícula puede inferirse de manera indirecta a partir de la validación de la composición de la población de partículas.

La Figura 11 muestra la distribución de tamaños reportada por Salas – Tonella [13] del material sin cribar así como de la fracción <47 μm de la Tabla II, en términos de la función de densidad másica, $f_3(X)$. Ésta se define como:

$$f_3(x) = \frac{m(x)}{m_T \Delta x} \quad (28)$$

donde $m(x)$ es la masa de la fracción de tamaño de diámetro x , m_T es la masa total de la población, y Δx es el intervalo de la fracción de tamaño. La Figura 11 indica que la distribución de tamaños es multimodal; es decir, presenta varios máximos. Asimismo, ambas distribuciones muestran un alto contenido de partículas ultrafinas (<5 μm).

El análisis detallado de ambas distribuciones se muestra en la Tabla IV en la cual se muestra que el contenido de partículas de tamaños menores a 40 μm es considerablemente mayor para la fracción sin cribar que para el material cribado. Observaciones microscópicas realizadas por Salas-Tonella [13] revelaron la presencia de numerosos aglomerados en el material inicial. Dichos aglomerados no pudieron ser destruidos durante el cribado en seco, por lo que es factible que esta sea la causa de los valores de la Tabla IV. La Figura 11 se obtuvo después de exponer cada muestra a un proceso de sonicación durante tres minutos, lo cual dispersó los aglomerados y permitió detectar la presencia de las partículas ultrafinas.

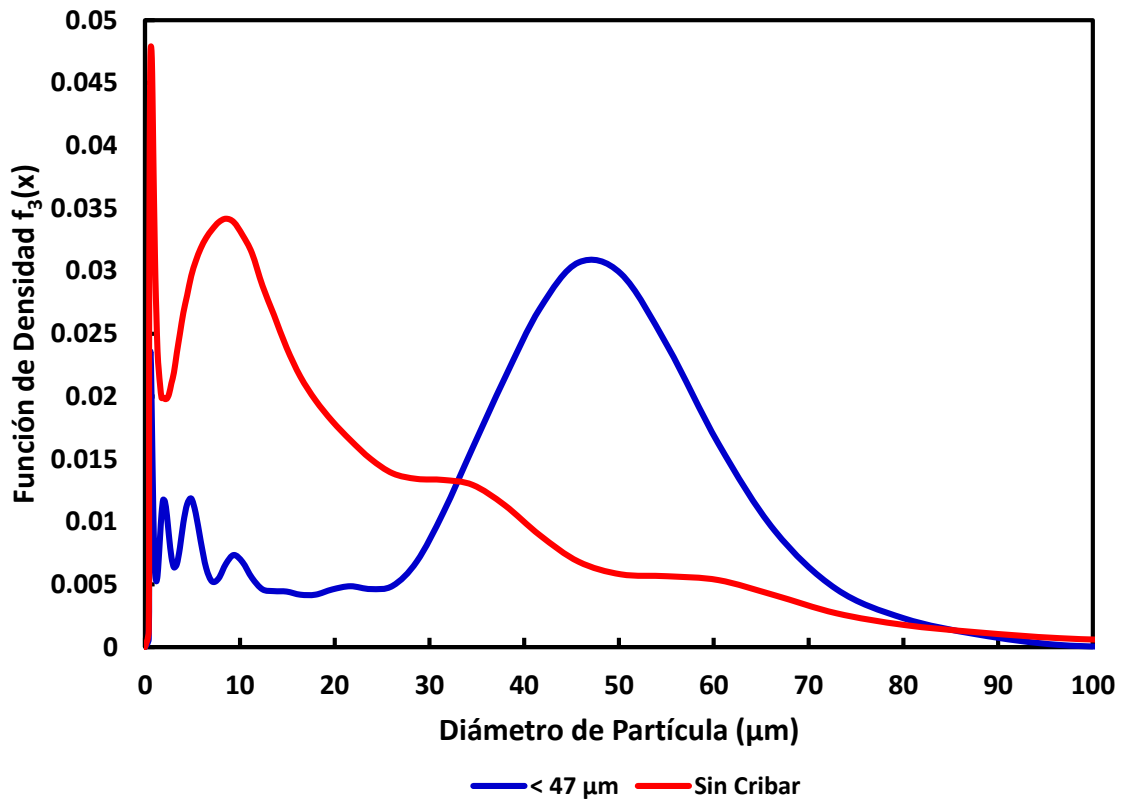


Figura 11. Función de densidad $f_3(x)$ de las fracciones < 47 μm y material sin cribar. Adaptado de Salas – Tonella [13].

Tabla IV. Distribución de tamaños de la población de partículas, % peso.

| | Fracción < 47 μm | Fracción Sin Cribar |
|---|-----------------------------|---------------------|
| Partículas Ultrafinas (< 5 μm) | 4.51 | 6.25 |
| < 20 μm | 13.49 | 55.10 |
| < 40 μm | 42.55 | 79.80 |
| | | |
| Tamaño Promedio | 44.10 μm | 27.70 μm |

Los valores numéricos de la Figura 11 fueron utilizados para calcular los valores de ω_{ij} requeridos en la ecuación (22), a partir de los cuales se obtuvieron los valores promedio de la población de partículas que a continuación se discuten.

La Figura 12 muestra los valores experimentales del contenido de azufre en las muestras oxidadas del material sin cribar y los correspondientes valores calculados por el modelo cinético poblacional. Se observa que las predicciones del modelo concuerdan bien con los datos experimentales. Como era de esperarse, el contenido de azufre disminuye conforme la nube de partículas desciende por la cámara de reacción. Sin embargo, es de interés hacer notar que la pérdida de azufre de la población de partículas se inicia desde su entrada al horno y se lleva a cabo de manera gradual conforme la nube de partículas viaja por el reactor.

Este resultado contrasta significativamente con el comportamiento de las partículas individuales discutido en la sección anterior, e indica la fuerte influencia de la distribución de tamaños sobre el comportamiento de oxidación de la población de partículas. El comportamiento experimental mostrado en la Figura 12 no puede predecirse partiendo de la suposición de que la alimentación consta de un solo tamaño de partícula.

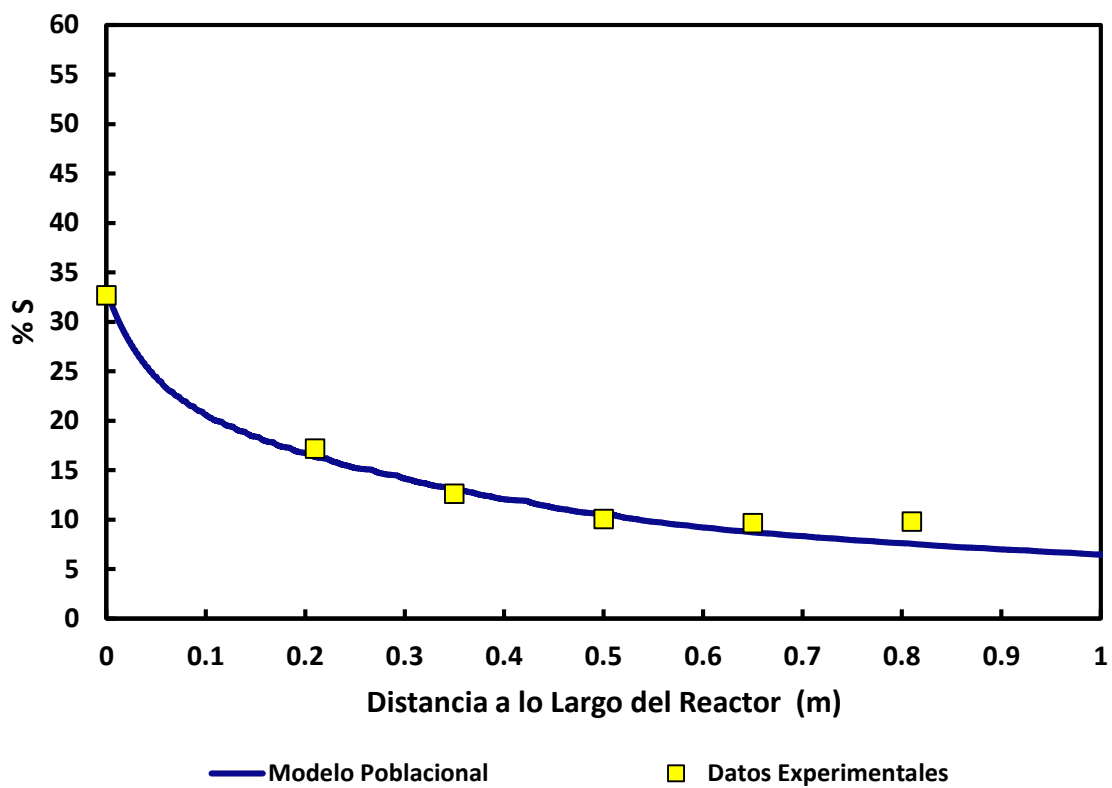


Figura 12. Valores del contenido de azufre experimental y calculado. Material sin cribar. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: 550 $^{\circ}C$, temperatura de la pared del horno: 660 $^{\circ}C$

En la Figura 13 se muestra el grado de eliminación de azufre X definido por la Ecuación (27). A diferencia de los resultados mostrados en la Figura 12, esta variable no es afectada por el cambio en la masa total de las partículas, ya que está referida a la masa inicial de azufre en la población que entra al horno. La Figura 13 muestra una aceptable concordancia entre los valores calculados y los experimentales, lo que sugiere que el modelo cinético es capaz de representar la pérdida de azufre de la población de partículas con un aceptable grado de exactitud. Los valores experimentales de X aumentan gradualmente con la distancia y parecen tender a un valor asintótico, mientras el modelo predice el continuo aumento más allá del último valor experimental. Esta discrepancia puede ser debida a que el modelo no considera otros factores tales como el bloqueo de poros en la capa de óxidos que rodea a los sulfuros fundidos, y a la posible presencia de fragmentación.

En las Figuras 14 y 15 se muestran los valores calculados del contenido de cobre y hierro totales, respectivamente, en la población de partículas y los determinados experimentalmente mediante la técnica de absorción atómica. En ambos casos las predicciones del modelo cinético poblacional concuerdan satisfactoriamente con los valores experimentales.

Las variaciones observadas en la composición de Cu y Fe son pequeñas debido principalmente a dos factores. Primeramente, tanto el Cu como el Fe integran una parte significativa de la composición de las partículas y no experimentan vaporización apreciable durante el trayecto de las mismas por la cámara de reacción. Consecuentemente, para propósitos prácticos la masa de ambos elementos es constante en las partículas.

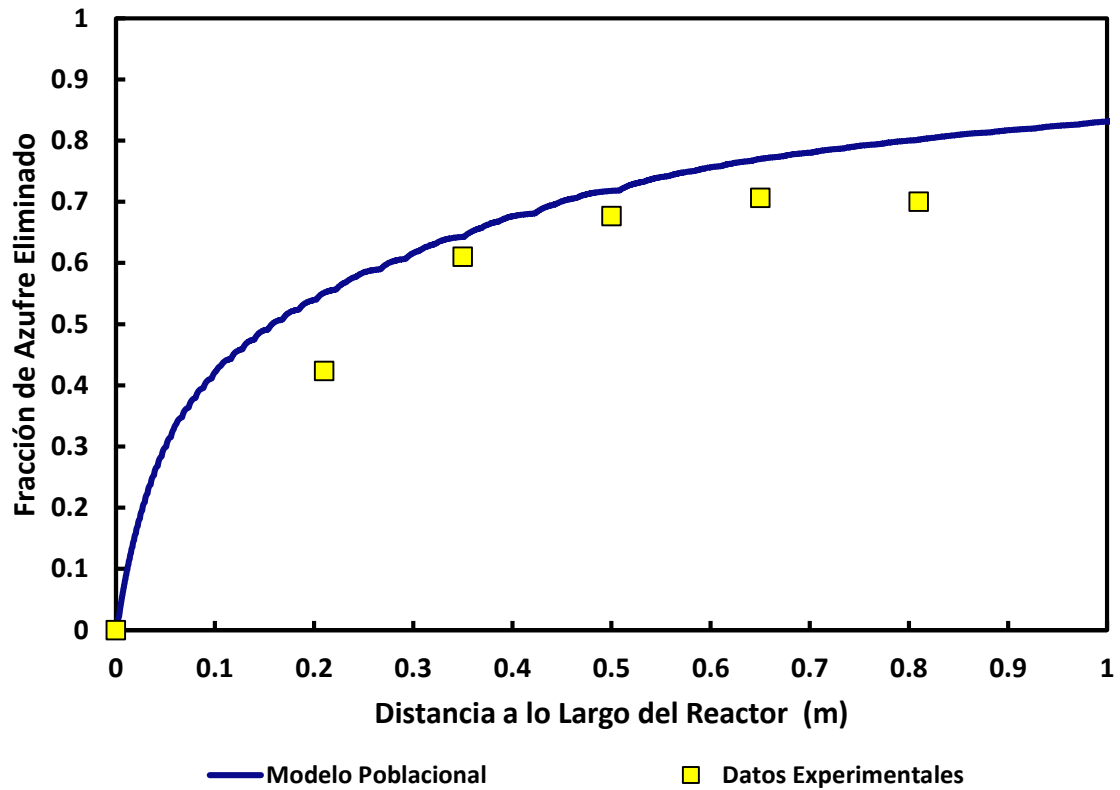


Figura 13. Valores de la fracción de azufre eliminado de la población de partículas experimental y calculado. Material sin cribar. Condiciones experimentales: 70 % de O₂ en el gas de proceso, temperatura del gas: 550 °C, temperatura de la pared del horno: 660 °C

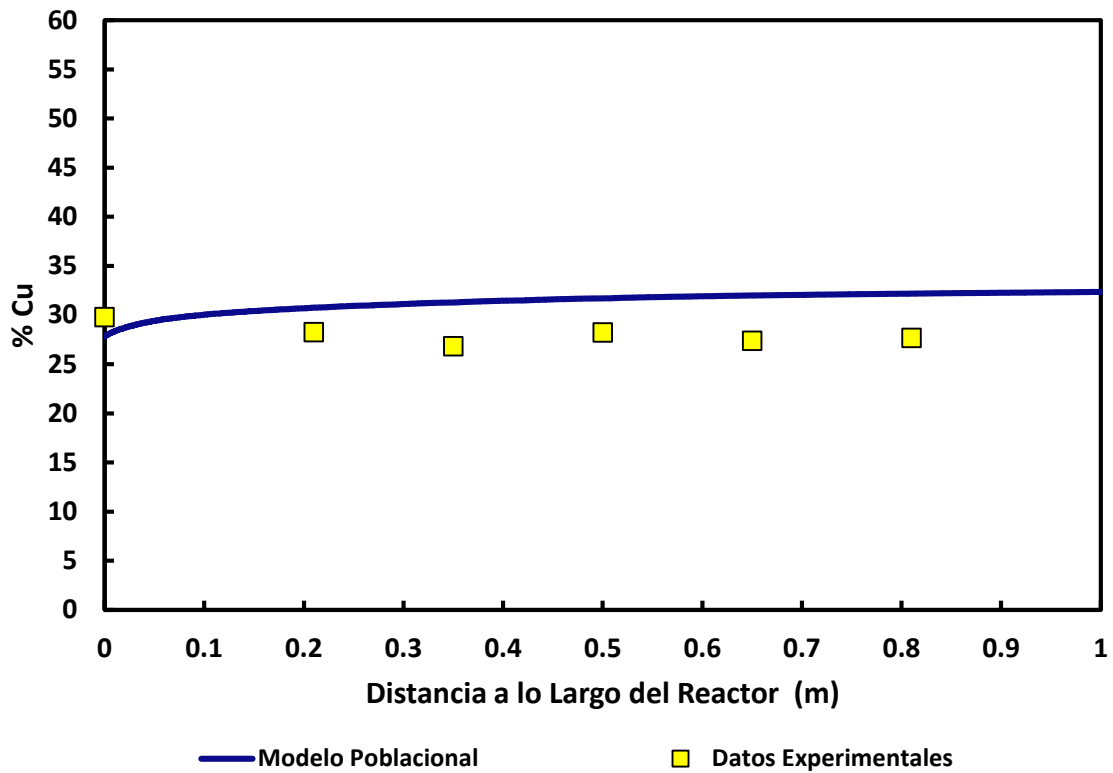


Figura 14. Valores del contenido de Cu de la población de partículas experimental y calculado. Material sin cribar. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: 550 °C, temperatura de la pared del horno: 660 °C

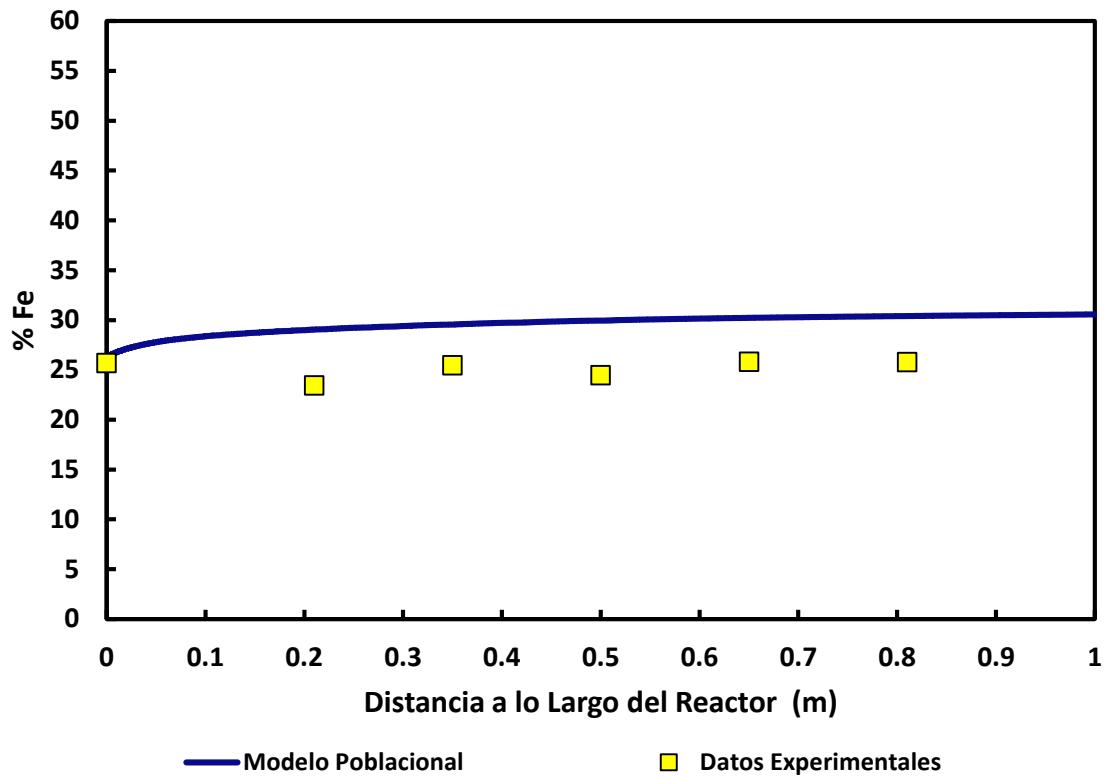


Figura 15. Valores del contenido de Fe de la población de partículas experimental y calculado. Material sin cribar. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: 550 °C, temperatura de la pared del horno: 660 °C

En segundo término, los cambios en la masa total de las partículas se deben fundamentalmente al resultado neto entre la pérdida de azufre como SO_2 gaseoso y la ganancia de oxígeno para formar CuFe_2O_4 y CuO . De acuerdo al presente modelo, este intercambio puede representar una pérdida de hasta el 10% de la masa inicial de las partículas si éstas se oxidaran por completo en el reactor. Este cambio en la masa total no afecta significativamente su composición de Cu y Fe.

Las Figuras 16 a 18 muestran las predicciones del modelo en relación a las especies sulfurosas: CuFeS_2 , FeS_2 y Cu_2S , respectivamente. Dichas especies representan las fuentes de azufre en las partículas y por tanto están relacionadas con los resultados globales mostrados en las Figuras 12 y 13. Sin embargo, la verificación de la composición de las especies sulfurosas representa una prueba más rigurosa, en virtud de que están relacionadas con la rapidez individual de las reacciones (3), (4), (8), (9) y (12).

Las Figuras 16 a 18 muestran que el modelo fue capaz de predecir en términos generales la rapidez de oxidación de las especies individuales, la cual indica que las especies sulfurosas reaccionaron rápidamente dentro de una distancia de aproximadamente 30 cm a partir de la entrada, después de lo cual lo hicieron de manera más lenta hasta llegar al final del reactor. Esto concuerda con las tendencias observadas en las Figuras 18 y 19 y sugiere que en esta distancia las partículas más finas de la población se oxidaron por completo, mientras el resto de las partículas continuaron su trayectoria de reacción durante el vuelo. Una vez más, el comportamiento mostrado en las Figuras 16 a 18 no puede ser obtenido a partir de un modelo cinético que suponga una alimentación de un solo tamaño de partícula, lo que refuerza la hipótesis de la fuerte dependencia del comportamiento de oxidación de la población con respecto a la distribución de tamaños.

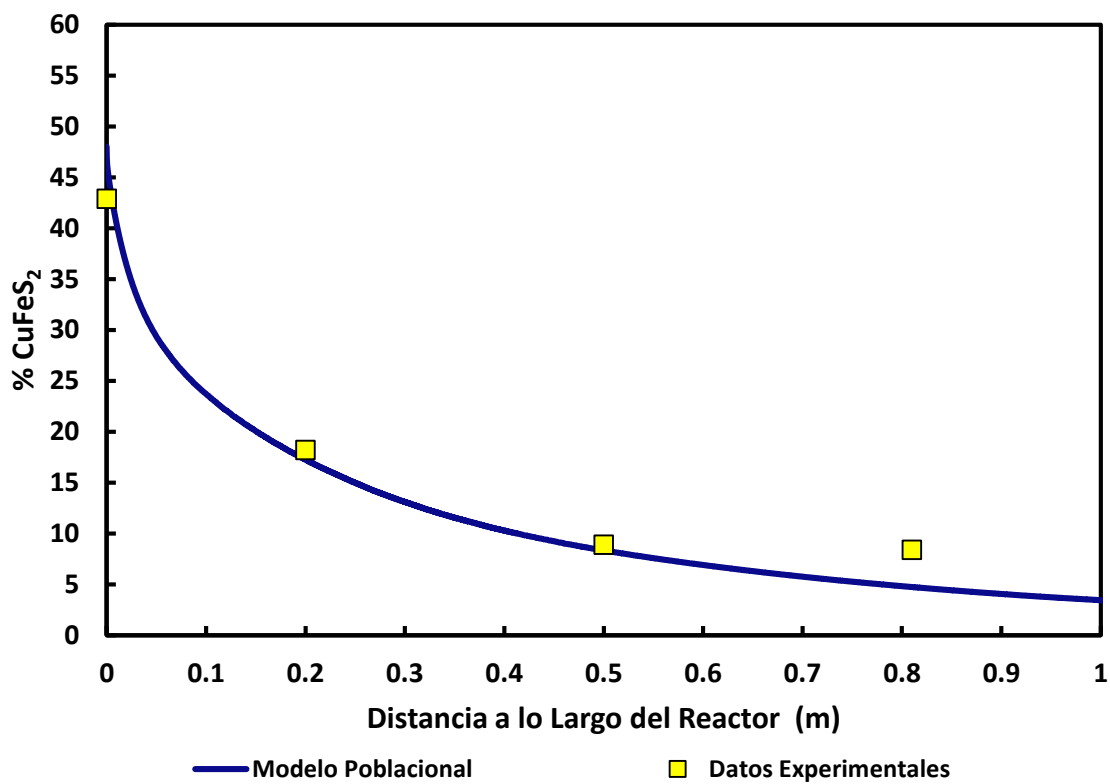


Figura 16. Valores del contenido de CuFeS_2 de la población de partículas experimental y calculado. Material sin cribar. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: 550 °C, temperatura de la pared del horno: 660° C

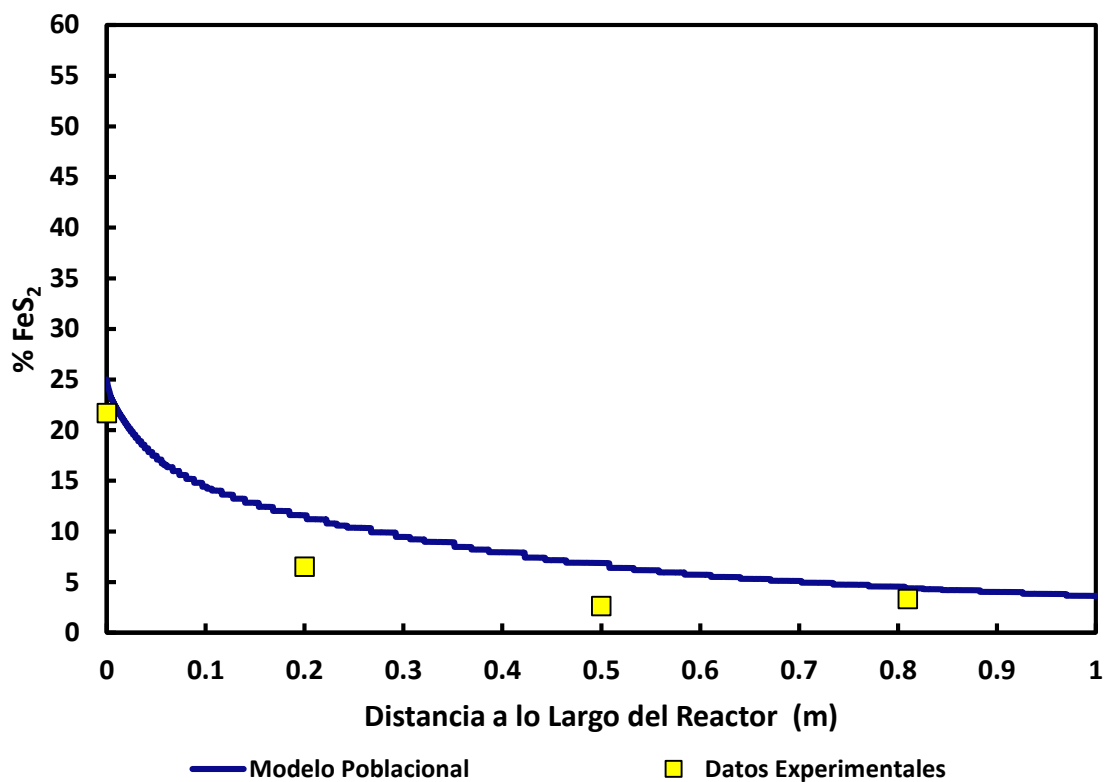


Figura 17. Valores del contenido de FeS₂ de la población de partículas experimental y calculado. Material sin cribar. Condiciones experimentales: 70 % de O₂ en el gas de proceso, temperatura del gas: 550 °C, temperatura de la pared del horno: 660 °C

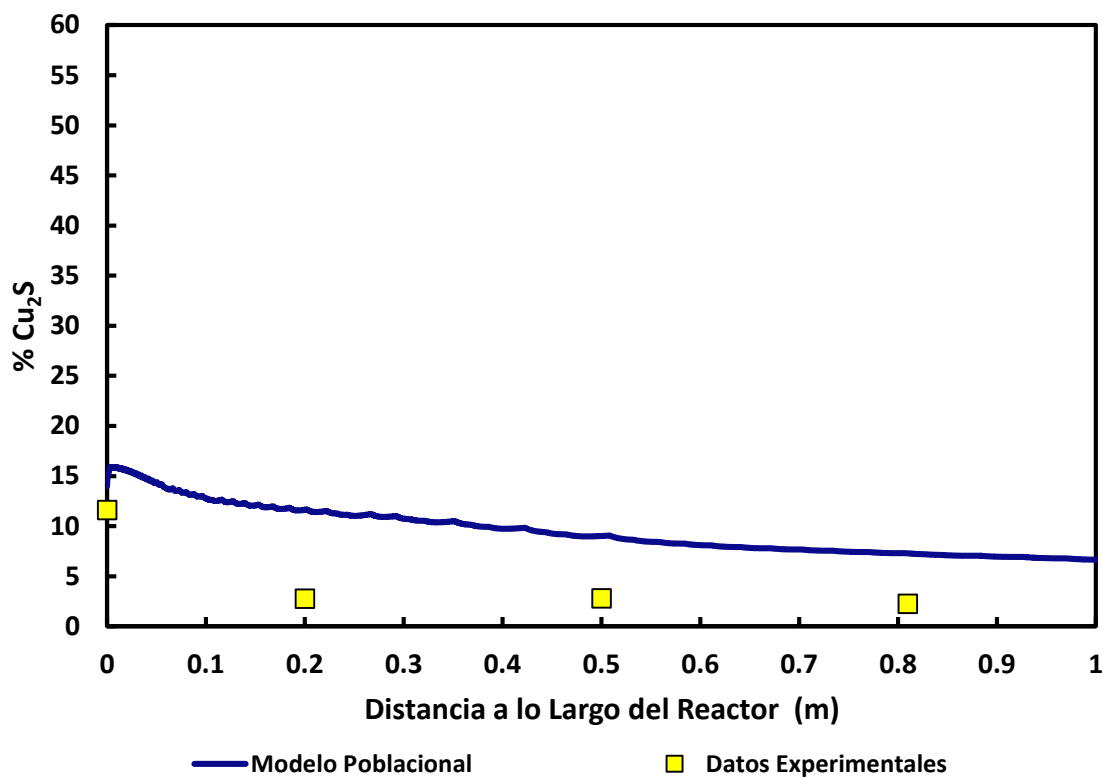


Figura 18. Valores del contenido de Cu_2S de la población de partículas experimental y calculado. Material sin cribar. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: 550 °C, temperatura de la pared del horno: 660 °C

De acuerdo a las observaciones experimentales [13], las ferritas (CuFe_2O_4) representaron uno de los principales productos de oxidación. La Figura 19 muestra los valores calculados de este producto de acuerdo a la reacción (12) y los valores experimentales determinados en el sistema QEMSCAN [13]. En este caso, el modelo tiende a sobreestimar la cantidad de CuFe_2O_4 presente en las partículas. Esta discrepancia es posible que se deba a que el modelo no considera la posible formación de otras fases, tales como magnetita (Fe_3O_4) y wüstita (FeO), las cuales fueron detectadas por el sistema QEMSCAN [13]. A pesar de lo anterior, se hace notar que la tendencia en la curva calculada por el presente modelo sigue en términos generales la observada por los datos experimentales. El perfeccionamiento del modelo para predecir con mayor precisión esta variable será materia de trabajo futuro en este laboratorio.

Finalmente, la Figura 20 muestra los valores calculados y experimentales del contenido de sílice en la población de partículas. Esta especie se considera un inerte ya que no participa en las reacciones de oxidación, aunque es probable que intervenga en las reacciones de formación de escoria una vez que las partículas se funden por completo durante el vuelo [12]. Los datos experimentales de la Figura 20 muestran que la composición de esta especie se mantiene aproximadamente constante durante el vuelo de las partículas, lo cual fue reproducido razonablemente por el modelo cinético.

Los resultados de esta sección muestran que el presente modelo es capaz de reproducir razonablemente las características principales de la población de partículas durante su oxidación a lo largo de la cámara de reacción de un horno de flujo laminar a nivel laboratorio. Por lo anterior, se considera que el modelo puede ser utilizado como una herramienta de análisis del proceso de fusión instantánea. Un ejemplo de dicha aplicación se discute en la siguiente sección.

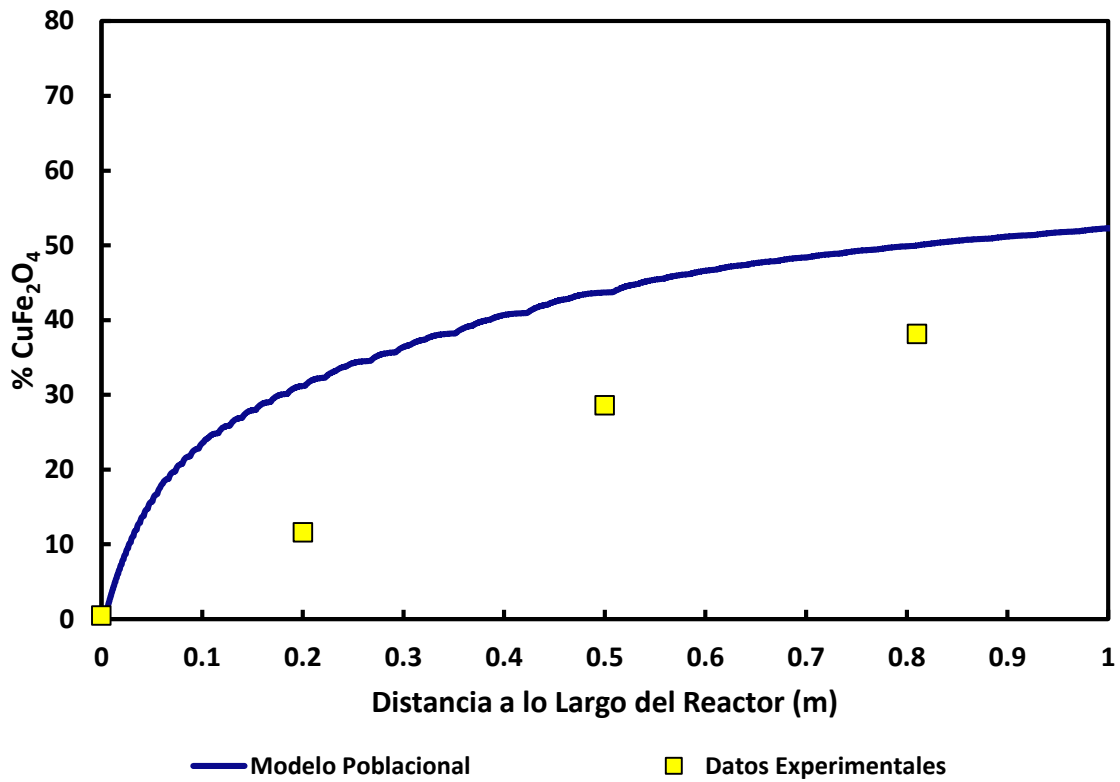


Figura 19. Valores del contenido de CuFe_2O_4 de la población de partículas experimental y calculado. Material sin cribar. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: 550 °C, temperatura de la pared del horno: 660 °C

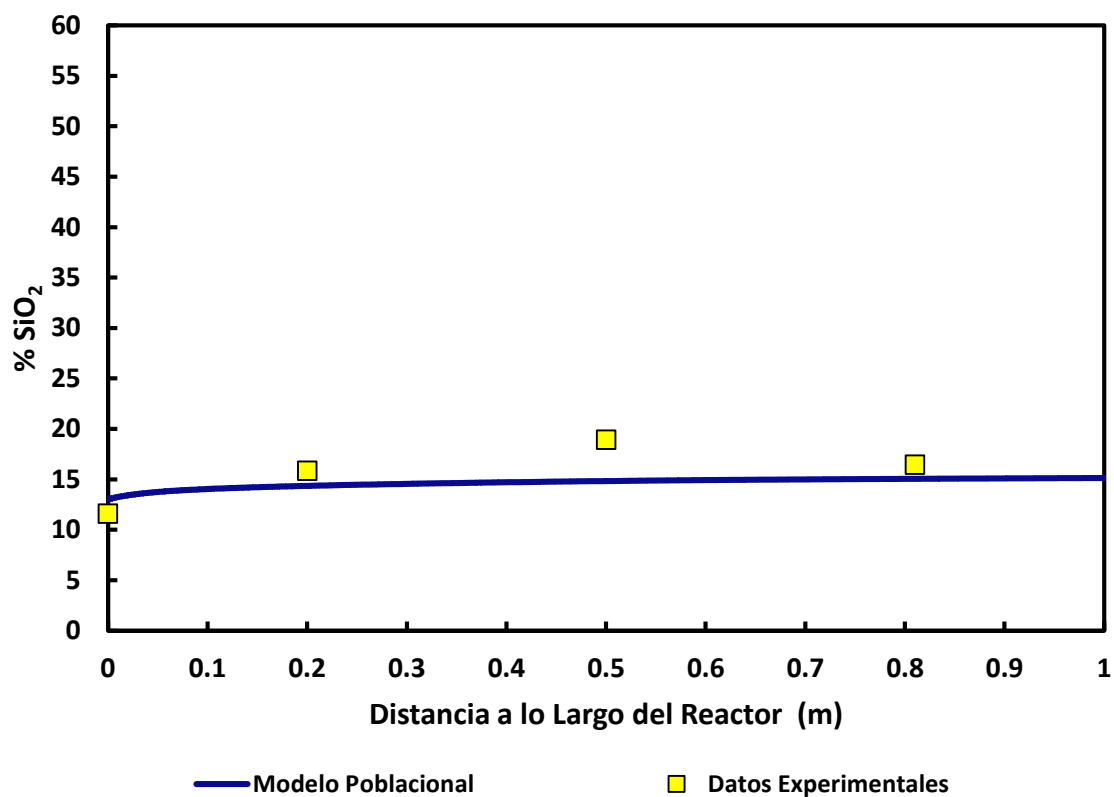


Figura 20. Valores del contenido de SiO_2 de la población de partículas experimental y calculado. Material sin cribar. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: 550 °C, temperatura de la pared del horno: 660 °C

4.3 Análisis del Proceso de Fusión Instantánea

Habiendo validado el presente modelo, éste puede ser utilizado para realizar un análisis del proceso de fusión instantánea. Una práctica común en el desarrollo de modelos de esta naturaleza consiste en representar la población de partículas mediante un solo tamaño, el cual se toma como el tamaño promedio de la población que es alimentada al horno. Si el material alimentado es una fracción cribada, es común calcular el tamaño promedio a partir de los tamaños de las aberturas de las cribas superior e inferior, utilizando la definición del promedio geométrico o aritmético. Cuando se dispone de la distribución de tamaños experimental, el tamaño promedio puede obtenerse a partir de dicha distribución.

Con el fin de evaluar la confiabilidad de este procedimiento, se determinó el tamaño promedio de la población de partículas alimentado en cada condición experimental. Utilizando este valor, se repitieron los cálculos de la sección anterior. Un ejemplo de dichos cálculos se muestra en la Figura 21 en términos de la fracción de azufre eliminado de las partículas de la fracción sin cribar. En este caso, el tamaño promedio de la población determinado a partir de la distribución de tamaños fue de 27.7 μm .

La Figura 21 muestra que la cinética de la población calculada por el modelo de la partícula individual es sustancialmente diferente de la obtenida por el modelo poblacional. El primero predice un comportamiento similar al mostrado en la Figura 7 en la cual hay una pérdida rápida de azufre cuando la partícula se funde. El segundo predice una pérdida gradual de azufre durante todo el trayecto de la nube de partículas. Puesto que el modelo poblacional se demostró que predice aceptablemente el comportamiento experimental, es claro que la distribución de tamaños juega en este caso un papel relevante en la cinética de la población de partículas. Por lo tanto, la representación de dicha población utilizando el tamaño promedio no es realista.

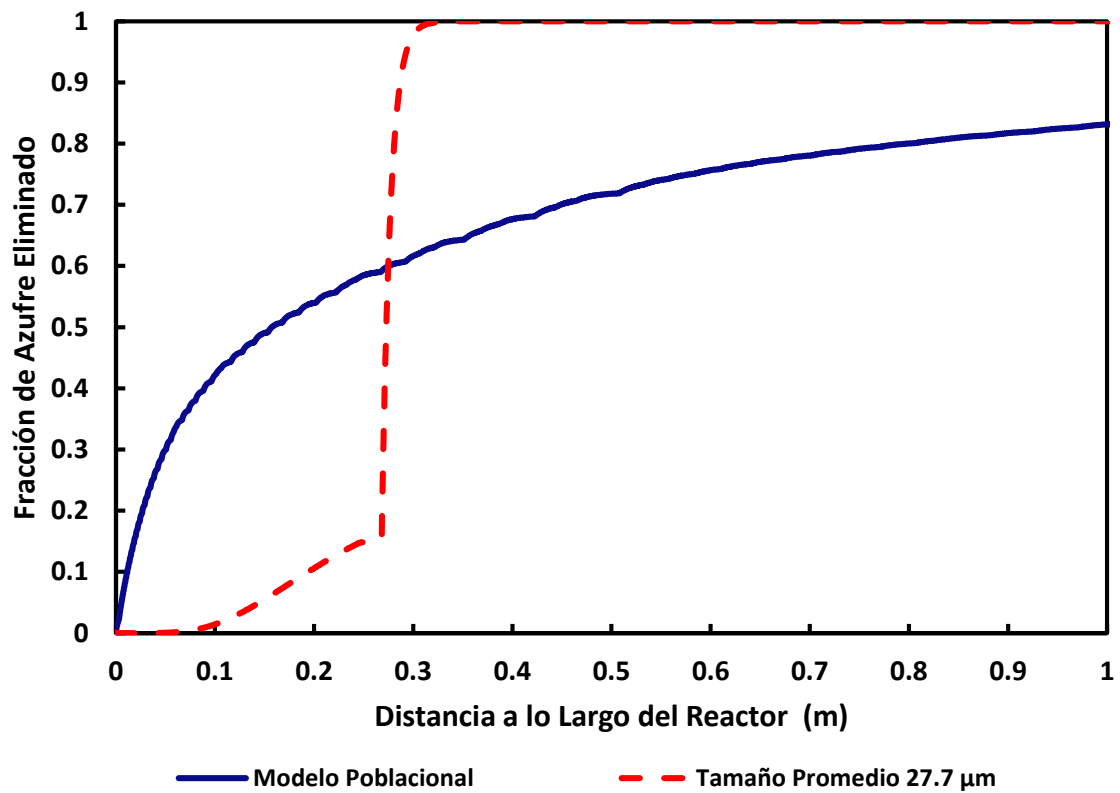


Figura 21. Predicciones de la fracción de Azufre eliminado del modelo cinético poblacional y el del tamaño promedio de la población de la fracción sin cribar en condiciones de oxidación de 70 % en volumen de O_2 , temperatura de 550 °C en el gas de proceso, temperatura de la pared del horno: 660 °C

Una aplicación del presente modelo consiste en estudiar el posible efecto de cambios en la composición de las partículas sobre la cinética de la población. Este tipo de situaciones ocurren frecuentemente en la práctica ya que la composición del mineral que se procesa suele fluctuar con el tiempo como resultado de variaciones naturales en la mena o la adquisición de concentrados externos para su procesamiento.

La Tabla V muestra tres casos hipotéticos de concentrados ricos en CuFeS_2 , FeS_2 y Cu_2S , así como el concentrado de referencia utilizado en este estudio. Se hace notar que los tres casos hipotéticos representan los valores extremos en la composición de las partículas con respecto a la composición de referencia. Por lo tanto, cualquier otro caso intermedio se ubicará entre el comportamiento observado para dichos casos extremos. Para estos cálculos, se supuso que la distribución de tamaños es idéntica a la del material sin cribar mostrada en la Figura 11 y la temperatura del gas de proceso se fijó en 550 C.

Tabla V. Ejemplos de diversos materiales de diferente Composición química inicial en % peso.

| Especie Química | Caso A | Caso B | Caso C | Caso D |
|-----------------------|--------|--------|--------|--------|
| CuFeS_2 | 49 | 84 | 1 | 1 |
| FeS_2 | 27 | 1 | 84 | 1 |
| Cu_2S | 10 | 1 | 1 | 84 |
| SiO_2 | 14 | 14 | 14 | 14 |
| Cu | 27.8 | 29.9 | 1.15 | 67.4 |
| Fe | 26.3 | 26.0 | 39.4 | 0.77 |
| S | 32.9 | 30.1 | 45.5 | 17.8 |

Los resultados de dichos cálculos se muestran en la Figura 22 en términos del contenido de azufre en la población. De acuerdo a las predicciones del modelo, la eliminación de azufre es más rápida para los concentrados con alto contenido de CuFeS_2 (casos A y B)

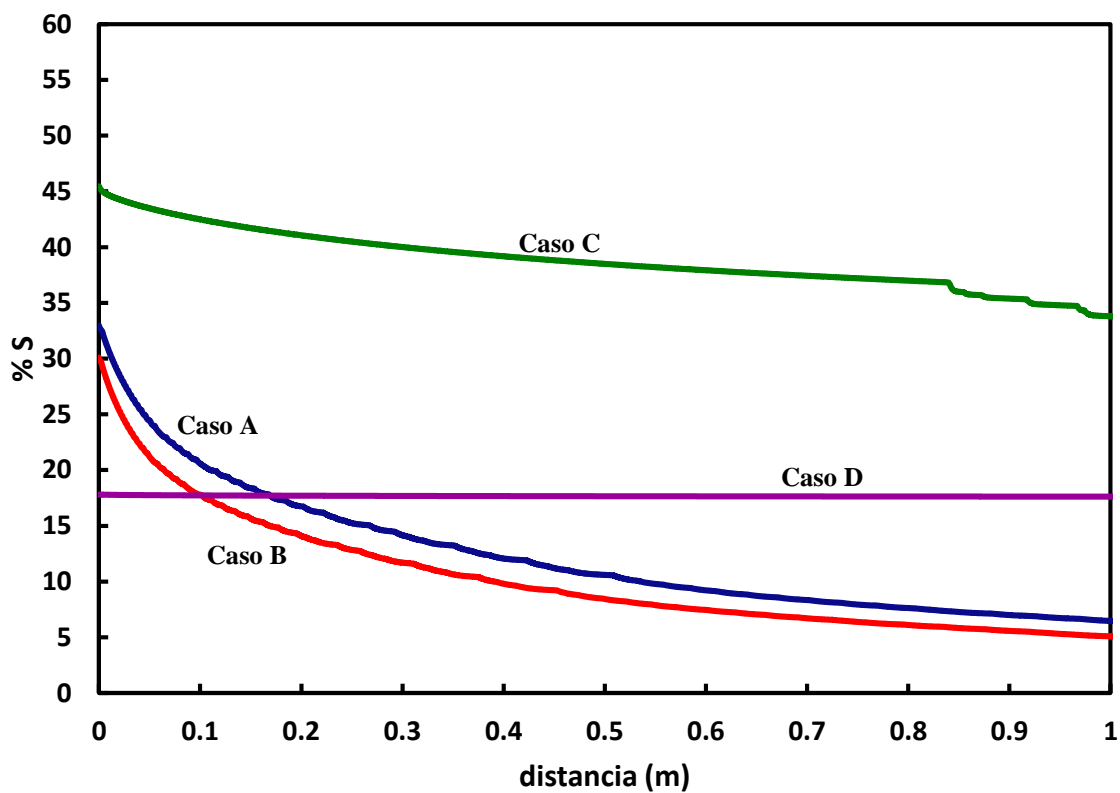


Figura 22. Predicciones del contenido de azufre del modelo cinético poblacional con diferente composición química inicial en condiciones de oxidación de 70 % en volumen de O_2 , temperatura de 550 °C en el gas de proceso, temperatura de la pared del horno: 660 °C

que para aquellos ricos en FeS_2 (Caso C) y Cu_2S (caso D). Para este último, el modelo predice una oxidación mínima durante todo el proceso a pesar de que la alimentación contiene un alto porcentaje de partículas finas. Estos resultados muestran una posible aplicación del presente modelo. Nuevamente, se hace notar la importancia de incluir la distribución de tamaños para predecir el proceso de oxidación de la población de partículas.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

Los resultados de este trabajo pueden resumirse de la siguiente manera:

- 1) Se desarrolló un modelo cinético poblacional para predecir la composición química de una nube de partículas de concentrado de cobre durante su oxidación en condiciones de fusión instantánea en un horno de flujo laminar.
- 2) Las predicciones del modelo indican que la rapidez de oxidación de las partículas individuales depende fuertemente de su tamaño, siendo las partículas finas más reactivas que las partículas grandes.
- 3) En base a la comparación con los datos experimentales, se encontró que el comportamiento de oxidación de la nube de partículas está fuertemente afectado por la distribución de tamaños y no puede ser estimado en función de un tamaño único de la alimentación.
- 4) En términos generales, las predicciones del modelo mostraron concordancia razonable con los datos experimentales en términos de la fracción de azufre eliminado y la composición elemental y mineralógica de la población de partículas.
- 5) Los resultados de este trabajo muestran el uso potencial del presente modelo para llevar a cabo estudios de análisis del proceso de fusión instantánea.

5.2 Recomendaciones

- 1) Incorporar al modelo cinético la posible formación de especies químicas como CuO , FeO y Fe_3O_4 en la capa de óxidos formada durante el proceso de oxidación.
- 2) Realizar mayor experimentación con concentrados de cobre con otras características a las del concentrado de cobre de fundición Chagres, Chile, previamente caracterizados para validar el modelo cinético con otros materiales.
- 3) Acoplar un modelo de expansión y fragmentación de partículas de concentrado de cobre al modelo cinético propuesto.

APÉNDICE A



1.- Pesar 0.2g de muestra



2.- Agregar 20ml H_2NO_3 conc. y calentar por 20 minutos



3.- Agregar 100mg de KClO_3 y calentar hasta reducir el volumen



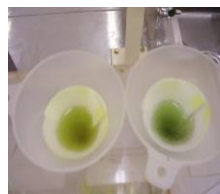
4.- Agregar 10ml de HCl y calentar hasta reducir el volumen



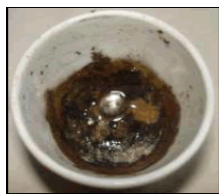
5.- Agregar 40ml de agua deionizada y calentar por 20 minutos



6.- Filtrar las muestras



7.- Calcinar los filtros a 600°C por 30 minutos



8.- Añadir $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ al material fundido y volver a fundir a 600°C por 5 minutos



9.- Disolver el material fundido con una solución de H_2SO_4 y H_2O 1:1



10.- Filtrar y aforar



11.- Preparar diluciones para leer en absorción atómica



12.- analizar las muestras en el equipo

Figura A1. Ruta para el análisis de muestras por la técnica de absorción atómica.

APÉNDICE B

Comparación de las predicciones del modelo con los datos experimentales.

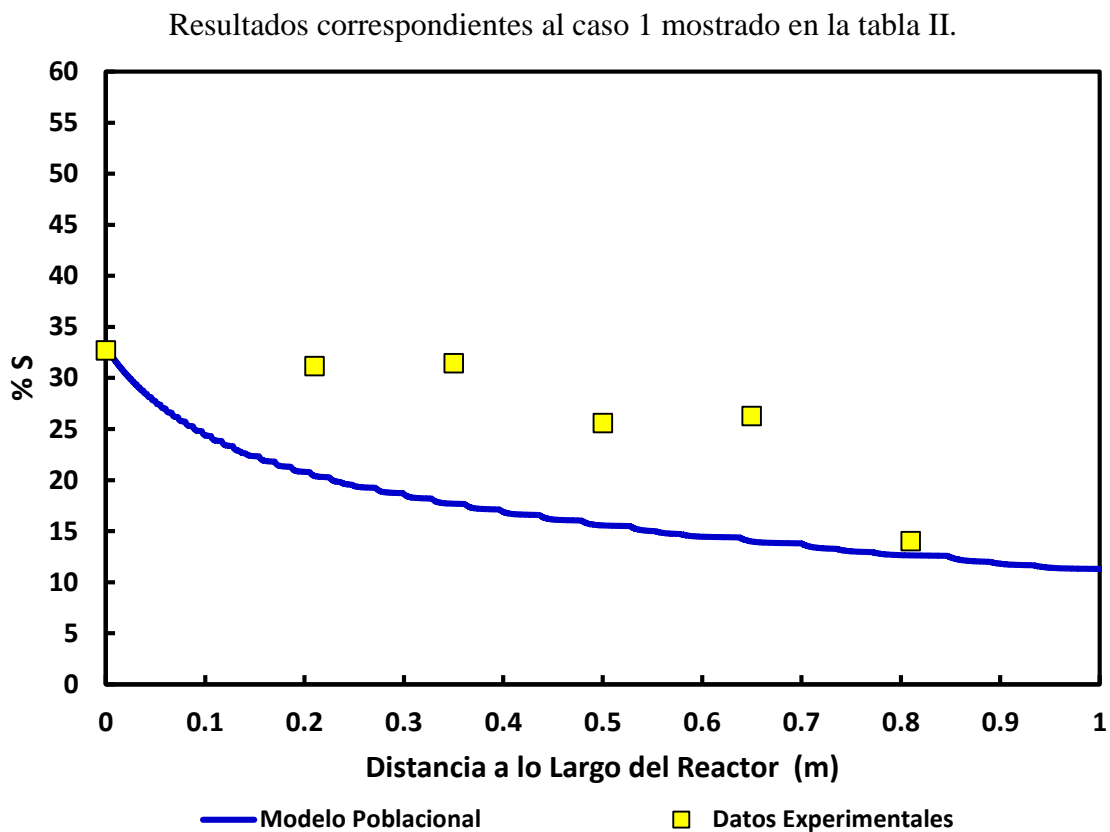


Figura B.1.1. Valores del contenido de azufre experimental y calculado. Material sin cribar. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: 350 °C, temperatura de la pared del horno: 630 °C.

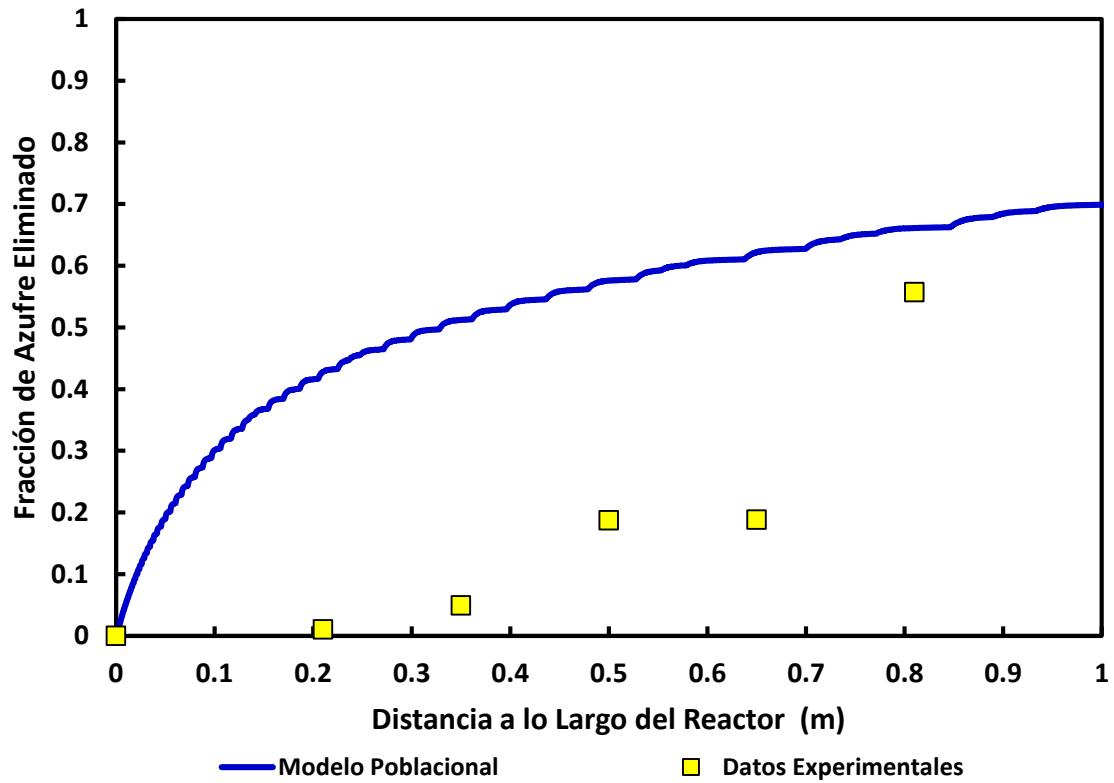


Figura B.1.2. Valores de la fracción de azufre eliminado de la población de partículas experimental y calculado. Material sin cribar. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: $350\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura de la pared del horno: $630\text{ }^\circ\text{C}$

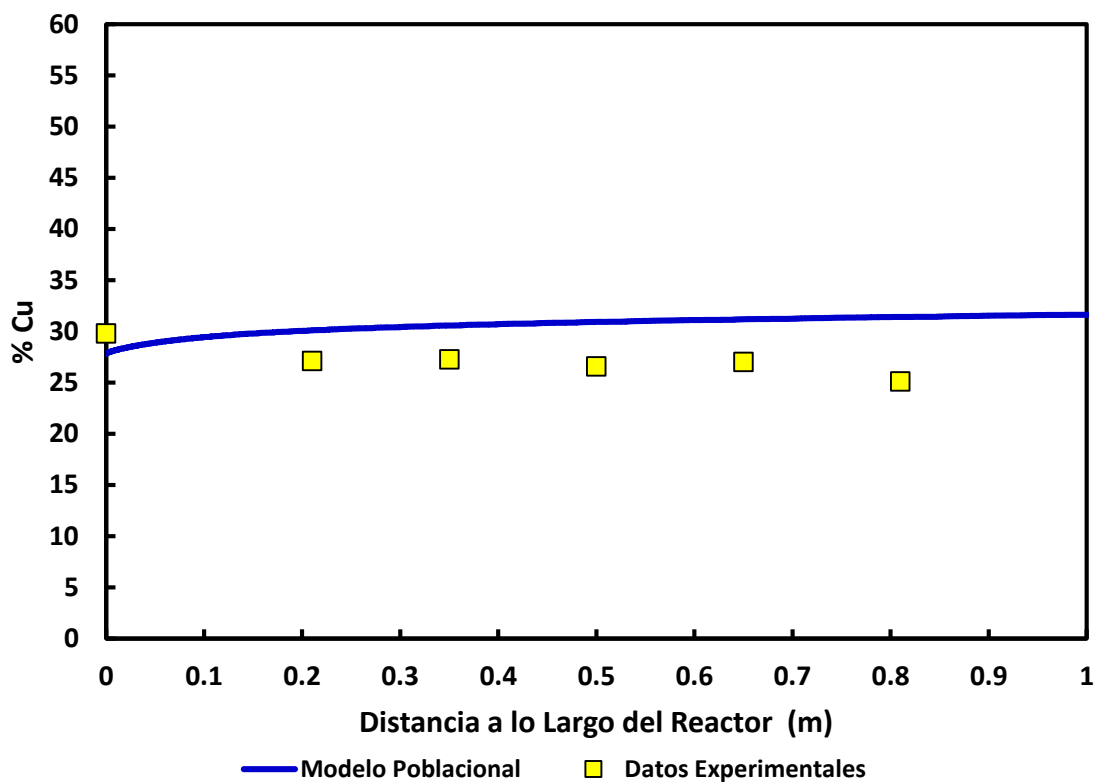


Figura B.1.3. Valores del contenido de Cu de la población de partículas experimental y calculado. Material sin cribar. Condiciones experimentales: 70 % de O₂ en el gas de proceso, temperatura del gas: 350 °C, temperatura de la pared del horno: 660 °C

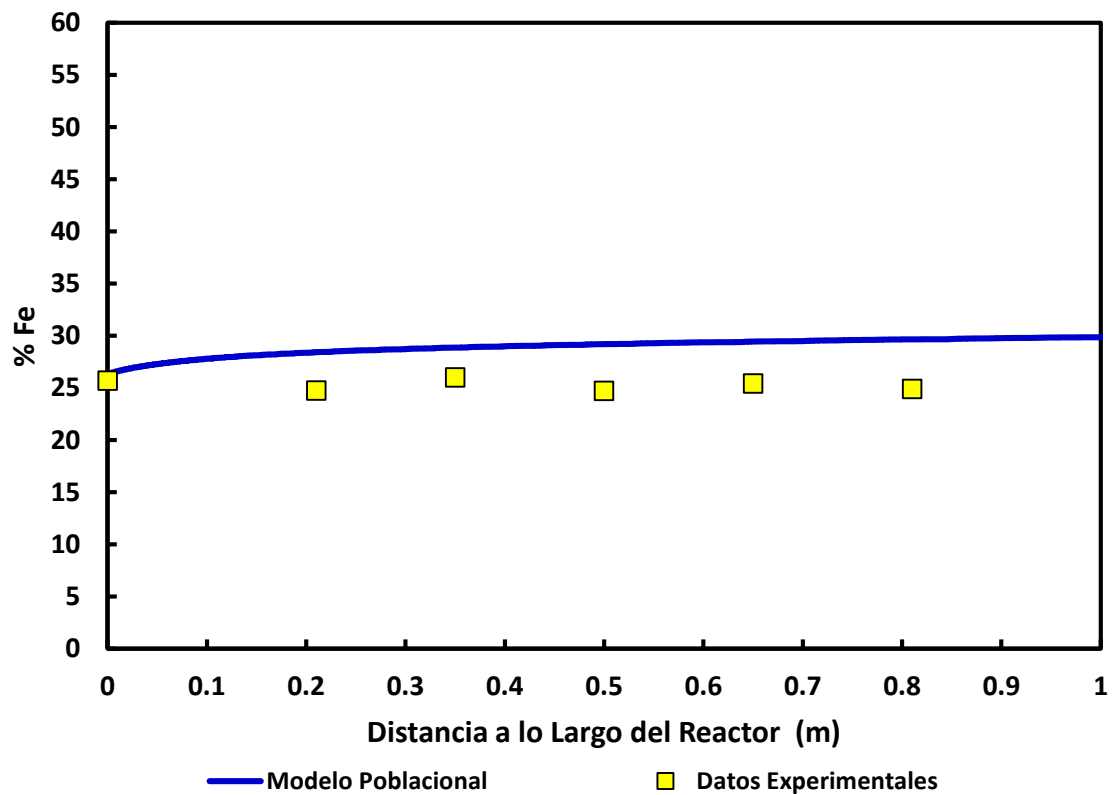


Figura B.1.4. Valores del contenido de Fe de la población de partículas experimental y calculado. Material sin cribar. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: 350 °C, temperatura de la pared del horno: 630 °C

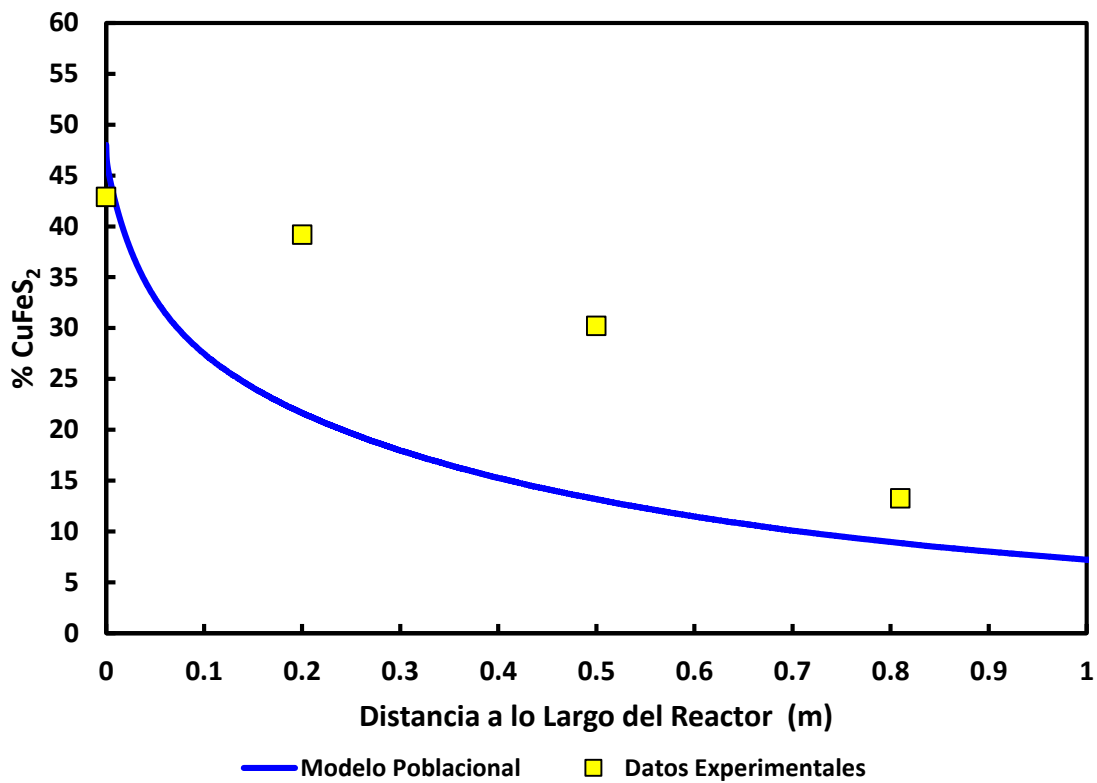


Figura B.1.5. Valores del contenido de CuFeS_2 de la población de partículas experimental y calculado. Material sin cribar. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: 350 °C, temperatura de la pared del horno: 660° C

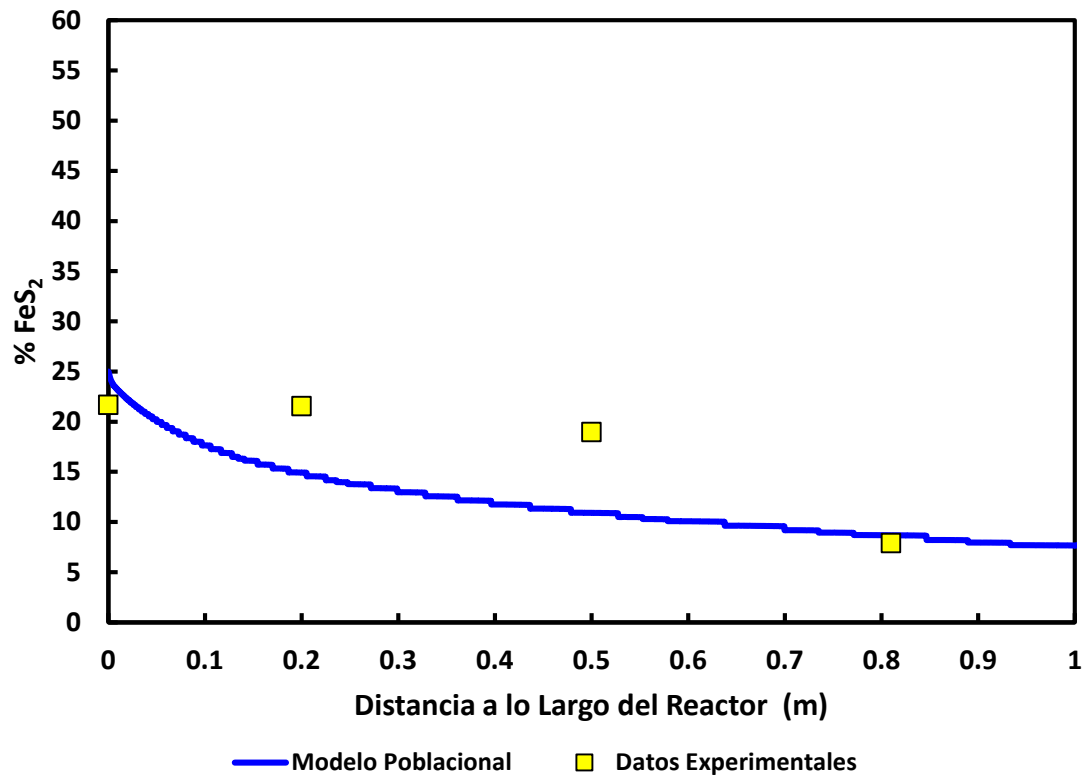


Figura B.1.6. Valores del contenido de FeS₂ de la población de partículas experimental y calculado. Material sin cribar. Condiciones experimentales: 70 % de O₂ en el gas de proceso, temperatura del gas: 350 °C, temperatura de la pared del horno: 630 °C

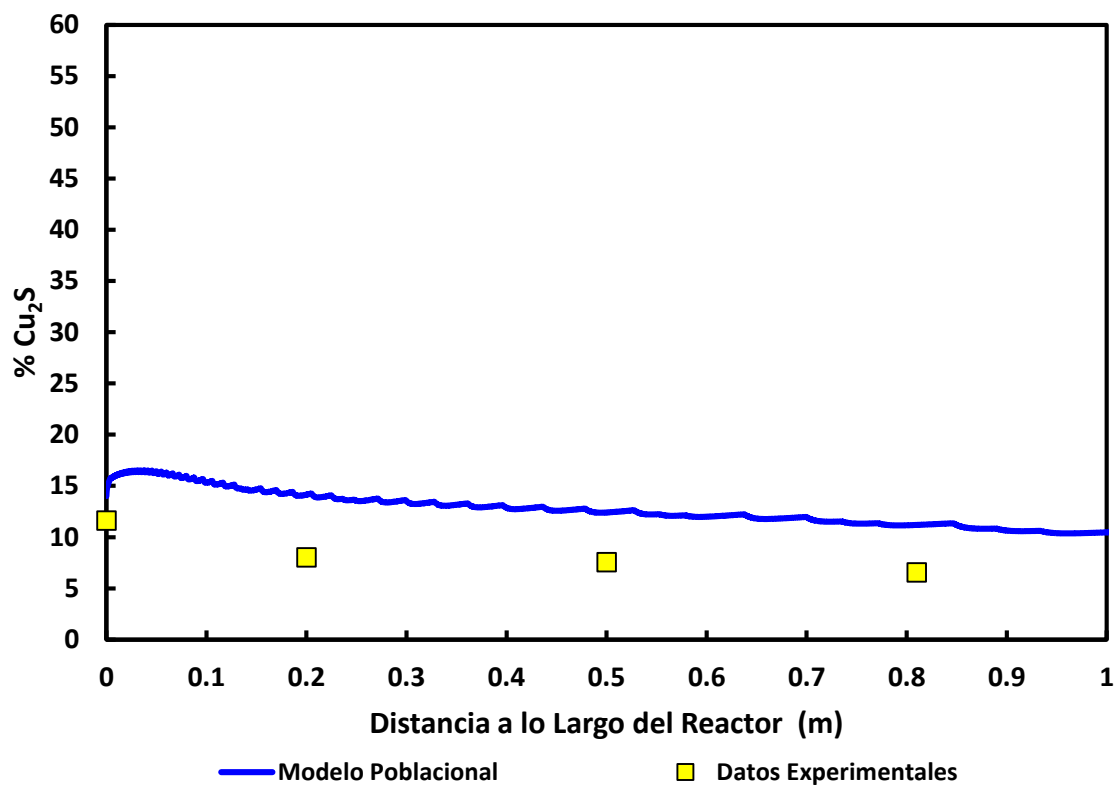


Figura B.1.7. Valores del contenido de Cu_2S de la población de partículas experimental y calculado. Material sin cribar. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: 350 °C, temperatura de la pared del horno: 660 °C

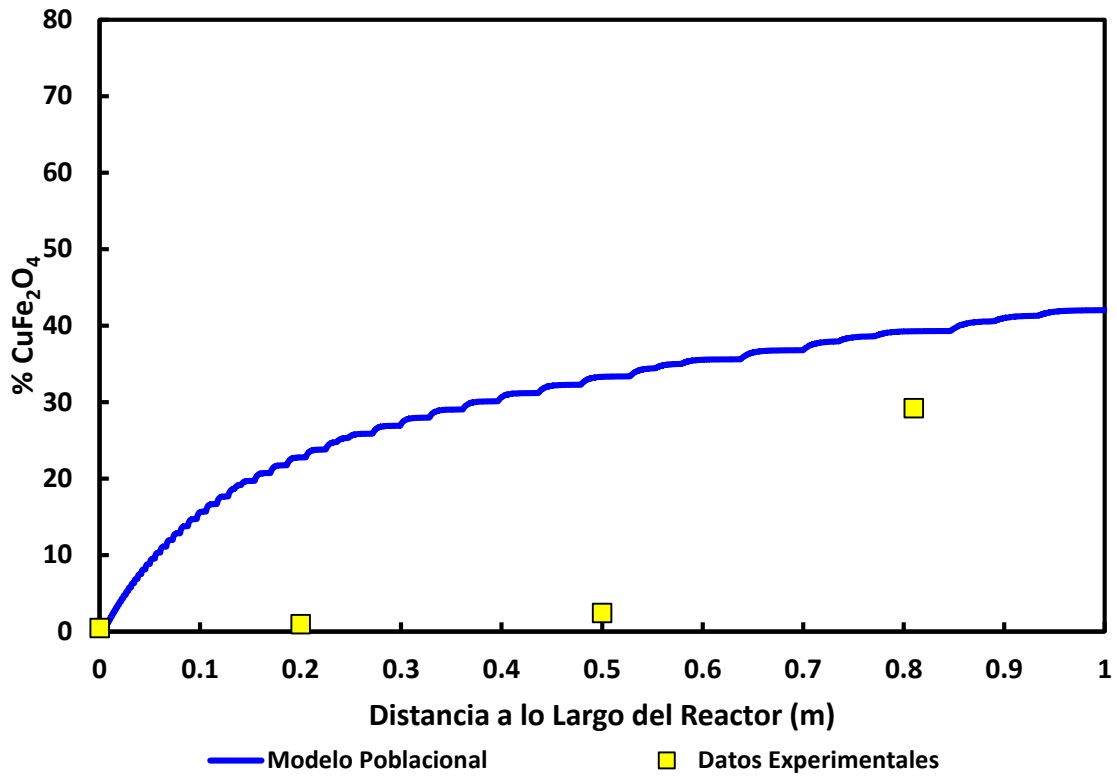


Figura B.1.8. Valores del contenido de CuFe_2O_4 de la población de partículas experimental y calculado. Material sin cribar. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: 350 °C, temperatura de la pared del horno: 630 °C

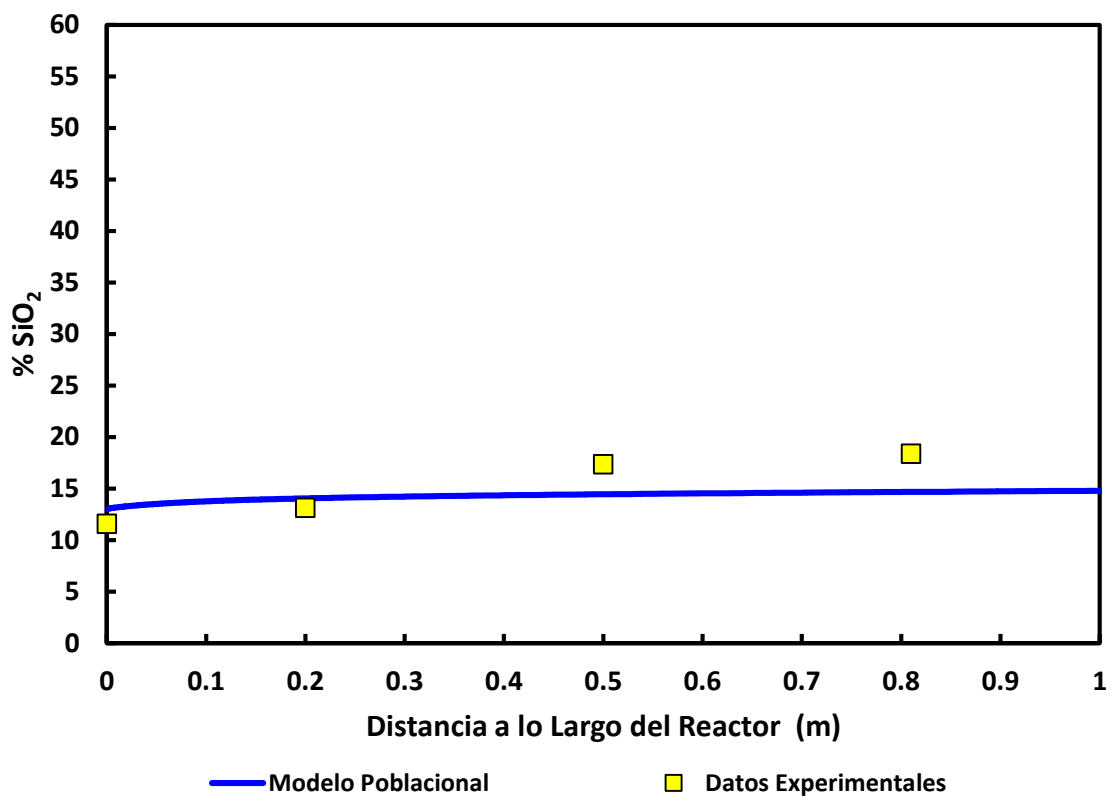


Figura B.1.9. Valores del contenido de SiO_2 de la población de partículas experimental y calculado. Material sin cribar. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: 350 °C, temperatura de la pared del horno: 630 °C

Resultados correspondientes al caso 2 mostrado en la tabla II.

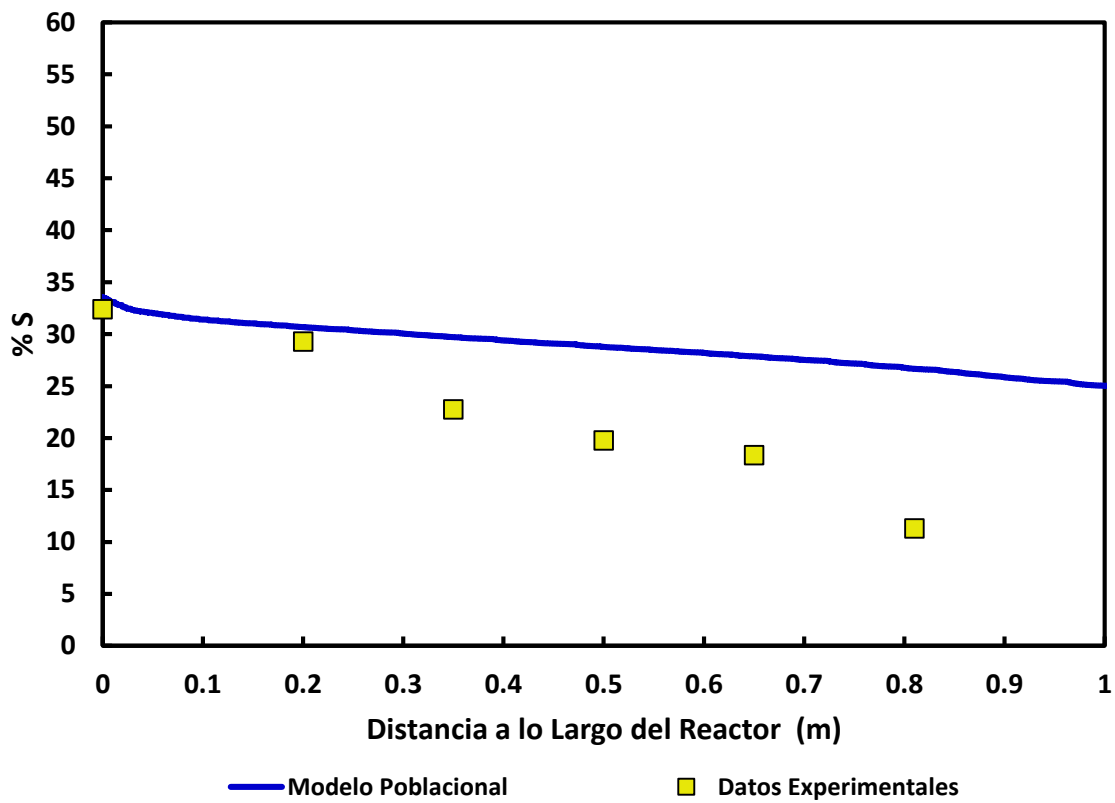


Figura B.2.1. Valores del contenido de azufre experimental y calculado. Material < 47 μm Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: 350 $^\circ\text{C}$, temperatura de la pared del horno: 630 $^\circ\text{C}$

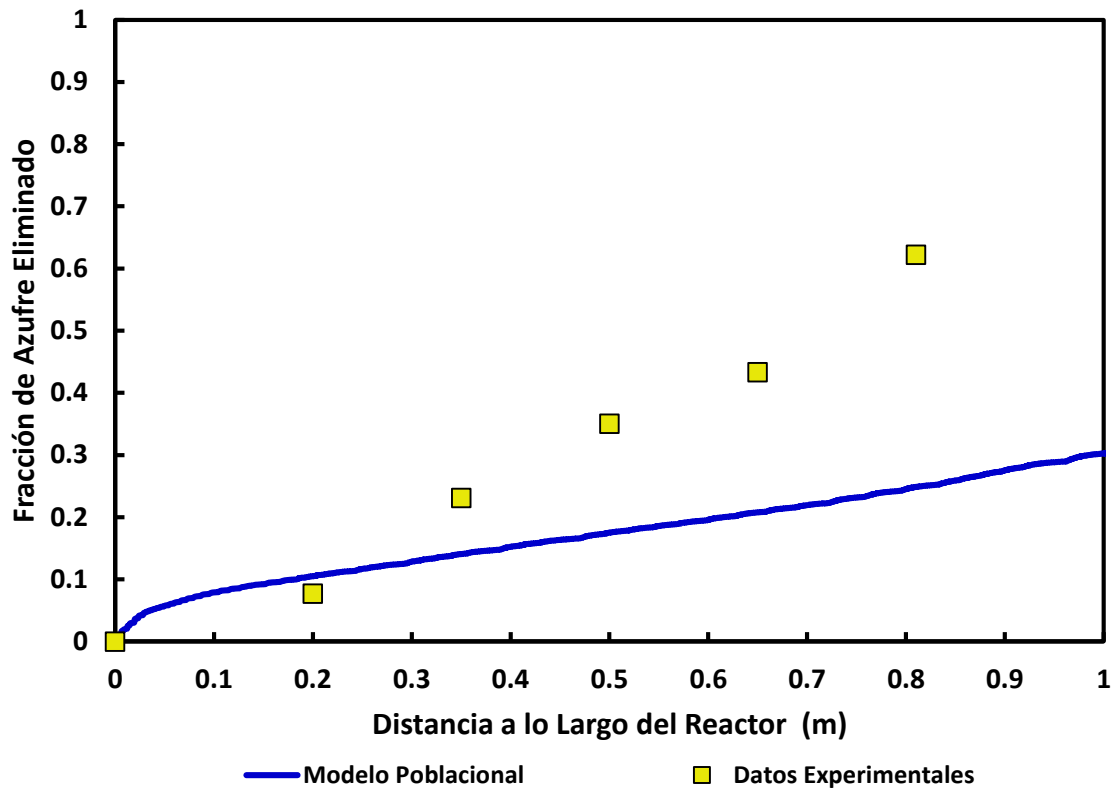


Figura B.2.2. Valores de la fracción de azufre eliminado de la población de partículas experimental y calculado. Material $< 47 \mu\text{m}$. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: $350 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura de la pared del horno: $630 \text{ }^\circ\text{C}$

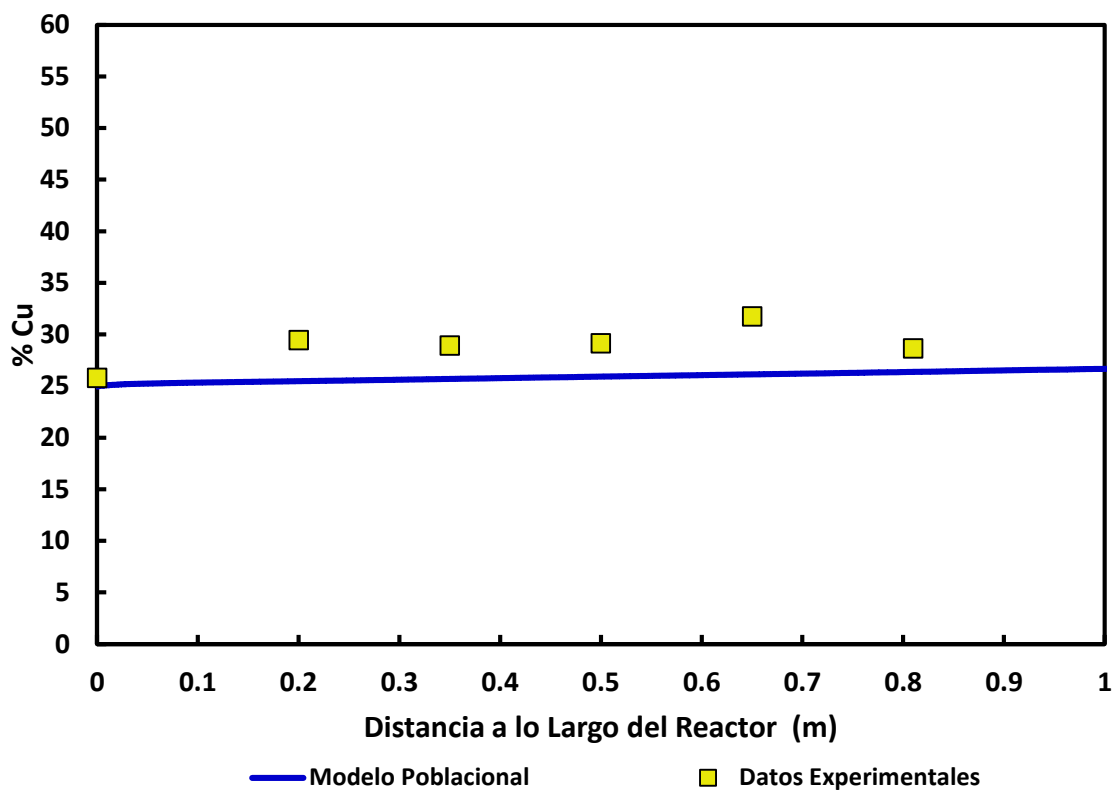


Figura B.2.3. Valores del contenido de Cu de la población de partículas experimental y calculado. Material $< 47 \mu\text{m}$. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: $350 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura de la pared del horno: $630 \text{ }^\circ\text{C}$

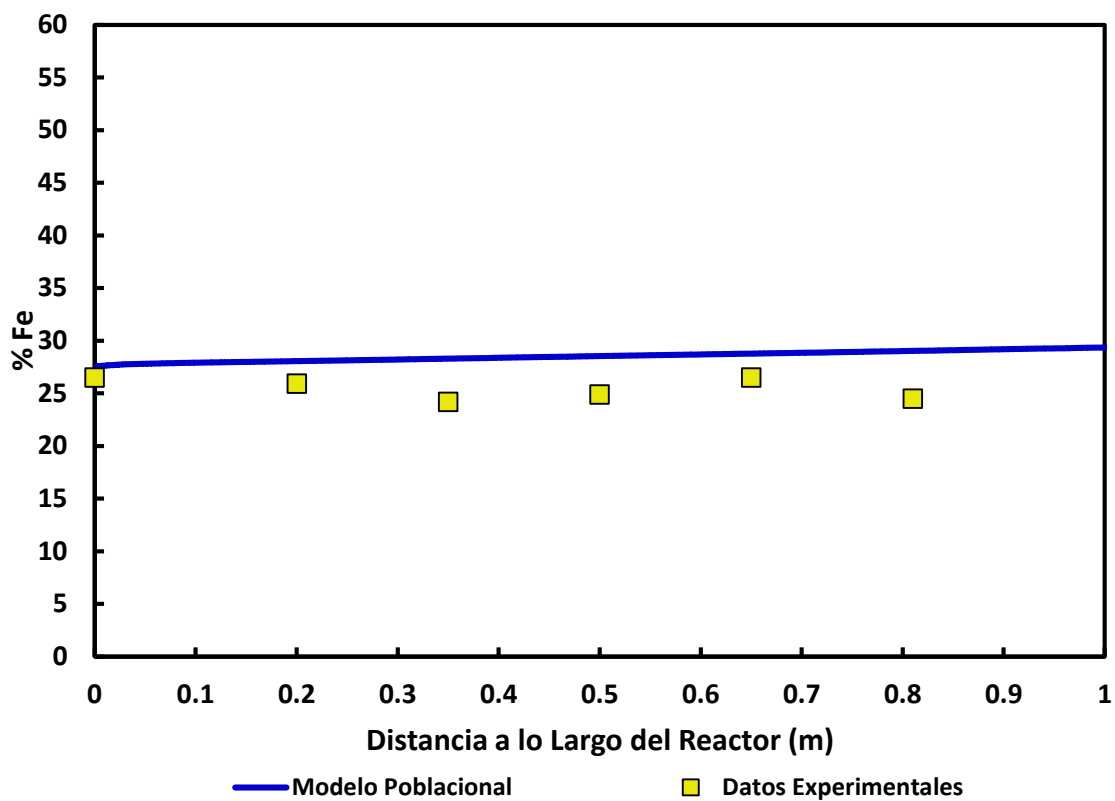


Figura B.2.4. Valores del contenido de Fe de la población de partículas experimental y calculado. Material $< 47 \mu\text{m}$. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: $350 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura de la pared del horno: $630 \text{ }^\circ\text{C}$

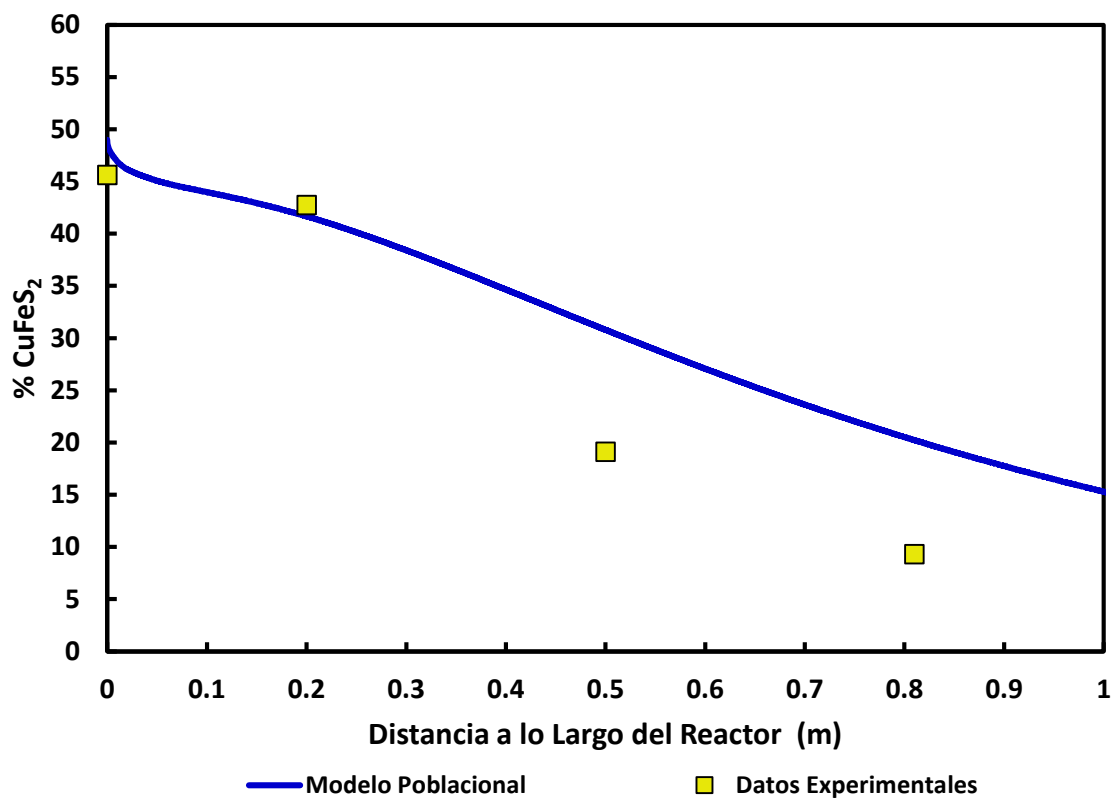


Figura B.2.5. Valores del contenido de CuFeS_2 de la población de partículas experimental y calculado. Material $< 47 \mu\text{m}$. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: 350°C , temperatura de la pared del horno: 630°C

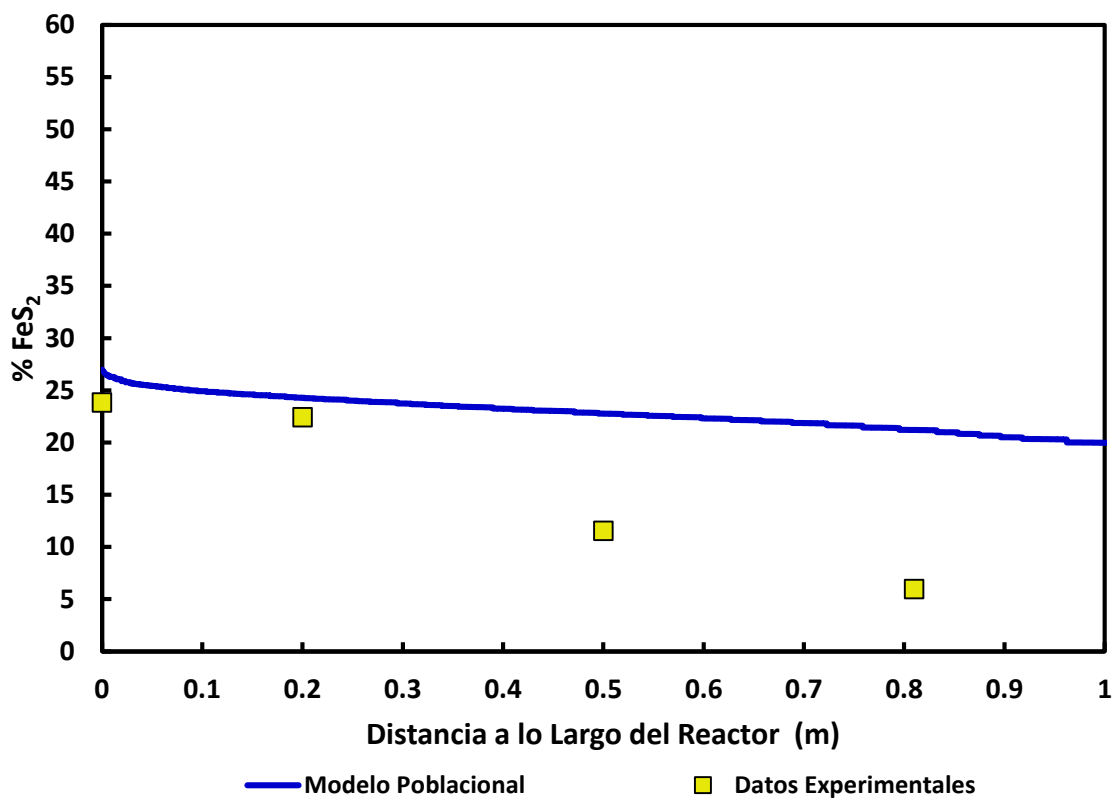


Figura B.2.6. Valores del contenido de FeS_2 de la población de partículas experimental y calculado. Material $< 47 \mu\text{m}$. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: $350 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura de la pared del horno: $630 \text{ }^\circ\text{C}$

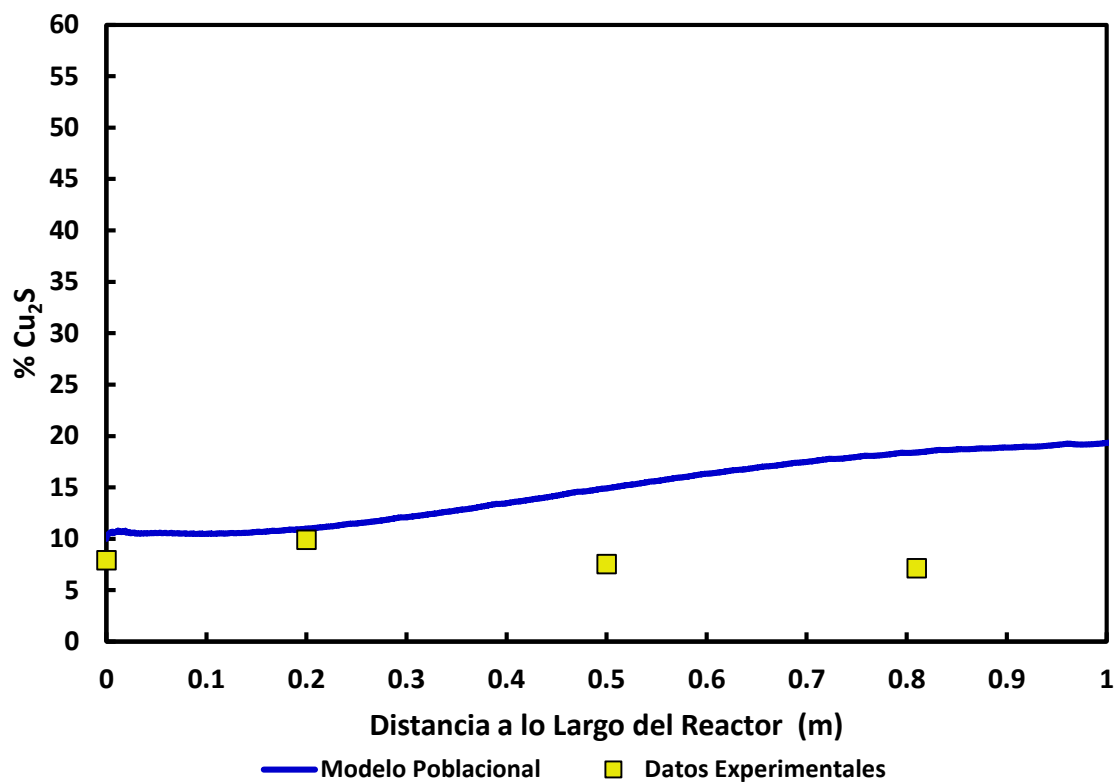


Figura B.2.7. Valores del contenido de Cu_2S de la población de partículas experimental y calculado. Material $< 47 \mu\text{m}$. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: $350 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura de la pared del horno: $630 \text{ }^\circ\text{C}$

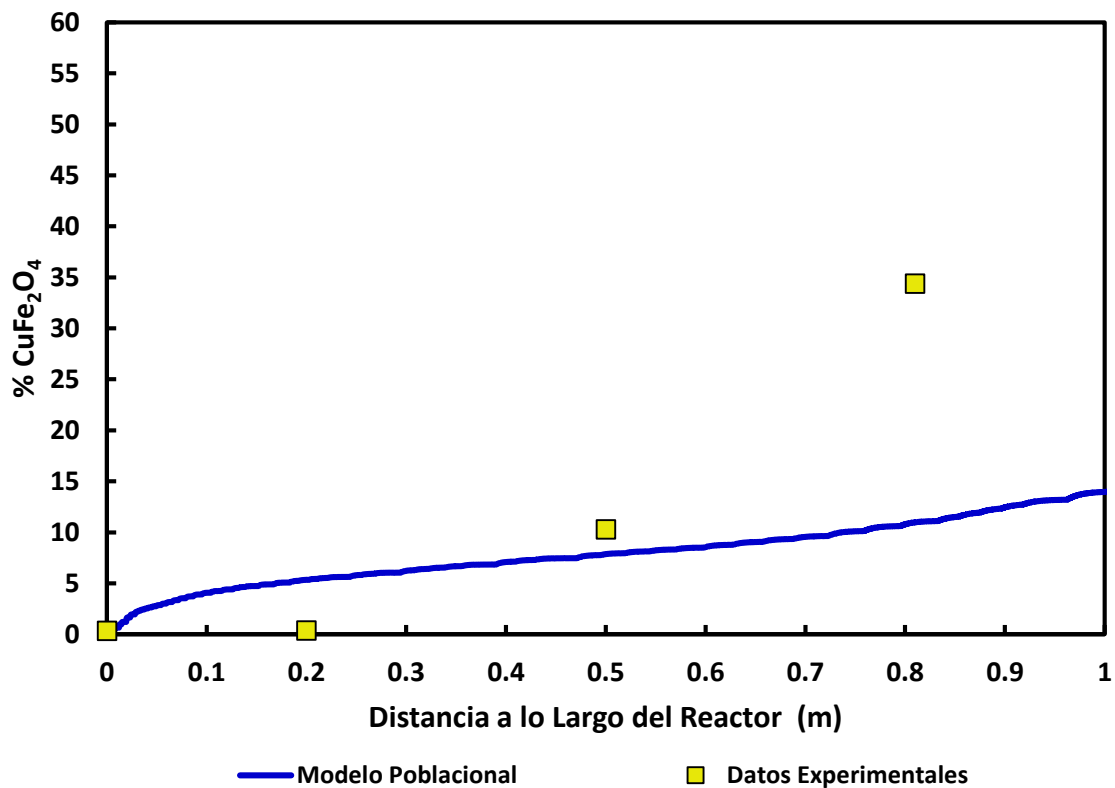


Figura B.2.8. Valores del contenido de CuFe_2O_4 de la población de partículas experimental y calculado. Material $< 47 \mu\text{m}$. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: $350 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura de la pared del horno: $630 \text{ }^\circ\text{C}$

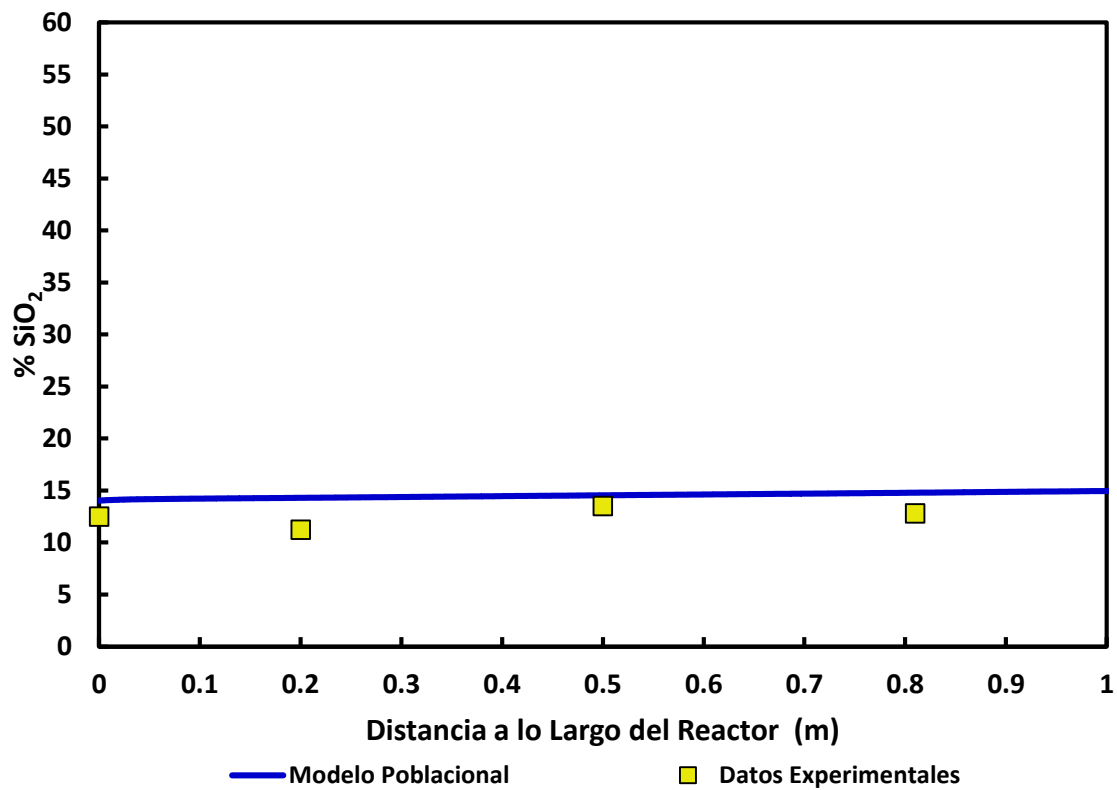


Figura B.2.9. Valores del contenido de SiO_2 de la población de partículas experimental y calculado. Material $< 47 \mu\text{m}$. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: $350 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura de la pared del horno: $630 \text{ }^\circ\text{C}$

Resultados correspondientes al caso 3 mostrado en la tabla II.

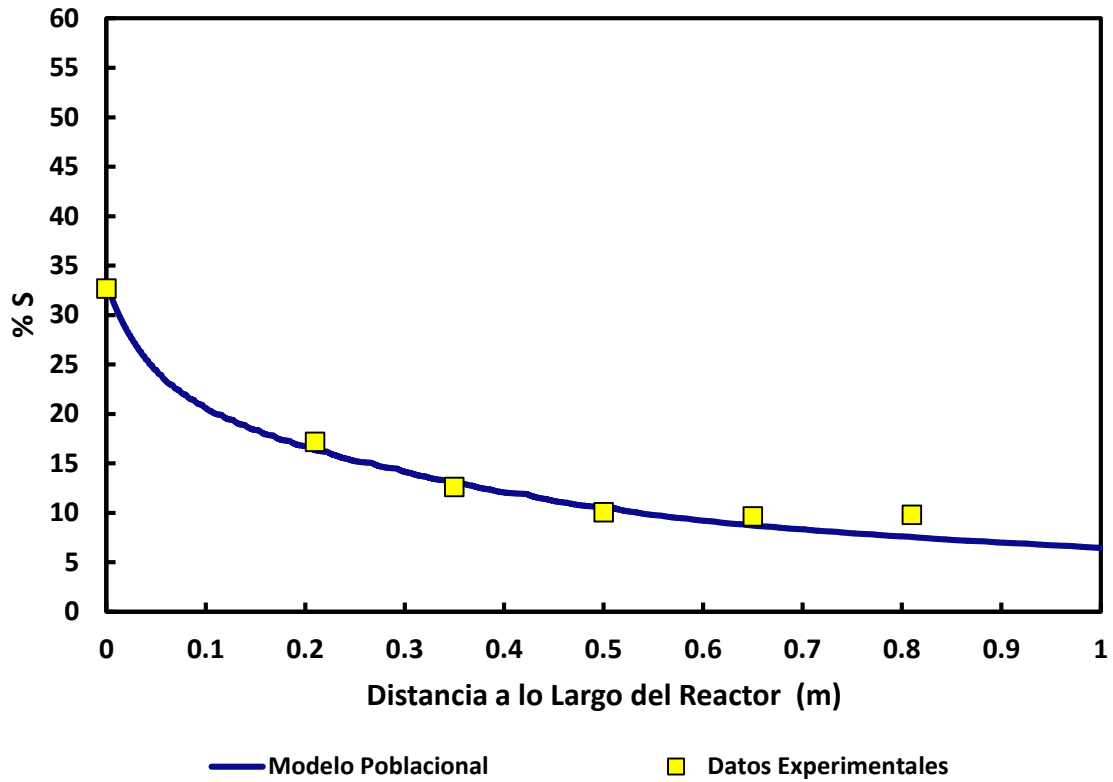


Figura B.3.1. Valores del contenido de azufre experimental y calculado. Material sin cribar. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: 550 °C, temperatura de la pared del horno: 660 °C

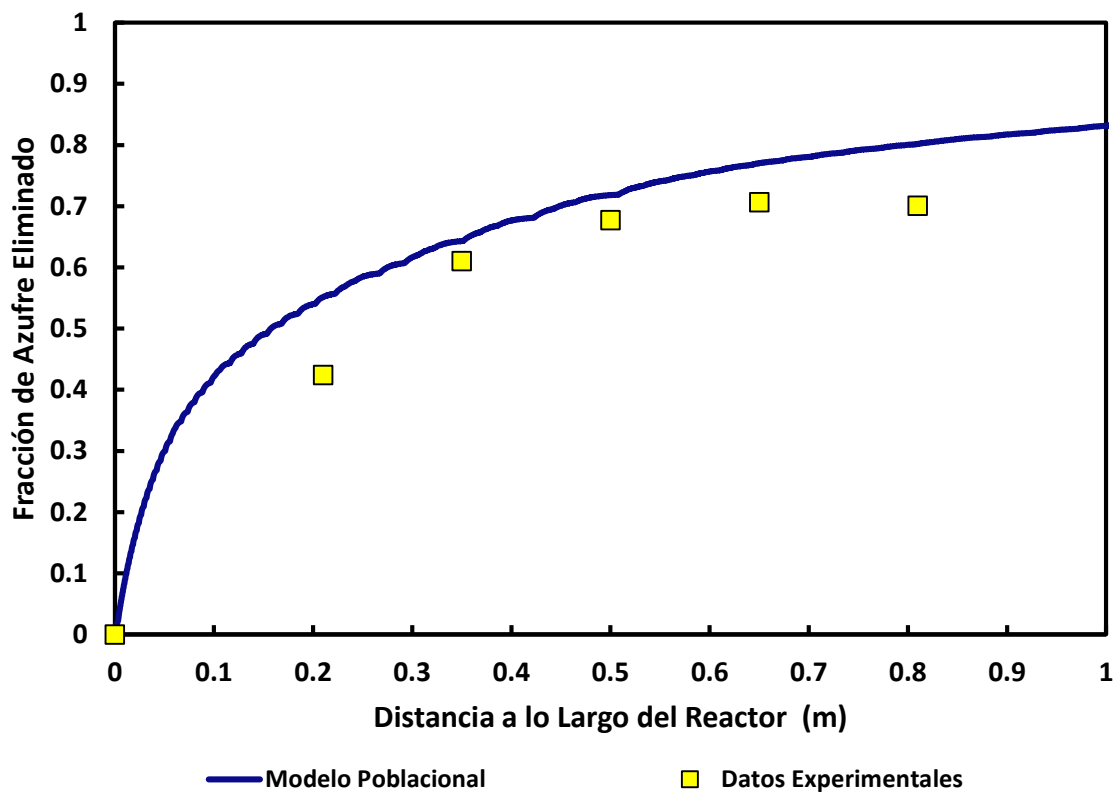


Figura B.3.2. Valores de la fracción de azufre eliminado de la población de partículas experimental y calculado. Material sin cribar. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: $550\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura de la pared del horno: $660\text{ }^\circ\text{C}$

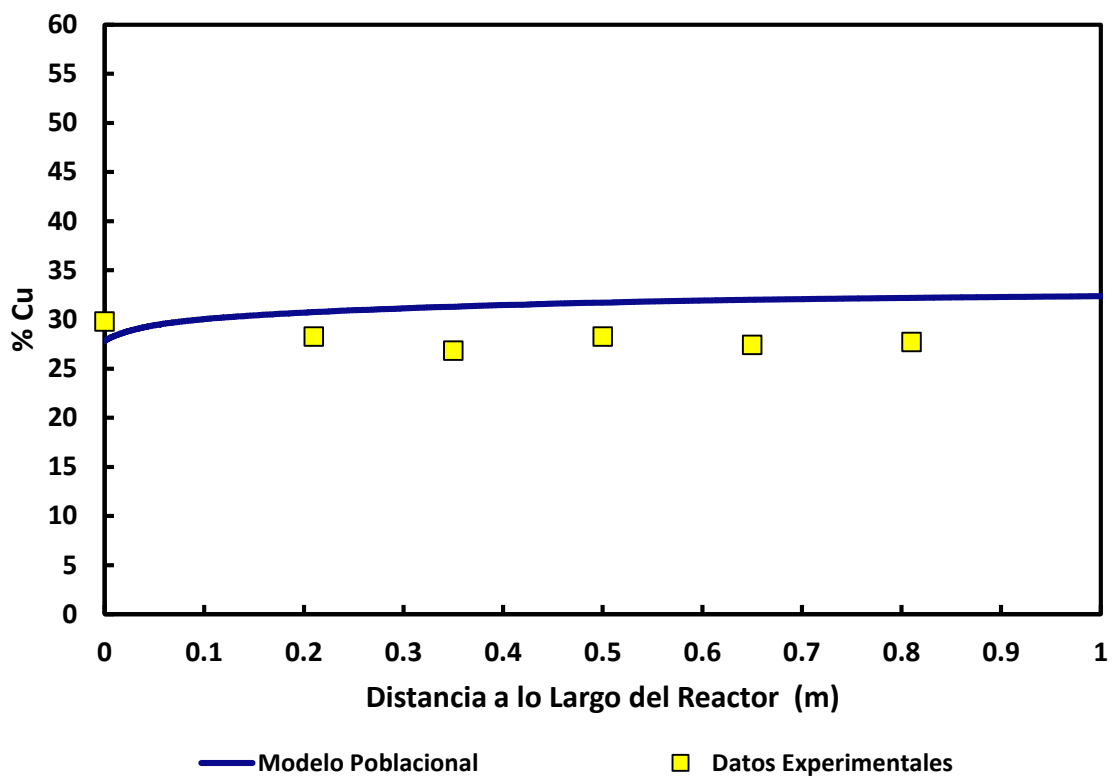


Figura B.3.3. Valores del contenido de Cu de la población de partículas experimental y calculado. Material sin cribar. Condiciones experimentales: 70 % de O₂ en el gas de proceso, temperatura del gas: 550 °C, temperatura de la pared del horno: 660 °C

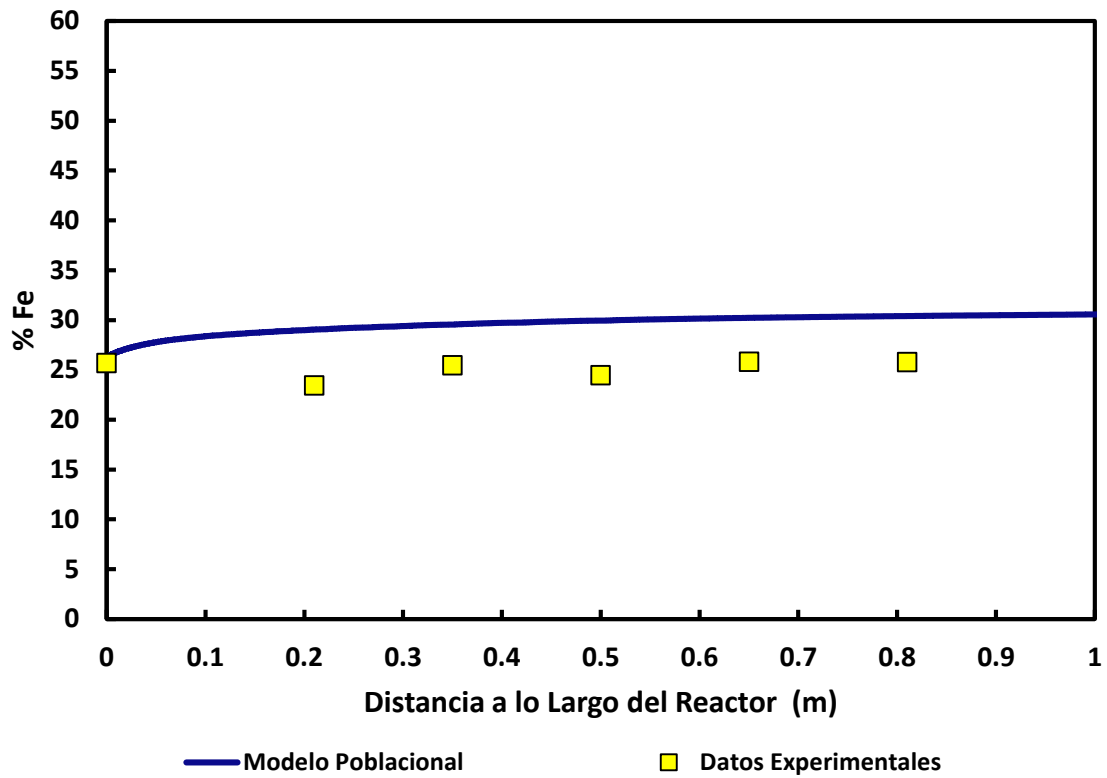


Figura B.3.4. Valores del contenido de Fe de la población de partículas experimental y calculado. Material sin cribar. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: 550 °C, temperatura de la pared del horno: 660 °C

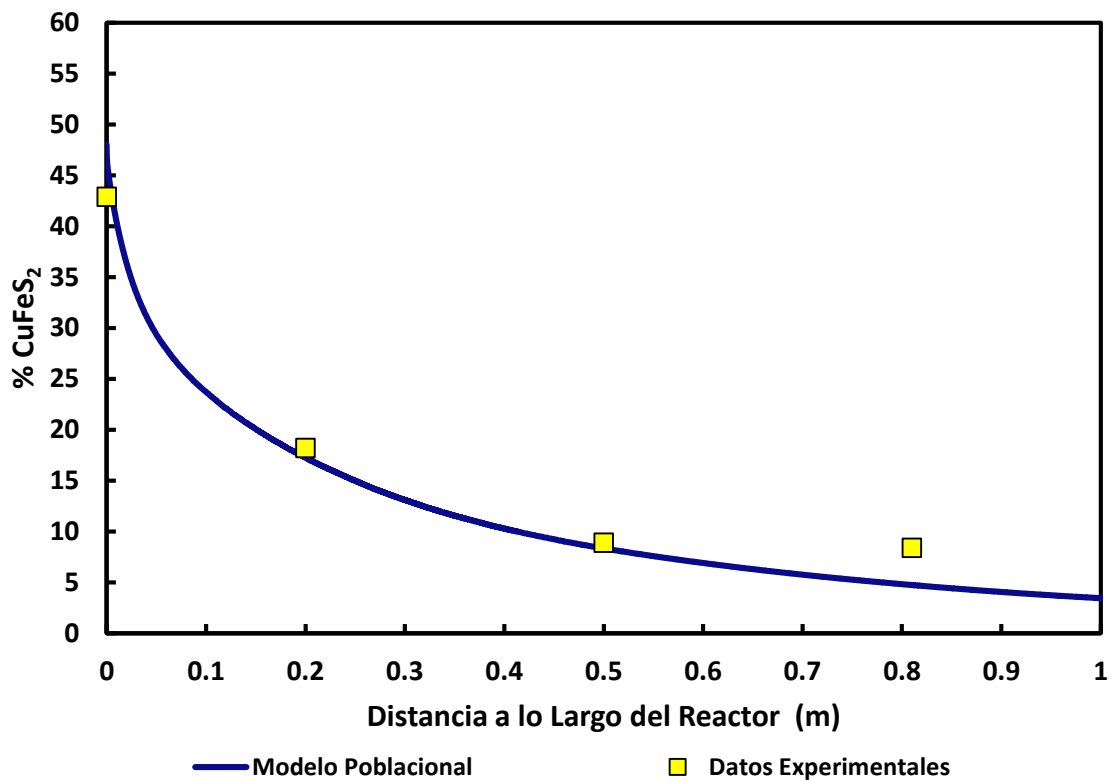


Figura B.3.5. Valores del contenido de CuFeS_2 de la población de partículas experimental y calculado. Material sin cribar. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: 550 °C, temperatura de la pared del horno: 660° C

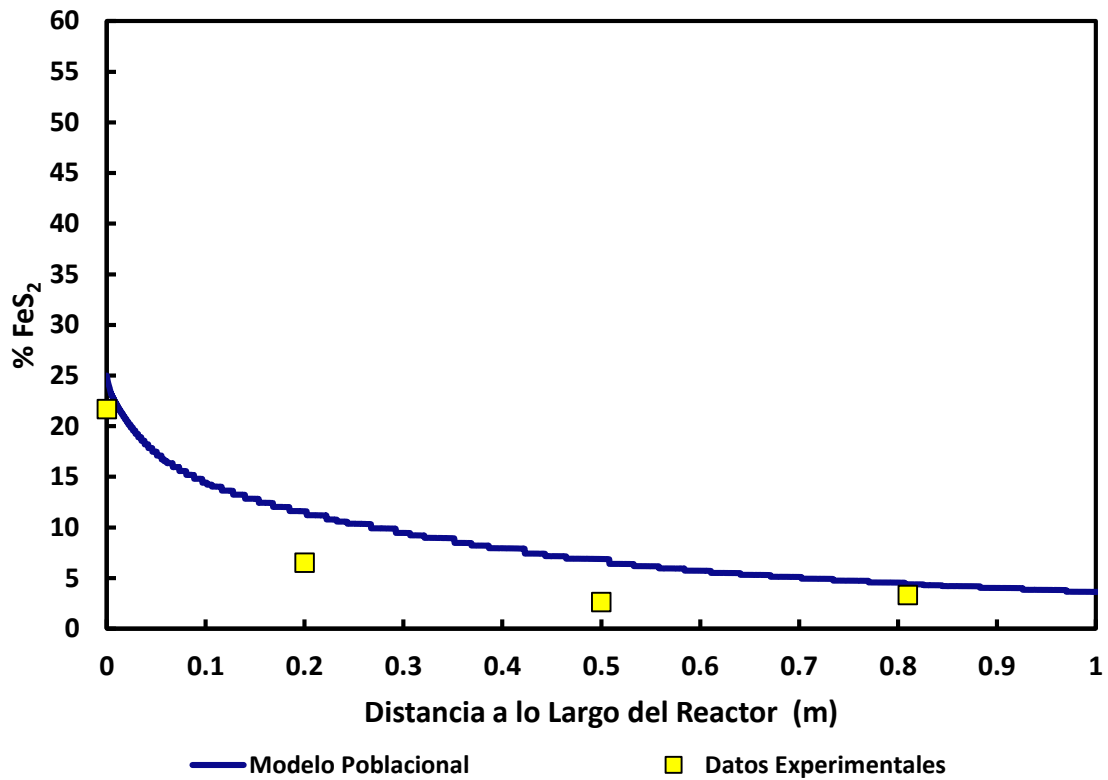


Figura B.3.6. Valores del contenido de FeS₂ de la población de partículas experimental y calculado. Material sin cribar. Condiciones experimentales: 70 % de O₂ en el gas de proceso, temperatura del gas: 550 °C, temperatura de la pared del horno: 660 °C

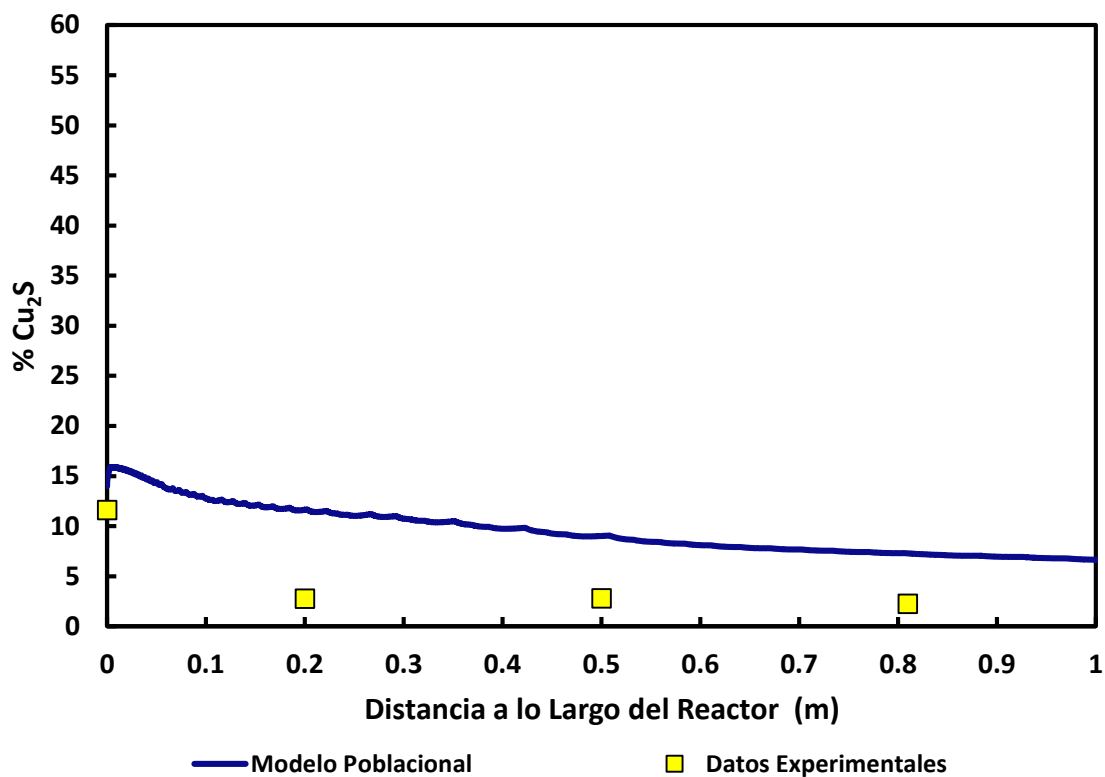


Figura B.3.7. Valores del contenido de Cu_2S de la población de partículas experimental y calculado. Material sin cribar. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: 550 °C, temperatura de la pared del horno: 660 °C

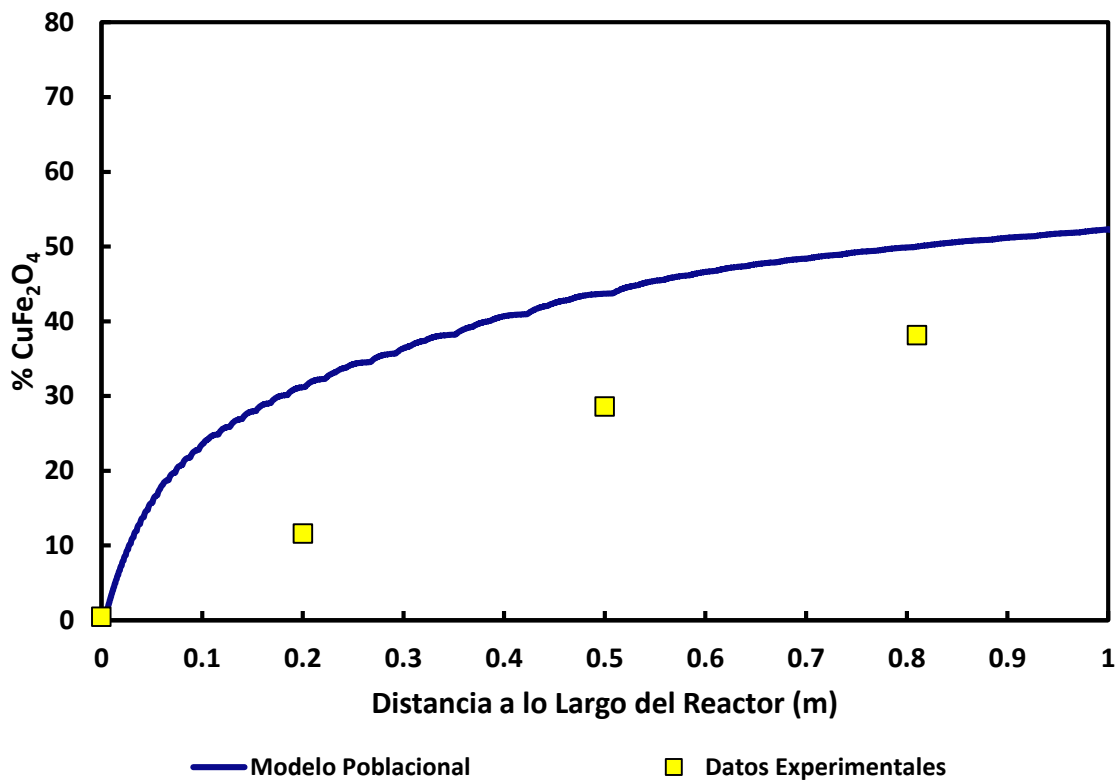


Figura B.3.8. Valores del contenido de CuFe_2O_4 de la población de partículas experimental y calculado. Material sin cribar. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: 550 °C, temperatura de la pared del horno: 660 °C

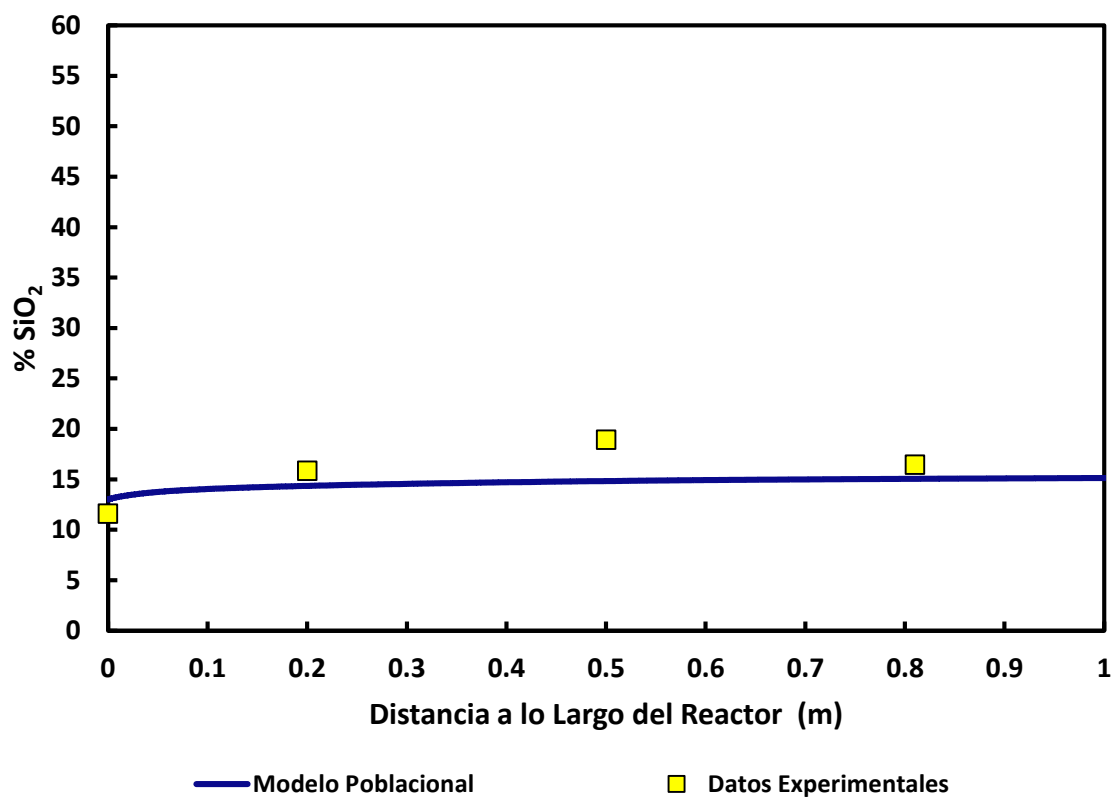


Figura B.3.9. Valores del contenido de SiO_2 de la población de partículas experimental y calculado. Material sin cribar. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: 550 °C, temperatura de la pared del horno: 660 °C

Resultados correspondientes al caso 4 mostrado en la tabla II.

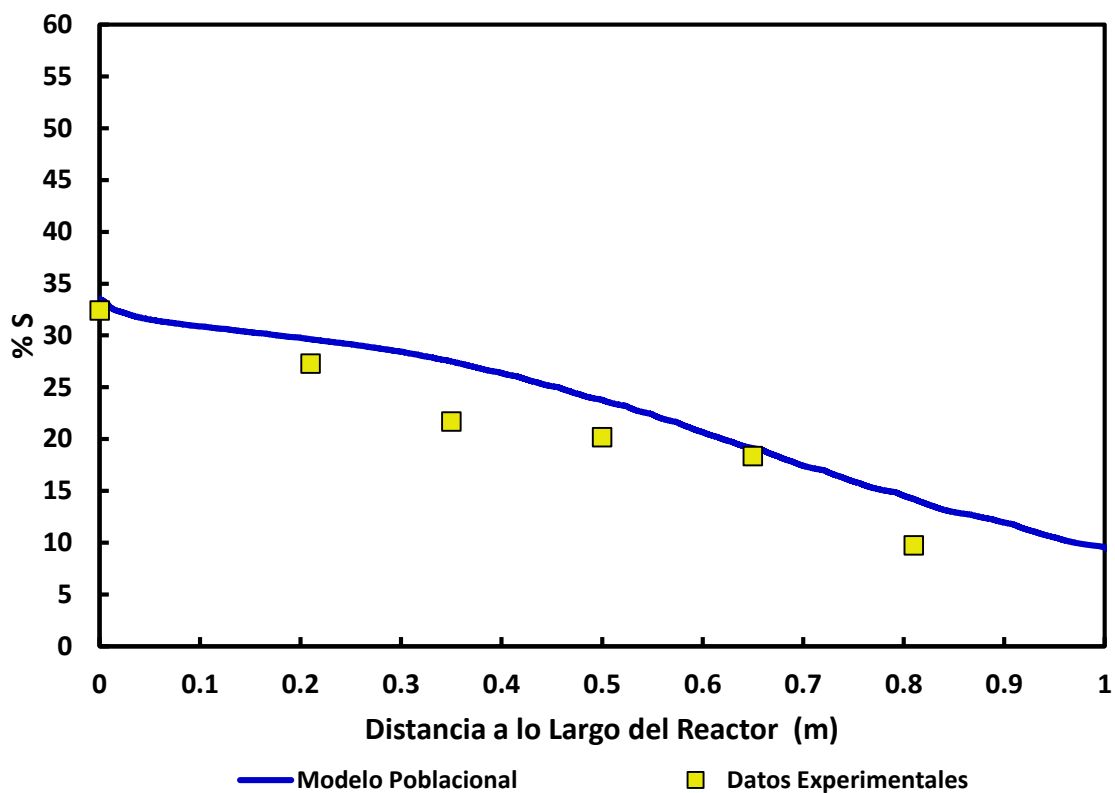


Figura B.4.1. Valores del contenido de azufre experimental y calculado. Material < 47 μm . Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: 550 $^\circ\text{C}$, temperatura de la pared del horno: 660 $^\circ\text{C}$

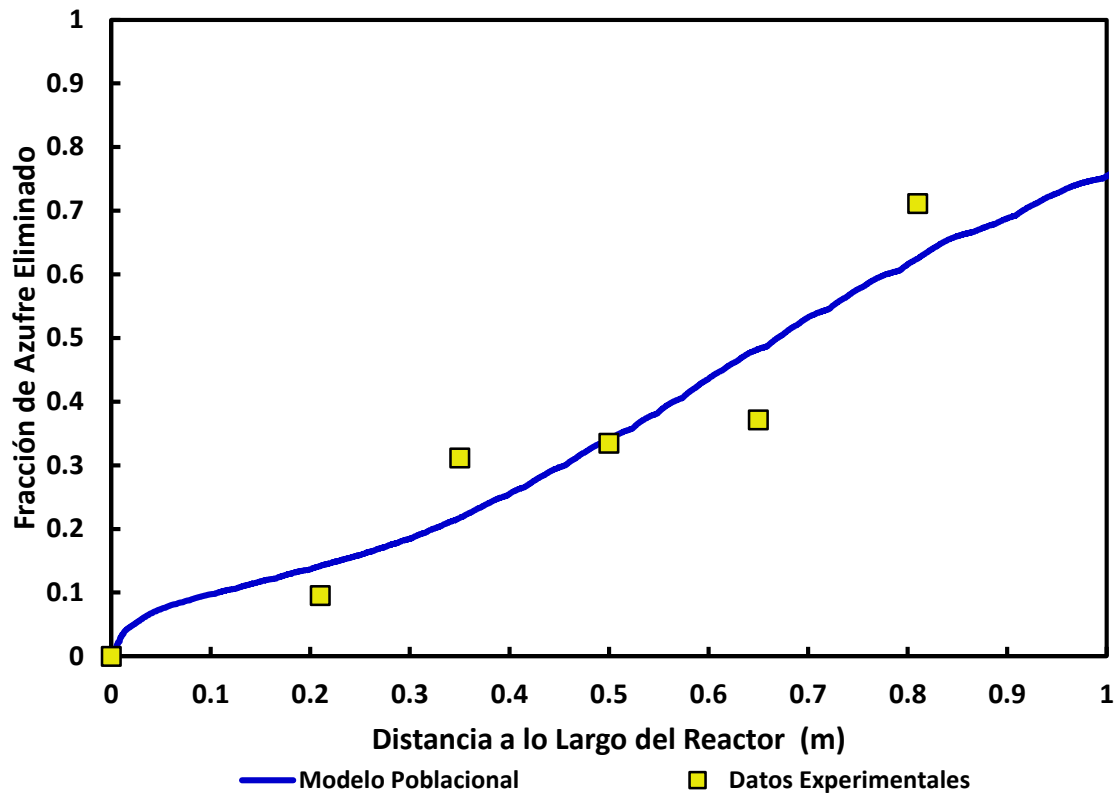


Figura B.4.2. Valores de la fracción de azufre eliminado de la población de partículas experimental y calculado. Material $< 47 \mu\text{m}$. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: $550 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura de la pared del horno: $660 \text{ }^\circ\text{C}$

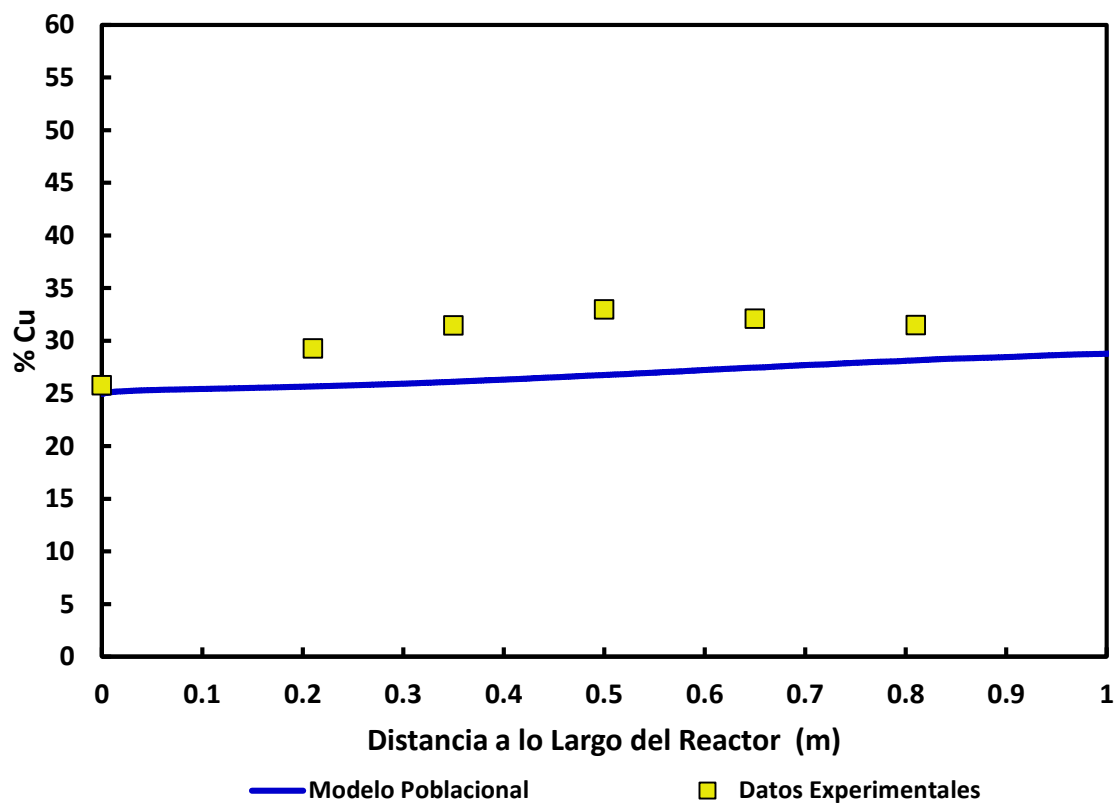


Figura B.4.3. Valores del contenido de Cu de la población de partículas experimental y calculado. Material <math>< 47 \mu\text{m}</math>. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: $550 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura de la pared del horno: $660 \text{ }^\circ\text{C}$

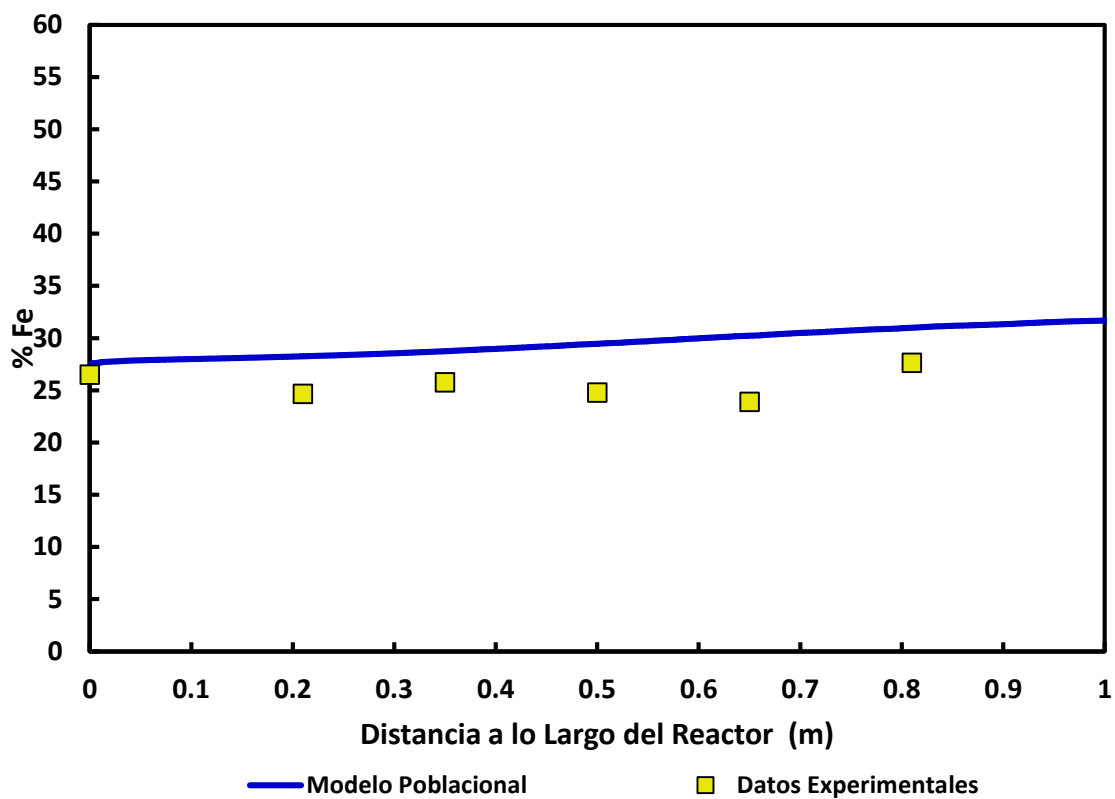


Figura B.4.4. Valores del contenido de Fe de la población de partículas experimental y calculado. Material $< 47 \mu\text{m}$. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: $550 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura de la pared del horno: $660 \text{ }^\circ\text{C}$

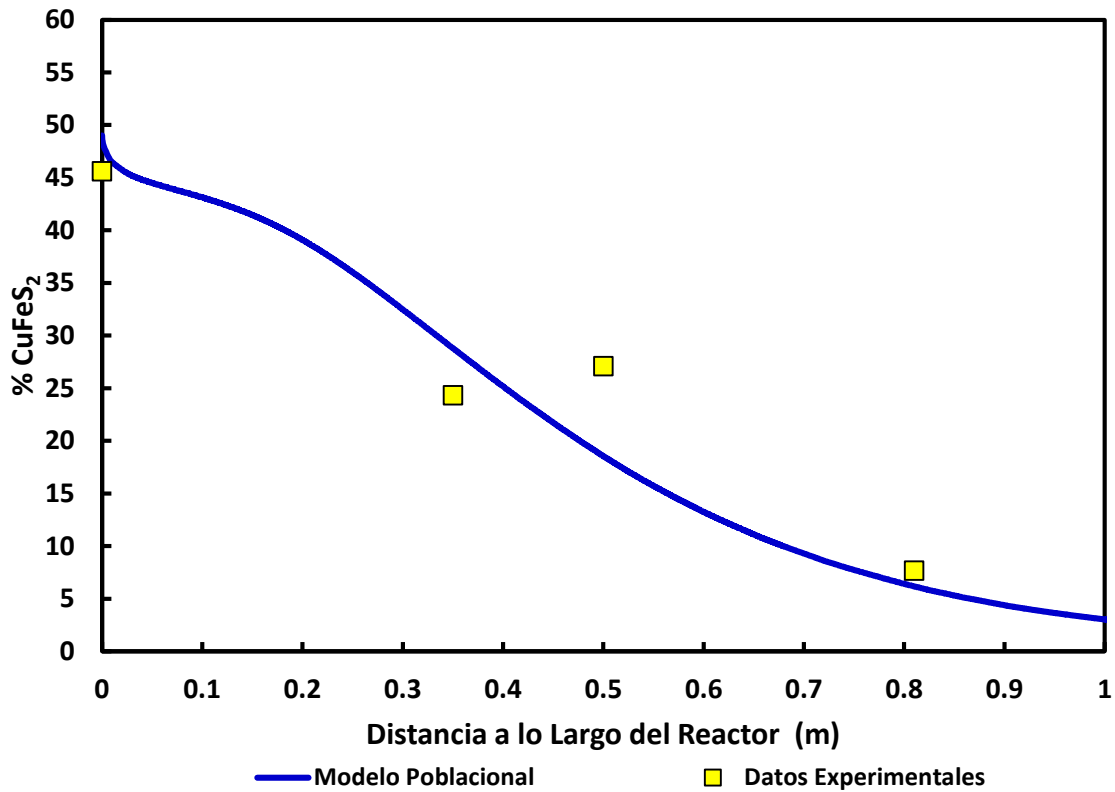


Figura B.4.5. Valores del contenido de CuFeS_2 de la población de partículas experimental y calculado. Material $< 47 \mu\text{m}$. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: $550 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura de la pared del horno: $660 \text{ }^\circ\text{C}$

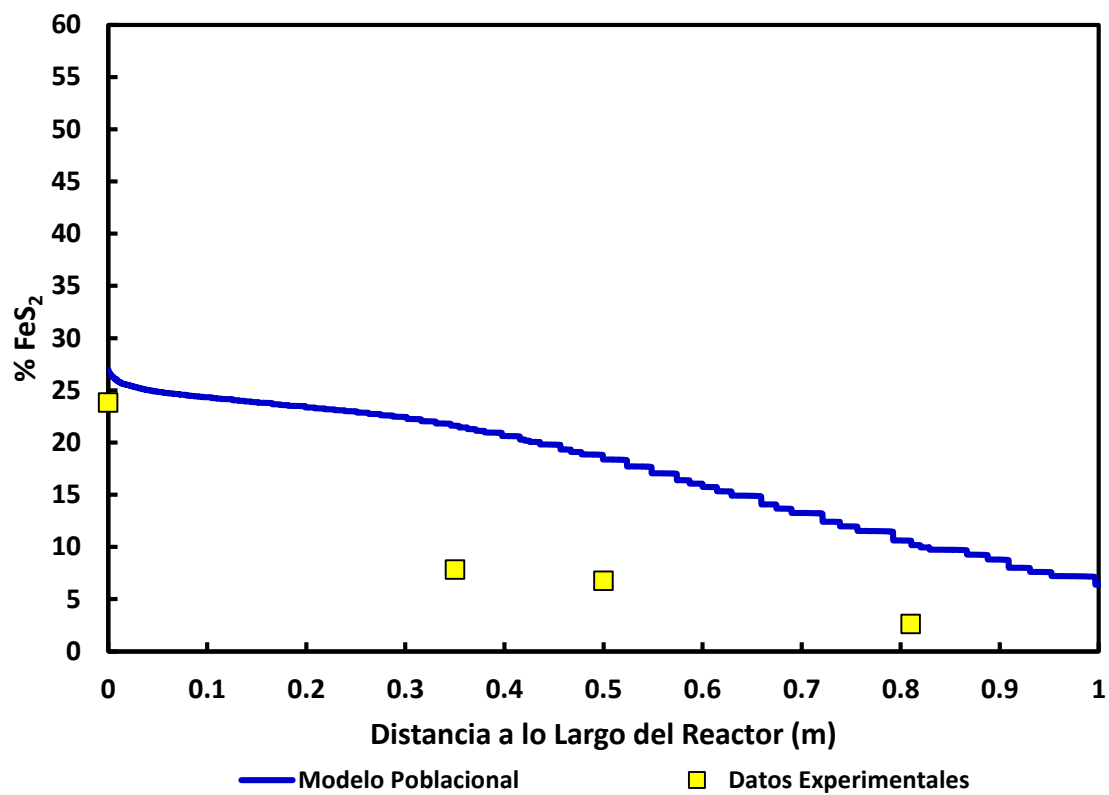


Figura B.4.6. Valores del contenido de FeS₂ de la población de partículas experimental y calculado. Material < 47 μm . Condiciones experimentales: 70 % de O₂ en el gas de proceso, temperatura del gas: 550 °C, temperatura de la pared del horno: 660 °C

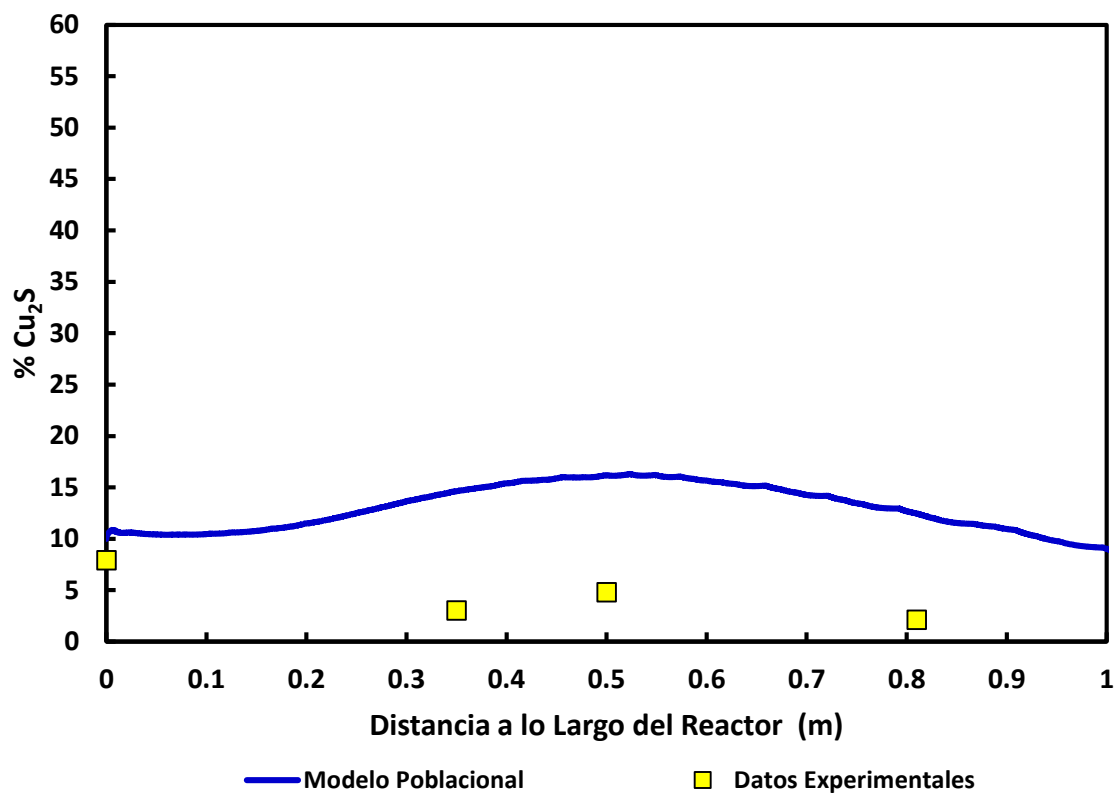


Figura B.4.7. Valores del contenido de Cu_2S de la población de partículas experimental y calculado. Material $< 47 \mu\text{m}$. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: $550 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura de la pared del horno: $660 \text{ }^\circ\text{C}$

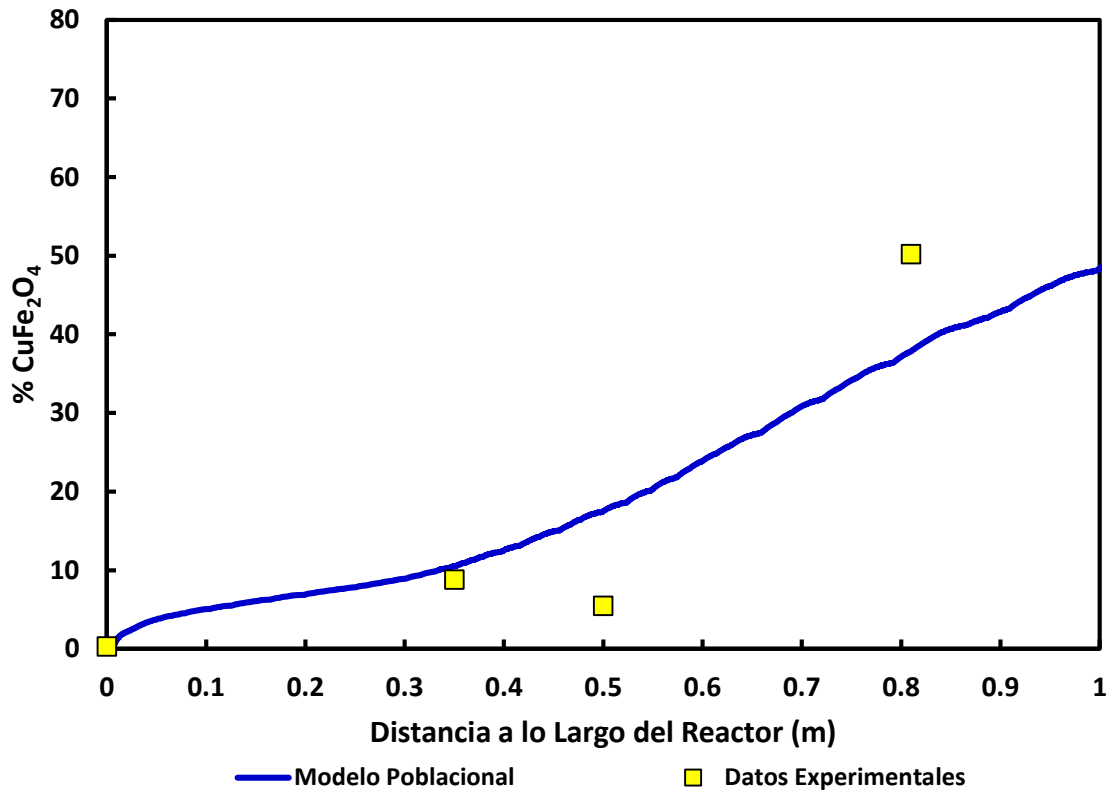


Figura B.4.8. Valores del contenido de CuFe_2O_4 de la población de partículas experimental y calculado. Material $< 47 \mu\text{m}$. Condiciones experimentales: 70 % de O_2 en el gas de proceso, temperatura del gas: $550 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura de la pared del horno: $660 \text{ }^\circ\text{C}$

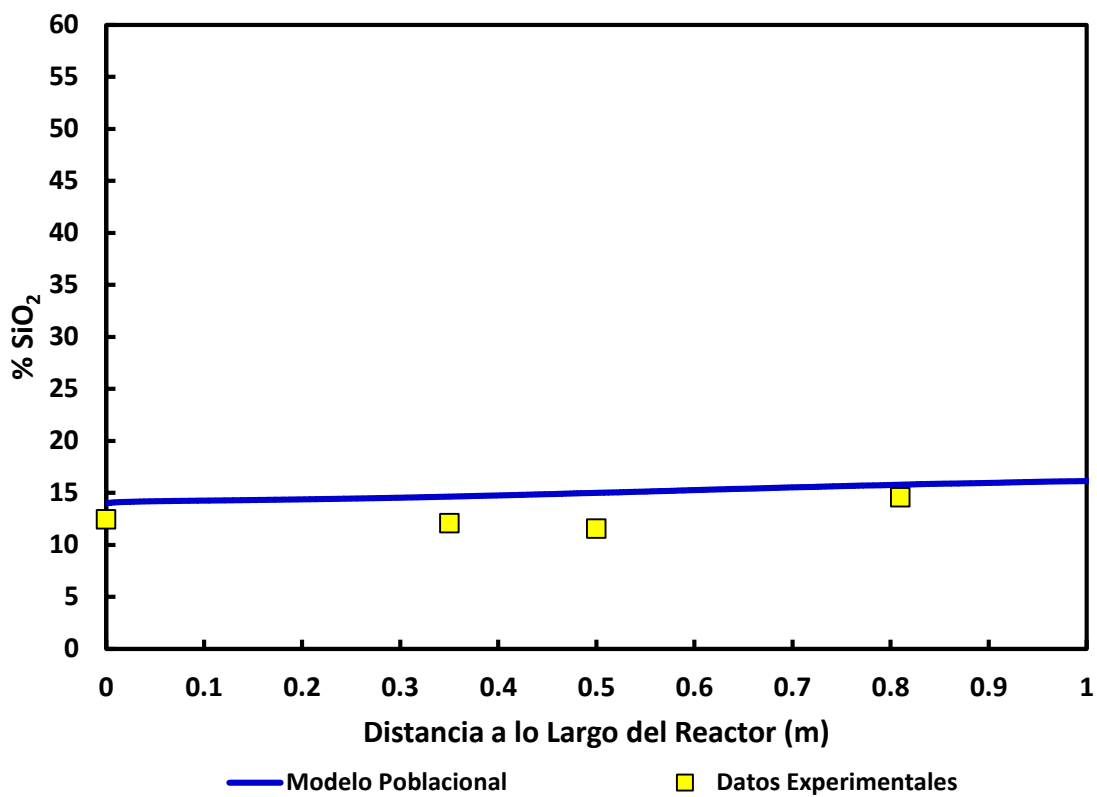


Figura B.4.9. Valores del contenido de SiO₂ de la población de partículas experimental y calculado. Material < 47 μm . Condiciones experimentales: 70 % de O₂ en el gas de proceso, temperatura del gas: 550 °C, temperatura de la pared del horno: 660 °C

APÉNDICE C

Programas de cómputo y archivos de datos para ejecución del modelo cinético poblacional

Archivos de datos para material sin cribar y para material cribado ($< 47 \mu\text{m}$), junto con el modelo cinético aplicado a la población de partículas individuales codificado en Fortran 90, así como archivo en lenguaje computacional el cual recopila la información generada de cada partícula de la distribución de partículas para generar el modelo poblacional.

NOTA: Lo único que se varió en el programa de datos al ejecutar el programa fue sólo el tamaño de partícula y la temperatura $T_w = T_{g\text{bulk}}$

Modelo Cinético Poblacional Codificado en Lenguaje Fortran 90

! acoplamiento de todas las etapas individuales del modelo cinetico propuesto con sus respectivas

! notas y/o aclaraciones.

! empezaremos delcarando constantes y variables a lo largo de toda la trayectoria, para continuar

! con (1) la evaporacion de S de CuFeS_2 , (2) evaporacion de S de FeS_2 , (3) oxidacion de CuFeS_2 y

! (4) fusion de las particulas

! evaporacion de S_2 de CuFeS_2

! $2 \text{CuFeS}_2 (\text{s}) \text{ =====> } \text{Cu}_2\text{S} (\text{s}) + 2 \text{FeS} (\text{s}) + 1/2 \text{S}_2 (\text{g})$

! evaporacion de azufre de la pirita (FeS_2)

! $\text{FeS}_2(\text{s}) \text{ =====> } \text{FeS} (\text{s}) + (1/2)\text{S}_2 (\text{g})$

! Oxidacion de calcopirita de concentrado de Cu

! $\text{CuFeS}_2(\text{s}) + (1/2)\text{O}_2 (\text{g}) \text{ =====> } (1/2)\text{Cu}_2\text{S} (\text{s}) + \text{FeS} (\text{s}) + (1/2)\text{SO}_2 (\text{g})$

! etapa de fusion de la particula

! $\text{Cu}_2\text{S} (\text{l}) + y\text{FeS} (\text{l}) + z\text{O}_2 (\text{g}) \text{ =====> } (y/2) \text{CuFe}_2\text{O}_4 (\text{s}) + (1-0.25y)\text{Cu}_2\text{O} (\text{s}) + (y+1)\text{SO}_2 (\text{g})$

! metodologia "particula de concentrado" suponiendo base 100

```

IMPLICIT REAL*8(a-h,o-z)

      DIMENSION HI0(10),CP0(10),CP1(10),CP2(10),COMP(10),wj(200),dpi(200)
      COMMON
&/MELTP/TMELS,TMELO,FS,FO,IMELT
&/TPITER/TLOW,THIGH
      data (HI0(I),I=1,7)/-1037452.388d0,-1419632.065d0,-499566.4522d0,-
1156665.567d0,
      &-1192311.187d0,-4034517.928d0,-15159826.24d0/

c Cps promedio de solido tomados del HSC, J/kg K:
      data (CP0(I),I=1,7)/526.d0,518.d0,534.2d0,690.d0,437.4d0,836.d0,915.d0/

c Cps de CPY,PY y SIO2 tomados del programa de Chaubal:
c      data (CP0(I),I=1,7)/584.11,573.34,534.0,683.0,594.0,961.0,896.83/
c HI0s de Chaubal:
c      DATA (HI0(I),I=1,7)/-1.038154e6,-1.43085e6,0.0,0.0,0.0,0.0,-1.5163e7/
c
      data (CP1(I),I=1,7)/0.d0,0.d0,0.d0,0.d0,0.d0,0.d0,0.d0/
      data (CP2(I),I=1,7)/0.d0,0.d0,0.d0,0.d0,0.d0,0.d0,0.d0/

open(5,file='constantesSinCribar2.txt')
  read(5,*)kprint    !contador para imprimir datos
  read(5,*)pctwCuFeS2 !% en peso de calcopirita en la muestra original
  read(5,*)pctwFeS2  !% en peso de piritita en la muestra original
  read(5,*)pctwCu2S  !% en peso de calcocita en la muestra original
  read(5,*)pctwSiO2  !% de silice en la muestra original
  read(5,*)delta,tmax !delta t, tiempo maximo en [s]
  read(5,*)vd        !velocidad de la particula, m/s
  read(5,*)g         !Rapidez de expansión partícula sólida [m/s]
  read(5,*)denp      !densidad de la particula solida en [kg/m3]
  read(5,*)yO2       !fraccion de O2 para calc. conc. de CO2
  read(5,*)ktg       !0=Tgbulk; [1]=perfil 350 C; [2]=perfil 550 C
  read(5,*)Tgbulk,alfa !temp. del gas en el seno del fluido [K], exponente, 1/s
  read(5,*)Tp0       !temp. inicial de la particula en [K]
  read(5,*)Tw        !temperatura de la pared del horno [K]
  read(5,*)Tmels,Tmelo !Temperatura de fusion de sulfuros y oxidos, K
  read(5,*)Tlow,Thigh !Limites de busqueda de temperatura de la particula, K
  read(5,*)epsilon   !emisividad de la particula, factor de expansión
  read(5,*)ndp
  do i=1,ndp
  read(5,*)dpi(i),wj(i) !lee tamaño y fraccion peso
  end do
close(5)

```

```

c
c   Verifica que la sumatoria de las fracciones peso es igual a la unidad.
c   De no ser así, normaliza:
c
    sumw=0.d0
    do j=1,ndp
        sumw=sumw+wj(j)
    end do
    do j=1,ndp
        wj(j)=wj(j)/sumw
    end do

    RGC=1.d0   !Variable muda, no se usa en la presente version
    T0=298.d0 !Temp de referencia para el calculo de la entalpia de la particula, K
    P=101.3d0  ![kPa]
    R=8.31d0   ![J/mol.K]
    Rg=0.08205d0 ![atm.L/mol.K]
    TcO2=154.4d0 ![K]
    Pg=1.d0    ![atm]
    stBlt=5.6704d-8 !cte stefan-boltzman [J/s*m2*K4]
    aNu=2.d0   !Numero de Nusselt
    Sh=2.d0    !No. Sherwood
    Tfusion=TMELO
    NMCMP=7

c   Calcula los tamaños iniciales de las partículas, en m
c   dxx=(dp0max-dp0)/float(ndp-2)
c   IMPRIME EN BASE DE DATOS PARA PROGRAMA Ensamblador
    open(2,file='Kinetics.DB',form='unformatted')

    write(2)delta,tmax   !incremento de tiempo, tiempo máximo (s)
    write(2)vd          !velocidad de desplazamiento, m/s
    write(2)ndp        ! no. de valores de dp
    write(2)(wj(j),j=1,ndp) !fraccion peso de cada fraccion en la alim.
c   write(2)dp0,dp0max   !Límite de tamaños de las partículas
c   write(2)dxx !limites de tamaños alimentados, en micras
c
c   Calcula el numero de datos por tamaño de particula y reporta en la base de datos
c
    ndatos=1
    ms=0
    tt=0.d0
    do while (tt.lt.tmax)
        tt=tt+delta
    ms=ms+1
    if(ms.eq.kaprint)then

```

```

ms=0
ndatos=ndatos+1
endif
end do
c   write(6,*)'ndatos=',ndatos
    WRITE(2)ndatos
c
denm=denp
RGC=1.d0  !Variable muda, no se usa en la presente version
T0=298.d0 !Temp de referencia para el calculo de la entalpia de la particula, K
P=101.3d0  ![kPa]
R=8.31d0   ![J/mol.K]
Rg=0.08205d0 ![atm.L/mol.K]
TcO2=154.4d0 ![K]
Pg=1.d0    ![atm]
stBlT=5.6704d-8 !cte stefan-boltzman [J/s*m2*K4]
aNu=2.d0   !Numero de Nusselt
Sh=2.d0    !No. Sherwood
Tfusion=TMELO
NMCMP=7

xmwtCuFeS2=183.513d0 ![kg/kmol]
xmwtFeS2=119.967d0  ![kg/kmol]
xmwtFeS=87.907d0   ![kg/kmol]
xmwtCu2S=159.152d0 ![kg/kmol]
xmwtS=32.066d0     ![kg/kmol]
xmwtSO2=64.0588d0  ![kg/kmol]
xmwtSiO2=60.0843d0 ![kg/kmol]
xmwtCuFe2O4=239.2376d0 ![kg/kmol]
xmwtCu2O=143.0914d0 ![kg/kmol]
xmwtCu=63.546d0    ![kg/kmol]
xmwtFe=55.847d0    ![kg/kmol]
xmwtO2=32.d0       ![kg/kmol]
xmwtN2=28.d0       ![kg/kmol]
pi=3.141592654d0

c   INICIA CALCULOS PARA NDP TAMAÑOS DE PARTICULA INICIAL

do i=1,ndp
dp0=dpi(i)
Tp=Tp0
dp=dp0
kont=0
Vp=(4.d0/3.d0)*pi*(dp/2.d0)*(dp/2.d0)*(dp/2.d0) ![m3]
S=4.d0*pi*(dp/2.d0)*(dp/2.d0)  ![m2]

```

```

write(6,*)' dp = ',dp,'=====
xmp=denp*Vp          ![kg]
xmp0=xmp              ![kg]
xm0CuFeS2=(xmp*pctwCuFeS2)/100.d0    ![kg]
xm0FeS2=(xmp*pctwFeS2)/100.d0        ![kg]
xm0Cu2S=(xmp*pctwCu2S)/100.d0        ![kg]
xmSiO2=(xmp*pctwSiO2)/100.d0         ![kg]

xn0CuFeS2=xm0CuFeS2/xmwtCuFeS2      ![kmol]
xns2max2=xn0CuFeS2/4.d0              ![kmol]

xn0Cu2S=xm0Cu2S/xmwtCu2S            ![kmol]

xn0FeS2=xm0FeS2/xmwtFeS2              ![kmol]
xns2max1=xn0FeS2/2.d0 !límite estequiométrico: máxima cantidad de S2
eliminable
yy=xn0FeS2/xn0CuFeS2
y=0.d0
write(6,*)'yy= ',yy
c  pause
xn0SCuFeS2=2.d0*xn0CuFeS2
xn0SFeS2=2.d0*xn0FeS2
xn0SCu2S=xn0Cu2S
xn0Stotal=xn0SCuFeS2+xn0SFeS2+xn0SCu2S
xm0Stotal=xn0Stotal*xmwtS
c  xn0Cu2S=0.0
xn0FeS=0.d0
xNo2=0.5d0*xn0CuFeS2 !oxígeno estequiométrico p/oxidación de CuFeS2
[kmol]

xNo2pirita=xn0FeS2 !oxígeno estequiométrico p/oxidación de FeS2 [kmol]

c  calcula la fracción de cada especie, (masa i)/xmp
comp(1)=xm0CuFeS2/xmp0
comp(2)=xm0FeS2/xmp0
comp(3)=xm0Cu2S/xmp0
comp(4)=0.d0          !FeS
comp(5)=0.d0          !Cu2O
comp(6)=0.d0          !CuFe2O4
comp(7)=xmSiO2/xmp0  !SiO2

c  wfCuFeS2=comp(1)
wfFeS2=comp(2)
wfCu2S=comp(3)
wfFeS=comp(4)

```

```
wfCu2O=comp(5)
wfCuFe2O4=comp(6)
wfSiO2=comp(7)
wfFeSx=0.d0
```

c constantes para calcular los Cpi (capacidad calorifica de las especies)

! Species :

c

```
! [1] => CuFeS2
! [2] => FeS2
! [3] => Cu2S
! [4] => FeS
! [5] => Cu2O
! [6] => CuFe2O4
! [7] => SiO2
```

! la forma de la expresion para $C_p = CP0i + CP1i*Tp + CP2i/(Tp*Tp)$ en [J/kg.K]

```
HoCu2sliq= -6.8d7    !J/kmol
HoFeSliq= -6.4d7
HoCuFe2O4=-9.65d8
HoCu2O=    -1.71d8
HoSO=4.776d6
HoSO2=-2.96813d8
```

```
HoCuFe2O4liq=-9.9931d8
HoCu2Oliq=-1.30221d8
```

! Ho PARA CALCULAR EL DELTA H DE LAS REACCIONES DE OXIDACION CUANDO LA

! PARTICULA ESTA SOLIDA

```
HoCu2S=-7.9496d7    ![J/kmol]
HoFeS=-1.01671d8
HoCuFeS2=-1.90372d8
HoFeS2=-1.703d8
```

c Calcula calor de fusion de las especies condensadas por Ley de Richards, J/mol:

```
dh1=2.2d0*Tmels*4.d0*4.19d0
dh2=2.2d0*Tmels*3.d0*4.19d0
dh3=2.2d0*Tmels*3.d0*4.19d0
dh4=2.2d0*Tmels*2.d0*4.19d0
dh5=2.2d0*Tmels*3.d0*4.19d0
dh6=2.2d0*Tmels*7.d0*4.19d0
```

$$dh7=2.2d0*Tmels*3.d0*4.19d0$$

$$dhs1=2.22d8 \quad !J/kmol$$

$$dhs2=2.26d8 \quad !J/kmol$$

c Convierte a J/kg:

C INACTIVO: SE INCLUYERON EN DATA

C

C $dhf(1)=dh1*1000./xmwtCuFeS2$

C $dhf(2)=dh2*1000./xmwtFeS2$

C $dhf(3)=dh3*1000./xmwtCu2S$

C $dhf(4)=dh4*1000./xmwtFeS$

C $dhf(5)=dh5*1000./xmwtCu2O$

C $dhf(6)=dh6*1000./xmwtCuFe2O4$

C $dhf(7)=dh7*1000./xmwtSiO2$

C

C write(6,*)'Dhfusion por Ley de Richards, J/kg:'

C do i=1,7

C write(6,*)dhf(i)

C end do

C PAUSE

c

c OPEN(1,file="programa completo2.xls")

$$fsp=1.d0$$

$$Po2=P*yo2 \quad ![kPa]$$

$$x1=0.d0$$

$$x2=0.d0$$

$$x3=0.d0$$

$$x5=0.d0$$

$$xnCuFeS2=xn0CuFeS2$$

$$xnFeS2=xn0FeS2$$

$$xnFeS=0.d0$$

$$xnCu2S=xn0Cu2S$$

$$xnO2consm=0.d0$$

$$xnO2consm5=0.d0$$

$$xnO2consm4=0.d0$$

$$xnS2prod2=0.d0$$

$$xnS2prod1=0.d0$$

$$xnSO2prod4=0.d0$$

c $xmS0Cu2S=0.$

$$xmS0FeS=0.d0$$

$$xmS0CuFeS2=xn0SCuFeS2*xmwtS \quad !nuevo$$

$$xmS0FeS2=xn0SFeS2*xmwtS \quad !nuevo$$

$$xmS0Cu2S=xn0Cu2S*xmwtS$$

```

xmS0FeS=xn0FeS*xmwtS

xm0Cu=xm0CuFeS2*xmwtCu/xmwtCuFeS2+xm0Cu2S*2.d0*xmwtCu/xmwtCu2S
xm0Fe=xm0CuFeS2*xmwtFe/xmwtCuFeS2+xm0FeS2*xmwtFe/xmwtFeS2

xmSCuFeS2=xmS0CuFeS2
xmsFeS2=xmS0FeS2
xmSCu2S=xmS0Cu2S
xmSFeS=xmS0FeS
xmStotal=xmSCuFeS2+xmsFeS2+xmSCu2S+xmSFeS

write(6,*)'xm0Stotal =',xm0Stotal,' xmStotal = ',xmStotal
c
c   Prepara para calculo de entalpia especifica de la particula
c
call PRENTHAL(NMCMP,CP0,CP1,CP2,COMP,HI0,
$           CP01,CP02,CP03,CP04,CP05,CP06,CP07,
$           CP11,CP12,CP13,CP14,CP15,CP16,CP17,
$           CP21,CP22,CP23,CP24,CP25,CP26,CP27,
$           YY1,YY2,YY3,YY4,YY5,YY6,YY7,
$           HI01,HI02,HI03,HI04,HI05,HI06,HI07)
IMELT=1
FS=0.d0
FO=0.d0
HPP=FUNCH(TP,T0,RGC,CP01,CP02,CP03,CP04,CP05,
$         CP06,CP07,CP11,CP12,CP13,CP14,CP15,CP16,
$         CP17,CP21,CP22,CP23,CP24,CP25,CP26,CP27,
$         YY1,YY2,YY3,YY4,YY5,YY6,YY7,HI01,HI02,HI03,HI04,
$         HI05,HI06,HI07,
$         HCuFeS2,HFeS2,HCu2S,HFeS,HCu2O,HCuFe2O4,HINE,
$         0.d0)

c   Guarda la entalpia inicial de la particula
xmphpold=xmp0*HPP
c
c   INICIALIZA COMPOSICION:
c
t=0.d0
xmp=xmp0
relm=1.d0
wfCu=xm0Cu/xmp0
wfFe=xm0Fe/xmp0
wfS=xm0Stotal/xmp0
relTp=1.d0
kont2=1

```



```

c
c   Imprime en la base de datos el punto t=0:
c   (Ojo: este write debe coincidir con el que aparece mas abajo):
c
      WRITE(2),xmp,relm,wfCu,wfFe,wfS,Tp,wfCuFeS2,wfFeS2,wfCu2S,wfFeS,wf
FeSx,wfCu2O,
      &   wfCuFe2O4,wfSiO2,wfFeferrita
C
C   INICIA INTEGRACION CON RESPECTO AL TIEMPO:
C
      kbm=0
      kmelt=0
c   X=0.
      do while (t.le.tmax)

          t=t+delta
          dist=t*vd

          if(ktg.eq.1)then
c
c   Perfil de temperaturas experimental a 350 C
c   Anotar aqui los parametros del polinomio
c
          a1=369.434828207d0
          b1=2740.89106873d0
          c1=-8535.85427605d0
          d1=9149.93806088d0
          e1=-3516.61302911d0
          Tg=a1+b1*(dist)+c1*(dist**2.d0)+d1*(dist**3.d0)+e1*(dist**4.d0)
          elseif(ktg.eq.2)then
c
c   Perfil de Temperaturas Experimental a 550 C:
c
          a1=423.549551182d0
          b1=4510.00839233d0
          c1=-16089.8243089d0
          d1=22414.7288908d0
          e1=-11439.2166568d0
          Tg=a1+b1*(dist)+c1*(dist**2.d0)+d1*(dist**3.d0)+e1*(dist**4.d0)
          else
c
c   Temperatura del gas constante
c
          Tg=Tgbulk
c   Tg=Tgbulk*(1.-EXP(-alfa*t))

```

```

endif

if(Tg.lt.300.d0)Tg=300.d0

Tfilm=0.5d0*(Tg+Tp)          ![K]

c   write(6,*)'t= ',t,' Tp = ',Tp
Co2=(yo2*Pg)/(Rg*Tg)        ![mol/L=kmol/m3]

C
C   SI LAS REACCIONES CONCLUYERON,OMITE EL CALCULO DE LA
C   CINETICA
C   Y VE DIRECTO A RESOLVER EL BALANCE DE ENERGIA:

Hr=0.d0
Ro2=0.d0
Ro2pirita=0.d0
Rs1=0.d0
Rs2=0.d0

if(kbm.ne.0)goto 100

c
c   if(Tp.lt.Tmels.and.kmelt.eq.0)then
c
C   ETAPA 1: LA PARTICULA ESTA SOLIDA
C
c   La partícula está sólida o el núcleo está fundido o fundiendose
c   evaporacion de azufre de la pirita (FeS2)
c   FeS2(s) =====> FeS (s) + (1/2)S2 (g)
c   En esta expresion, el diametro debe entrar en cm
c   ver articulo de Sohn & Chaubal (1993).

dp2=dp*100.d0
fac1=7.8d11
fac2=DEXP(-278970.d0/(R*Tp))
fac3=1.d0/dp2
fac4=3.d0*((1.d0-x1)**0.66666667d0)
XT1=fac1*fac2*fac3*fac4
Rs1=xn0FeS2*XT1  ![kmol/s]
xnS2prod1old=xnS2prod1
xpiritold1=xnFeS2consm1
xnS2prod1=xnS2prod1+0.5d0*Rs1*delta  ![kmol]
if(xnS2prod1.gt.xnS2max1)then
  xnS2prod1=xnS2max1
  Rs1=0.d0

```

```

endif
xnFeS2consm1=2.d0*xnS2prod1      ![kmol]
xnFeSde1=2.d0*xnS2prod1         ![kmol]
c
c   Calcula x1
c
x1=(2.d0*xnS2prod1)/(2.d0*xn0FeS2)

!   evaporacion de S2 de CuFeS2
!   2 CuFeS2 (s) =====> Cu2S (s) + 2 FeS (s) + 1/2 S2 (g)
!   -2Rs2                Rs2                2Rs2                0.5*Rs2

fac1=1.1d7
fac2=DEXP(-208000.d0/(R*Tp))
fac3=(1.d0/dp2)*(1.d0/dp2)
fac4=(1.d0-x2)*(1.d0-x2)
XT2=fac1*fac2*fac3*fac4
Rs2=xn0SCuFeS2*XT2                ![kmol/s]
xnS2pold=xnS2prod2                ![kmol]
calcocold2=xnCuFeS2consm2        ![kmol]
xnS2prod2=xnS2prod2+0.5d0*Rs2*delta ![kmol]
if(xnS2prod2.gt.xns2max2)then
    xnS2prod2=xns2max2
    Rs2=0.d0
endif
xnCuFeS2consm2=4.d0*(xnS2prod2)  ![kmol]

!   Oxidacion de CuFeS2
!   CuFeS2(s) + (1/2)O2 (g) =====> (1/2)Cu2S (s) + FeS (s) + (1/2)SO2 (g)
!   -2Ro2                -Ro2                Ro2                2*Ro2                Ro2

IF(Tp.LT.754.d0) THEN

fac1=2.4d8
fac2=DEXP(-215000.d0/(R*Tp))
fac3=Po2*(1.d0/dp2)*(1.d0/dp2)
fac4=0.07d0*dexp(-x3/0.07d0)
XT3=fac1*fac2*fac3*fac4
ELSE
fac1=0.026d0
fac2=DEXP(-71400.d0/(R*Tp))
fac3=Po2*(1.d0/dp2)*(1.d0/dp2)
fac4=0.07d0*dexp(-x3/0.07d0)
XT3=fac1*fac2*fac3*fac4

```

```

END IF

Ro2=xNo2*XT3                                ![kmol/s]

xnO2cold=xnO2consm                            ![kmol]
calcocold3=xnCuFeS2consm3                    ![kmol]
xnO2consm=xnO2consm+Ro2*delta                ![kmol]
if(xnO2consm.gt.xNo2)then
  xnO2consm=xNo2
  Ro2=0.d0
endif
xnCuFeS2consm3=2.d0*xnO2consm                ![kmol]

! oxidacion de la pirita (FeS2) ***** REACCION 5
! FeS2 (s) + O2 (g) =====> FeS(s) + SO2(g)

Ro2pirita=xNo2pirita*XT3

xnO2piritold=xnO2consm5    ![kmol]
xpiritold5=xnFeS2consm5    ![kmol]
xnO2consm5=xnO2consm5+Ro2pirita*delta    ![kmol]
if(xnO2consm5.gt.xNo2pirita)then
  xnO2consm5=xNo2pirita    !OJO TODA ESTA PARTE *****
  Ro2pirita=0.d0
endif
xnFeS2consm5=xnO2consm5    ![kmol]

c
c Calor de reaccion etapa solida:
c
deltaHcalco=-(-0.1069d0*Tp*Tp+124.95d0*Tp-127584.d0)*2.d0*1000.d0
![J/kmol]
deltaHpirita=-((HoFeS+HoSO2)-(HoFeS2))    ![J/kmol]
c dhs2=(-0.1951*Tp*Tp+225.77*Tp-248433.)*1000.    ![J/kmol]
Hr=(Ro2*deltaHcalco)+(Ro2pirita*deltaHpirita)+Rs1*dhs1+Rs2*dhs2

c
c Verifica balance de masa para CuFeS2
c
sum1=xnCuFeS2consm2+xnCuFeS2consm3 ![kmol]
if(sum1.gt.xn0CuFeS2)then
c Interrumpe las reacciones de CuFeS2 porque ya se consumió por completo:
xnS2prod2=xnS2pold                    ![kmol]
xnO2consm=xnO2cold                    ![kmol]
xnCuFeS2consm2=calcocold2            ![kmol]
xnCuFeS2consm3=calcocold3            ![kmol]
sum1=calcocold2+calcocold3            ![kmol]

```

```

Rs2=0.d0
Ro2=0.d0
endif
xnCuFeS2=xn0CuFeS2-sum1           ![kmol]

c   VERIFICA EL BALANCE DE MASA PARA FeS2

sum5=xnFeS2consm1+xnFeS2consm5     ![kmol]
if(sum5.gt.xn0FeS2)then
c   Interrumpe las reacciones de FeS2 porque ya se consumió todo:
xnS2prod1=xnS2prod1old
xnO2consm5=xnO2piritold           ![kmol]
xnFeS2consm1=xpiritold1
xnFeS2consm5=xpiritold5
sum5=xpiritold1+xpiritold5
Rs1=0.d0
Ro2pirita=0.d0
endif

xnFeS2=xn0FeS2-sum5

xnCu2Sde2=2.d0*xnS2prod2           ![kmol]
xnFeSde2=4.d0*xnS2prod2           ![kmol]

xnFeSde5=xnO2consm5  ![kmol]

c
c   Calcula x2

c

c   xms22=xnS2prod2*2.d0*xmwtS
x2=xms22/xmS0CuFeS2

xnCu2Sde3=xnO2consm           ![kmol]
xnFeSde3=2.d0*xnO2consm      ![kmol]

c
c   Calcula x3

c

c   x3=xnO2consm/xNo2

x5=xnO2consm5/xNo2pirita

c
c   Balance de moles y masa para todas las especies
c   en la partícula a tiempo t
c

```

$$x_{nFeS} = x_{nFeSde1} + x_{nFeSde2} + x_{nFeSde3} + x_{nFeSde5} \quad ![\text{kmol}]$$

$$x_{nCu2S} = x_{nCu2Sde2} + x_{nCu2Sde3} + x_{n0Cu2S} \quad ![\text{kmol}]$$

$$x_{nCu2O} = 0.d0 \quad ![\text{kmol}]$$

$$x_{nCuFe2O4} = 0.d0 \quad ![\text{kmol}]$$

$$x_{mCuFeS2} = x_{nCuFeS2} * x_{mwtCuFeS2} \quad ![\text{kg}]$$

$$x_{mFeS2} = x_{nFeS2} * x_{mwtFeS2} \quad ![\text{kg}]$$

$$x_{mCu2S} = x_{nCu2S} * x_{mwtCu2S} \quad ![\text{kg}]$$

$$x_{mFeS} = x_{nFeS} * x_{mwtFeS} \quad ![\text{kg}]$$

$$x_{mCu2O} = x_{nCu2O} * x_{mwtCu2O} \quad ![\text{kg}]$$

$$x_{mCuFe2O4} = x_{nCuFe2O4} * x_{mwtCuFe2O4} \quad ![\text{kg}]$$

$$x_{mCu} = x_{nCuFeS2} * x_{mwtCu} + x_{nCu2S} * 2.d0 * x_{mwtCu} + x_{nCuFe2O4} * x_{mwtCu} + x_{nCu2O} * 2.d0 * x_{mwtCu} \quad ![\text{kg}]$$

$$Cu = x_{mCu} / x_{m0Cu}$$

$$x_{mFe} = x_{nFeS2} * x_{mwtFe} + x_{nFeS} * x_{mwtFe} + x_{nCuFeS2} * x_{mwtFe} + x_{nCuFe2O4} * 2.d0 * x_{mwtFe} \quad ![\text{kg}]$$

$$Fe = x_{mFe} / x_{m0Fe}$$

$$x_{mStotal} = x_{mCuFeS2} * 2.d0 * x_{mwtS} / x_{mwtCuFeS2} + x_{mFeS2} * 2.d0 * x_{mwtS} / x_{mwtFeS2} + x_{mCu2S} * x_{mwtS} / x_{mwtCu2S} + x_{mFeS} * x_{mwtS} / x_{mwtFeS} \quad ![\text{kg}]$$

$$X = 1.d0 - x_{mStotal} / x_{m0Stotal}$$

$$x_{mp} = x_{mCuFeS2} + x_{mFeS2} + x_{mCu2S} + x_{mFeS} + x_{mCu2O} + x_{mCuFe2O4} + x_{mSiO2} \quad ![\text{kg}]$$

$$relm = x_{mp} / x_{mp0}$$

$$x_{pctCu} = (x_{m0Cu} / x_{mp}) * 100.d0$$

$$x_{pctFe} = (x_{m0Fe} / x_{mp}) * 100.d0$$

$$x_{nSiO2} = x_{mSiO2} / x_{mwtSiO2}$$

c Calcula la fraccion masa de cada especie en la particula

$$w_{fCuFeS2} = x_{mCuFeS2} / x_{mp}$$

$$w_{fFeS2} = x_{mFeS2} / x_{mp}$$

$$w_{fCu2S} = x_{mCu2S} / x_{mp}$$

$$w_{fFeS} = x_{mFeS} / x_{mp}$$

$$w_{fCu2O} = x_{mCu2O} / x_{mp}$$

$$w_{fCuFe2O4} = x_{mCuFe2O4} / x_{mp}$$

$$w_{fSiO2} = x_{mSiO2} / x_{mp}$$

$$\text{sumwfs} = w_{fCuFeS2} + w_{fFeS2} + w_{fCu2S} + w_{fFeS} + w_{fCu2O} + w_{fCuFe2O4} + w_{fSiO2}$$

c

c

Asigna composiciones para balance de energia

c

```

COMP(1)=wfCuFeS2
COMP(2)=wfFeS2
COMP(3)=wfCu2S
COMP(4)=wfFeS
COMP(5)=wfCu2O
COMP(6)=wfCuFe2O4
COMP(7)=wfSiO2

```

```

wfCu=xmCu/xmp
wfFe=xmFe/xmp
wfS=xmStotal/xmp

```

```

wfFeferrita=(wfCuFe2O4*xmp)*(xmwtFe*2.d0/xmwtCuFe2O4)
wfFeferrita=wfFeferrita/xmFe

```

```

c   Prepara balance de materia para etapa de fusion
    xnCu2Sreact=xnCu2S           ![kg]
    xnFeSreact=xnFeS           ![kg]

```

```

c   xnO2de4max=z*xnCu2Sreact     ![kmol]
c   Calcula la composicion de la mata que se esta formando:

```

```

c
xmFeSx=xmFeS2+xmFeS
xnSFeSx=2.d0*xnFeS2+xnFeS
xnFeFeSx=xnFeS2+xnFeS
xnew=xnSFeSx/xnFeFeSx
xmwtFeSx=xmwtFe+xnew*xmwtS
xnFeSx=xmFeSx/xmwtFeSx
ynew=xnFeSx/xnCu2S
xnFeSxreact=xnFeSx
xmsulf=xnCu2S*xmwtCu2S+xnFeSx*xmwtFeSx
volsulf=xmsulf/denm
fsp=volsulf/vp

```

```

c
c   Proteccion para inestabilidades numericas

```

```

c
    if(X.ge.0.99999d0)kbn=1
    else

```

```

c
c   VEN A ESTA PARTE SI LA PARTICULA ALCANZO POR LO MENOS EL
PUNTO DE FUSION DE LOS SULFUROS
c   CONTROL DE REACCION POR TRANSFERENCIA DE MASA DEL O2 A
LA SUPERFICIE
C   DE LA GOTA
c

```

C $\text{Cu}_2\text{S} (l) + y\text{FeS} (l) + z\text{O}_2 (g) \rightleftharpoons (y/2) \text{CuFe}_2\text{O}_4 (s) + (1-0.25y)\text{Cu}_2\text{O} (s) + (y+1)\text{SO} (g)$

c

c

```

kmelt=1
xnFeS2=0.d0
xnFeS=0.d0
xmFeS2=0.d0
xmFeS=0.d0
z=1.d0+0.875d0*ynew+0.5d0*xnew*ynew
xmepsilon=Tg/(0.77d0*TcO2)
IF(xmepsilon.LT.3.d0) THEN
Omega=1.475d0*((xmepsilon)**(-0.4541d0))
ELSE
Omega=1.1106d0*((xmepsilon)**(-0.167d0))
END IF
sigmaO2=3.433d0  ![A]
sigmaN2=3.681d0  ![A]
sigmaP=0.5d0*(sigmaO2+sigmaN2)
relmwtsAyB=(1.d0/xmwtO2)+(1.d0/xmwtN2)

```

$\text{Do}_2 = 0.0018583 \text{d}_0 * ((\text{Tg})^{**}(3.\text{d}_0/2.\text{d}_0)) * ((\text{relmwtsAyB})^{**}(1.\text{d}_0/2.\text{d}_0)) / (\text{sigmaP} * \text{Omega})$
 ![cm²/s]

$\text{Do}_2 = \text{Do}_2 / 10000.\text{d}_0$![m²/s]

c

c expresion de Chabal para Do₂:

c

```

Do2=1.3d-7*(Tg**1.65d0)/P  ![m2/s]
akm=(Sh*Do2)/dp  ![m/s]
dpold=dp  ![m]
Ro2=akm*Co2*S*fsp  ![kmol/s]
xnO2consm4=xnO2consm4+(Ro2*delta)  ![kmol]
xnCu2Sconsm4=xnO2consm4*(1.d0/z)  ![kmol]
xnFeSxconsm4=xnO2consm4*(ynew/z)  ![kmol]

```

c

c VERIFICA QUE NO SE PRODUZCAN VALORES NEGATIVOS EN LAS CANTIDADES

C DE LAS ESPECIES. SI ES ASI, CORRIGE E INTERRUMPE LA REACCION:

c

```

if((xnCu2Sconsm4.gt.xnCu2Sreact).or.(xnFeSxconsm4.gt.xnFeSxreact).or.
&(X.ge.0.99999d0))then
  xnCu2Sconsm4=xnCu2Sreact
  xnFeSxconsm4=xnFeSxreact
  xnO2consm4=xnCu2Sreact*z

```



```

        Ro2=0.d0
        kbm=2
    endif
c
c   Calcula cantidades de las especies al tiempo t
c
    xnCu2S=xnCu2Sreact-xnCu2Sconsm4      ![kmol]
    xnFeSx=xnFeSxreact-xnFeSxconsm4      ![kmol]
    xnCu2O=xnCu2Sconsm4*(1.d0-0.25d0*ynew) ![kmol]
    xnCuFe2O4=xnCu2Sconsm4*(ynew/2.d0)    ![kmol]

xmCu=xnCuFeS2*xmwtCu+xnCu2S*2.d0*xmwtCu+xnCuFe2O4*xmwtCu+xnCu2O*2
.d0*xmwtCu      ![kg]
    xnCu=xmCu/xmwtCu      ![kmol]

xmp=xnCu2S*xmwtCu2S+xnFeSx*xmwtFeSx+xnCuFe2O4*xmwtCuFe2O4+xnCu2O*
xmwtCu2O+
    &   xnCuFeS2*xmwtCuFeS2+xmSiO2  ![kg]
    pctCu=((xnCu*xmwtCu)/xmp)*100.d0
c   denm=(172.+1.1*xpctCu)/0.05  ![kg/m3]
c   volp=xmp/denm      ![m3]

    xmsulf=xnCu2S*xmwtCu2S+xnFeSx*xmwtFeSx
    volsulf=xmsulf/denm
    fsp=volsulf/vp
    if(fsp.lt.0.d0.or.fsp.gt.1.d0)then
        fsp=0.d0
        Ro2=0.d0
        kbm=3
    endif
c   Calor de reaccion para la etapa de fusion

    if(Tp.lt.1480.d0)then
        deltaHf=-(((ynew/2.d0)*HoCuFe2O4+(1.d0-
0.25d0*ynew)*HoCu2O+(ynew+1.d0)*HoSO)
        &   -(HoCu2Sliq+ynew*HoFeSliq))/z      ![J/kmol]

    else
        deltaHf=-(((ynew/2.d0)*HoCuFe2O4liq+(1.d0-
0.25d0*ynew)*HoCu2Oliq+(ynew+1.d0)*HoSO)
        &   -(HoCu2Sliq+ynew*HoFeSliq))/z      ![J/kmol]
    endif

```

```

xmCuFe2O4=xnCuFe2O4*xmwtCuFe2O4  ![kg]
xmCu2O=xnCu2O*xmwtCu2O                ![kg]
xmCuFeS2=xnCuFeS2*xmwtCuFeS2         ![kg]
xmFeSx=xnFeSx*xmwtFeSx                ![kg]
xmCu2S=xnCu2S*xmwtCu2S                ![kg]
xmFeS=0.d0
xmp=xmCuFeS2+xmFeSx+xmCu2S+xmCu2O+xmCuFe2O4+xmSiO2  ![kg]

xmCu=xnCuFeS2*xmwtCu+xnCu2S*2.d0*xmwtCu+xnCuFe2O4*xmwtCu+xnCu2O*2
.d0*xmwtCu  ![kg]
Cu=xmCu/xm0Cu
xmFe=xnFeSx*xmwtFe+xnCuFeS2*xmwtFe+xnCuFe2O4*2.d0*xmwtFe  ![kg]
Fe=xmFe/xm0Fe

xmStotal=xmCuFeS2*2.d0*xmwtS/xmwtCuFeS2+xmFeSx*xnew*xmwtS/xmwtFeSx+
&  xmCu2S*xmwtS/xmwtCu2S                ![kg]

xnSiO2=xmSiO2/xmwtSiO2
X=1.d0-xmStotal/xm0Stotal
c   calcula la fraccion de cada especie, (masa i)/xmp
wfCuFeS2=xmCuFeS2/xmp
wfFeS2=0.d0
wfCu2S=xmCu2S/xmp
wfFeS=0.d0
wfFeSx=xmFeSx/xmp
wfCu2O=xmCu2O/xmp
wfCuFe2O4=xmCuFe2O4/xmp
wfSiO2=xmSiO2/xmp
sumwfs=wfCuFeS2+wfCu2S+wfFeSx+wfCu2O+wfCuFe2O4+wfSiO2

c
c   Prepara composicion para balance de energia
c
COMP(1)=wfCuFeS2
COMP(2)=0.d0
COMP(3)=wfCu2S
COMP(4)=wfFeSx
COMP(5)=wfCu2O
COMP(6)=wfCuFe2O4
COMP(7)=wfSiO2
c   Calcula la composicion elemental de la particula:
wfCu=xmCu/xmp
wfFe=xmFe/xmp
wfS=xmStotal/xmp

wfFeferrita=(wfCuFe2O4*xmp)*(xmwtFe*2.d0/xmwtCuFe2O4)

```

```

      wfFeferrita=wfFeferrita/xmFe
c
c   Calcula el cociente masa de la particula a masa inicial:
      relm=xmp/xmp0

c   CONTENIDO DE Cu Y Fe EN LA PARTICULA PARA COMPARAR CON
DATOS EXPERIMENTALES
      xpctCu=(xm0Cu/xmp)*100.d0
      xpctFe=(xm0Fe/xmp)*100.d0

      Hr=Ro2*deltaHf      ![J/s]

      endif

c
c   BALANCE DE ENERGIA DELTAmphp=Hr+Qrp+Qp

c

100   Qrp=stBlT*epsilon*S*(Tw**4.d0-Tp**4.d0)      ![J/s] = [w]

      akO2=3.68d-4*dsqrt(Tg)      !k en [J/s.m.K]
      hs=(aNu*akO2)/dp      ![w/m2.K] = [J/s.m2.K]

      Qp=hs*S*(Tg-Tp)      ![w] = [J/s]
      Qnet=Hr+Qrp+Qp
      xmphp=xmphpold+Qnet*delta      ![w] = [J/s]

      hp=xmphp/xmp      ! [J]
      IMELTT=IMELT
      FSS=FS
      FOS=FO
      KHOT=0
      call PRTPP(NMCMP,T0,RGC,HI0,CP0,CP1,CP2,COMP,HP,
$             TMP,HCuFeS2,HFeS2,HCu2S,HFeS,HCu2O,HCuFe2O4,
$             HINE,KNOROOT,Tp,IMELTT,FSS,FOS,
$             KHOT)
      Tp=TMP

      IF(KHOT.EQ.1)then
      WRITE(6,*)'Calculo de Temperatura de la particula fuera de limites'

      endif

c
c   Guarda resultado de entalpia para el proximo paso de integracion:

```

```

c
  xmphpold=xmphp

  kont=kont+1
  if(kont.eq.kaprint)then
    kont2=kont2+1

c      *****
c      IMPRIME EN LA BASE DE DATOS PARA PROGRAMA
ENSAMBLADOR:
c      (Ojo: este write debe coincidir con el que aparece arriba):
c      *****
c      WRITE(1,1)t,Tp,X,xnCuFeS2,xnCu2S,xnFeSx,Cu,Fe,fsp,imelt

WRITE(2)t,xmp,relm,wfCu,wfFe,wfS,Tp,wfCuFeS2,wfFeS2,wfCu2S,wfFeS,wfFeSx,w
fCu2O,
  &      wfCuFe2O4,wfSiO2,wfFeferrita
  kont=0
c      WRITE(1,5)t,Qrp,Qp,Hr,Qnet,relm,Tp/Tp0
endif

  end do !fin ciclo de tiempo
  write(6,*)'//////////kont2 = ',kont2,' ndatos = ',ndatos
  end do !fin ciclo de tamaños de particula

c1     FORMAT(9(4x,e11.4),4x,i3)

3      close(2)
       close(1)
5      format(15(4x,e11.4))
       END

FUNCTION FUNCH(T,T0,RGC,CP01,CP02,CP03,CP04,CP05,
$      CP06,CP07,CP11,CP12,CP13,CP14,CP15,CP16,
$      CP17,CP21,CP22,CP23,CP24,CP25,CP26,CP27,
$      YY1,YY2,YY3,YY4,YY5,YY6,YY7,HI01,HI02,HI03,HI04,
$      HI05,HI06,HI07,
$      HCuFeS2,HFeS2,HCu2S,HFeS,HCu2O,HCuFe2O4,HINE,
$      HP)

  implicit real*8(a-h,o-z)
SAVE
C

```

C THIS FUNCTION COMPUTES THE DIFFERENCE BETWEEN THE
 (SPECIFIC)
 C ENTHALPY OF THE PARTICLE AT TEMPERATURE T AND THE
 C INPUT PARTICLE ENTHALPY HP. THE DIFF IS RETURNED
 c IN FUNCH. IT HAS BEEN WRITTEN AS THE FUNCTION FOR A ROOT
 FINDER
 C FOR THE PARTICLE TEMPERATURE GIVEN THE ENTHALPY HP. IF HP=0
 C IT RETURNS THE PARTICLE ENTHALPY AT T.
 C IN ADDITION IT COMPUTES THE SPECIFIC ENTHALPIES OF EACH
 C SPECIES AND PASSES THEM OUT TO THE CALLING PROGRAM
 THROUGH
 C THE ARGUMENT LIST.
 C

DIMENSION DHF(10)

COMMON /MELTP/TMELS,TMELO,FS,FO,IMELT

C HEATS OF MELTING OF CONDENSED SPECIES, J/kg

c DATA

(DHF2(I),I=1,7)/245728.946,331939.283,238570.31,306403.313,291438.539,

c \$ 504366.447,918670.262/

c DATA (DHF2(I),I=1,7)/144593,237978,160820,148339,139165,

c \$ 204788,146230/

DATA (DHF(I),I=1,7)/232066.d0,266243.d0,200691.d0,242228.d0,223216.d0,

\$ 311521.d0,531592.d0/

c DEBUGGING

c

C write(6,*)'Dentro de FUNCH.....:'

C write(6,*)'T = ',T,'Tmels = ', Tmels,'Tmelo = ', Tmelo,' IMELT =',imelt,
 &'FS= ',FS,'FO= ',FO,

C /'T0= ',T0,'RGC = ',rgc,'yy1=',yy1,'yy7= ',yy7,'hi01 = ',HI01,'hi07=',hi07,

C /'hp= ',hp,'dhf(1)= ',dhf(1),' dhf(7)= ',dhf(7)

C pause

C

C Species : Elements:

C

C [1] => CuFeS2 [1] = Cu

C [2] => FeS2 [2] = Fe

C [3] => Cu2S [3] = Si

C [4] => FeS [4] = S

C [5] => Cu2O [5] = O

C [6] => CuFe2O4 [6] = N (not used)

C [7] => SiO2

C

c Heat Capacity is given by:

c

```

c   Cp = CP0i + CP1i*Tp + CP2i/Tp^2
c   where i is the species, T is in K, and CP is in J/kg-K
c   Heat capacity of liquid is assumed to be the same as
c   the solid.
*
* IMELT = 1 Solid particle
* IMELT = 2 Core is melting; oxide shells are solid
* IMELT = 3 Core is molten; oxide shells are solid
* IMELT = 4 Core is molten; oxide shells are melting
* IMELT = 5 Totally molten particle
*
* COMPUTE CONTRIBUTIONS FROM SULFIDE-PHASE SPECIES
* FS = FRACTION OF SULFIDE-PHASE THAT HAS BEEN MELTED.
*
  IF(IMELT.EQ.1)THEN
    TF1 = T
    TF2 = T
  ELSEIF(IMELT.EQ.2)THEN
    TF1 = TMELS
    TF2 = TMELS
  ELSE
    TF1 = TMELS
    TF2 = T
  ENDIF
* First term: heating SULFIDES from T0 to TF1,
* including heat of formation
  F1 = TF1-T0
  F2 = 0.5d0*(TF1**2.d0-T0**2.d0)
  F3 = 0.3333d0*(TF1**3.d0-T0**3.d0)
  HEX1=CP01*F1+CP11*F2+CP21*F3
  HEX2=CP02*F1+CP12*F2+CP22*F3
  HEX3=CP03*F1+CP13*F2+CP23*F3
  HEX4=CP04*F1+CP14*F2+CP24*F3
  HCuFeS2 = HEX1+HI01
  HFeS2 = HEX2+HI02
  HCu2S = HEX3+HI03
  HFeS = HEX4+HI04
* Second term: melting
  HCuFeS2 = HCuFeS2+FS*DHF(1)
  HFeS2 = HFeS2+FS*DHF(2)
  HCu2S = HCu2S+FS*DHF(3)
  HFeS = HFeS+FS*DHF(4)
* Third term: heating from TF1 to TF2
  F1 = TF2-TF1
  F2 = 0.5d0*(TF2**2.d0-TF1**2.d0)

```

```

F3 = 0.3333d0*(TF2**3.d0-TF1**3.d0)
HEX1=CP01*F1+CP11*F2+CP21*F3
HEX2=CP02*F1+CP12*F2+CP22*F3
HEX3=CP03*F1+CP13*F2+CP23*F3
    HEX3=CP04*F1+CP14*F2+CP24*F3
HCuFeS2 = HCuFeS2+HEX1
HFeS2 = HFeS2+HEX2
HCu2S = HCu2S+HEX3
    HFeS = HFeS+HEX4

```

*

* COMPUTE CONTRIBUTIONS FROM OXIDE-PHASE SPECIES
 * FO = FRACTION OF OXIDE-PHASE THAT HAS BEEN MELTED.

*

```

IF(IMELT.LE.3)THEN
    TF1 = T
    TF2 = T
ELSEIF(IMELT.EQ.4)THEN
    TF1 = TMELO
    TF2 = TMELO
ELSE
    TF1 = TMELO
    TF2 = T
ENDIF

```

* First term: heating particle from T0 TF1,
 * including heat of formation

```

F1 = TF1-T0
F2 = 0.5d0*(TF1**2.d0-T0**2.d0)
F3 = 0.3333d0*(TF1**3.d0-T0**3.d0)
HEX5=CP05*F1+CP15*F2+CP25*F3
HEX6=CP06*F1+CP16*F2+CP26*F3
HEX7=CP07*F1+CP17*F2+CP27*F3
HCu2O = HEX5+HI05
HCuFe2O4 = HEX6+HI06
HINE = HEX7+HI07

```

* Second term: melting

```

HCu2O = HCu2O+FO*DHF(5)
HCuFe2O4 = HCuFe2O4+FO*DHF(6)
HINE = HINE+FO*DHF(7)

```

* Third term: heating from TF1 to TF2

```

F1 = TF2-TF1
F2 = 0.5d0*(TF2**2.d0-TF1**2.d0)
F3 = 0.3333d0*(TF2**3.d0-TF1**3.d0)
HEX5=CP05*F1+CP15*F2+CP25*F3
HEX6=CP06*F1+CP16*F2+CP26*F3
HEX7=CP07*F1+CP17*F2+CP27*F3

```

```

HCu2O = HCu2O+HEX5
HCuFe2O4 = HCuFe2O4+HEX6
HINE = HINE+HEX7

```

```

*
```

```

* NOW COMPUTE PARTICLE ENTHALPY AT THIS T

```

```

*
```

```

HPP = YY1*HCuFeS2+YY2*HFeS2+YY3*HCu2S+YY4*HFeS+YY5*HCu2O+
$ YY6*HCuFe2O4+YY7*HINE

```

```

* DIFFERENCE BETWEEN PARTICLE ENTHALPY AND GIVEN ENTHALPY

```

```

FUNCH = HPP-HP
RETURN
END

```

```

! Subrutina PRENTHAL xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx

```

```

SUBROUTINE PRENTHAL(NMCMP,CP0,CP1,CP2,COMP,HI0,

```

```

$ CP01,CP02,CP03,CP04,CP05,CP06,CP07,

```

```

$ CP11,CP12,CP13,CP14,CP15,CP16,CP17,

```

```

$ CP21,CP22,CP23,CP24,CP25,CP26,CP27,

```

```

$ YY1,YY2,YY3,YY4,YY5,YY6,YY7,

```

```

$ HI01,HI02,HI03,HI04,HI05,HI06,HI07)

```

```

* Prepares computation of particle enthalpy

```

```

implicit real*8(a-h,o-z)

```

```

SAVE

```

```

DIMENSION HI0(NMCMP),CP0(NMCMP),CP1(NMCMP),CP2(NMCMP),

```

```

$ COMP(NMCMP)

```

```

CP01 = CP0(1)

```

```

CP02 = CP0(2)

```

```

CP03 = CP0(3)

```

```

CP04 = CP0(4)

```

```

CP05 = CP0(5)

```

```

CP06 = CP0(6)

```

```

CP07 = CP0(7)

```

```

CP11 = CP1(1)

```

```

CP12 = CP1(2)

```

```

CP13 = CP1(3)

```

```

CP14 = CP1(4)

```

```

CP15 = CP1(5)

```



```

CP16 = CP1(6)
CP17 = CP1(7)
CP21 = CP2(1)
CP22 = CP2(2)
CP23 = CP2(3)
CP24 = CP2(4)
CP25 = CP2(5)
CP26 = CP2(6)
CP27 = CP2(7)
YY1 = COMP(1)
YY2 = COMP(2)
YY3 = COMP(3)
YY4 = COMP(4)
YY5 = COMP(5)
YY6 = COMP(6)
YY7 = COMP(7)
HI01 = HI0(1)
HI02 = HI0(2)
HI03 = HI0(3)
HI04 = HI0(4)
HI05 = HI0(5)
HI06 = HI0(6)
HI07 = HI0(7)
RETURN
END

```

```

!      SUBROUTINA ZBRENT
FUNCTION ZBRENT(FUNC,X1,X2,TOL,
&      V2,V3,V4,V5,V6,V7,V8,V9,V10,V11,V12,
&      V13,V14,V15,V16,V17,V18,V19,V20,V21,V22,
&      V23,V24,V25,V26,V27,V28,V29,V30,V31,V32,
&      V33,V34,V35,V36,V37,V38,
&      V39,V40,V41,V42,V43,V44,V45,V46,KNOR)

```

```

      implicit real*8(a-h,o-z)

```

```

      INTEGER ITMAX
      REAL*8 ZBRENT,TOL,X1,X2,FUNC,EPS
      EXTERNAL FUNC
      PARAMETER (ITMAX=100,EPS=3.d-8)
      SAVE

```

C Using Brent's method, find the root of a function FUNC known to lie
C between X1 and X2. The root, returned as ZBRENT, will be refined

C until its accuracy is TOL. Parameters: Maximum allowed number of C iterations, and machine floating-point precision.

C See NUMERICAL RECIPES.

```

c   write(6,*)'ENTERING ZBRENT: '
C
c   WRITE(6,*)'FUNC = FUNC', 'TA = ',X1,' TB = ',X2,
c   $ ' TOL = ',TOL,' TREFP = ',V2,' RGC = ',V3,
c   $ ' CP01 = ',V4,' CP02 = ',V5,' CP03 = ',V6,
c   $ ' CP04 = ',V7,' CP05 = ',V8,' CP06 = ',V9,

c   $ ' CP07 = ',V10,' CP11 = ',V11,' CP12 = ',V12,
c   $ ' CP13 = ',V13,' CP14 = ',V14,' CP15 = ',V15,
c   $ ' CP16 = ',V16,' CP17 = ',V17,' CP21 = ',V18,
c   $ ' CP22 = ',V19,' CP23 = ',V20,' CP24 = ',V21,
c   $ ' CP25 = ',V22,' CP26 = ',V23,' CP27 = ',V24,
c   $ ' YY1 = ',V25,' YY2 = ',V26,' YY3 = ',V27,' YY4 = ',V28,
c   $ ' YY5 = ',V29,' YY6 = ',V30,' YY7 = ',V31,
c   $ ' HI01 = ',V32,' HI02 = ',V33,' HI03 = ',V34,
c   $ ' HI04 = ',V35,' HI05 = ',V36,' HI06 = ',V37,
c   $ ' HI07 = ',V38,
c   $ ' HCuFeS2 = ',V39,' HFeS2 = ',V40,' HCu2S = ',V41,
c   $ ' HFeS = ',V42,' HCu2O = ',V43,' HCuFe2O4 = ',V44,
c   $ ' HINE = ',V45,' HP = ',V46
c   pause
   KNOR = 0
   A = X1
   B = X2
   FA = FUNC(A,V2,V3,V4,V5,V6,V7,V8,V9,V10,V11,V12,V13,
$     V14,V15,V16,V17,V18,V19,V20,V21,V22,
&     V23,V24,V25,V26,V27,V28,V29,V30,V31,V32,
&     V33,V34,V35,V36,V37,V38,V39,V40,V41,V42,
&     V43,V44,V45,V46)
   FB = FUNC(B,V2,V3,V4,V5,V6,V7,V8,V9,V10,V11,V12,V13,
$     V14,V15,V16,V17,V18,V19,V20,V21,V22,
&     V23,V24,V25,V26,V27,V28,V29,V30,V31,V32,
&     V33,V34,V35,V36,V37,V38,V39,V40,V41,V42,
&     V43,V44,V45,V46)

IF ((FA.GT.0.d0.AND.FB.GT.0.d0).OR.(FA.LT.0.d0.AND.FB.LT.0.d0)) THEN
   KNOR = 1
   WRITE(6,*)'Multiple or no roots in range given to ZBRENT'
   ZBRENT = 0.5d0*(A+B)
   RETURN
   STOP 'Multiple or no roots in range given to ZBRENT'
END IF

```

```

C = B
FC = FB

DO ITER = 1,ITMAX
  IF ((FB.GT.0.d0.AND.FC.GT.0.d0).OR.(FB.LT.0.d0.AND.FC.LT.0.d0)) THEN
    C = A
    FC = FA
    D = B-A
    E = D
  END IF
  IF (ABS(FC).LT.ABS(FB)) THEN
    A = B
    B = C
    C = A
    FA = FB
    FB = FC
    FC = FA
  END IF
  TOL1 = 2.d0*EPS*ABS(B)+0.5d0*TOL
  XM = 0.5d0*(C-B)
  IF (ABS(XM).LE.TOL1.OR.FB.EQ.0.d0) THEN
    ZBRENT = B
    RETURN
  END IF
  IF (ABS(E).GE.TOL1.AND.ABS(FA).GT.ABS(FB)) THEN
    S = FB/FA
    IF (A.EQ.C) THEN
      P = 2.d0*XM*S
      Q = 1.d0-S
    ELSE
      Q = FA/FC
      R = FB/FC
      P = S*(2.d0*XM*Q*(Q-R)-(B-A)*(R-1.d0))
      Q = (Q-1.d0)*(R-1.d0)*(S-1.d0)
    END IF
    IF (P.GT.0.d0) Q = -Q
    P = ABS(P)
    IF (2.d0*P.LT.MIN(3.d0*XM*Q-ABS(TOL1*Q),ABS(E*Q))) THEN
      E = D
      D = P/Q
    ELSE
      D = XM
      E = D
    END IF
  ELSE

```

```

    D = XM
    E = D
  END IF
  A = B
  FA = FB
  IF (ABS(D).GT.TOL1) THEN
    B = B+D
  ELSE
    B = B + SIGN(TOL1,XM)
  END IF
  FB = FUNC(B,V2,V3,V4,V5,V6,V7,V8,V9,V10,V11,V12,V13,
$    V14,V15,V16,V17,V18,V19,V20,V21,V22,
&    V23,V24,V25,V26,V27,V28,V29,V30,V31,V32,
&    V33,V34,V35,V36,V37,V38,V39,V40,V41,V42,
&    V43,V44,V45,V46)
  END DO
  PRINT *, 'ZBRENT exceeding maximum iterations'
  ZBRENT = B
  RETURN
  END

!  SUBROUTINA PRTP
  SUBROUTINE PRTP(NMCMP,TREFP,RGC,HI0,CP0,CP1,CP2,COMP,HP,
$    TMP,HCuFeS2,HFeS2,HCu2S,HFeS,
$    HCu2O,HCuFe2O4,HINE,KNOROOT,TOLD,IMELTT,FSS,FOS,
$    KHOT)

    implicit real*8(a-h,o-z)

    DIMENSION HI0(NMCMP),CP0(NMCMP),CP1(NMCMP),CP2(NMCMP),
$    COMP(NMCMP)

    EXTERNAL FUNCH
    COMMON
    &/MELTP/TMELS,TMELO,FS,FO,IMELT
    &/TPITER/TLOW,THIGH
    SAVE
    ITRY=0
c    tolzb=0.1
    tolzb=0.d0
*
*  This subroutine computes particle temperature given its

```

* enthalpy, HP. A smart bisection technique is used because:
 * a)it guarantees convergence (is robust) and b)it is fast,
 * as formulated below.

*
 * Assign parameters for enthalpy calculation:
 CALL PRENTHAL(NMCMP,CP0,CP1,CP2,COMP,HI0,
 \$ CP01,CP02,CP03,CP04,CP05,CP06,CP07,
 \$ CP11,CP12,CP13,CP14,CP15,CP16,CP17,
 \$ CP21,CP22,CP23,CP24,CP25,CP26,CP27,
 \$ YY1,YY2,YY3,YY4,YY5,YY6,YY7,
 \$ HI01,HI02,HI03,HI04,HI05,HI06,HI07)

*
 * To optimize performance, narrow down the temperature range
 * for search

*
 *
 * IMELT = 1 Solid particle
 * IMELT = 2 Core is melting; oxide shells are solid
 * IMELT = 3 Core is molten; oxide shells are solid
 * IMELT = 4 Core is molten; oxide shells are melting
 * IMELT = 5 Totally molten particle

*
 *
 IMELT = 1
 FS = 0.d0
 FO = 0.d0
 FT0 = FUNCH(TLOW,TREFF,RGC,CP01,CP02,CP03,CP04,CP05,
 \$ CP06,CP07,CP11,CP12,CP13,CP14,CP15,CP16,
 \$ CP17,CP21,CP22,CP23,CP24,CP25,CP26,CP27,
 \$ YY1,YY2,YY3,YY4,YY5,YY6,YY7,HI01,HI02,HI03,HI04,
 \$ HI05,HI06,HI07,
 \$ HCuFeS2,HFeS2,HCu2S,HFeS,HCu2O,HCuFe2O4,HINE,
 \$ 0.d0)

IMELT = 2
 FS = 0.d0
 FO = 0.d0
 FT1 = FUNCH(TMELS,TREFF,RGC,CP01,CP02,CP03,CP04,CP05,
 \$ CP06,CP07,CP11,CP12,CP13,CP14,CP15,CP16,
 \$ CP17,CP21,CP22,CP23,CP24,CP25,CP26,CP27,
 \$ YY1,YY2,YY3,YY4,YY5,YY6,YY7,HI01,HI02,HI03,HI04,
 \$ HI05,HI06,HI07,
 \$ HCuFeS2,HFeS2,HCu2S,HFeS,HCu2O,HCuFe2O4,HINE,
 \$ 0.d0)
 IMELT = 2

```

FS = 1.d0
FO = 0.d0
FT2 = FUNCH(TMELS,TREFP,RGC,CP01,CP02,CP03,CP04,CP05,
$ CP06,CP07,CP11,CP12,CP13,CP14,CP15,CP16,
$ CP17,CP21,CP22,CP23,CP24,CP25,CP26,CP27,
$ YY1,YY2,YY3,YY4,YY5,YY6,YY7,HI01,HI02,HI03,HI04,
$ HI05,HI06,HI07,
$ HCuFeS2,HFeS2,HCu2S,HFeS,HCu2O,HCuFe2O4,HINE,
$ 0.d0)
IMELT = 4
FS = 1.d0
FO = 0.d0
FT3 = FUNCH(TMELO,TREFP,RGC,CP01,CP02,CP03,CP04,CP05,
$ CP06,CP07,CP11,CP12,CP13,CP14,CP15,CP16,
$ CP17,CP21,CP22,CP23,CP24,CP25,CP26,CP27,
$ YY1,YY2,YY3,YY4,YY5,YY6,YY7,HI01,HI02,HI03,HI04,
$ HI05,HI06,HI07,
$ HCuFeS2,HFeS2,HCu2S,HFeS,HCu2O,HCuFe2O4,HINE,
$ 0.d0)
IMELT = 4
FS = 1.d0
FO = 1.d0
FT4 = FUNCH(TMELO,TREFP,RGC,CP01,CP02,CP03,CP04,CP05,
$ CP06,CP07,CP11,CP12,CP13,CP14,CP15,CP16,
$ CP17,CP21,CP22,CP23,CP24,CP25,CP26,CP27,
$ YY1,YY2,YY3,YY4,YY5,YY6,YY7,HI01,HI02,HI03,HI04,
$ HI05,HI06,HI07,
$ HCuFeS2,HFeS2,HCu2S,HFeS,HCu2O,HCuFe2O4,HINE,
$ 0.d0)
IMELT=5
FS = 1.d0
FO = 1.d0
FT5 = FUNCH(THIGH,TREFP,RGC,CP01,CP02,CP03,CP04,CP05,
$ CP06,CP07,CP11,CP12,CP13,CP14,CP15,CP16,
$ CP17,CP21,CP22,CP23,CP24,CP25,CP26,CP27,
$ YY1,YY2,YY3,YY4,YY5,YY6,YY7,HI01,HI02,HI03,HI04,
$ HI05,HI06,HI07,
$ HCuFeS2,HFeS2,HCu2S,HFeS,HCu2O,HCuFe2O4,HINE,
$ 0.d0)

```

```
IF(HP.LT.FT0)THEN
```

```
* TEMP. IS TOO LOW: SET TO LOWEST TEMP. AND LEAVE
```

```
TA = TLOW
```

```
TB = TMELS
```

```

    FS = 0.d0
    FO = 0.d0
    IMELT = 1
    KHOT = 1
    HP = FT0
    TMP = TLOW
    HPN = FUNCH(TLOW, TREFP, RGC, CP01, CP02, CP03, CP04, CP05,
$         CP06, CP07, CP11, CP12, CP13, CP14, CP15, CP16,
$         CP17, CP21, CP22, CP23, CP24, CP25, CP26, CP27,
$         YY1, YY2, YY3, YY4, YY5, YY6, YY7, HI01, HI02, HI03, HI04,
$         HI05, HI06, HI07,
$         HCuFeS2, HFeS2, HCu2S, HFeS, HCu2O, HCuFe2O4, HINE,
$         0.d0)
    DHP = ABS((HPN-HP)/HP)
    IF(DHP.GT.0.05d0)WRITE(6,*)'INCONSISTENT ENTHALPY!'
    RETURN
ENDIF

    IF(HP.GE.FT0.AND.HP.LT.FT1)THEN
* PARTICLE IS BELOW MELTING POINT OF SULFIDE CORE
    TA = TLOW
    TB = TMELS
    FS = 0.d0
    FO = 0.d0
    IMELT = 1
c
c DATA FOR INTERPOLATION (aprox. only):
c
    SLOPE=(TB-TA)/(FT1-FT0)
    FTX=FT0

ENDIF
    IF((HP.GE.FT1).AND.(HP.LE.FT2))THEN
* PARTICLE CORE IS MELTING
* COMPUTE ENTHALPIES OF INDIVIDUAL SPECIES
    TMP = TMELS
    FS = (HP-FT1)/(FT2-FT1)
    FO = 0.d0
    IMELT = 2
    HPN = FUNCH(TMELS, TREFP, RGC, CP01, CP02, CP03, CP04, CP05,
$         CP06, CP07, CP11, CP12, CP13, CP14, CP15, CP16,
$         CP17, CP21, CP22, CP23, CP24, CP25, CP26, CP27,
$         YY1, YY2, YY3, YY4, YY5, YY6, YY7, HI01, HI02, HI03, HI04,
$         HI05, HI06, HI07,
$         HCuFeS2, HFeS2, HCu2S, HFeS, HCu2O, HCuFe2O4, HINE,

```

```

$      0.d0)
DHP = ABS((HPN-HP)/HP)
IF(DHP.GT.0.05d0)WRITE(6,*)'INCONSISTENT ENTHALPY!'
ENDIF
IF((HP.GT.FT2).AND.(HP.LT.FT3))THEN
* PARTICLE TEMP IS IN BETWEEN MELTING POINTS
  TA = TMELS
  TB = TMELO
  FS = 1.d0
  FO = 0.d0
  IMELT = 3
C
C   DATA FOR INTERPOLATION (APROX.)

  SLOPE=(TB-TA)/(FT3-FT2)
  FTX=FT2

ENDIF
IF((HP.GE.FT3).AND.(HP.LE.FT4))THEN
* PARTICLE SHELL IS MELTING
* COMPUTE ENTHALPIES OF INDIVIDUAL SPECIES
  TMP = TMELO
  FS = 1.d0
  FO = (HP-FT3)/(FT4-FT3)
  IMELT = 4
  HPN = FUNCH(TMELO,TREFF,RGC,CP01,CP02,CP03,CP04,CP05,
$      CP06,CP07,CP11,CP12,CP13,CP14,CP15,CP16,
$      CP17,CP21,CP22,CP23,CP24,CP25,CP26,CP27,
$      YY1,YY2,YY3,YY4,YY5,YY6,YY7,HI01,HI02,HI03,HI04,
$      HI05,HI06,HI07,
$      HCuFeS2,HFeS2,HCu2S,HFeS,HCu2O,HCuFe2O4,HINE,
$      0.d0)
  DHP = ABS((HPN-HP)/HP)
  IF(DHP.GT.0.05d0)WRITE(6,*)'INCONSISTENT ENTHALPY!'
  ENDIF
  IF(HP.GT.FT4.AND.HP.LE.FT5)THEN
* PARTICLE IS TOTALLY MOLTEN
  TA = TMELO
  TB = THIGH
  FS = 1.d0
  FO = 1.d0
  IMELT = 5
C
C   DATA FOR INTERPOLATION (APROX.)

```


C

```

SLOPE=(TB-TA)/(FT5-FT4)
FTX=FT4

```

```

ENDIF

```

```

IF(HP.GT.FT5)THEN

```

```

* PARTICLE IS TOO HOT: SET TEMP. TO MAXIMUM TEMP. AND LEAVE

```

```

  TA = TMELO

```

```

  TB = THIGH

```

```

  FS = 1.d0

```

```

  FO = 1.d0

```

```

  IMELT = 5

```

```

  HP = FT5

```

```

  TMP = THIGH

```

```

  KHOT= 1

```

```

  HPN = FUNCH(THIGH,TREFP,RGC,CP01,CP02,CP03,CP04,CP05,

```

```

  $      CP06,CP07,CP11,CP12,CP13,CP14,CP15,CP16,

```

```

  $      CP17,CP21,CP22,CP23,CP24,CP25,CP26,CP27,

```

```

  $      YY1,YY2,YY3,YY4,YY5,YY6,YY7,HI01,HI02,HI03,HI04,

```

```

  $      HI05,HI06,HI07,

```

```

  $      HCuFeS2,HFeS2,HCu2S,HFeS,HCu2O,HCuFe2O4,HINE,

```

```

  $      0.d0)

```

```

  DHP = ABS((HPN-HP)/HP)

```

```

  IF(DHP.GT.0.05d0)WRITE(6,*)'INCONSISTENT ENTHALPY!'

```

```

  RETURN

```

```

ENDIF

```

```

* IF PARTICLE IS NOT MELTING, FIND CURRENT TEMPERATURE

```

```

* BETWEEN LIMITS TA AND TB

```

```

  IF(IMELT.NE.2.AND.IMELT.NE.4)THEN

```

```

  C

```

```

  C      COMPUTE PARTICLE TEMPERATURE BY LINEAR INTERPOLATION

```

```

  C      THIS PROCEDURE IS EXACT IF HEAT CAPACITIES OF SPECIES IN

```

```

  C      PARTICLE

```

```

  C      ARE CONSTANT:

```

```

  C

```

```

      TMP=TA+SLOPE*(HP-FTX)

```

```

  C

```

```

  c      COMPUTE PARTICLE TEMPERATURE RIGOROUSLY BY MEANS OF
  ZBRENT

```

```

  C      SUBROUTINE.

```

```

  C

```

```

c      ACTIVATE THIS SECTION IF HEAT CAPACITIES OF SPECIES IN
PARTICLE
C      ARE TEMPERATURE-DEPENDENT
C
C      TMP = ZBRENT(FUNCH,TA,TB,tolzb,
C      $      TREFP,RGC,CP01,CP02,CP03,CP04,CP05,
C      $      CP06,CP07,CP11,CP12,CP13,CP14,CP15,CP16,
C      $      CP17,CP21,CP22,CP23,CP24,CP25,CP26,CP27,
C      $      YY1,YY2,YY3,YY4,YY5,YY6,YY7,HI01,HI02,HI03,HI04,
C      $      HI05,HI06,HI07,
C      $      HCuFeS2,HFeS2,HCu2S,HFeS,HCu2O,HCuFe2O4,HINE,
C      $      HP,KNOR)
C
C      IF(KNOR.EQ.1)KNOROOT = KNOROOT+1
C If ZBRENT is way off, take old values and recalculate enthalpy
      IF(KNOR.EQ.1)THEN
          write(6,10000)
          TMP = TOLD
          IMELT=IMELTT
          FS = FSS
          FO = FOS
          HP = FUNCH(TMP,TREFP,RGC,CP01,CP02,CP03,CP04,CP05,
$          CP06,CP07,CP11,CP12,CP13,CP14,CP15,CP16,
$          CP17,CP21,CP22,CP23,CP24,CP25,CP26,CP27,
$          YY1,YY2,YY3,YY4,YY5,YY6,YY7,HI01,HI02,HI03,HI04,
$          HI05,HI06,HI07,
$          HCuFeS2,HFeS2,HCu2S,HFeS,HCu2O,HCuFe2O4,HINE,
$          0.d0)
          ENDIF
      ENDIF

C      WRITE(6,*)'SUBROUTINA PRTTP: FT0= ',FT0,' FT1 = ',FT1,' FT2=',FT2,'
FT3= ',FT3,
C      &'FT4 = ',FT4,' FT5 = ',FT5
C      write(6,*)'HP = ',HP,'TLOW = ',TLOW,'THIGH = ',THIGH,'TMELS =',TMELS,
C      &'TMELO =',TMELO,' TMP = ',TMP,' ====='
C      pause

      RETURN
10000 FORMAT (' No root found for Tpart, resetting to ',1PE11.3,' K.',
$'PJS suggest Ax reduction in TIMSTP')
      END

```

Archivo de Datos Para Material Cribado

50 !kaprint
 49.d0 !pctwCuFeS2
 27.d0 !pctwFeS2
 10.d0 !pctwCu2S
 14.d0 !pctwSiO2
 1.d-6,0.4d0 !delta,tmax seg
 2.6d0 !vd, m/s
 0.0d-6 !g, m/s
 4100.d0 !denp, kg/m3
 0.7d0 !yO2
 0 !ktg=1 (Perfil 350);2 (Perfil 550 C); 0 (Tg=Tgbulk)
 903.d0,200.d0 !Tgbulk,alfa
 300.d0 !Tp0, K
 903.d0 !Tw, K
 1155.d0,1473.d0 !Tmels, Tmelo, K (1155,1473)
 298.d0,10000.d0 !Tlow,Thigh, K
 1.d0 !emisividad
 182 !ndp

| dpi(i) | wj(i) | dpi(i) | wj(i) | dpi(i) | wj(i) | dpi(i) | wj(i) |
|-----------|--------|------------|--------|------------|--------|------------|----------|
| 0.393d-6 | 0.0003 | 17.2d-6 | 0.0033 | 42.18d-6 | 0.0157 | 68.8812d-6 | 0.0038 |
| 0.453d-6 | 0.0018 | 17.6d-6 | 0.0017 | 42.69d-6 | 0.0157 | 69.2881d-6 | , 0.0019 |
| 0.52d-6 | 0.0030 | 18.0d-6 | 0.0017 | 43.71d-6 | 0.0313 | 69.695d-6 | 0.0019 |
| 0.6575d-6 | 0.0012 | 18.88d-6 | 0.0040 | 44.22d-6 | 0.0157 | 70.5087d-6 | 0.0038 |
| 0.755d-6 | 0.0016 | 19.32d-6 | 0.0020 | 44.73d-6 | 0.0157 | 70.9156d-6 | 0.0019 |
| 0.8695d-6 | 0.0009 | 19.76d-6 | 0.0020 | 45.75d-6 | 0.0313 | 71.3225d-6 | 0.0019 |
| 0.9545d-6 | 0.0010 | 20.2425d-6 | 0.0023 | 46.31d-6 | 0.0167 | 71.7293d-6 | 0.0019 |
| 1.322d-6 | 0.0018 | 20.725d-6 | 0.0023 | 46.87d-6 | 0.0167 | 72.1362d-6 | 0.0019 |
| 1.671d-6 | 0.0058 | 21.69d-6 | 0.0047 | 47.99d-6 | 0.0334 | 72.95d-6 | 0.0038 |
| 2.209d-6 | 0.0033 | 22.22d-6 | 0.0025 | 48.55d-6 | 0.0167 | 73.3956d-6 | 0.0010 |
| 2.787d-6 | 0.0057 | 22.75d-6 | 0.0025 | 48.83d-6 | 0.0083 | 73.8412d-6 | 0.0010 |
| 3.2095d-6 | 0.0019 | 23.81d-6 | 0.0049 | 49.11d-6 | 0.0083 | 74.2868d-6 | 0.0010 |
| 3.867d-6 | 0.0054 | 24.3925d-6 | 0.0028 | 50.23d-6 | 0.0167 | 74.7325d-6 | 0.0010 |
| 4.2455d-6 | 0.0040 | 24.975d-6 | 0.0028 | 50.8437d-6 | 0.0167 | 75.1781d-6 | 0.0010 |
| 4.878d-6 | 0.0074 | 25.5575d-6 | 0.0028 | 51.4575d-6 | 0.0295 | 75.6237d-6 | 0.0010 |
| 5.355d-6 | 0.0051 | 26.14d-6 | 0.0028 | 52.0712d-6 | 0.0147 | 76.515d-6 | 0.0020 |
| 5.878d-6 | 0.0044 | 26.7775d-6 | 0.0044 | 52.685d-6 | 0.0147 | 76.9606d-6 | 0.0010 |

| | | | | | | | |
|------------|--------|------------|--------|------------|--------|------------|--------|
| 6.165d-6 | 0.0018 | 27.415d-6 | 0.0044 | 53.9125d-6 | 0.0295 | 77.4062d-6 | 0.0010 |
| 6.452d-6 | 0.0018 | 28.0525d-6 | 0.0044 | 54.5262d-6 | 0.0147 | 77.8518d-6 | 0.0010 |
| 6.7675d-6 | 0.0017 | 28.69d-6 | 0.0044 | 55.14d-6 | 0.0147 | 78.2975d-6 | 0.0010 |
| 7.083d-6 | 0.0017 | 29.3925d-6 | 0.0076 | 55.8125d-6 | 0.0109 | 78.7431d-6 | 0.0010 |
| 7.4295d-6 | 0.0019 | 30.095d-6 | 0.0076 | 56.485d-6 | 0.0109 | 79.1887d-6 | 0.0010 |
| 7.776d-6 | 0.0019 | 30.7975d-6 | 0.0076 | 58.5025d-6 | 0.0109 | 79.6343d-6 | 0.0010 |
| 8.156d-6 | 0.0025 | 31.5d-6 | 0.0076 | 59.175d-6 | 0.0109 | 80.08d-6 | 0.0010 |
| 8.536d-6 | 0.0025 | 31.885d-6 | 0.0061 | 59.8475d-6 | 0.0109 | 80.5687d-6 | 0.0005 |
| 8.9535d-6 | 0.0031 | 32.27d-6 | 0.0061 | 60.52d-6 | 0.0109 | 81.0575d-6 | 0.0005 |
| 9.371d-6 | 0.0031 | 32.655d-6 | 0.0061 | 60.89d-6 | 0.0035 | 81.5462d-6 | 0.0005 |
| 9.8305d-6 | 0.0031 | 33.04d-6 | 0.0061 | 61.26d-6 | 0.0035 | 82.035d-6 | 0.0005 |
| 10.29d-6 | 0.0031 | 33.81d-6 | 0.0123 | 61.63d-6 | 0.0035 | 82.5237d-6 | 0.0005 |
| 10.79d-6 | 0.0028 | 34.58d-6 | 0.0123 | 62.0d-6 | 0.0035 | 83.0125d-6 | 0.0005 |
| 11.29d-6 | 0.0028 | 34.7912d-6 | 0.0045 | 62.74d-6 | 0.0069 | 83.99d-6 | 0.0010 |
| 11.845d-6 | 0.0026 | 35.0025d-6 | 0.0045 | 63.48d-6 | 0.0069 | 84.4787d-6 | 0.0005 |
| 12.4d-6 | 0.0026 | 35.425d-6 | 0.0091 | 63.85d-6 | 0.0035 | 84.9675d-6 | 0.0005 |
| 12.7025d-6 | 0.0014 | 36.27d-6 | 0.0181 | 64.22d-6 | 0.0035 | 85.4562d-6 | 0.0005 |
| 13.005d-6 | 0.0014 | 36.6925d-6 | 0.0091 | 64.96d-6 | 0.0069 | 85.945d-6 | 0.0005 |
| 13.61d-6 | 0.0027 | 37.115d-6 | 0.0091 | 65.33d-6 | 0.0035 | 86.4337d-6 | 0.0005 |
| 14.275d-6 | 0.0029 | 37.96d-6 | 0.0181 | 65.7d-6 | 0.0035 | 86.9225d-6 | 0.0005 |
| 14.94d-6 | 0.0029 | 38.8875d-6 | 0.0251 | 66.44d-6 | 0.0069 | 87.4112d-6 | 0.0005 |
| 15.305d-6 | 0.0015 | 39.815d-6 | 0.0251 | 66.8468d-6 | 0.0019 | 87.9d-6 | 0.0005 |
| 15.67d-6 | 0.0015 | 40.7425d-6 | 0.0251 | 67.2537d-6 | 0.0019 | 88.4368d-6 | 0.0001 |
| 16.035d-6 | 0.0015 | 41.2062d-6 | 0.0125 | 67.6606d-6 | 0.0019 | 88.9737d-6 | 0.0001 |
| 16.4d-6 | 0.0015 | 41.67d-6 | 0.0125 | 68.0675d-6 | 0.0019 | 89.5106d-6 | 0.0001 |
| 89.779d-6 | 0.0001 | 91.1212d-6 | 0.0001 | 92.7318d-6 | 0.0001 | 94.8793d-6 | 0.0001 |
| 90.0475d-6 | 0.0001 | 91.6581d-6 | 0.0001 | 93.2687d-6 | 0.0001 | 95.4162d-6 | 0.0001 |
| 90.5843d-6 | 0.0001 | 92.195d-6 | 0.0001 | 93.8056d-6 | 0.0001 | | |

Archivo de Datos Para Material Sin Cribar

50 !kaprint
48.d0 !pctwCuFeS2
25.d0 !pctwFeS2
14.d0 !pctwCu2S
13.d0 !pctwSiO2
1.d-6,0.4d0 !delta,tmax seg
2.6d0 !vd, m/s
0.0d-6 !g, m/s
4100.d0 !denp, kg/m3
0.7d0 !yO2
0 !ktg=1 (Perfil 350);2 (Perfil 550 C); 0 (Tg=Tgbulk)
903.d0,200.d0 !Tgbulk,alfa
300.d0 !Tp0, K

903.d0 !Tw, K
 1155.d0,1473.d0 !Tmels, Tmelo, K (1155,1473)
 298.d0,10000.d0 !Tlow,Thigh, K
 1.d0 !emisividad
 182 !ndp

| dpi(i) | wj(i) | dpi(i) | wj(i) | dpi(i) | wj(i) | dpi(i) | wj(i) |
|------------|--------|-------------|--------|-------------|--------|-------------|--------|
| 0.393d-6, | 0.0005 | 3.359d-6, | 0.0035 | 25.5575d-6, | 0.0081 | 82.035d-6, | 0.0023 |
| 0.4125d-6, | 0.0005 | 3.523d-6, | 0.0041 | 26.14d-6, | 0.0081 | 83.99d-6, | 0.0023 |
| 0.432d-6, | 0.0005 | 3.687d-6, | 0.0041 | 27.415d-6, | 0.0171 | 85.945d-6, | 0.0023 |
| 0.453d-6, | 0.0008 | 3.867d-6, | 0.0048 | 28.69d-6, | 0.0171 | 87.9d-6, | 0.0023 |
| 0.474d-6, | 0.0008 | 4.047d-6, | 0.0048 | 29.3925d-6, | 0.0094 | 90.0475d-6, | 0.0015 |
| 0.497d-6, | 0.001 | 4.2455d-6, | 0.0056 | 30.095d-6, | 0.0094 | 92.195d-6, | 0.0015 |
| 0.52d-6, | 0.001 | 4.444d-6, | 0.0056 | 31.5d-6, | 0.0187 | 96.49d-6, | 0.0031 |
| 0.5455d-6, | 0.0012 | 4.661d-6, | 0.0064 | 32.27d-6, | 0.01 | 98.8425d-6, | 0.0012 |
| 0.571d-6, | 0.0012 | 4.878d-6, | 0.0064 | 33.04d-6, | 0.01 | 101.195d-6, | 0.0012 |
| 0.599d-6, | 0.0013 | 5.1165d-6, | 0.0073 | 34.58d-6, | 0.0199 | 103.547d-6, | 0.0012 |
| 0.627d-6, | 0.0013 | 5.355d-6, | 0.0073 | 35.425d-6, | 0.0096 | 105.9d-6, | 0.0012 |
| 0.6575d-6, | 0.0015 | 5.6165d-6, | 0.0083 | 36.27d-6, | 0.0096 | 107.2d-6, | 0.0007 |
| 0.688d-6, | 0.0015 | 5.878d-6, | 0.0083 | 37.96d-6, | 0.0191 | 108.5d-6, | 0.0007 |
| 0.7215d-6, | 0.0015 | 6.165d-6, | 0.0094 | 38.8875d-6, | 0.0083 | 109.8d-6, | 0.0007 |
| 0.755d-6, | 0.0015 | 6.452d-6, | 0.0094 | 39.815d-6, | 0.0083 | 111.1d-6, | 0.0007 |
| 0.792d-6, | 0.0016 | 6.7675d-6, | 0.0105 | 40.7425d-6, | 0.0083 | 113.7d-6, | 0.0013 |
| 0.829d-6, | 0.0016 | 7.083d-6, | 0.0105 | 41.67d-6, | 0.0083 | 116.3d-6, | 0.0013 |
| 0.8695d-6, | 0.0015 | 7.4295d-6, | 0.0117 | 42.69d-6, | 0.0069 | 119.125d-6, | 0.0013 |
| 0.91d-6, | 0.0015 | 7.776d-6, | 0.0117 | 43.71d-6, | 0.0069 | 121.95d-6, | 0.0013 |
| 0.9545d-6, | 0.0015 | 8.156d-6, | 0.013 | 44.73d-6, | 0.0069 | 124.775d-6, | 0.0013 |
| 0.999d-6, | 0.0015 | 8.536d-6, | 0.013 | 45.75d-6, | 0.0069 | 127.6d-6, | 0.0013 |
| 1.048d-6, | 0.0014 | 8.9535d-6, | 0.0142 | 46.87d-6, | 0.0065 | 133.85d-6, | 0.0016 |
| 1.097d-6, | 0.0014 | 9.371d-6, | 0.0142 | 47.99d-6, | 0.0065 | 136.975d-6, | 0.0008 |
| 1.1505d-6, | 0.0014 | 9.8305d-6, | 0.0151 | 48.55d-6, | 0.0032 | 138.537d-6, | 0.0004 |
| 1.204d-6, | 0.0014 | 10.29d-6, | 0.0151 | 49.11d-6, | 0.0032 | 140.1d-6, | 0.0004 |
| 1.263d-6, | 0.0014 | 10.79d-6, | 0.0157 | 50.23d-6, | 0.0065 | 143.525d-6, | 0.0004 |
| 1.322d-6, | 0.0014 | 11.29d-6, | 0.0157 | 51.4575d-6, | 0.0069 | 146.95d-6, | 0.0004 |
| 1.3865d-6, | 0.0014 | 11.845d-6, | 0.016 | 52.685d-6, | 0.0069 | 148.662d-6, | 0.0002 |
| 1.451d-6, | 0.0014 | 12.4d-6, | 0.016 | 53.9125d-6, | 0.0069 | 150.375d-6, | 0.0002 |
| 1.522d-6, | 0.0015 | 12.7025d-6, | 0.008 | 54.5262d-6, | 0.0035 | 152.087d-6, | 0.0002 |
| 1.593d-6, | 0.0015 | 13.005d-6, | 0.008 | 55.14d-6, | 0.0035 | 153.8d-6, | 0.0002 |
| 1.671d-6, | 0.0016 | 13.61d-6, | 0.016 | 56.485d-6, | 0.0072 | 155.675d-6, | 0.0001 |

| | | | | | | | |
|------------|--------|------------|--------|-------------|--------|-------------|--------|
| 1.749d-6, | 0.0016 | 14.275d-6, | 0.0159 | 57.83d-6, | 0.0072 | 157.55d-6, | 0.0001 |
| 1.834d-6, | 0.0017 | 14.94d-6, | 0.0159 | 59.175d-6, | 0.0072 | 159.425d-6, | 0.0001 |
| 1.919d-6, | 0.0017 | 15.67d-6, | 0.0157 | 60.52d-6, | 0.0072 | 161.3d-6, | 0.0001 |
| 2.0125d-6, | 0.0019 | 16.4d-6, | 0.0157 | 61.26d-6, | 0.0031 | 163.175d-6, | 0.0001 |
| 2.106d-6, | 0.0019 | 16.8d-6, | 0.0079 | 62.0d-6, | 0.0031 | 165.05d-6, | 0.0001 |
| 2.209d-6, | 0.002 | 17.2d-6, | 0.0079 | 63.48d-6, | 0.0061 | 168.8d-6, | 0.0003 |
| 2.312d-6, | 0.002 | 18.0d-6, | 0.0157 | 64.96d-6, | 0.0061 | 172.925d-6, | 0.0001 |
| 2.4255d-6, | 0.0023 | 18.88d-6, | 0.0159 | 66.44d-6, | 0.0061 | 174.987d-6, | 0.0001 |
| 2.539d-6, | 0.0023 | 19.76d-6, | 0.0159 | 69.695d-6, | 0.0088 | 177.05d-6, | 0.0001 |
| 2.663d-6, | 0.0026 | 20.725d-6, | 0.0159 | 72.95d-6, | 0.0088 | 181.175d-6, | 0.0001 |
| 2.787d-6, | 0.0026 | 21.69d-6, | 0.0159 | 74.7325d-6, | 0.0031 | 183.237d-6, | 0.0001 |
| 2.9235d-6, | 0.003 | 22.75d-6, | 0.0159 | 76.515d-6, | 0.0031 | 185.3d-6, | 0.0001 |
| 3.06d-6, | 0.003 | 23.81d-6, | 0.0159 | 78.2975d-6, | 0.0031 | | |
| 3.2095d-6, | 0.0035 | 24.975d-6, | 0.0161 | 80.08d-6, | 0.0031 | | |

Programa Escrito en Lenguaje Fortran 90 que Genera la Información para la Población

c

c ESTE PROGRAMA PROCESA LOS RESULTADOS DEL MODELO
CINETICO PARA INCLUIR EL EFECTO
C DE LA POBLACION DE PARTICULAS Y CALCULAR LOS PERFILES DE
CONCENTRACION
C PARA COMPARACION CON LOS DATOS EXPERIMENTALES.
ACTUALMENTE EN DESARROLLO.

C Jun 28, 2011.

implicit real*8(a-h,o-z)

C

dimension tyme(183,8500),xmasspa(183,8500),relm(183,8500),Tp(183,8500),
&wfCu(183,8500),wfFe(183,8500),wfS(183,8500),wj(183),Srem(8500),
&an(183),relmpop(8500),wfCupop(8500),wfFepop(8500),wfSpop(8500),
&Cupop(8500),Fepop(8500),wfCuFe2O4pop(8500),wfCuFe2O4(183,8500),
&wfCuFeS2(183,8500),wfCuFeS2pop(8500),wfFeS2(183,8500),wfFeS2pop(8500),
&wfCu2S(183,8500),wfCu2Spop(8500),wfFeS(183,8500),wfFeSpop(8500),
&wfCu2O(183,8500),wfCu2Opop(8500),wfSiO2(183,8500),wfSiO2pop(8500),
&wfFeferrita(183,8500),wfFeferritapop(8500),wfFeSx(183,8500),wfFeSxpop(8500)

00)

c

open(14,file='Kinetics.DB',form='unformatted')

```

read(14)delta,tmax          !incremento de tiempo, tiempo máximo (s)
read(14)vd                  !velocidad de desplazamiento, m/s

read(14)ndp                ! no. de valores de dp
read(14)(wj(j),j=1,ndp) !fraccion peso de cada dp en la alimentacion
read(14)ndatos             !no. datos por tamaño de particula
write(6,*)'delta = ',delta,' tmax = ',tmax
write(6,*)'vd = ',vd,' ndp =',ndp,' ndatos = ',ndatos
do j=1,ndp
write(6,*)'wj(j) = ',wj(j)
end do

do i=1,ndp
do j=1,ndatos
read(14)tyme(i,j),xmasspa(i,j),relm(i,j),wfCu(i,j),wfFe(i,j),wfS(i,j),
& Tp(i,j),wfCuFeS2(i,j),wfFeS2(i,j),wfCu2S(i,j),wfFeS(i,j),wfFeSx(i,j),
& wfCu2O(i,j),wfCuFe2O4(i,j),wfSiO2(i,j),wfFeferrita(i,j)

end do
end do
close(14)
write(6,*)'Concluye lectura de base de datos cinetica.'
write(6,*)'Inicia calculos...'

write(6,*)'ndp=', ndp, 'ndatos=', ndatos

open(7,file='Perfil1.xls')
do j=1,ndatos

!   XXXX para partículas finas
!
write(7,2)tyme(1,j),Tp(15,j),Tp(30,j),Tp(45,j),Tp(60,j),Tp(75,j),Tp(90,j),Tp(120,
j),Tp(150,j),Tp(180,j)

!   XXXX para material sin cribar
write(7,2)tyme(1,j),Tp(73,j),Tp(85,j),Tp(90,j),Tp(97,j),Tp(105,j),Tp(110,j),Tp(1
25,j),Tp(150,j),Tp(180,j)

end do
close(7)
2   format(10(5x,e11.4))
c
c   Calcula fraccion de azufre remanente en la poblacion de particulas:
c   a cada tiempo de vuelo:
c   Base de calculo: 100 kg de particulas alimentadas al reactor

```

c OJO: el primer punto contiene la composicion inicial de las particulas a t=0:
c

```

xm0=100.d0
xmS0=0.d0
xmCu0=0.d0
xmFe0=0.d0
do i=1,ndp
  an(i)=wj(i)*xm0/xmasspa(i,1)
write(6,*)'an(i)= ',an(i)
  xmS0=xmS0+wfS(i,1)*wj(i)*xm0
  xmCu0=xmCu0+wfCu(i,1)*wj(i)*xm0
  xmFe0=xmFe0+wfFe(i,1)*wj(i)*xm0
end do

do j=1,ndatos
  xmSj=0.d0
  xmCuj=0.d0
  xmFej=0.d0
  xmpopj=0.d0
  xmCuFe2O4popj=0.d0
  xmCuFeS2popj=0.d0
  xmFeS2popj=0.d0
  xmCu2Spopj=0.d0
  xmFeSpopj=0.d0
  xmCu2Opopj=0.d0
  xmSiO2popj=0.d0
  xmFeferritapopj=0.d0
  xmFeSxpopj=0.d0
  do i=1,ndp
    xmSj=xmSj+wfS(i,j)*xmasspa(i,j)*an(i)
    xmCuj=xmCuj+wfCu(i,j)*xmasspa(i,j)*an(i)
    xmFej=xmFej+wfFe(i,j)*xmasspa(i,j)*an(i)
    xmpopj=xmpopj+xmasspa(i,j)*an(i)
    xmCuFe2O4popj=xmCuFe2O4popj+wfCuFe2O4(i,j)*xmasspa(i,j)*an(i)
    xmCuFeS2popj=xmCuFeS2popj+wfCuFeS2(i,j)*xmasspa(i,j)*an(i)
    xmFeS2popj=xmFeS2popj+wfFeS2(i,j)*xmasspa(i,j)*an(i)
    xmCu2Spopj=xmCu2Spopj+wfCu2S(i,j)*xmasspa(i,j)*an(i)
    xmFeSpopj=xmFeSpopj+wfFeS(i,j)*xmasspa(i,j)*an(i)
    xmCu2Opopj=xmCu2Opopj+wfCu2O(i,j)*xmasspa(i,j)*an(i)
    xmSiO2popj=xmSiO2popj+wfSiO2(i,j)*xmasspa(i,j)*an(i)
    xmFeferritapopj=xmFeferritapopj+wfFeferrita(i,j)*xmasspa(i,j)*an(i)
    xmFeSxpopj=xmFeSxpopj+wfFeSx(i,j)*xmasspa(i,j)*an(i)
  end do
  Srem(j)=xmSj/xmS0
  relmpop(j)=xmpopj/xm0

```



```

        wfCupop(j)=xmCuj/xmpopj
        wfFepop(j)=xmFej/xmpopj
        wfSpop(j)=xmSj/xmpopj
        Cupop(j)=xmCuj/xmCu0
        Fepop(j)=xmFej/xmFe0
        wfCuFe2O4pop(j)=xmCuFe2O4popj/xmpopj
        wfCuFeS2pop(j)=xmCuFeS2popj/xmpopj
        wfFeS2pop(j)=xmFeS2popj/xmpopj
        wfCu2Spop(j)=xmCu2Spopj/xmpopj
        wfFeSpop(j)=xmFeSpopj/xmpopj
        wfCu2Opop(j)=xmCu2Opopj/xmpopj
        wfSiO2pop(j)=xmSiO2popj/xmpopj
        wfFeferritapop(j)=xmFeferritapopj/xmpopj
        wfFeSxpop(j)=xmFeSxpopj/xmpopj
    end do
c
c     Imprime resultados globales de la poblacion de particulas:
c
    open(8,file='Population.xls')
    do j=1,ndatos
    write(8,3)tyme(1,j)*2.6d0,1.d0-Srem(j),relmpop(j),Cupop(j),Fepop(j),
&     wfCupop(j)*100.d0,wfFepop(j)*100.d0,wfFeferritapop(j)*100.d0,
&     wfCuFeS2pop(j)*100.d0,wfFeS2pop(j)*100.d0,wfCu2Spop(j)*100.d0,
&     wfFeSpop(j)*100.d0,wfFeSxpop(j)*100.d0,wfCu2Opop(j)*100.d0,
&     wfSiO2pop(j)*100.d0,wfCuFe2O4pop(j)*100.d0,wfSpop(j)*100.d0

    end do
    close(8)
3   format(17(5x,e11.4))
    end

```

12. BIBLIOGRAFÍA

1. Parra.-Sánchez. V., "Modelo cinetico y de framentacion de la oxidacion de particulas de mata de cobre en condiciones de conversion instantanea " *Departamento de Ingenieria Quimica y Metalurgia*, vol. Maestro en Ciencias de la Ingenieria: Ingenieria Quimica, Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, Mexico, 2009, p. 198.
2. López.-Cruz. M., Basurto-Lopez J.S., "Estudio de la oxidacion de un concentrado de cobre en un horno de flujo laminar," *Departamento De Ingenieria Quimica Y Metalurgia*, Vol. Ingeniero Quimico, Universidad De Sonora, Hermosillo, Sonora, Mexico, 2010, p. 87.
3. D. W.G. and P. E.H., *Flash smelting analysis, control and optimization*, Pergamon Press, Great Britain, 1987.
4. Chaubal. P. Sohn H.Y., *The ignition and combustion of chalcopyrite concentrate particles under suspension-smelting conditions*, Metallurgical Transactions B 24B (1993), 11.
5. Chaubal. P., *Intrinsic kinectics of the oxidation of chalcopyrite particles under isothermal and nonisothermal conditions*, Metallurgical And Transactions B Volume 17B (1984), 10.
6. Fukunaka. Y. Sohn H. S., Oishi T., Asaki Z., *Volatilization behavior of minor elements during non-isothermal oxidation of copper concentrate particles falling in one-dimensional laminar gas flow* The Minerals, Metals And Materials Society 1 - Thermo And Physicochemical Principles: Non-Ferrous High Temperature Precesssing (2006), No. Sohn International Symposium Advanced Processing Of Metals And Materials, 20.

7. Jokilaakso A. Ahokainen T., *Numerical simulation of the outokumpu flash smelting furnace reaction shaft*, Canadian Metallurgical Quarterly 37 (1998), 9.
8. M. Perez-Tello, H. Y. Sohn and P. J. Smith, *Experimental investigation and three-dimensional computational fluid-dynamics modeling of the flash-converting furnace shaft: Part ii. Formulation of three-dimensional computational fluid-dynamics model incorporating the particle-cloud description*, Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science 32 (2001), no. 5, 869-886.
9. G. K. Stefanova V., Stefanov B., *Mechanism of oxidation of pyrite, chalcopyrite and bornite during flash smelting*, Canadian Metallurgical Quarterly 43 (2004), 13.
10. A. G. Alvarez, *Manual de métodos analíticos para rocas y minerales*, Universidad de Sonora, México, 2004.
11. Kim, Y. H. and Themelis, N. J., 1986, "Effect of phase transformation and particle fragmentation on the flash reaction of complex metal sulfides." *The Reinhardt Schuhmann International Symposium on Innovative Technology and Reactor Design in Extractive Metallurgy*, D. R. Gaskell, Hager, J.P., Hoffman, J.E., Mackey, P.J., ed, Nov. 9-12, 1986, Colorado Springs, CO, TMS, Warrendale, PA, pp. 349-369.
12. Jokilaakso, A. T., Taskinen, P. A., Suominen, R. O. and Lilius, K. R., 1994, "Antimony in Flash Smelting Simulation Experiments .2. The Behavior of a Medium Antimony Concentrate," *Scandinavian Journal of Metallurgy*, Vol. 23, No.2, pp. 54-61.

13. Salas-Tonella C., Pérez-Tello M. 2012, *Evolución de las Distribuciones de Tamaño y Composición Química de Partículas de Concentrado de Cobre Durante su Oxidación en Condiciones de Fusión Instantánea*. Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias, en Ingeniería Química, Universidad de Sonora.
14. Laurila T., Oikari R, Joutsenoja T, Mikkola P, Ranki-Kilpinen T, Taskinen T, And Hernberg R., *Pyrometric Temperature and Size Measurements of Chalcopyrite Particles during Flash Oxidation in a Laminar Flow Reactor*. Metallurgical And Materials Transactions B. Volume 36B, April 2005—201
15. Parra - Figueroa R., comunicación personal sobre temperaturas medidas al interior del horno, Universidad de Concepción, Chile, 2011.