

UNIVERSIDAD DE OVIEDO


Programa de Doctorado de Ciencia y Tecnología de
Materiales

FORMACION DE COSTRAS EN LA TOSTACION DE
SULFUROS DE ZINC

TESIS DOCTORAL

Liliana Marcela Tamayo Escobar

Julio 2015



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Programa de Doctorado de Ciencia y Tecnología de
Materiales

FORMACION DE COSTRAS EN LA TOSTACION DE
SULFUROS DE ZINC

TESIS DOCTORAL

Luis Felipe Verdeja

Christian Goñi



AUTORIZACIÓN PARA LA PRESENTACIÓN DE TESIS DOCTORAL

Año Académico: 2014/2015

1.- Datos personales de la autora de la Tesis		
Apellidos: Tamayo Escobar	Nombre: Liliana Marcela	
DNI/Pasaporte/NIE: XCC43906046	Teléfono: 653361539	Correo electrónico: limataes@gmail.com

2.- Datos académicos	
Programa de Doctorado cursado: Ingeniería Metalúrgica	
Órgano responsable: Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica	
Departamento/Instituto en el que presenta la Tesis Doctoral: Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica.	
Título definitivo de la Tesis	
Español: Formación de costras en la tostación de sulfuros de zinc.	Ingles: Accretions in roasting zinc sulfurs.
Rama de conocimiento: Ingeniería y Arquitectura	

3.- Autorización de los Directores de la tesis	
D.: Luis Felipe Verdeja González	DNI: 10550460 S
Departamento/Instituto: Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica	
D.: Christian Goñi	DNI/Pasaporte/NIE: A1453579
Departamento/Instituto/Institución: Universidad de Concepción (Chile)	

Autoriza la presentación de la tesis doctoral en cumplimiento de lo establecido en el Art.30.1 del Reglamento de los Estudios de Doctorado, aprobado por el Consejo de Gobierno, en su sesión del día 17 de junio de 2013 (BOPA del 25 de junio de 2013)

Oviedo, 11 de mayo de 2015

Directores de la Tesis

Fdo.: Luis F. Verdeja González

Christian Goñi



RESOLUCIÓN DE PRESENTACIÓN DE TESIS DOCTORAL

Año Académico: 2014/2015

1.- Datos personales de la autora de la Tesis		
Apellidos: Tamayo Escobar	Nombre: Liliana Marcela	
DNI/Pasaporte/NIE: XCC43906046	Teléfono: 653361539	Correo electrónico: limataes@gmail.com

2.- Datos académicos	
Programa de Doctorado cursado: Ingeniería Metalúrgica (RD 778)	
Órgano responsable: Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica	
Departamento/Instituto en el que presenta la Tesis Doctoral: Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica.	
Título definitivo de la Tesis	
Español: Formación de costras en la tostación de sulfuros de zinc.	Inglés: Accretions in roasting zinc sulfurs.
Rama de conocimiento: Ingeniería y Arquitectura	
Señale si procede: <input checked="" type="checkbox"/> Mención Internacional <input type="checkbox"/> Idioma de presentación de la Tesis distinto al español <input type="checkbox"/> Presentación como compendio de publicaciones	

3.- Autorización del Director del Departamento	
D.: Jaime A. Viña Olay	DNI: 10828913 F
Departamento/Instituto: Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica	

Resolución

El Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica en su reunión de fecha 06/07/2015, acordó la presentación de la tesis doctoral a la Comisión de Doctorado, previa comprobación de que la tesis presentada y la documentación que la acompaña cumplen con la normativa vigente, según lo establecido en el Art.30.7 del Reglamento de los Estudios de Doctorado, aprobado por el Consejo de Gobierno, en su sesión del día 17 de junio de 2013 (BOPA del 25 de junio de 2013)

Además, informa:

	Favorable	Desfavorable
Mención Internacional	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Idioma	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Presentación como compendio de publicaciones	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>



Justificación

La tesis presentada por Dña. Liliana Marcela Tamayo Escobar, titulada “Formación de costras en la tostación de sulfuros de zinc” dirigida por los Dres. D. Luis Felipe Verdeja González y D. Christian Goñi, cumple con los requisitos para ser presentada a la Comisión de Doctorado y para optar al Doctorado Internacional.

Oviedo, 6 de Julio de 2015

El Director de Departamento



Fdo.: Jaime A. Viña Olay

Contra la presente resolución podrá interponer recurso de alzada ante el Excmo. Sr. Rector Magfco. de esta Universidad en el plazo de un mes a contar desde el siguiente a la recepción de la presente resolución, de acuerdo con lo previsto en el artículo 114 de la Ley 30/92, de 26 de noviembre, del Régimen Jurídico de las Administraciones Públicas y Procedimiento Administrativo Común (B.O.E. de 27 de noviembre), modificada por la Ley 4/1999, de 13 de enero (B.OE. de 14 de enero)

FOR-MAT-VOA-012



RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español: Formación de costras en la tostación de sulfuros de zinc.	Inglés: Accretions in roasting zinc sulfurs.
2.- Autora	
Nombre: Liliana Marcela Tamayo Escobar	DNI/Pasaporte/NIE: XCC43906046
Programa de Doctorado: Ingeniería Metalúrgica	
Órgano responsable: Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica	

RESUMEN (en español)

Es común encontrar en procesos de tostación de minerales en hornos de lecho fluidizado, la presencia de acreciones en las paredes, haces de refrigeración, caldera, entre otros lugares. Este fenómeno es el causante de problemas en el funcionamiento del reactor e ineficiencia del proceso, dando lugar a una o varias detenciones para remover estos depósitos, lo cual es difícil y peligroso por su gran adherencia y dureza.

Es por esto, que el propósito de esta tesis es adquirir la mayor información posible, que permita generar conocimiento acerca del problema de acreciones en los hornos de lecho fluido para la tostación de blenda, saber las causas de su presencia y recomendar posibles medidas a tomar para evitar su aparición.

Un análisis fisicoquímico del proceso de tostación en el horno fue realizado, y estuvo compuesto de una caracterización de la alimentación y de las acreciones, y un análisis termodinámico basado en diagramas de Kellogg-Bassú. Además, se realizó una simulación de un haz de refrigeración obtenida en un paquete de software de análisis y su resolución por elementos finitos.

La revisión bibliográfica realizada registró que no hay estudios profundos relacionados con el desarrollo de soluciones al problema de presencia de acreciones en este tipo de hornos, sin embargo, sí existe información acerca de posibles causas de su formación en hornos de otro tipo de industria, como es la industria cerámica, del carbón, de obtención de cobre, y ella podría ser un referente para alcanzar el objetivo de esta tesis.

Por otra parte, el análisis de los resultados, permitió identificar la presencia de sulfatos de cinc y plomo, además de ferrita de cinc, como compuestos estables en la formación de acreciones, y reveló algunas de sus características: son densas, poco porosas y están presentes en el haz cuando su superficie alcanza temperaturas menores a 750°C; información que se corrobora en la simulación realizada al haz, donde se vió que cuando el agua ingresa a 10m/s y 15°C, ésta sale a una temperatura cercana a los 250°C y la superficie del haz está en un rango de temperatura de 400 a 600°C, situación propicia para la aparición de acreciones.

En general, la formación de la acreción no está relacionada del todo con los parámetros de diseño del horno, también lo está con la velocidad de entrada del agua al haz, la composición del mineral que se alimenta al horno, entre otros. Es un fenómeno prácticamente inevitable, pero que puede ser reducido o controlado, manteniendo bajo el 5%, el nivel de impurezas como Pb, Cu y SiO₂ en la alimentación, manteniendo las condiciones de operación normal del



horno (%O₂ entre 17 - 21% y %SO₂ entre 4 - 8%, a una presión total de 18800Pa (0.1855 atm,)) , empleando un sistema inteligente de soplado (sootblowing) como el usado en la industria de calderas de carbón o creando un recubrimiento que proteja la superficie del haz y repele las partículas de acreción, apoyados en la nanotecnología

RESUMEN (en Inglés)

Commonly found in mineral roasting processes in fluidized bed furnaces the presence of accretions on walls, cooling beams , boiler, and elsewhere. This phenomenon is causing problems in reactor operation and inefficiency of the process, leading to several arrests to remove these deposits which is difficult and dangerous for its high adhesion and hardness.

For this reason that the purpose of this thesis is to acquire as much information as possible that will generate knowledge about the problem of accretion in the furnaces of fluid roasting blende bed knowing the causes of their presence and recommend possible measures to prevent its occurrence.

A physicochemical analysis of the roasting process in the furnace was conducted and consisted of a characterization of the feed and of the accretions, and a thermodynamic analysis based on Kellogg-Bassu diagrams. In addition, a simulation of a cooling beam obtained in a software package for analysis and finite element resolution was made.

The literature review showed that there are no studies related to the development of solutions to the problem of the presence of accretions in this type of furnace, however, there are information about possible causes of to be in other furnaces of industry as It is the ceramics industry, coal, copper obtaining and she could be a reference to achieve the objective of this thesis.

Moreover, analysis of the results identified the presence of sulfates of zinc and lead in addition to zinc ferrite as stable compounds in the formation of accretions, and revealed some characteristics: they are dense, non-porous and are present in the beam when the surface reaches temperatures below 750 ° C; information corroborates the simulation conducted to the beam, where it was found that when water enters 10m / s and 15 ° C, it comes out at a temperature close to 250 ° C and the surface of the beam is in a temperature range 400 to 600 ° C, a situation conducive to the appearance of accretions.

Generally accretion formation is not related at all with the design parameters of the furnace, is also the input speed with water to make the composition of the ore fed to the furnace, among others. It is an almost inevitable phenomenon, but can be reduced or controlled, holding below 5%, the level of impurities such as Pb, Cu and SiO₂ in food, maintaining normal operating conditions of the furnace (% O₂ between 17-21% % SO₂ and between 4-8%, to a total pressure of 18800Pa (0.1855 atm)) using a smart blowing system (sootblowing) as used in the industry coal boiler or by creating a coating that protects the surface of beam and repels particles accretion, supported by nanotechnology.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar agradezco a Dios por tantas bendiciones que he recibido en estos últimos años, entre ellas permitirme realizar estudios en España y Chile. Luego a mis padres y hermano por su constante apoyo y palabras de aliento en momentos tan difíciles y a pesar de la distancia, los extraño demasiado.

También, al profesor Luis Felipe Verdeja como director de mi tesis por su acompañamiento y buena disposición, al igual que al profesor Christian Goñi por su apoyo. Además a Conicyt, al Departamento de ciencia de los materiales de la Universidad de Oviedo y al Departamento de Ingeniería Metalúrgica (DIMET), que contribuyeron a financiar mis primeros años de estudio.

A los profesores en España y Chile que contribuyeron en mi formación y me entregaron herramientas para el desarrollo de este trabajo. A los profesores de la comisión, quienes colaboraron al enriquecimiento conceptual y mejoramiento de esta tesis.

A Teresa y Axa agradezco por sus acertados consejos, mucha es la ayuda que recibí, y por eso mi sincera gratitud por toda la colaboración prestada en innumerables ocasiones.

Al Dr. Mauricio Sánchez por su buena disposición en la asesoría al manejo de programas de simulación. Y Florina, Miguel Ángel y Erika por su apoyo durante mi estadía en España.

A Eugenia Araneda por su apoyo en la realización del Análisis QEMSCAM y al laboratorio de Catálisis de la UdeC por su acompañamiento en la realización del Análisis de Adsorción de Nitrógeno.

A mi gran amiga Catalina Quevedo por su constante preocupación, acompañamiento y sincera amistad, al igual que Adriana, Daniel, Lili, Paula, José, que siempre me han estado alentando y animando desde lejos, los extraño.

Con toda seguridad durante estos largos años de realización de mi tesis en España y Chile, conocí muchas personas que también me aportaron con ideas y consejos. Desde Colombia muchas personas me enviaron sus buenos deseos y estuvieron minuto a minuto acompañándome a la distancia. Sería imposible poder nombrarlos a todos ellos, pero sin duda alguna mi más sincera gratitud por ese apoyo y ganas de transmitir conocimiento.

Muchas Gracias a Todos !!

RESUMEN

Es común encontrar en procesos de tostación de minerales en hornos de lecho fluidizado, la presencia de acreciones en las paredes, haces de refrigeración, caldera, entre otros lugares. Este fenómeno es el causante de problemas en el funcionamiento del reactor e ineficiencia del proceso, dando lugar a una o varias detenciones para remover estos depósitos, lo cual es difícil y peligroso por su gran adherencia y dureza.

Es por esto, que el propósito de esta tesis es adquirir la mayor información posible, que permita generar conocimiento acerca del problema de acreciones en los hornos de lecho fluido para la tostación de blenda, saber las causas de su presencia y recomendar posibles medidas a tomar para evitar su aparición.

Un análisis fisicoquímico del proceso de tostación en el horno fue realizado, y estuvo compuesto de una caracterización de la alimentación y de las acreciones, y un análisis termodinámico basado en diagramas de Kellogg-Bassú. Además, se realizó una simulación de un haz de refrigeración obtenida en un paquete de software de análisis y su resolución por elementos finitos.

La revisión bibliográfica realizada registró que no hay estudios profundos relacionados con el desarrollo de soluciones al problema de presencia de acreciones en este tipo de hornos, sin embargo, sí existe información acerca de posibles causas de su formación en hornos de otro tipo de industria, como es la industria cerámica, del carbón, de obtención de cobre, y ella podría ser un referente para alcanzar el objetivo de esta tesis.

Por otra parte, el análisis de los resultados, permitió identificar la presencia de sulfatos de cinc y plomo, además de ferrita de cinc, como compuestos estables en la formación de acreciones, y reveló algunas de sus características: son densas, poco porosas y están presentes en el haz cuando su superficie alcanza temperaturas menores a 750°C; información que se corrobora en la simulación realizada al haz, donde se vió que cuando el agua ingresa a 10m/s y 15°C, ésta sale a una temperatura cercana a los 250°C y la superficie del haz está en un rango de temperatura de 400 a 600°C, situación propicia para la aparición de acreciones.

En general, la formación de la acreción no está relacionada del todo con los parámetros de diseño del horno, también lo está con la velocidad de entrada del agua al haz, la composición del mineral que se alimenta al horno, entre otros. Es un fenómeno prácticamente inevitable, pero que puede ser reducido o controlado, manteniendo bajo el 5%, el nivel de impurezas como Pb, Cu y SiO₂ en la alimentación, manteniendo las condiciones de operación normal del horno (%O₂ entre 17 - 21% y %SO₂ entre 4 - 8%, a una presión total de 18800Pa (0.1855 atm,)) , empleando un sistema inteligente de soplado (sootblowing) como el usado en la industria de calderas de carbón o creando un recubrimiento que proteja la superficie del haz y repele las partículas de acreción, apoyados en la nanotecnología.

INDICE

CAPITULO 1 INTRODUCCION	1
1.1 ANTECEDENTES	2
1.2 JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	4
1.3 HIPÓTESIS	5
1.4 OBJETIVOS	6
1.4.1 Objetivo general	6
1.4.2 Objetivos específicos	6
CAPITULO 2 ANTECEDENTES TEÓRICOS	8
2.1 GENERALIDADES DEL CINC	9
2.2 GENERALIDADES EN LA PRODUCCIÓN DE CINC	10
2.3 TOSTACIÓN DE SULFUROS DE CINC	14
2.3.1 Mineralogía de alimentación al HLFB	15
2.3.2 Aspectos termodinámicos de la tostación de sulfuros de cinc	16
2.3.2.1 Diagramas de Kellogg – Bassú	19
2.3.3 Cinética de tostación de sulfuros	22
2.3.3.1 Cinética de oxidación de ZnS	24
2.3.3.2 Factores cinéticos del proceso	26
2.3.3.3 Modelos cinéticos propuestos para partículas individuales	27
2.3.4 Transferencia de calor en el proceso de tostación de sulfuros	28
2.3.5 Fluidización en el proceso de tostación de sulfuros	28
2.3.5.1 Modos de fluidización	33
2.3.6 Refrigeración de gas y manejo de polvos en hornos de lecho fluido	36
2.4 REACTORES PARA TOSTACIÓN DE SULFUROS	38
2.4.1 Ventajas del uso de hornos de lecho fluidizado	41
2.4.2 Inconvenientes del uso de hornos de lecho fluido	41
2.4.3 Principio de funcionamiento de un lecho fluidizado burbujeante	42
2.5 FORMACIÓN DE ACRESIONES EN HORNOS DE TOSTACIÓN DE BLENDA	44
2.5.1 Definición de acreción	45
2.5.2 Causas de formación de acreciones en hornos de tostación de blenda	45
2.5.2.1 Mineralogía del concentrado y tamaño de partícula	45
2.5.2.2 Volatilización durante la tostación	46
2.5.3 Mecanismos relacionados con la formación de acreciones	50
2.5.3.1 Mecanismo químico	51
2.5.3.2 Mecanismo cinético	56
2.5.3.2.1 Mecanismo cinético de la interacción sólido-gas	56
2.5.3.2.2 Mecanismo cinético de interacción sólido-sólido	59

CAPITULO 3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	62
3.1 CARACTERIZACIÓN FISICOQUIMICA DE LA ACRECIÓN	64
3.1.1 Análisis químico cuantitativo	64
3.1.2 Identificación de fases presentes en la acreción	65
3.1.3 Análisis de imagen de muestras de acreción	66
3.1.3.1 Análisis Microscopía Estereoscópica	66
3.1.3.2 Microscopía SEM	66
3.1.3.3 Análisis QEMSCAN	67
3.1.4 Lixiviación de la acreción	68
3.1.4.1 Reactivos, materiales, equipos y software	68
3.1.4.2 Pruebas de lixiviación	69
3.1.5 Determinación de la superficie específica mediante análisis por adsorción de nitrógeno	70
3.1.6 Determinación de la densidad de la acreción	71
3.2 BALANCE DE MASA Y CALOR EN EL HLFB PARA LA TOSTACIÓN OXIDANTE DE BLENDA	73
3.3 DETERMINACIÓN DE MECANISMOS DE FORMACIÓN PARA ACRECIONES PRESENTES EN EL HLFB	73
3.4 SIMULACIÓN TÉRMICA DEL HAZ DE REFRIGERACIÓN	76
CAPITULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIONES	81
4.1 CARACTERIZACIÓN FISICOQUIMICA DE LA ACRECIÓN	82
4.1.1 Análisis cuantitativo e identificación de fases predominantes	82
4.1.2 Análisis de imagen	83
4.1.2.1 Análisis micrográfico	83
4.1.2.2 Microscopio electrónico de barrido (SEM)	84
4.1.2.3 Análisis QEMSCAN	87
4.2 ANÁLISIS FISICOQUÍMICO	95
4.2.1 Termodinámica del sistema Zn-Fe-Pb/SO ₂ (g)-O ₂ (g)	95
4.2.2 Pruebas de lixiviación de la acreción	103
4.2.3 Determinación de la superficie específica por adsorción de nitrógeno y densidad de la acreción	105
4.3 BALANCE DE MASA Y CALOR DEL HLFB	107
4.4 MECANISMOS DE FORMACIÓN PROPUESTOS PARA FORMACIÓN DE ACRECIONES EN PROCESO DE TOSTACIÓN DE BLENDA	117
4.4.1 Mecanismo químico	117
4.4.2 Mecanismo cinético	118
4.4.2.1 Mecanismo cinético de la interacción sólido-gas	119
4.4.2.2 Mecanismo cinético de interacción sólido-sólido	120
4.5 RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN TERMICA	125

CAPITULO 5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	141
REFERENCIAS	147
GLOSARIO	152
ANEXOS	

NOMENCLATURA

\vec{F}_g	Fuerza de la gravedad
\vec{F}_e	Fuerza de empuje
\vec{F}_a	Fuerza de arrastre
\vec{v}_p	Aceleración de la partícula
V_p	Volumen de la partícula
ρ_p	Densidad de la partícula
ρ_f	Densidad del fluido
\underline{v}_p	Velocidad de la partícula
A_p	Área de la partícula
C_D, C_d	Coefficiente de arrastre
R	Radio de la partícula
Z	Distancia de impacto
S_h	Área superficial de la porción de haz de refrigeración
t	Tiempo
r_A	Velocidad de formación del componente A
V_{th}	Velocidad termoforética
η	Viscosidad del gas
D_{efi}	Difusividad efectiva de la especie i
m_i	Masa de la especie i
$\left(\frac{\delta m}{\delta t}\right)_r = \dot{m}_r$	Flujo de masa de acreción depositado en el haz en dirección radial.
$f_{i,a}$	Composición de la alimentación al reactor
$f_{i,T}$	Composición del tostado obtenido
\dot{m}_a	Tasa de alimentación al reactor
\dot{m}_T	Tasa de producción de tostado
$\dot{m}_{j,T}$	Flujo másico de cada especie j en el tostado

$\dot{m}_{j,a}$	Flujo másico de cada especie j en el alimento
$A_{ij} - B_{ij}$	Porcentaje del elemento i en el compuesto j en el alimento y tostado.
Zn_a	Flujo másico de cinc en el alimento
Zn_T	Flujo másico del cinc en el tostado
Zn_{pg}	Flujo másico de cinc en los polvos que salen con el gas
$\dot{m}_{polvo (ZnO)}$	Flujo másico de polvo que sale con el gas
r_0	Distancia entre el centro del lecho y la pared de refractario
r_1	Distancia entre el centro del lecho y la pared de aislante
r_2	Distancia entre el centro del lecho y la pared de acero
r_3	Distancia entre el centro del lecho y la pared exterior de acero en contacto con el medio ambiente.
T_0	Temperatura de la pared de refractario en contacto con el lecho
T_1	Temperatura en el límite de la pared de refractario y aislante
T_2	Temperatura en el límite de la pared de aislante y acero
T_3	Temperatura en el límite entre la pared externa de acero y el ambiente.
T_a	Temperatura en el lecho
T_b	Temperatura del medio ambiente
K^{01}	Conductividad térmica del refractario
K^{12}	Conductividad térmica del aislante
K^{23}	Conductividad térmica del acero.
ΔP_{fb}	Caída de presión del fluido que se filtra a través lecho fluido.(Presión estática del fluido)
$\Delta P_{sol/fb}$	Caída de presión causada por peso de sólidos
U_{mf}	Velocidad mínima de fluidización
U_s	Velocidad superficial del gas
U_t	Velocidad terminal
V_o	Volumen exacto de agua
V_f	Volumen final (H ₂ O + Muestra de acreción)
F_i	Flujo másico total en Kg/h
N_i	Flujo molar total en mol/h
w_i	Fracción másica de cada especie en F_i
x_i	Fracción molar de cada especie en N_i (mol/h).

$w_i F_i$	Kg/h de cada especie en cada flujo F_i
$x_i N_i$	mol/h de cada especie en cada flujo N_i
$N_{O_2}^{1^\circ}$	Flujo mol/s al cual la masa de O_2 es transferida por unidad de área superficial del sólido en el film - etapa 1
$N_{O_2}^{2^\circ}$	Flujo mol/s al cual la masa de O_2 es transferida por unidad de área superficial del sólido, a través de la capa de ZnO formada - en etapa 2
$N_{O_2}^{3^\circ}$	Flujo mol/s al cual la masa de O_2 es transferida por unidad de área superficial del sólido en etapa 3 (reacción química)
h_m	Coefficiente de transferencia de masa
$C_{O_2}^\infty$	Concentración de O_2 en el volumen del fluido
$C_{O_2}^1$	Concentración de O_2 cerca a la superficie del sólido
$C_{O_2}^s$	Concentración de O_2 en la superficie del núcleo sin reaccionar
$C_{O_2}^e$	Concentración de O_2 residual en la superficie del núcleo sin reaccionar
$D_{O_2/ZnO}$	Difusividad de O_2 en la capa de ZnO formada
δ_{ZnO}	Espesor de la capa de la capa de ZnO formada
δ	Espesor de la capa límite
K_{rxn}	Constante de velocidad de reacción
ρ_B	Densidad molar de B (mol/m^3) (siendo B = ZnS)
r_c	Radio de la porción de partícula sin reaccionar
HLFB	Horno de lecho fluido burbujeante
GEA	Instituto de Geología Económica Aplicada, UdeC

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Diagrama de fase $PbSO_4$ - PbO (Margulis & Kopylov 1969). El peligro de fases fundidas aumenta cuando la temperatura y la concentración de Pb son más altas ^[9]	5
Figura 2.1 Diagrama de flujo de una planta de electrólisis de cinc (según Huang, Z. (1990): Lead-Zinc'90. The Minerals, Metals and Materials Society (TMS). Warrendale) ^[18]	11
Figura 2.2 Diagrama esquemático de un horno de lecho fluidizado Lurgi. (Themelis & Freeman 1983/1984) ^[9]	12
Figura 2.3 Diagrama de Kellogg para el sistema Me-O-S a temperatura constante	20
Figura 2.4 Diagramas de Kellogg-Bassú isobárico e isotérmico ^[17]	21
Figura 2.5 Dibujo esquemático de la reacción principal y del aglomerado ^[9]	24
Figura 2.6 Modelo del núcleo no reaccionado para la tostación de ZnS	26
Figura 2.7 Caída de presión de un lecho fluidizado	28
Figura 2.8 Variación de la caída de presión ΔP , porosidad ϵ , en un lecho de partículas sólida en función de la velocidad superficial del gas U_s	30
Figura 2.9 Diagrama de clasificación de partículas según Geldart (1973)	32
Figura 2.10 Regímenes de fluidización ^[25]	35
Figura 2.11 Hornos más utilizados para tostación de minerales	37
Figura 2.12 Tipos de lecho en el horno	40
Figura 2.13 Burbujas en un horno de lecho fluido burbujeante	41
Figura 2.14 Problema de acreciones presente en el reactor ^[15]	43
Figura 2.15 Presión de vapor de compuestos de cinc ^[2]	46
Figura 2.16 Presión de vapor de compuestos de Plomo	47
Figura 2.17 Etapas que forman el mecanismo de reacción según en el modelo del núcleo recesivo para la reacción principal de tostación de blenda ^[64]	55
Figura 2.18 Etapas hipotéticas en la formación de $ZnO \cdot Fe_2O_3$ a partir de una partícula central de ZnO rodeada de partículas de menor tamaño de Fe_2O_3 ^[67]	59
Figura 3.1 Horno de tostación de lecho fluidizado burbujeante para la tostación de concentrado de cinc ^[49]	63
Figura 3.2 Equipo de absorción atómica, laboratorios GEA – UDEC.	63
Figura 3.3 Equipo DRX, laboratorios GEA – UDEC	64
Figura 3.4 Lupa estereográfica Olympus S261, laboratorios DIMET- UDEC	65
Figura 3.5 Microscopio electrónico de barrido, laboratorios UNIOVI	66
Figura 3.6 Equipo QEMSCAN, laboratorios GEA- UDEC	67
Figura 3.7 Montaje experimental utilizado en prueba de lixiviación acreciones	69
Figura 3.8 Equipo Micromeritics Gemini 2360 para determinación de la superficie específica y porosidad de una muestra por la técnica de adsorción de N_2	69
Figura 3.9 Densidad de la acreción: a) por principio de Arquímedes, b) por picnómetro	71
Figura 3.10 Disposición de las muestras en el horno: a) portamuestras	73

fabricado en refractario, b) muestras dentro del horno	
Figura 3.11 Montaje para pruebas de lixiviación	74
Figura 3.12 Haz de refrigeración del HLFB. T_e = temperatura de entrada del agua, T_s =temperatura salida del agua, v_e = velocidad de entrada del agua, T_L = temperatura del lecho fluido	75
Figura 3.13 Condiciones de contorno en zona del lecho con el haz de refrigeración del HLFB (caso I)	76
Figura 3.14 Condiciones de contorno en zona del lecho sin el haz de refrigeración del HLFB (caso II)	78
Figura 4.1 Difracción de rayos X de la muestra de acreción	82
Figura 4.2 Micrografías de muestra de acreción: a) Superficie del aglomerado, b) disgregado y aglomerado, c) y d) tamaños de partícula	83
Figura 4.3 Imagen de electrones retrodispersados en muestra de acreción: a) y b) Fase en el borde de la muestra (zonado), c) Detalle de zonas en la muestra, d) Ampliación del zonado	85
Figura 4.4 Clasificación de partículas por tamaño e identificación de fases presentes en cada partícula, imagen obtenida en QEMSCAN	87
Figura 4.5 Clasificación de partículas por tamaño en análisis QEMSCAN	88
Figura 4.6 Gráfico de número de partículas por rango de tamaño	89
Figura 4.7 Imagen BEI de análisis en QEMSCAN para la partícula A seleccionada de una muestra de acreción analizada	90
Figura 4.8 Espectros obtenidos del análisis QEMSCAN: a) punto 1 y b) punto 2; señalados en la partícula A analizada	91
Figura 4.9 Imagen BEI de análisis en QEMSCAN para la partícula B seleccionada de una muestra de acreción analizada	92
Figura 4.10 Espectros obtenidos en análisis QEMSCAN: a) punto 1 y b) punto 2; señalados en la partícula B analizada	93
Figura 4.11 a) Efecto de la temperatura sobre el equilibrio de las fases en el sistema Zn/Fe-S-O. b) Equilibrio de las fases en función de la fracción molar del Fe en el sistema Zn/Fe-S-O	95
Figura 4.12 Diagrama de predominancia del sistema Zn-Fe-Pb-SO ₂ (g)-O ₂ (g) con $X_{Zn} \geq 0.5$ (esto es, $X_{Fe} = 0.125$, $X_{Pb} = 0.015$) a $P_T = 0.185$ atm, %O ₂ = 17 - 21% y %SO ₂ = 4 - 8% : 673K,	97
Figura 4.13 Diagrama de predominancia del sistema Zn-Fe-Pb-SO ₂ (g)-O ₂ (g) con $X_{Zn} \geq 0.5$ (esto es, $X_{Fe} = 0.125$, $X_{Pb} = 0.015$) a $P_T = 0.185$ atm, %O ₂ = 17 - 21% y %SO ₂ = 4 - 8% : 873K	98
Figura 4.14 Diagrama de predominancia del sistema Zn-Fe-Pb-SO ₂ (g)-O ₂ (g) con $X_{Zn} \geq 0.5$ (esto es, $X_{Fe} = 0.125$, $X_{Pb} = 0.015$) a $P_T = 0.185$ atm, %O ₂ = 17 - 21% y %SO ₂ = 4 - 8% :1073K	99
Figura 4.15 Diagrama de predominancia del sistema Zn-Fe-Pb-SO ₂ (g)-O ₂ (g) con $X_{Zn} \geq 0.5$ (esto es, $X_{Fe} = 0.125$, $X_{Pb} = 0.015$) a $P_T = 0.185$ atm, %O ₂ = 17 - 21% y %SO ₂ = 4 - 8% : 1173K	100
Figura 4.16 Diagramas Kellog-Bassú a $P_T = 0.185$ atm, %O ₂ = 17 - 21% y %SO ₂ = 4 - 8% : a) Cu-S-O, b) Ca-S-O; a 300, 450, 600, 750 y 900 °C	101
Figura 4.17 Elementos más abundantes presentes en las soluciones de	103

lixiviación: a) Zn, b) Cu, Fe, Pb, Si, Ca.

Figura 4.18 Curva de adsorción de N ₂ obtenida en el “Micromeritics Gemini 2370”	104
Figura 4.19 Diagrama de flujo de entradas y salidas del horno, siendo N _i el flujo molar (mol/h)	106
Figura 4.20 Posibles reacciones asociadas a Pb para formar compuestos que integran la acreción	116
Figura 4.21 Posibles reacciones asociadas a Zn para formar compuestos que integran la acreción	117
Figura 4.22 Gráfico de % Conversión de ZnS/ ZnO vs tiempo	118
Figura 4.23 Muestra sometida al horno: a) mezcla en mortero, b) muestra final, c) muestra en crisol a 1100°C por 3 hrs, d) muestras entre 1000 y 1100°C	119
Figura 4.24 Coloración del tostado según la temperatura	121
Figura 4.25 Geometría haz de refrigeración del HLFB en NX6	124
Figura 4.26 Malla elaborada en ANSYS Meshing 13	124
Figura 4.27 Perfil de presión del fluido - Caso I	126
Figura 4.28 Perfil de temperatura del fluido - Caso I	127
Figura 4.29 Velocidad del fluido - Caso I	128
Figura 4.30 Perfil de temperatura carcasa del haz (superficie) - Caso I.	128
Figura 4.31 Perfil de presión del fluido - Caso II	130
Figura 4.32 Perfil de temperatura del fluido – Caso II	131
Figura 4.33 Velocidad del fluido – Caso II	132
Figura 4.34 Perfil de temperatura carcasa del haz (superficie) - Caso II	132
Figura 4.35 Perfil de temperatura del lecho en presencia de un haz de refrigeración, (caso I)	134
Figura 4.36 Perfil de temperatura la acreción que rodea el haz de refrigeración	135
Figura 4.37 Perfil de temperatura del lecho sin presencia de un haz de refrigeración, (caso II)	137

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Clasificación de las partículas Geldart ^[40]	32
Tabla 2.2 Rangos de estabilidad y puntos de fusión de algunos sulfatos	48
Tabla 2.3 Observaciones sobre compuestos presentes en el proceso de tostación de blenda en horno de lecho fluidizado.	52
Tabla 3.1 Condiciones para la lixiviación de las muestras de acreción	68
Tabla 3.2 Peso en g de muestras iniciales tratadas en el horno de 600 a 1100°C gradualmente retiradas	74
Tabla 3.3 Ajustes de subdominio caso I y II	77
Tabla 3.4 Ajustes de contorno caso I	77
Tabla 3.5 Ajustes de contorno caso II	78
Tabla 4.1 Composición química de muestras de alimentación y acreción.	81
Tabla 4.2 Análisis del punto 1 indicado en la Figura 4.3 c) y puntos 1 y 2 indicados en la Figura 4.3 d)	85
Tabla 4.3 Especies termodinámicamente estables en la acreción de 450 a 900°C	96
Tabla 4.4 Datos de disolución de la muestra de acreción	102
Tabla 4.5 Grados de libertad del sistema	107
Tabla 4.6 Expresiones de cálculo para los flujos de entrada y salida	109
Tabla 4.7 Flujos de entrada y salida con sus correspondientes composiciones másicas	110
Tabla 4.8 Cálculo de velocidades de reacción molares y cierre de balance	110
Tabla 4.9 Entalpías de formación de cada fase presente en la entrada y salida del horno, además de cálculo de: $\sum FeHe$ y $\sum FsHs$	113
Tabla 4.10 Cálculos para las 8 reacciones presentes en el horno de lecho fluido (con $r = R$).	114
Tabla 4.11 Cantidad de Zn^{2+} en g/L obtenido por absorción atómica	120
Tabla 4.12 % ZnO transformado a $ZnFe_2O_4$ durante las pruebas en el horno	120
Tabla 4.13 Resumen modelo cinético de formación de fases principales presentes en acreción	123
Tabla 4.14 Áreas obtenidas por el programa Image J de zonas de color (rangos de temperatura)	135
Tabla 4.15 Cantidad de $ZnFe_2O_4$ en la acreción en 5 rangos de temperatura de 500 a 947 °C	136

CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN

La experiencia en planta dicta que en el último horno de tostación de mayor capacidad construido (ASZA IV¹), la temperatura de operación debe ser controlada para evitar inconvenientes, pues se ha observado una relación entre el color del tostado, las temperaturas a las que se ha sometido durante la tostación y el grado de molienda que se produce. Esto se atribuye a que altas temperaturas durante la tostación generan sinterización en la superficie de los tostados, así como una mayor agregación y dureza de los granos, lo que genera dificultades durante su alternativo tratamiento de lixiviación, todo esto redundando en pérdidas de eficiencia y productividad, además de perjudicar el control térmico del lecho fluidizado ^[1].

Durante el proceso de tostación también se ha observado un depósito de material en el horno con una segregación de productos a nivel microscópico en el grano a tostar y a nivel macroscópico en el sistema horno-caldera, que se forma por agregación de partículas más pequeñas y se denomina acreción. De esta manera, la formación de acreciones es continua y se observa preferentemente en los haces de refrigeración, calderas, paredes y tolvas que resulta en suspensiones del proceso para poder removerlas, dicho procedimiento es difícil y peligroso ya que se requiere la intervención manual, incrementando el riesgo al personal ^[2,3].

Por la importancia de encontrar una solución a la presencia de acreciones en los hornos industriales de tostación de Blenda (ZnS), este trabajo se centró en analizar la acumulación de material o formación de acreciones en zonas cercanas a los haces de refrigeración y paredes próximas a la tolva de alimentación, considerando los fenómenos fisicoquímicos presentes.

¹ El horno ASZA IV es un HLFB para la tostación oxidante de blenda, ubicado en el norte de España y perteneciente a la empresa Asturiana de zinc. Es el horno de mayor capacidad en producción de tostado de zinc.

1.1 ANTECEDENTES

En los años 80, los productores de cinc garantizaban el funcionamiento de las instalaciones de refinación con el abastecimiento de concentrados de sus propias explotaciones mineras, pues además de asegurar el suministro, alcanzaban una marcha uniforme en todas las etapas del proceso extractivo como tostación, lixiviación, purificación y electrólisis, debido a que los concentrados presentaban características fisicoquímicas similares. En los años 90 las estrategias cambiaron de forma sustancial, las empresas refinadoras se fueron alejando de sus negocios mineros y comenzaron a visitar el mercado de concentrados para comprar su materia prima.

El tratamiento de concentrados de distinta procedencia y calidad (circunstancia habitual en la mayoría de las refinerías), reporta problemas operacionales y de control que no se presentaban anteriormente en las plantas llave en mano. El problema de la contratación de estas plantas, se acentúa cuando las características fisicoquímicas de las materias primas son distintas a las iniciales estipuladas (contempladas) con el diseño de la instalación ^[1].

En la actualidad, la presencia de acreciones en hornos a nivel industrial, también es uno de los problemas que más se acentúa en las plantas de llave en mano y es un tema muy poco tratado.

En la búsqueda bibliográfica realizada, se reportan algunos trabajos donde sólo se mencionan resultados de temas asociados a la tostación de minerales, sin tocar directamente la presencia de acreciones en hornos de tostación, como por ejemplo:

- ◆ Dificultades de molienda y lixiviación de los tostados (Piquin 2006)
- ◆ Volatilización de diferentes elementos en el lecho del horno (Hodder, 2005)
- ◆ La reacción de tostación de concentrados de sulfuro de Zinc (Dutrizac, 2004)
- ◆ Comportamiento del hierro como una impureza en el proceso de tostación (P.Taskinen 2002)
- ◆ Factores que afectan la distribución de partícula en los hornos de lecho fluido para tostación de zinc (J.P. Constantineau 2002)
- ◆ Principios de funcionamiento del lecho en general.

El problema de presencia de acreciones afecta varios procesos a nivel industrial, como hornos de cerámicos, hornos de fusión de cobre, calderas de combustión entre otros. Es por esto que en la Oficina de Patentes Europea se encuentran inscritos algunos trabajos relacionados con la creación de un aparato para remover los depósitos de acreciones de hornos de fundición de minerales que contengan Cu, Ni y Pb (EP 1 295 076 B1) del año 2007. También en su correspondiente de Estados Unidos, se encuentra un aparato para limpiar depósitos en conexión con un horno de fundición (US 6,689,309) de 2004, un sistema de eliminación de acreciones en toberas de aire de soplado en convertidores u

hornos pirometalúrgicos (US 2003 /0209846 A1) del año 2003, método y aparato para reducir depósitos mientras se tratan los gases en un horno de fundición (US 4,908,058) de 1990 , y un aparato para acreciones de Cu (US 3,942,473) del año 1976.

Como se puede apreciar, los trabajos citados anteriormente no son muy recientes, y en la información actual no se encontró trabajos acerca del desarrollo de soluciones a la formación de acreciones en hornos de lecho fluidizado burbujeante para tostación oxidante de blenda. La información más relacionada a este tema se focaliza en los depósitos de caldera y habla de los puntos importantes a tener en cuenta como son; la mineralogía de la materia prima, granulometría y volatilización de algunos elementos, entre otros, los que podrían ser precursores de la formación de depósito en los hornos. No da información relevante acerca del tipo de horno analizado ^[4].

Por otra parte, se han reportado algunos trabajos relacionados con el horno en cuestión (ASZA IV), focalizados en:

- ◆ Evaluar la posible formación de fases blandas en muestras de tostado obtenidas en la producción del horno IV incluyendo análisis de las dificultades de molienda, que podrían provocar apelmazamientos puntuales en el lecho fluidizado del horno de tostación, que por evolución y crecimiento podrían conducir a un funcionamiento anormal del horno y en el peor de los casos a su colapso.
- ◆ Analizar problemas durante la lixiviación de tostados obtenidos durante la tostación, en hornos de lecho fluido, de concentrados de sulfuro de cinc.
- ◆ Análisis del funcionamiento de horno de lecho fluido N° III., mediante la aplicación de un programa informático para el cálculo de balance de materia y energía.

Para la modelación o simulación de hornos de lecho fluido burbujeante para la tostación oxidante de blenda, no se encontró información relevante.

1.2 JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

En AZSA S.A, actualmente se trabaja con concentrados de diferente procedencia y sin mucha información de los hornos operados, puesto que las plantas de tostación que fueron desarrolladas por la empresa alemana Lurgi cuentan con muy poca documentación detallada, contrario con el resto de las instalaciones presentes en la planta. Esto ha dado pie a encontrar inconvenientes en el proceso, entre ellos la presencia de depósitos en lugares no deseados del reactor.

Con los pocos antecedentes que se tienen, se ve la necesidad de un estudio, que basado en el análisis del proceso, caracterización de muestras y simulaciones, con apoyo de algunos datos de planta como la temperatura del lecho, temperatura de ingreso y salida del agua en el haz de refrigeración, entre otros, se logre conocer una parte del desempeño del horno y así adquirir la mayor información posible que nos permita ir más afondo en el problema de acreciones en los hornos de lecho fluido para la tostación de blenda, saber las causas de su presencia y recomendar posibles medidas a tomar para evitar su aparición.

Con todo esto también se espera, si es necesario, poder aportar en una optimización económica, operativa (ir a nuevas concepciones del diseño) de los procesos de tostación de concentrados de cinc en hornos de lecho fluido burbujeante, generando una mejora en las labores de asistencia técnica que se llevan en la planta ASZA S.A a cabo con distintas empresas del sector metalúrgico y crear prácticas propias del proceso que complementen a las que actualmente se utilizan en la planta en los campos de lixiviación y electrolisis, generando condiciones de alerta para aumentar la eficiencia y control del proceso.

1.3 HIPÓTESIS

Para explicar la presencia y formación de acreciones en el horno de lecho fluido burbujeante en la tostación oxidante de blenda, se plantean las siguientes hipótesis:

- 1- Presencia de zonas frías durante el funcionamiento del horno, son susceptibles a la formación y acumulación de compuestos como ferrita de cinc y sulfatos (acrecciones de tipo denso).
- 2- Según antecedentes experimentales, a altas temperaturas de operación hay una volatilización de compuestos sulfurados, la fase de vapor generada (reacción en fase gas) y su condensación produce una segregación de los productos a nivel macroscópico en el sistema horno - caldera y a nivel microscópico en el grano. ^[1]
- 3- Aglomeración y sinterización de partículas, acompañada de condensación de vapor de óxido de cinc, denominado “FUME” o humo. En particular, la aglomeración de sulfatos, influenciada por la temperatura, humedad, y concentración de Pb, Cu, SiO₂ a valores normales o fuera del rango de operación
- 4- Una excesiva cantidad de oxígeno en las toberas de alimentación y haces de refrigeración cercanos, favorece la formación de sulfatos en dichas zonas.
- 5- Formación de una reacción invariante (eutéctica), que se pueda producir bajo determinadas concentraciones de elementos y composición de compuestos presentes en el lecho (Cu, Pb, Ca, S, O: Cu₂O - PbO). Se propone la formación de sulfato de plomo monobásico (PbO.PbSO₄) como principal agente aglomerante ^[5].

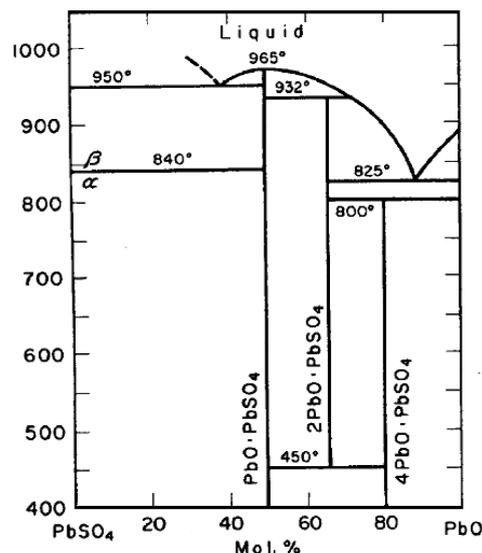
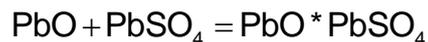


Figura 1.1 Diagrama de fase PbSO₄-PbO (Margulis & Kopylov 1969).^[6]

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Objetivo general

Adquirir la mayor información posible basada en un análisis fisicoquímico del proceso, caracterización de muestras y simulaciones, con apoyo de algunos datos de planta, que permita generar conocimiento acerca del problema de acreciones en los hornos de lecho fluido para la tostación de blenda. Además, saber las causas de su presencia y recomendar posibles medidas a tomar para evitar su aparición.

1.4.2 Objetivos específicos

- ◆ Realizar una caracterización fisicoquímica de la acreción formada, identificando los compuestos presentes, mediante técnicas experimentales
- ◆ Estudiar la termodinámica del sistema Zn/Pb/Fe - Cu - Ca - S - O entre 300 a 900 °C y en la zona de control operacional del horno (%O₂ entre 17 - 21% y % SO₂ entre 4 - 8%).
- ◆ Realizar una simulación térmica del haz de refrigeración del horno de lecho fluidizado, para obtener su perfil de temperatura y su validación con ayuda de los datos obtenidos en planta y, aquellos adquiridos en la bibliografía.
- ◆ Estudiar la relación entre los parámetros de diseño del horno y la formación de la acreción.

REFERENCIAS CAPITULO 1

- [1] Piquin Siñeriz Manuel. “Tostación de Concentrados de ZnS: problemática de los tostados compactos y aglomeraciones desfluidizante”. Proyecto fin de carrera. Ingeniería Química. Universidad de Oviedo, Julio 2006.
- [2] Arribas, J.J. “Análisis del Funcionamiento del Horno de Lecho Fluido N° 3 de Asturiana de Zinc, S.A., mediante la Aplicación de un Programa Informático para el Cálculo del Balance de Materia y Energía”. Proyecto Fin de Carrera. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Oviedo, 1998.
- [3] Constantineau, J. P., Grace J.R Richards G.G “Factors that influence particle size distribution in Zinc fluidized bed roasters” Sulphide Smelting, Pág 405 -420, 2002.
- [4] Hodder, D.G. “The Mechanism of Accretion Formation During the Fluid- Bed Roasting of Zinc Concentrates”. Lead & Zinc’05. Proceedings of the International Symposium of Lead and Zinc Processing. MMIJ, Vol. 1, Pág 279-301, 2005
- [5] V.K Condina, F.R Jorgensen, and T.M Turner, Rev. Metallurgical and Transactions B, V.11B, December 1980, pp. 637-638.
- [6] Nyberg, J. “Characterisation and Control of the Zinc Roasting Process”. Faculty of Technology, Department of Process and Environmental Engineering Laboratory. University of Oulu. Oulu, 2004.

CAPITULO 2 ANTECEDENTES TEÓRICOS

En este capítulo se revisa información general y fundamental correspondiente a la revisión bibliográfica acerca del proceso de producción de cinc a partir de la tostación de Blenda y la formación de acreciones.

De una manera breve, se detallan las generalidades del cinc, donde se habla de sus características, propiedades y usos. También se habla del proceso de obtención de cinc detallando los pasos empleados desde la obtención del concentrado hasta la formación de lingotes y comercialización de estos.

Por otra parte de una manera general se habla sobre la termodinámica del proceso de tostación de sulfuros de cinc específicamente, la cinética del proceso y la fluidización.

Las características de las acreciones e información general del tema también son tratados en este capítulo. Posibles causas y mecanismos de formación son detallados.

Toda la información de este capítulo se trata con el fin de tener una visión global del proceso y conocimiento acerca de la formación de acreciones.

2.1 GENERALIDADES DEL CINCO

El cinc es el 23^{vo} elemento más abundante en la corteza terrestre. Es un metal de color blanco azulado que combustiona en presencia de aire con llama verde azulada. El aire seco no le ataca pero en presencia de humedad se forma una capa superficial de óxido o carbonato básico que aísla al metal y lo protege de la corrosión. La etimología de zinc¹ parece venir del alemán, Zincken o Zacken, para indicar el aspecto con filos dentados del mineral calamina, luego fue asumido para el metal obtenido a partir de él aunque otras fuentes consideran que viene de la palabra persa para *pedra*. Las minas más ricas contienen cerca de un 10% de hierro y entre el 40 y 50% de cinc. Los minerales de los

¹ Ambas variantes gráficas, «zinc» o «cinc», son igualmente aceptadas como válidas. Aunque la forma con z, «zinc», es más cercana a la etimología, la forma con c inicial, «cinc», es preferida por la Real Academia Española por acomodarse mejor al patrón ortográfico del español.

que se extrae son: el sulfuro de cinc conocido como esfalerita en EE.UU. y blenda en Europa; smithsonita (carbonato) en EE.UU., pero calamina en Europa; hemimorfita, (silicato) y franklinita (óxido) ^[1].

Después del aluminio y el cobre, el cinc es el tercer metal no férreo en consumo a nivel mundial, superando en la actualidad las $6,6 \times 10^6$ toneladas. Se emplea sobre todo por su carácter electropositivo con relación al hierro, y por tanto respecto al acero, al que protege frente a la corrosión. Casi la mitad del consumo va destinado a revestimiento (galvanizado, serardizado, galvalume y otros). El siguiente uso más extendido hoy corresponde a la fabricación de aleaciones base cinc, seguido de la fabricación de latones y bronce, después los semimanufacturados y los compuestos químicos y, finalmente, el cinc en polvo.

Además de su carácter electropositivo, y su rol como ánodo de sacrificio frente al hierro en los revestimientos, el cinc resiste bien a la corrosión atmosférica generalizada. Si la atmósfera tiene humedad, se forma, en un corto periodo de tiempo, una capa de carbonato básico que protege al metal subyacente contra un posterior ataque ^[2].

2.2 GENERALIDADES EN LA PRODUCCIÓN DE CINC

Existen varios procesos que conducen a la obtención del cinc metálico: procesos de reducción térmica, proceso de retortas horizontales, y verticales, proceso electrotérmico, proceso ISF (Imperial Smelting Furnace) y el proceso electrolítico, que actualmente acapara la mayor producción de metal con un 85% del total mundial ^[3].

El proceso electrolítico desarrollado comercialmente ya en 1917, es un verdadero impulso para la industria del cinc. Las mayores instalaciones de cinc electrolítico llegan a producir entre 250 y 300 mil tma. de un cinc de calidad 99.995, lo cual se debe a las grandes mejoras realizadas en las bases del proceso, a los avances en la ingeniería, así como al progreso en el control y el análisis del proceso durante los últimos años. El único proceso que puede competir con esta ruta es el ISF, pero en éste los hornos sólo han alcanzado producciones hasta las 80 mil tma de cinc y las 40 mil tma de Plomo, además, la pureza del cinc es baja si no se instala una destilación fraccionada ^[4].

La primera planta comercial de tostación de mineral de cinc llamada Anaconda data de 1915 en Montana (EEUU), y tenía una capacidad de 25 tmd. Posteriormente, en 1916 se hicieron plantas mayores en Great Falls, también en Montana, y en Trail (British Columbia, Canadá), y en 1918 en Pison (Tasmania). El proceso creció desde entonces hasta la capacidad actual.

En España, la primera planta de cinc electrolítico inició en 1960 en Cartagena (Murcia), e inmediatamente después, en 1961, la de Asturiana de cinc, en S. Juan de Nieva

(Asturias). Esta última alcanzó en el año 2002 una producción de 460 mil tmd, siendo la mayor del mundo en la actualidad, aproximadamente con 500 mil tma^[5].

Las etapas más importantes que tienen lugar en el proceso productivo son: tratamiento de concentrados, tostación, lixiviación, purificación, electrólisis y fusión. En la Figura 2.1, se muestra el diagrama de flujo característico de una planta de electrólisis de cinc.

Al comienzo de la producción de cinc metálico (1746 en Europa) se usaron las calaminas ($4\text{ZnO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para la obtención del metal. Sólo era preciso una calcinación para descomponer el silicato hidratado, y dejar así un silicato activado del que el óxido de cinc era reducido con carbón. Agotados los yacimientos de calamina hubo que recurrir a la blenda siendo necesario desarrollar un tratamiento adecuado para su tostación.

Como ocurre normalmente en metalurgia extractiva, las distintas menas, necesitan de una preparación física antes de ser sometidas al proceso productivo, así la concentración por flotación ha venido a resolver el problema de las menas mixtas, las cuales, son cada vez más comunes. El descubrimiento de la flotación puso en disposición de tratamiento cantidades importantes de blenda y hoy se puede decir que casi la totalidad de la producción mundial de cinc se obtiene a partir de sulfuros concentrados por flotación. No obstante, antes de esta operación se hace precisa una molienda que libere los distintos componentes del mineral que, a veces, exige moler por debajo de $50\ \mu\text{m}$.

Actualmente, una de las primeras etapas del proceso electrolítico de producción de cinc, es la tostación de concentrados de sulfuro de cinc en hornos de lecho fluidizado, ver Figura 2.2.

Teóricamente en un lecho fluidizado, “la temperatura del lecho se mantiene constante” a lo largo de todo el volumen del mismo, debido a la rápida homogeneidad de las partículas en todo el reactor (el reactor de lecho fluidizado trabaja como un mezclador perfecto). En la práctica trabaja diferente, la idea sería analizar la aparente diferencia de temperaturas dentro del lecho fluidizado y justificar las causas de los problemas presentados.

En la fase de tostación se somete el mineral a un proceso o etapa oxidante de modo que el contenido metálico de la mena pueda ser recuperado fácilmente. Esta conversión de la blenda a óxido se exige tanto para la vía pirometalúrgica como para la hidrometalúrgica, puesto que el sulfuro no se ataca con facilidad por ácidos o bases y, además, es inerte a la reducción con carbón. La reacción que tiene lugar es exotérmica y genera suficiente calor para lograr auto mantenerse.

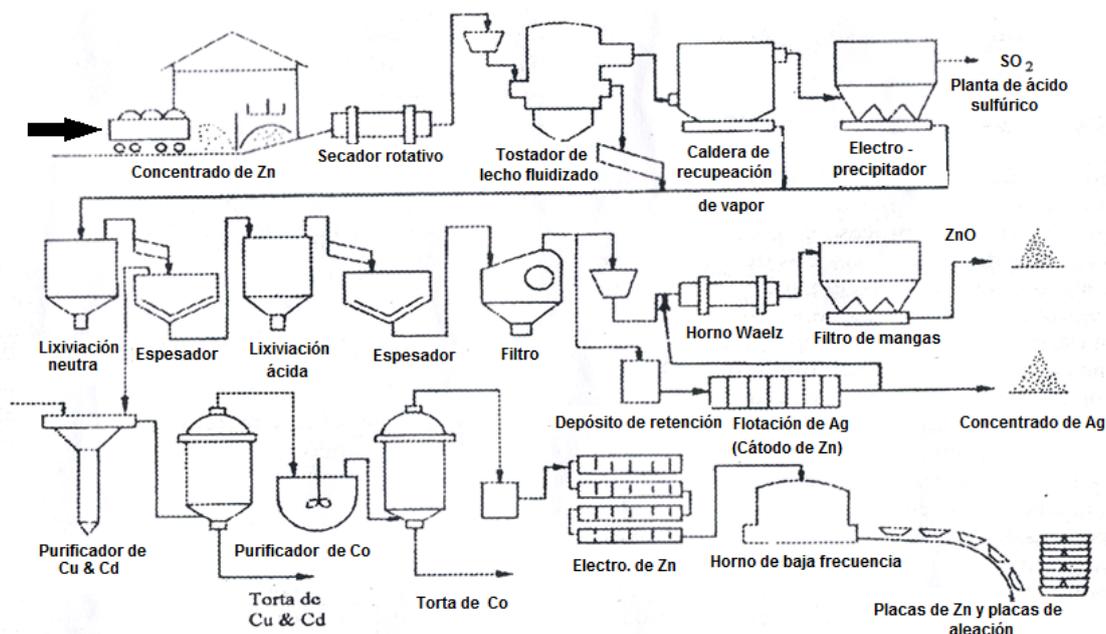


Figura 2.1. Diagrama de flujo de una planta de electrólisis de zinc (según Huang, Z. (1990): Lead-Zinc '90. The Minerals, Metals and Materials Society (TMS). Warrendale) [3].

Luego de tratar el concentrado en la tostación, la calcina obtenida se somete a lixiviación neutra donde el óxido de zinc, se disuelve en tanques agitados a 60 - 80 °C con ácido de retorno de los procesos de electrólisis y del tratamiento de la ferrita y se produce una disolución neutra de sulfato de zinc que se envía a purificación como etapa previa a la electrólisis.

Es importante tener en cuenta que un lecho fluidizado conlleva a la formación de cantidades importantes de ferritas de zinc, las cuales, con acidez baja y a esa temperatura, prácticamente no se atacan, por lo cual se acude a otra operación en la cual el zinc de la ferrita se disuelve en una etapa ácida de lixiviación a una temperatura cercana a los 100 °C y con una concentración de ácido por sobre los 30 gpl de H₂SO₄.

Debido a que esta lixiviación también disuelve el hierro, se necesita una etapa de eliminación de este metal antes de devolver la solución a la lixiviación neutra. Para la precipitación del hierro de la solución procedente de la lixiviación ácida existen diferentes métodos. Entre ellos se encuentra el proceso de la Jarosita, la cual tiene la ventaja de ser muy estable y separarse muy bien de la solución.

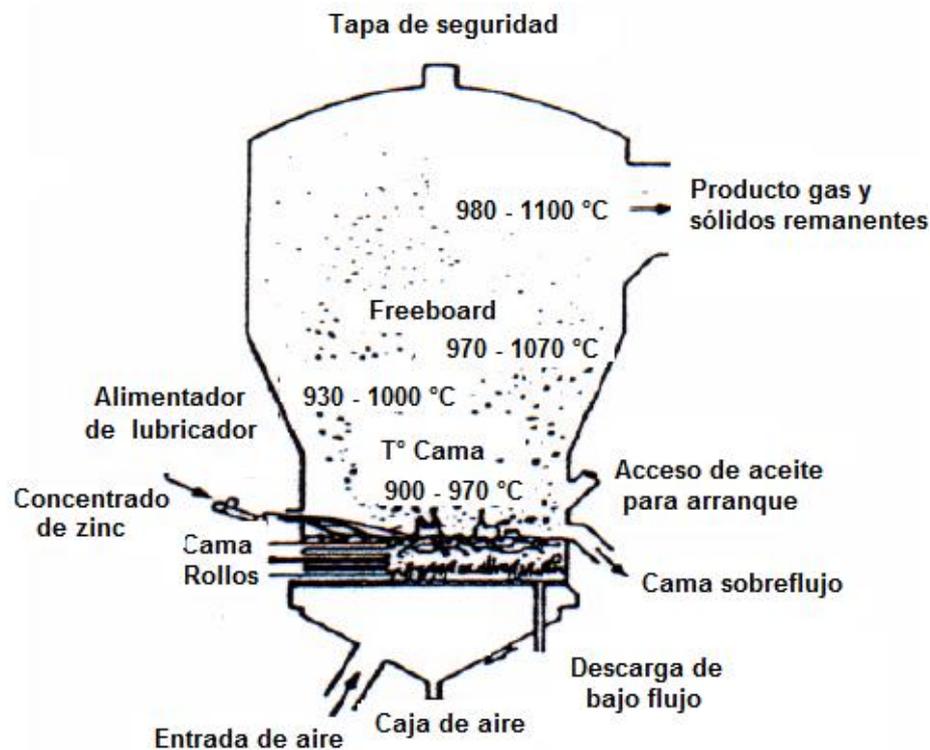


Figura 2.2. Diagrama esquemático de un horno de lecho fluidizado Lurgi. (Themelis & Freeman 1983/1984) ^[6].

El horno a analizar en este trabajo pertenece al proceso de tostación de Lurgi Metallurgie, miembro del grupo finlandés Outokumpu y que se especializa en la entrega a suma alzada de plantas llave en mano para las industrias metalúrgicas de todo el mundo, utiliza un lecho fluidizado que permite que los concentrados se tuesten bajo condiciones de proceso ideales (%O₂ entre 17 - 21% y %SO₂ entre 4 - 8%, a una presión total de 18800Pa (0.1855 atm)). El proceso incorpora un sistema de recuperación de calor que utiliza los gases emitidos para producir vapor, el que se requiere para el proceso de lixiviación de cinc.

Los gases emitidos en el proceso de tostado son purificados en una cadena de elementos procesadores: precipitadores electrostáticos húmedos, limpiadores y enfriadores. La planta de ácido sulfúrico instalada aguas abajo del proceso utiliza el contenido de dióxido sulfúrico de los gases en la producción de 840 tmd de ácido sulfuroso, el que se vende a productores de fertilizantes.

En Asturiana de Zinc, empresa ubicada en el norte de España, los expertos de Lurgi Metallurgie han probado por primera vez que es posible reducir el contenido de SO₂ de los gases emitidos a un contenido de no más de 100 ppm, sin que se necesite utilizar ningún tratamiento de gases adicional ^[4].

2.3. TOSTACIÓN DE SULFUROS DE CINC

La tostación es una etapa que históricamente fue perdiendo importancia en su forma tradicional, pero con el advenimiento de los reactores de lecho fluidizado, ha sido reconsiderada en tratamientos específicos para aumentar la capacidad de la fusión y acondicionar eficientemente la carga a las etapas posteriores de tratamiento.

Puede ser definida como la operación metalúrgica en la cual un mineral o concentrado es calentado hasta una temperatura y bajo condiciones tales que, sin producir la fusión de los constituyentes, ocurre una transformación química de los componentes respecto de su estado inicial, en formas más susceptibles a tratamientos posteriores de extracción ^[7]. Así que, es el proceso básico de la metalurgia extractiva mediante el cual un sulfuro metálico, MeS, puede evolucionar al estado de óxido MeO, sulfato MeSO₄, o de sulfato básico u oxisulfato básico, MeO*MeSO₄ ^[8].

Como producto del proceso de tostación se obtiene:

a) Productos sólidos

- * Óxidos metálicos: Fe₂O₃, ZnO, etc
- * Sulfatos metálicos u oxisulfatos: ZnSO₄, ZnO.ZnSO₄, etc
- * Óxidos complejos: ferritas como ZnFe₂O₄ y CuFe₂O₄
- * Cloruros y sulfatos metálicos, cuando la tostación es clorurante.

b) Producto gaseoso, SO₂ que constituye un subproducto del proceso generalmente.

Según las características fisicoquímicas de los productos se puede decir que hay:

Tostación Oxidante: para remover el azufre ligado a los compuestos sulfurados y reemplazarlos total o parcialmente por oxígeno.

Tostación sulfatante: para convertir los sulfuros metálicos a sulfatos, generalmente con el propósito de realizar una lixiviación posterior de los minerales o concentrados.

Tostación clorurante: para convertir algunos metales a sus cloruros volátiles, tanto bajo condiciones reductoras como oxidantes.

Tostación segregante o segregación: para extraer las partículas metálicas desde una matriz mineral, precipitándolas sobre una superficie reductora. Esta variante es utilizada particularmente para el tratamiento de minerales oxidados de cobre y cobre-niquel, mediante la volatilización de sus cloruros, seguida de la deposición al estado metálico sobre un sustrato de carbón. También son sensibles a otra alternativa, minerales

conteniendo especies metálicas tales como antimonio, bismuto, cobalto, oro, plomo, paladio, plata, estaño, los cuales pueden formar cloruros u oxiclорuros volátiles.

Tostación magnetizante: para reducir la hematita a magnetita y posteriormente realizar una separación magnética.

Tostación carburizante: para preparar una calcina o los metales refractarios para su cloruración, ejemplo, los minerales de titanio y zirconio

Tostación reductora: para preparar una carga de minerales oxidados antes de una lixiviación o fusión.

Tostación volatilizante: tal como la utilizada con los minerales de bismuto, para eliminar otros metales como óxidos volátiles (ejemplo, As_2O_3 , Sb_2O_3 , ZnO), los cuales pueden ser condensados en los efluentes gaseosos.

Tostación sinterizante: al operar a temperaturas próximas al punto de fusión de los sulfuros y óxidos metálicos de la carga, alcanza un producto de altas prestaciones mecánicas^[8].

Normalmente, los procesos de tostación oxidante y sulfatante se llevan a cabo a temperaturas por debajo de las de fusión de óxidos y sulfuros metálicos involucrados en el proceso, o sea por debajo de 1000 °C, además para garantizar la velocidad de las reacciones, la temperatura de operación no ha de ser inferior a los 500 °C.

Durante este proceso, ocurren también fenómenos de secado (eliminación de agua por evaporación en las primeras etapas) y descomposiciones térmicas (Transformaciones de FeS_2 a FeS y CuS a Cu_2S con eliminación de azufre, en las últimas etapas).^[7]

En los procesos de tostación es de gran importancia profundizar en la mineralogía, la termodinámica, la transferencia de calor, la fluidización, el gas de refrigeración, la manipulación de polvo y la limpieza de gases.

2.3.1 Mineralogía de alimentación al HLFB

Las asociaciones mineralógicas en concentrados, particularmente determinan el comportamiento de muchos elementos durante la tostación. Es muy importante y determina la estabilidad química y térmica del proceso. Las asociaciones minerales son indicativos del origen geológico.

Minerales depositados en salmueras hidrotermales calientes generalmente son menos complejos y pueden ocurrir como especie casi pura, mientras que el sulfuro de intrusiones monolítica puede ser más complejo y más variado en sus asociaciones. Las asociaciones de minerales pueden determinar la extensión en que las especies minerales reaccionan y permanecen dentro de las partículas de concentrado ^[9].

Normalmente, la alimentación a un horno de tostación en la obtención de cinc, es una mezcla de concentrados de cinc, la mayoría de estos son sulfuros pero también hay óxidos.

Los más comunes son:

La esfalerita o blenda: ZnS, (Zn,Fe)S, cúbica

La Wurtzita ZnS, (Zn, Fe) S, Hexagonal y la **Marmatita**, entre otros.

El tamaño de partícula de los concentrados al igual que las asociaciones minerales son factores importantes a tener en cuenta en la formación de acreciones ^[9].

El análisis químico y la distribución de tamaño de grano de los concentrados es muy importante, ya que influyen en el comportamiento de la tostación y sobre todo el comportamiento en el lecho.

La distribución de tamaño de partícula varía entre concentrados, sin embargo hay una tendencia hacia los concentrados finos ya que las minas tienden a disminuir el tamaño hoy más en día para aumentar la recuperación ^[6].

El contenido de cinc en los concentrados es alrededor del 45-60%, el contenido de azufre es alrededor del 30%, el nivel de impurezas tiene un gran impacto en la tostación y elementos importantes incluidos Cu, Pb, Si, Ca y Fe. Los elementos más importantes a considerar en la limpieza de los gases son Hg, Se, Cl, F.

Relacionado con la mineralogía, es importante comentar que la discontinuidad de la alimentación introduce en el horno gradientes de carga y temperatura que se desplazan por todo el horno hasta salir de este, produciendo efectos perjudiciales para el proceso como desestabilización de la reacción ^[10].

2.3.2 Aspectos termodinámicos de la tostación de sulfuros de cinc

Al calentar un mineral o concentrado, se produce la pérdida de agua por vaporización hasta los 100°C aproximadamente. Cerca de los 550 °C se elimina el agua de hidratación. La disociación de carbonatos y sulfatos así como la oxidación de los sulfuros, se realiza entre los 200 y 700 °C. Bajo 650 °C aproximadamente para

$P_{O_2}=0.21$ atm, el producto de la tostación de los sulfuros es principalmente sulfatos y sobre los 750 °C casi exclusivamente óxidos. La cantidad de cada uno dependerá de las presiones parciales del SO_2 y O_2 dentro del horno, así como de la cinética de transformación respectiva. La tostación sobre 750 °C se produce con gran velocidad.

La eliminación final del CO_2 de los carbonatos de tierras alcalinas y la subsecuente reacción del mineral sulfurado con la ganga silicosa y los óxidos metálicos se produce cerca de los 1000 °C. Entre 950 °C y 1300 °C la cinética de oxidación es muy rápida y prácticamente completa todo esto trabajando con % O_2 entre 17 - 21% y % SO_2 entre 4 - 8%, a una presión total de 18800Pa (0.1855 atm.), si las condiciones se salen del rango anterior, los sulfuros se funden y forman una masa compacta que no se oxida o lo hace difícilmente. La extensión hasta donde la tostación se efectúa, depende esencialmente del producto (composición) que se necesita en la etapa siguiente. La tostación se puede efectuar para descomponer o formar determinados productos, por medio del control adecuado de la temperatura y composición de la atmósfera del horno ^[10].

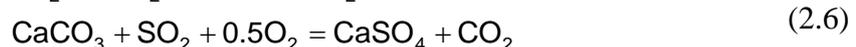
El producto de tostación es comúnmente llamado calcina, pero en realidad la forma correcta de llamarlo es tostado, y la reacción es exotérmica. La reacción ocurre en las partículas a través de la difusión de O_2 en la superficie del concentrado. Durante la tostación, las ferritas también son formadas como $ZnFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$, etc.

La oxidación de sulfuros viene dada por reacciones muy espontáneas, y la utilización de aire en exceso es normal para asegurar una rápida ocurrencia ^[7].

La reacción principal, según Nyberg ^[6] es



Otras reacciones de importancia:



Reacción de formación de ferrita



En fase gaseosa, normalmente hay SO_2 , O_2 y cantidades inferiores de SO_3 y S_2 . Entre estos compuestos existen los siguientes equilibrios ^[7]:



Aplicando la regla de fases, se ve que existen 4 componentes dependientes (S, O, SO_2 , SO_3) con dos restricciones (equilibrios (2.9) y (2.10)), lo que viene a corresponder a 2 elementos independientes (S y O), con lo cual tendremos los grados de libertad igual a 3 (sin restricciones de presiones ni de temperatura). Ello significa que para fijar el sistema, debemos fijar 3 parámetros.

Dado que los compuestos más importantes en la tostación, como reactivo y producto son respectivamente, el O_2 y el SO_2 , se consideran éstos como variable para fijar la fase gaseosa (P_{SO_2} y P_{O_2} respectivamente). La tercera variable a considerar es la temperatura. De esta manera tenemos fijo el sistema gaseoso. A una temperatura constante, la composición de los gases en equilibrio, con una única fase condensada, queda determinada si conocemos la presión parcial de dos de los 4 compuestos presentes en fase gaseosa.

Una reacción esencial que ocurre en la fase gas es $\text{SO}_2 + 0.5 \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$, esta reacción necesita algún catalizador tal como el Cu. Debido a su reacción los sulfatos están formados en la caldera, la reacción de formación de ZnSO_4 podría ser $\text{ZnO} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{ZnSO}_4$. Los sulfatos están también presentes en el horno debido al escape de aire a las paredes. La aparición de sulfatos empieza cuando las temperaturas se reducen por debajo de $850 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[6].

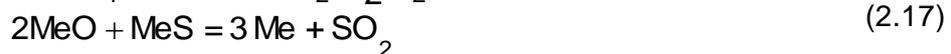
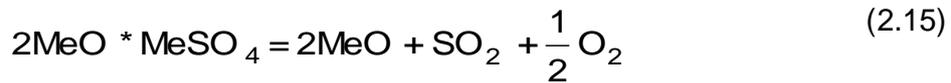
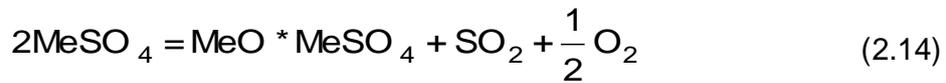
Conocida la energía libre asociada a la reacción principal de tostación de blenda (2.1), la cual es marcadamente exotérmica y el equilibrio esta notoriamente desplazado hacia la derecha, se puede definir la afinidad simultánea de los metales por el azufre y el oxígeno. Si la $\Delta_r G^\circ$ es mayor que cero la estabilidad del sulfuro metálico es mayor que la del óxido, mientras que si es menor que cero, la estabilidad del óxido es mayor que la del sulfuro.

Las condiciones termodinámicas necesarias para que se pueda obtener, como resultado del proceso de tostación, un óxido, un sulfato o un oxisulfato metálico, se ilustran a través de las reacciones de equilibrio que se establecen dentro del sistema ternario metal-azufre-oxígeno (Zn-S-O) ^[8].

2.3.2.1 Diagramas de Kellogg- Bassú

Por medio de los diagramas de Kellogg - Bassú se puede representar la relación entre las distintas fases en equilibrio que pueden existir en el sistema ternario Me-S-O a temperatura constante ^[8].

En general, en el caso de la tostación oxidante, para un sulfuro de un metal Me que forma un óxido de cinc, un sulfato MeSO_4 y un sulfuro que descompone según $\text{MeS}_2 = \text{MeS} + \text{S}$, las reacciones que ocurren se pueden escribir en la forma ^[10]:



Estas reacciones se dividen en exo o endotérmicas. Las reacciones exotérmicas (2.12), (2.13), (2.19) y (2.20) son autógenas, no necesitan aporte de calor exterior y su cinética dependerá esencialmente del tipo de control existente, ya sea difusional, de transporte o químico.

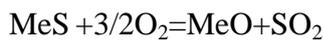
Algunas de estas reacciones ocurren en fase sólida pero en pequeña proporción puesto que la velocidad de difusión de los sólidos es muy baja, tales reacciones sólo pueden ocurrir en la interfase de contacto entre las partículas de distintas especies, reacciones (2.17) y (2.18).

Durante la oxidación de un sulfuro es evidente que varias fases se pueden formar, dependiendo de la composición de la fase gaseosa y la temperatura. Así, los grados de libertad de un sistema valen $F = C - P + 2$, como $C=2$, $P=2$, $F = 2$ (la presión total y la

temperatura). Si se fijan la presión total ($P = P_{SO_2} + P_{O_2}$) y T, una fase sólo puede existir. Si existe una fase sólida, $F=2$, para 2 fases sólidas $P= 1$ (línea de separación de fases) y para 3 fases sólidas $F= 0$.

Normalmente, los diagramas de dominios de estabilidad de fases se construyen a una temperatura dada, si se desea en función de T, se debe emplear un dominio tridimensional. La tostación, por lo tanto, dependiendo de las condiciones en que se efectúe, puede dejar inalterado el sulfuro o formar sulfatos, óxidos o el metal. Esto permite que dos sulfuros de metales puedan ser separados por oxidación controlada formando sulfatos y óxidos, los que pueden separarse posteriormente por fusión o lixiviación. Casos de separación en que la tostación es restringida para uno de ellos (tostación sulfatante) lo constituye la separación de cobre – cobalto. En el caso del cobre – hierro, el cobre queda generalmente inalterado al estado Cu_2S y el FeS pasa a óxido (Fe_2O_3) que forma escoria en la Fundición.

Para un sulfuro que se oxida en condiciones diferentes a los estándares, se tiene:



$$\Delta G_T = \Delta G_{T^0}^0 + RT \ln \left(\frac{a_{SO_2} a_{MeO}}{a_{O_2}^{3/2} a_{MeS}} \right) \quad (2.23)$$

$$\Delta G_{T^0}^0 = -RT \ln \left(\frac{P_{SO_2}}{P_{O_2}^{3/2}} \right) \quad (2.24)$$

Como el valor de la energía libre estándar suele estar dada en tablas y bases de datos a la forma de una ecuación en términos de la temperatura como sigue,

$$\Delta G_{T^0}^0 = A + BT$$

entonces, se puede escribir:

$$\log P_{SO_2} = \log K + \alpha \log P_{O_2} \quad (2.25)$$

Esta expresión (2.25) es lineal si se grafica P_{SO_2} versus P_{O_2} , la recta representa el límite de coexistencia entre el sulfuro MeS y el óxido MeO . La pendiente de la recta α tiene el signo de P_{O_2} y un valor igual a coeficiente del factor de $\log P_{O_2}$ dividido por el factor de $\log P_{SO_2}$. De esta forma se pueden construir todos los dominios de estabilidad tomando las reacciones anteriores, ver Figura 2.3.

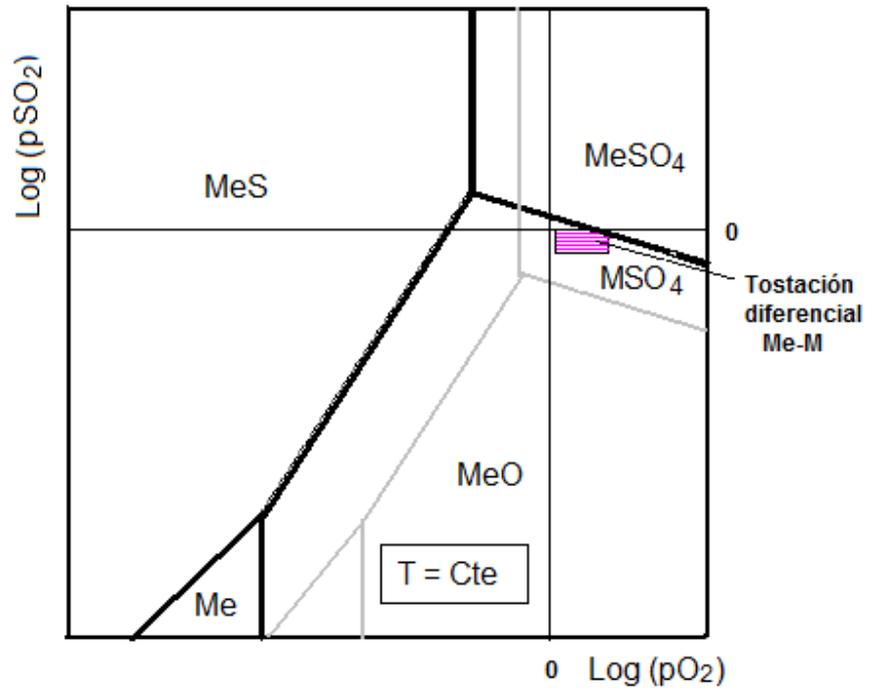


Figura 2.3 Diagrama de Kellogg para el sistema Me-O-S a temperatura constante.

Estos diagramas también pueden indicar si se puede realizar una tostación diferencial.

Se puede trabajar con los diagramas tridimensionales (Figura 2.4) para reflejar los equilibrios entre la fase gaseosa y las fases condensadas del sistema en función de la temperatura. Para la mayoría de las aplicaciones prácticas se utilizan los diagramas bidimensionales isotérmicos y en menor medida los isobáricos (potencial de oxígeno constante) ^[8].

Cuando en el proceso hay presencia de compuestos complejos, es necesario entrar a analizar por medio de diagramas de Kellogg-Bassú de 4 componentes Me-M-S-O.

Existen en la actualidad programas que nos permiten fabricar los diagramas. Para construir los diagramas de 3 componentes existe el HSC 5.1 y el FACTSAGE 5.5, pero para hacer el de 4 componentes, este último es el indicado. También en forma manual y con ayuda del Excel o Matlab se pueden construir.

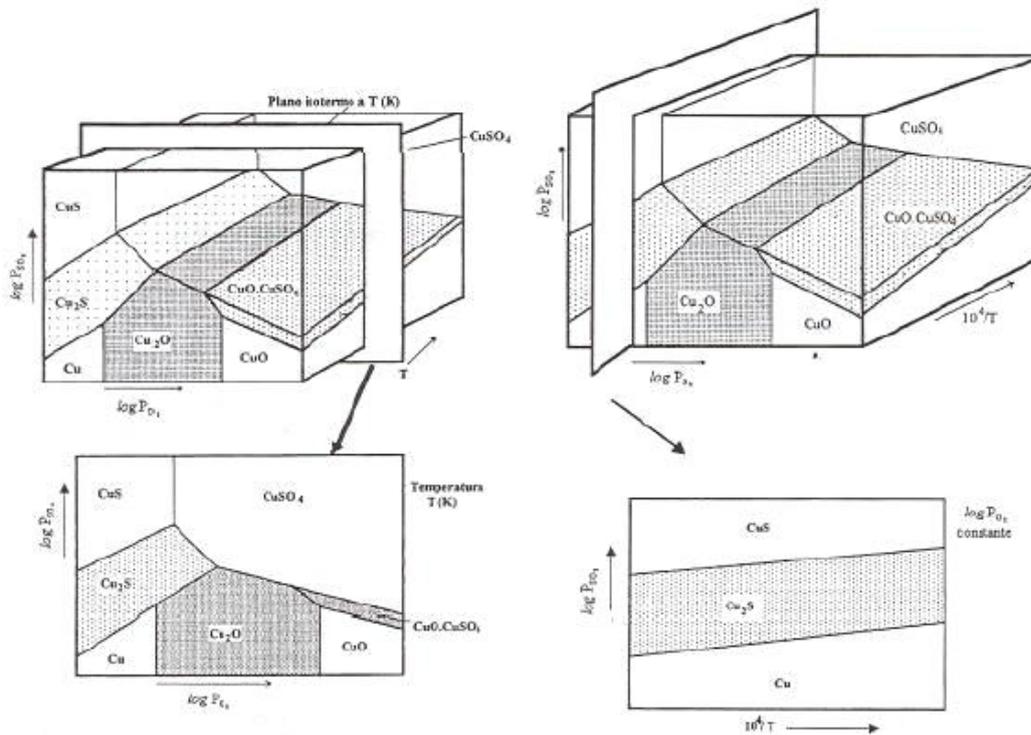


Figura 2.4 Diagramas de Kellogg-Bassú isobárico e isotérmico [8].

Para efectos de la tostación, indudablemente el sistema cuaternario Me-M-S-O es el que mejor representa el comportamiento de los concentrados sulfurados. El SiO_2 por su gran estabilidad, prácticamente permanece inalterado durante las reacciones sólido gaseosas, por lo cual no se tiene en cuenta en el sistema [7].

Un sistema con 4 grados de libertad ($L=4$), necesita de cuatro parámetros para quedar definido. Así que fuera de los parámetros empleados para sistemas ternarios (P_{SO_2} , P_{O_2} , T) se debe agregar una variable de composición X/Y (como ejemplo: Zn/Fe) [7].

2.3.3 Cinética de tostación de sulfuros

Los estudios sobre el comportamiento térmico de los sulfuros son por lo general ejecutados bajo tres condiciones [11]:

- Atmósfera inerte
- Condiciones de oxidación moderada
- Condiciones de oxidación intensa

Resultados obtenidos en experimentos realizados con las dos últimas condiciones se pueden utilizar para obtener el esquema de reacción que se produce durante el procesamiento pirometalúrgico de minerales sulfurados.

Las condiciones de oxidación moderada son similares a las del proceso normal de tostación, donde los sulfuros son sometidos a una serie de reacciones secuenciales. Las condiciones de oxidación intensa son análogas al proceso de "fusión flash" que es clasificado como una reacción de ignición.

Las secuencias y el mecanismo de reacción pueden ser encontrados a partir de la información obtenida sobre las fases presentes en los productos de la transición.

a) Reacciones de oxidación de los sulfuros: variables de proceso, tales como el tamaño de partícula, el peso de la muestra, la temperatura, la presión parcial de oxígeno, tienen un efecto importante sobre la oxidación de los sulfuros. La presión parcial del agente oxidante puede causar cambios en las fases formadas. Los diagramas de predominancia ayudan a predecir las fases formadas durante el proceso de oxidación.

Los siguientes tipos de reacciones pueden estar involucrados en la oxidación de los sulfuros:

1. Formación directa de óxido:

En general,



La formación de SO_2 es altamente exotérmica. La conversión del sulfuro a óxido produce una pérdida de peso coincidente con el evento exotérmico. La capa de óxido formada puede inhibir la difusión de oxígeno hacia el sulfuro no reaccionado. La inhibición temporal de la oxidación del material interno puede favorecer otras transformaciones.

2. Formación de sulfato:

La formación de sulfato puede ocurrir mediante 2 posibles reacciones:

- La primera es la oxidación directa del sulfuro, que se presenta durante la oxidación de sulfuro de níquel y sulfuro de hierro (II).
- La segunda posibilidad es la sulfatación de óxido con trióxido de azufre. Ambos ZnSO_4 y CuSO_4 se forman por esta reacción. La formación de capas de sulfato también puede inhibir la difusión de oxígeno.

La formación de sulfato ocurre como una reacción secundaria durante la tostación oxidante, comúnmente en la zona más fría de la capa de óxidos. Así, por ejemplo, la sulfatación de concentrados queda restringida a sectores bien particulares del reactor, en el cual las temperaturas son más bajas y el contenido de SO_2 en la atmósfera es superior al sector de oxidación.

3. Reacciones sólido-sólido:

Las reacciones sólido-sólido pueden ocurrir entre los productos formados durante la oxidación de sulfuros siendo más común la reacción entre sulfuro no reaccionado y el sulfato. Las reacciones entre los óxidos para formar óxidos mixtos de metales en general ocurren a temperaturas muy altas. Por ejemplo la reacción entre el ZnO y Fe₂O₃ para formar ZnFe₂O₄ ocurre en el rango de temperatura de operación de 940 a 960° C.

2.3.3.1 Cinética de oxidación de ZnS

La cinética de oxidación de ZnS fue investigada por Natesan y Philbrook en el rango de temperatura de 740 a 1040 °C, donde encontraron que la cinética de oxidación de pellets de ZnS de 0.4 a 1.6 cm en diámetro era controlado por transporte gaseoso a través de la capa de producto de ZnO. Además, por suspensión de partículas de ZnS en un reactor de lecho fluidizado en una mezcla de oxígeno- nitrógeno a 740-1000°C, la cinética fue controlada por una reacción superficial en la interface ZnS-ZnO. Y encontraron que la disociación de ZnS en Zn y vapor de azufre complicó las medidas de la cinética por encima de 1000°C. ^[12]

En términos generales, los mecanismos de reacción durante la tostación involucran varias etapas. Primero, el oxígeno es adsorbido sobre la superficie del sulfuro. En seguida captura los electrones del sulfuro y se introduce a la red del mineral, para formar enseguida una molécula neutra de SO₂, al captar un nuevo átomo de oxígeno. El SO₂ formado se desorbe y difunde hacia el exterior, dejando un sitio sulfuro vacante en la superficie del mineral. Otro ion sulfuro puede difundir desde el interior, para ocupar el sitio dejado vacante por el anterior y así continuar la reacción. Probablemente, el rol de la adsorción es bajar la energía de activación química y por de pronto acelerar la reacción ^[7].

Todo proceso en el que ocurran reacciones sólido – gaseosas, contempla una serie de etapas intermedias, las cuales pueden clasificarse de la siguiente manera:

- Transferencia de la masa gaseosa de reactantes (o productos) entre el seno del gas y la superficie de reacción de la partícula sólida.
- Difusión de los reactantes gaseosos (o productos) a través de los poros del producto sólido formado o parcialmente reaccionado.
- Adsorción de los reactantes gaseosos sobre la superficie sólida (o desorción de los productos gaseosos desde la superficie).
- Reacción química propiamente tal entre el gas adsorbido y el sólido reactante.

Así al estudiar la cinética de un proceso de tostación, se debe investigar estos 4 fenómenos (transferencia de masa, difusión en poros, adsorción/desorción y reacción

química), además de otros tales como fenómenos de transferencia de calor entre el sólido y el gas o al interior del sólido mismo.

En forma global para el mineral de cinc en estudio, la aglomeración de las partículas toma lugar en el lecho, lo que da lugar a partículas de mayor tamaño.

La partícula de mineral sulfuroso reacciona con el oxígeno y por medio de difusión el producto es un tostado en mayor proporción ZnO; durante la reacción SO_2 es formado. Además un aglomerado de tostado es formado de muchas pequeñas partículas de tostado, la unión es formada entre las partículas debido a fases fundidas.^[6](ver Figura 2.5)

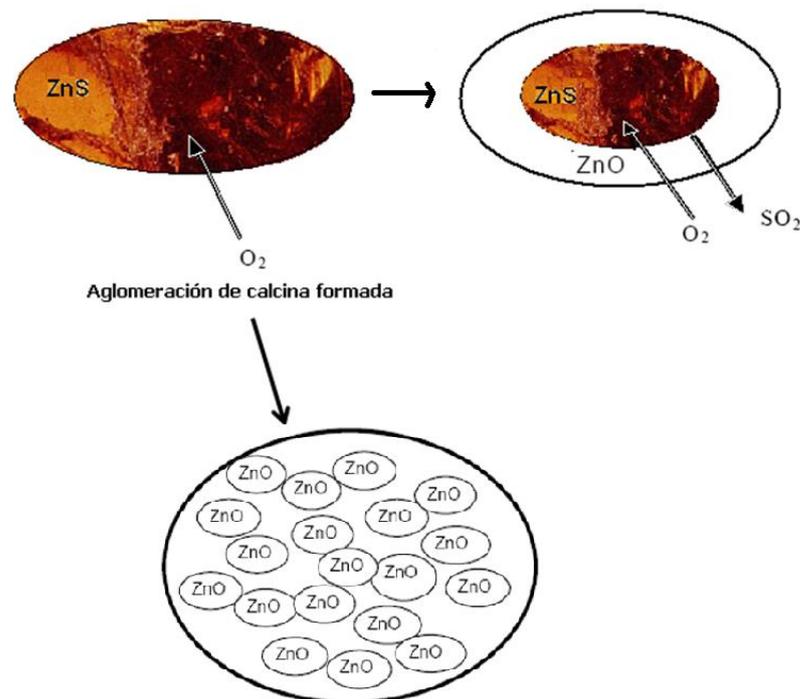


Figura 2.5 Dibujo esquemático de la reacción principal de formación de ZnO y del aglomerado^[6].

Si la mezcla de alimento contiene muchas impurezas como Cu, Pb, Si, Ca y Mg, la formación de sulfatos y fases fundidas es más fácil. Esto puede llevar a la formación de acumulaciones o depósitos en las rejillas o paredes del horno. En el peor de los casos conlleva a la sinterización del lecho y luego se debe parar de alimentar el horno. Este debe ser desocupado y limpiado, proceso que lleva varios días.

La formación de los depósitos y las fases fundidas es una combinación compleja de diferentes elementos. Hay un límite máximo de Cu, Pb, para una combinación de estos. No es fácil determinar los límites precisos y mayormente están basados en experiencias en operaciones de tostación de concentrados de cinc. Una regla muy aceptada en tostación es que $\text{Pb} + \text{Cu} + \text{SiO}_2 < 5\%$ para evitar aglomeración en el lecho o un lecho

pegajoso ^[13]. Cuando el nivel de impurezas en la alimentación es alto, las correctas condiciones de tostación son importantes. Variables como temperatura y coeficiente de oxígeno deben ser controladas cuidadosamente. Los diagramas de fase deben ser estudiados para saber los daños o encontrar las condiciones correctas. Hay muchos diagramas de fases importantes y diagramas de Kellogg - Bassú que dan información para entender el proceso, como se indicó anteriormente.

2.3.3.2 Factores cinéticos del proceso

Un análisis de los factores que influyen en la velocidad de las reacciones de tostación indican que ^[7]:

- La velocidad aumenta rápidamente con el aumento de la temperatura.
- La velocidad es proporcional a la presión parcial de oxígeno en la superficie de la partícula reaccionante. Debido a problemas difusionales, la presión parcial del oxígeno en la superficie de la partícula puede ser muy inferior a la del seno del gas de tostación, y es esta la razón porqué las velocidades de reacción son mucho mayores en los lechos fluidizados, debido al íntimo contacto entre partículas y gas.
- La velocidad es proporcional al área superficial del sulfuro metálico, así, partículas más pequeñas aseguran una velocidad mayor por unidad de área.

Con el objeto de alcanzar la velocidad práctica de tostación, la presión parcial de oxígeno en los gases de tostación debe mantenerse siempre en valor fijo.

2.3.3.3 Modelos cinéticos propuestos para partículas individuales

a) Sólido no poroso: Modelo del núcleo recesivo no reaccionado

En las reacciones de tostación que involucran reactantes sólidos no-porosos, las etapas de reacción química y transporte de masa se encuentran acopladas en serie. El producto sólido forma una capa de ceniza sólida alrededor del núcleo no reaccionado, formando una barrera a la transferencia de masa calor. La reacción química ocurre sobre la superficie del sólido y esta superficie aparece siempre como una de las condiciones de borde en las ecuaciones de transporte de masa. Ver Figura 2.6.

Control por la reacción química: cuando el producto formado es poroso, la principal resistencia lo constituye la reacción química en la interfase, y es ella quien controla la velocidad global del proceso. La velocidad de desaparición de A en la superficie de reacción puede depender de varias maneras de la concentración del gas reactante.

Control por difusión a través de la capa de producto: cuando la reacción en la interface presenta una resistencia, despreciable al progreso de la reacción, comparada con la difusión a través de la capa producto, la velocidad global queda controlada por esta última.

Control mixto por difusión y reacción química: puede ocurrir situaciones en las cuales el producto de la reacción no es poroso, y no hay ni control químico ni por difusión en forma aislada. En este caso, ambas situaciones deben ser consideradas para la expresión global.

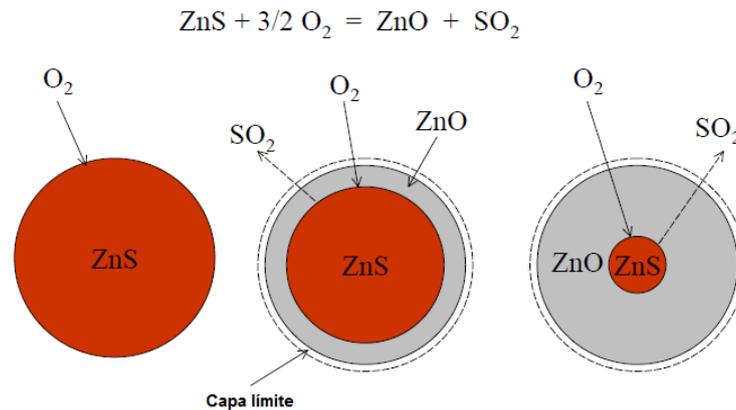


Figura 2.6 Modelo del núcleo no reaccionado para la tostación de ZnS ^[11].

b) Sólido poroso: Modelo de grano

En muchas operaciones de tostación, el sólido reactante tiene un grado de porosidad inicial, que hace que los fenómenos de difusión y reacción química ocurran simultáneamente a través del sólido. De esta manera la reacción química ocurre más bien en un volumen que en una capa límite.

Sólido poroso (ley de aditividad de los tiempos de reacción) : para una reacción isotérmica con una cinética de primer orden con respecto a la concentración del gas, la solución del modelo de sólido poroso conduce a la ley de aditividad de los tiempos de reacción. Esta ley establece que el tiempo requerido para alcanzar una determinada conversión es la suma del tiempo necesario para alcanzar la misma conversión en ausencia de resistencia debida a la difusión del gas reactante dentro del pellet y el tiempo para la misma conversión bajo control difusional del gas reactante dentro del pellet.

Esta ley, válida para los sólidos no porosos mencionados según el modelo de núcleo recesivo, es también válida para la reacción de un sólido poroso de acuerdo al modelo de grano.

Sólido poroso, efecto de los cambios de estructura: en los modelos anteriores se ha supuesto que no hay cambio en la estructura del sólido durante la reacción, y por ende, tampoco de la difusividad a través de él. En algunos casos en particular cuando la porosidad inicial del sólido es baja, la porosidad y la difusividad de la capa de producto puede ser muy diferente a la correspondiente al sólido no reaccionado. Para enfrentar ese problema se han propuesto varios modelos, unos más simples y otros más complejos para situaciones específicas.

Si el producto sólido tiene un volumen mucho mayor que el reactante sólido, se formará una capa muy densa de producto alrededor de las partículas impidiendo fuertemente el paso del gas a través de ella. Así la reacción podrá detenerse mucho antes que la conversión llegue a su punto final.

2.3.4 Transferencia de calor en el proceso de tostación

La temperatura normal de tostación es de 900-950 °C. La reacción entre el concentrado y el aire genera calor. Hay Haces de refrigeración en el horno que toman el calor que es generado. Esos elementos toman aproximadamente más allá de un tercio del calor al sistema agua/ vapor. El resto del calor generado está en el gas saliente con algo de tostado. El gas es enfriado en la caldera y en el limpiador de gas, al igual que la calcina del lecho. Para aumentar la capacidad del horno, el área de los haces de enfriamiento puede ser ampliada.

El gradiente de temperatura del lecho es un buen indicador del comportamiento del tostador y del lecho. La temperatura del gas en la parte superior del horno y la parte entre el horno y la caldera, también revela mucho acerca de la situación del horno.

El gas entra a la caldera a una temperatura de 850 a 900°C y es enfriada alrededor de 320 - 380°C. La transferencia de calor que ocurre en la caldera, enfriamiento del gas y la calcina en el flujo de gas es por radiación y convección.

2.3.5 Fluidización en el proceso de tostación de sulfuros.

La fluidización es un proceso por el cual una corriente ascendente de fluido (líquido, gas o ambos) se utiliza para suspender partículas sólidas. Desde un punto de vista macroscópico, la fase sólida (o fase dispersa) se comporta como un fluido, de ahí el origen del término "fluidización". Al conjunto de partículas fluidizadas se le denomina también "lecho fluidizado".

Un lecho fluidizado se basa fundamentalmente en la circulación de sólidos con un fluido (gas o líquido) minimizando la existencia de gradientes de temperatura, puntos muy activos o regiones estancadas del lecho proporcionando también un mayor contacto entre el sólido y el fluido, favoreciendo la transferencia de masa y de calor.

La eficiencia en la utilización de un lecho fluido depende, en primer lugar del conocimiento de la velocidad mínima de fluidización, U_{mf} . Por debajo de esta velocidad el lecho no fluidiza (lecho fijo), y muy por encima de ella, los sólidos se dirigen fuera del lecho (transporte hidráulico o neumático) ^[11].

A) Características generales de fluidización:

- A una velocidad muy baja, el fluido pasa a través de pequeños y tortuosos canales perdiendo energía y presión. Esta caída de presión (ΔP) es función de la permeabilidad, rugosidad de las partículas, densidad, viscosidad y velocidad superficial.
- Con el aumento de la velocidad se alcanza un valor de la acción dinámica del fluido que permite la reordenación de las partículas, y ofrecen menor resistencia al paso.
- A altas velocidades las partículas ya no están en contacto y se comportan como un líquido hirviendo.

B) Pérdida de carga en un lecho fluidizado:

En un lecho fluido las partículas sólidas se mantienen en suspensión por el flujo ascendente de fluido. La caída de presión ($P_1 - P_2$) del fluido, ΔP_{fb} , que se filtra a través del lecho fluidizado es igual al peso total de la suspensión por unidad de sección transversal del lecho, es decir, la presión estática de todo el lecho, ver Figura 2.7.

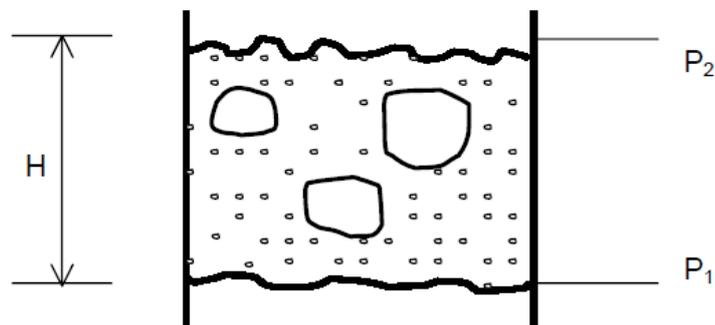


Figura 2.7 Caída de presión de un lecho fluidizado.

La caída de presión causada solamente por los sólidos se puede calcular con la expresión (2.27) simplemente restando la caída de presión de la columna sin sólidos, que es la presión estática del fluido.

$$\begin{aligned}\Delta P_{fb} &= P_1 - P_2 = \frac{mg}{A_t} + \frac{m_f g}{A_t} \\ \Delta P_{fb} &= H(1 - \epsilon)\rho_s g + H\epsilon\rho_f g\end{aligned}\quad (2.27)$$

Donde:

ϵ = porosidad

H = altura del lecho fluidizado = masa de sólidos

m_f = masa del fluido

g = aceleración de la gravedad

ρ_s = densidad de sólidos

ρ_g = densidad del fluido

A_t = área transversal del lecho.

La porosidad del lecho representa el volumen de vacío del lecho fluidizado (volumen de los intersticios entre los granos no incluidos o el volumen de poros en el interior de las partículas) dividido por el volumen total del lecho ^[40].

$$\begin{aligned}\Delta P_{sol/fb} &= \Delta P_{fb} - H\rho_g g \\ \Delta P_{sol/fb} &= H(1 - \epsilon)(\rho_s - \rho_g)g\end{aligned}\quad (2.28)$$

La expresión (2.28) también se puede establecer a través de un equilibrio de fuerzas. Independientemente del estado fluidizado, hay dos fuerzas que actúan en los sólidos, el peso “W” y la fuerza de empuje, “B”. Para mantener los sólidos en suspensión la diferencia de estas fuerzas debe ser compensada por una tercera fuerza generada por el flujo. Esta es la fuerza de arrastre, que puede ser establecida por el producto ($\Delta P_{sol/fb} * A_t$)

$$\Delta P_{sol/fb} A_t = W - B \quad (2.29)$$

Velocidad mínima de fluidización o velocidad terminal

En un lecho fijo, la fuerza de arrastre que actúa sobre los sólidos no es suficiente para compensar su peso, así;

$$\Delta P_{sol/fb} * A_t < W - B \quad (2.30)$$

Con el aumento de la velocidad del fluido, aumenta la caída de presión llegando a un punto donde el $\Delta P_{sol} = \Delta P_{sol/fb}$. En este caso la caída de presión es igual a la caída de presión causada por el peso de los sólidos, Ec. (2.30). Con un nuevo aumento de

velocidad del fluido, la caída de presión es constante. Por lo tanto, el punto de fluidización mínima, que marca el límite entre condiciones de lecho fijo y lecho fluidizado se puede determinar midiendo la caída de presión ΔP a través del lecho en función de la velocidad superficial del gas, U_s .

En la Figura 2.8, se observa que la región de la porosidad de lecho fijo es constante, pero la presión aumenta al aumentar la velocidad del fluido. En la región del lecho fluidizado, la caída de presión es prácticamente constante, pero aumenta la porosidad, ϵ_{mf} en la fluidización mínima hasta el valor igual a 1 en la región del transporte neumático.

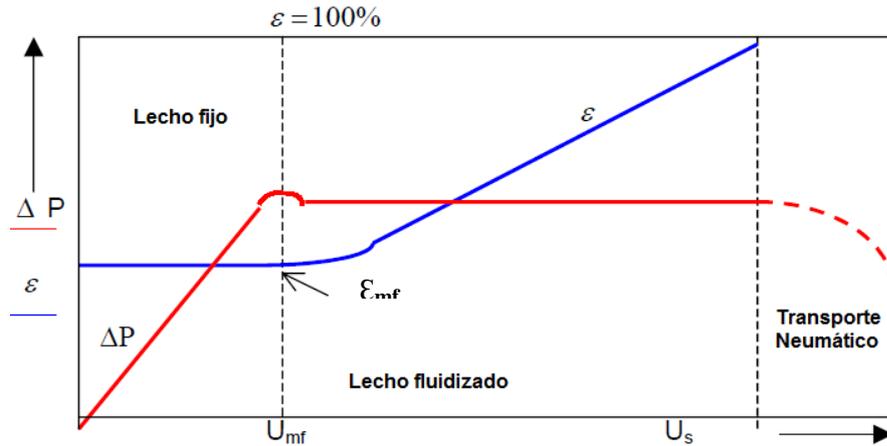


Figura 2.8. Variación de la caída de presión ΔP , porosidad ϵ , en un lecho de partículas sólida en función de la velocidad superficial del gas U_s .

La pequeña protuberancia en la caída de presión se observa al principio de la fluidización y es causada por la ruptura de los granos de formas irregulares que se entrelazan. En la región de transporte neumático, la caída de presión disminuye a medida que las partículas sólidas son arrastradas fuera del lecho.

La velocidad terminal, U_t , se da por la velocidad de caída libre de partículas. Esta velocidad al ser superada causa un arrastre de partículas fuera del reactor. La estimación de esta velocidad puede establecerse a partir de un balance de fuerzas, así:

$$U_t = \left[\frac{4gd_p(\rho_s - \rho_g)}{3\rho_g C_d} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.31)$$

Donde “ C_d ” es un coeficiente de arrastre que puede ser calculado a través de gráficos encontrados en la literatura, o mediante el uso de expresiones analíticas válidas para los siguientes intervalos de número de Reynolds (Re) y “ d_p ” diámetro medio de partícula sólida:

$$C_d = \frac{24}{Re} \quad \text{Para } Re < 0,4 \quad (2.32)$$

$$C_d = \frac{10}{Re^{1/2}} \quad \text{Para } 0,4 < Re < 500 \quad (2.33)$$

$$C_d = 0.43 \quad \text{Para } 500 < Re < 200000 \quad (2.34)$$

Con los valores del coeficiente de arrastre sustituido en la Ec. (2.31) obtenemos:

$$U_t = \frac{g(\rho_s - \rho_g)d_p^2}{18\mu} \quad \text{Para } Re < 0.4 \quad (2.35)$$

$$U_t = \left[\frac{4}{225} \frac{g^2(\rho_s - \rho_g)^2}{\rho_g \mu} \right]^{\frac{1}{3}} d_p \quad \text{Para } 0,4 < Re < 500 \quad (2.36)$$

$$U_t = \left[3,1^* \frac{g(\rho_s - \rho_g)d_p}{\rho_g} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Para } 500 < Re < 200000 \quad (2.37)$$

Aplicaciones de los lechos fluidos

Los lechos fluidizados tienen variedad de aplicaciones, entre las cuales se pueden mencionar ^[14]

- Clasificación mecánica de partículas en base a su tamaño, forma o densidad.
- Lavado o lixiviación de partículas sólidas.
- Cristalización.
- Adsorción e intercambio iónico.
- Intercambiado de calor en lecho fluidizado.
- Reacciones catalíticas heterogéneas (incluyendo la descomposición catalítica del petróleo).
- Combustión de carbón en lecho fluidizado.
- Gasificación de carbón en lecho fluidizado.
- Bioreactores de lecho fluidizado.

2.3.5.1 Modos de fluidización

La cantidad de aire y densidad, así como la velocidad es muy significativa para el comportamiento de fluidización. El tamaño de partícula, la distribución de tamaño de partícula influyen en el comportamiento de la fluidización ^[6].

Clasificación de las partículas sólidas: Antes de comenzar a detallar los diferentes regímenes de fluidización, es importante saber que GELDART (1973) clasificó las partículas de acuerdo a sus propiedades de fluidización en 4 grupos. Esta clasificación es muy empleada en todos los campos de la tecnología del polvo.

- **Grupo A:** d_p pequeño y/o baja densidad ($<1.4 \text{ g/cm}^3$). Son partículas aereables, flotan con facilidad, fluidizan con facilidad sin formarse muchas burbujas incluso a velocidades de gas altas.
- **Grupo B:** (tipo arena) $40 < d_p < 500 \text{ } \mu\text{m}$ $1.4 < \rho_s < 4 \text{ g/cm}^3$. Fluidizan bien con fuerte borboteo y de gran tamaño de burbujas.
- **Grupo C:** (harina) Son partículas cohesivas o polvos muy finos, son extremadamente difíciles de fluidizar.
- **Grupo D:** (piedras o grava) d_p grandes y/o pesadas (ρ_s grandes)

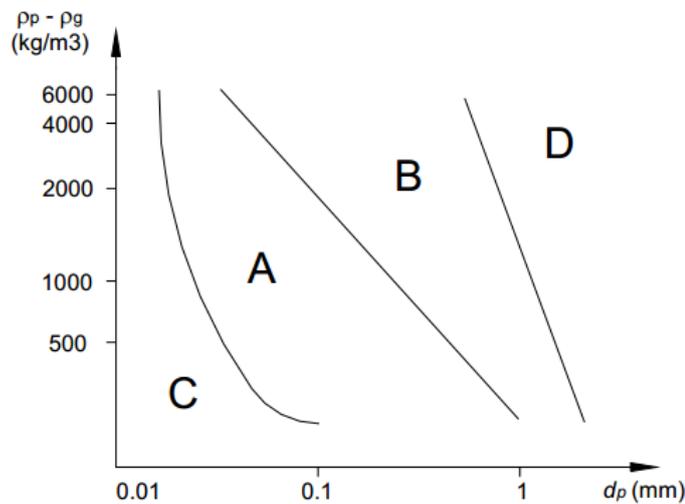


Figura 2.9. Diagrama de clasificación de partículas según Geldart (1973) ^[11].

Las propiedades de fluidización con aire de una partícula pueden ser previstas estableciendo en qué grupo las partículas son posicionadas. Es importante señalar que las variaciones de temperatura y presión de operación hacen que las partículas comienzan a aparecer en un grupo diferente del que se ocupa para una condición de operación determinada. En la Tabla 2.1, se resumen las propiedades típicas de diferentes tipos de partículas.

Tabla 2.1 Clasificación de las partículas Geldart ^[11].

GRUPO	GRUPO C	GRUPO A	GRUPO B	GRUPO D
Características más evidentes	$d_p < 20 \mu\text{m}$ Cohesivo, muy difícil de fluidizar	$20 \mu\text{m} < d_p < 100 \mu\text{m}$ Ideal para fluidizar. Muestra el rango de fluidización no burbujeante	$40 \mu\text{m} < d_p < 500 \mu\text{m}$ Comienza a burbujear, U_{mf}	$d_p > 600 \mu\text{m}$ Sólidos gruesos
Sólidos típicos	Harina, cemento	Catalizadores	Arena de construcción	Granos de café
PROPIEDADES				
Expansión del lecho	Debido a la baja canalización	Alta	Moderado	Baja
Tasa de desaireación	Inicialmente rápida, luego exponencial	Lenta, linear	Rápida	Rápida
Propiedades de las burbujas	No existen burbujas, sólo canalización.	Las burbujas se rompen y se juntan. Tamaño máximo de burbuja.	No existe límite de tamaño	No existe límite de tamaño
Mezcla de sólidos	Muy baja	Alta	Moderada	Baja
Chorro	No	No	Sólo en superficie	Si, incluso en lechos profundos

Es importante una vez que se tiene fluidización reconocer de que tipo se trata. Las formas más comunes son: fluidización suave, con burbujeo, turbulento, con “slugging” axial y plano, y de fase diluida con transporte neumático. La fluidización suave sólo puede lograrse en sistemas líquido – sólido. Ver Figura 2.10.

Cuando unas burbujas van subiendo a través de una columna usualmente se unen y puede llegar cierto momento en que la burbuja formada sea tan grande como para ocupar toda la sección transversal. Con esto, las pequeñas partículas fluyen hacia abajo por la pared, al rededor del hueco formado por el gas. Esto es lo que se llama Slugging axial. Con partículas gruesas esto no es posible y entonces la burbuja empuja la porción

del lecho arriba. Ellas bajan solo cuando se desintegran, y luego puede formarse otro repitiéndose el ciclo, esto se conoce como slugging plano ^[15].

A medida que se incrementa la velocidad del fluido, con lo cual también se aumenta el caudal (si el área se mantiene constante), se pueden distinguir diferentes etapas ^[24]:

Lecho Fijo: las partículas permiten el paso tortuoso del fluido sin separarse una de otras, esto hace que la altura del lecho se mantenga constante y por tanto la fracción de vacío en el lecho (porosidad) se mantiene constante. En esta etapa el fluido experimenta la mayor caída de presión del proceso.

Lecho prefluidizado: también es conocido como fluidización incipiente, y se trata de un estado de transición entre el lecho fijo y el fluidizado. Una de las características que presenta esta etapa es que la velocidad en este punto recibe el nombre de velocidad mínima de fluidización. También se caracteriza porque la porosidad comienza a aumentar.

Fluidización discontinua: también se conoce como fase densa y es cuando el movimiento de las partículas se hace más turbulento formándose torbellinos.

Dentro de esta etapa se pueden distinguir los dos tipos de fluidización:

- **Particulada:** también llamada homogénea, se manifiesta en sistemas líquido-sólido, aunque algunos sistemas de fluidización de partículas gas-sólido pueden mostrar una gama limitada de velocidades, con lechos de partículas finas en los cuales se manifiesta una expansión suave. Las partículas se mueven en torno individual y al azar a través del lecho sin la formación de vacíos. El lecho es relativamente homogéneo, por lo que no forman grandes aglomerados de partículas.

Para los sistemas líquido-sólidos, la fluidización particulada es básicamente el único tipo observado, con excepción de algunos pocos casos en que la diferencia de densidad puede ser extrema, por ejemplo el caso de fluidización de partículas de plomo en agua. Hay una expansión suave del lecho al aumentar la velocidad por encima de U_{mf} . El aumento de la velocidad aumenta la altura del lecho para la previsibilidad y para velocidades excesivamente altas ocurre transporte Hidráulico. Cuando la velocidad se incrementa por encima de la velocidad mínima de fluidización U_{mf} , el comportamiento de los lechos gas - sólidos difiere sustancialmente al comportamiento de lechos líquido - sólido. La Figura 2.10 detalla estas diferencias ^[11].

- **Agregativa:** también llamada heterogénea, se presenta en sistemas gas-sólido. La mayor parte del fluido circula en burbujas que se rompen en la parte superior dando origen a la formación de aglomerados. (Fluidización burbujeante)

Fluidización continua: todas las partículas son removidas por el fluido, por lo que el lecho deja de existir como tal, mientras que la porosidad tiende a uno.

En la combustión del proceso gas - sólido, al incrementar la velocidad de flujo por encima de la mínima fluidización, se produce la aparición de burbujas y canales preferentes de circulación de gas con un aumento de la inestabilidad del sistema. Ello es lo que se denomina lecho fluidizado burbujeante [21]. En la tostación oxidante de blenda es común encontrar reactores de lecho fluido burbujeante.

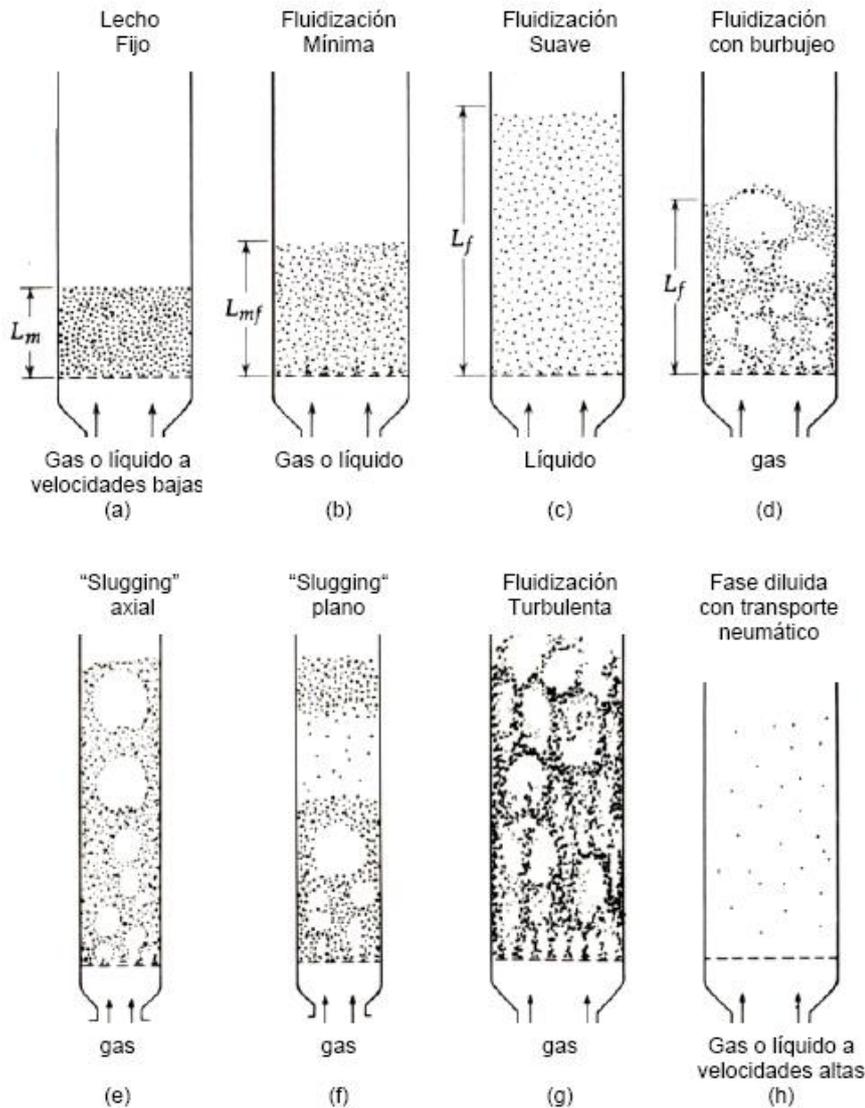


Figura 2.10 Regímenes de fluidización [15].

2.3.6 Refrigeración de gas y manejo de polvos en hornos de lecho fluido

El gas es enfriado en la caldera de recuperación de calor desde alrededor de 850 – 950 °C a 320 - 380°C. Las paredes en la caldera son de membrana enfriada y hay también depósitos. El polvo de tostado es removido desde el gas en la caldera, ciclones y filtros electrostáticos calientes. Martillos son instalados algunas veces, estos sacuden el equipo para quitar acreciones y el polvo de tostado de las paredes cayendo al transportador redler (Peippo et al. 1998). La energía va al sistema de agua y de vapor de la membrana de la caldera.

El vapor generado va a la central eléctrica o es usado para otros propósitos de calentamiento. Los transportadores llevan el producido de tostado. Como se mencionó antes, un refrigerador del lecho fluido enfría el tostado desde el flujo del horno. El tostado del horno y la caldera es grueso y es por lo tanto llevado a un molino de bolas. Todo el tostado luego es transportado neumáticamente y almacenado.

Limpieza del gas: El gas de SO₂ contiene impurezas que deben ser tratadas con cuidado para poder obtener ácido sulfúrico puro en la planta de ácido sulfúrico. En la limpieza del gas, la impureza más importante a remover es el mercurio. Para este propósito hay diferentes procesos, de los cuales el método Boliden-Norzink es uno de los más importantes. Otros elementos importantes en la limpieza del gas es el Cl, F, Se. Para remover el mercurio los elementos importantes son He, Se y Cl. Esos elementos tienen un impacto en la eficiencia de remoción de Hg. Los halógenos Cl y F deben ser tratados con cuidado pues son corrosivos.

2.4. REACTORES PARA TOSTACIÓN DE SULFUROS

Entre los hornos que más se han utilizado históricamente para tostación de sulfuros metálicos tenemos:

- Horno de pisos
 - Horno de cinta: (Para hacer tostación sinterizante)
 - Horno de lecho fluido
- Entre otros

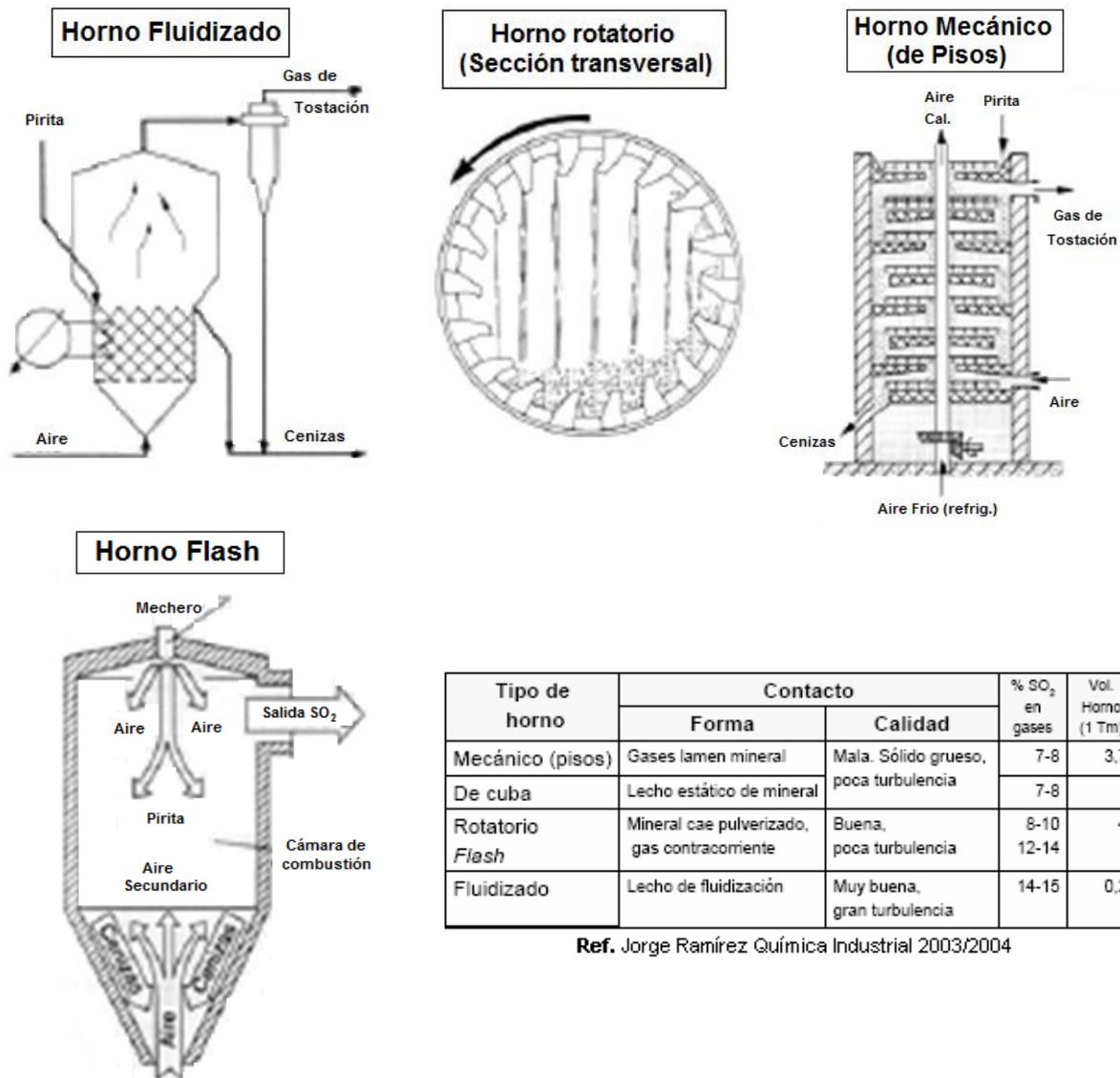


Figura 2.11 Hornos más utilizados para tostación de minerales.

Los *Hornos Rotatorios* se han empleado con éxito para tostar pirita, sin embargo, su uso no se ha extendido a otros metales debido a que la mayor parte de los sulfuros al oxidarse tienden a formar colpas y sinter que crecen en las paredes de los hornos hasta taparlo por completo.

Los *Hornos de Sinter* se emplean, aunque poco, el lecho de material se encuentra estacionario en cajas móviles y el gas o aire se insufla por su parte inferior, el material que se obtiene debe molerse por estar sinterizado, hay altas pérdidas de finos y el control de la reacción es difícil. La reacción se inicia por medio de quemadores directamente sobre la carga, cada caja es perforada en su parte inferior para permitir el paso del aire de oxidación.

Los *Hornos de pisos múltiples* son los hornos clásicos para tostar, pueden ser WEDGE, NICHOLS o HERRESHOFF. A pesar de tener un sistema para mover materiales bastante complicados y requiere materiales inoxidables, se ha empleado con éxito desde el siglo anterior. Básicamente consiste de un cuerpo cilíndrico revestido por refractarios interiormente y provisto de varios pisos superpuestos con lumbreras en el centro y la periferia, alternadamente, para permitir el flujo ascendente de los gases y el descenso de la carga, lo que se consigue mediante el empuje de las palas conectadas a los brazos giratorios del eje central. Pueden tener desde 4 hasta 18 pisos superpuestos, con diámetros hasta de 6 m cada hogar y alturas sobre los 15 m. Las capacidades varían de 50 Kg a 200 tpd, según el tipo de carga y producto. El material recorre un camino zigzag mientras el gas hace igual recorrido en contracorriente, sin embargo, puede extraerse el gas separadamente de cada piso si se requiere.

Los brazos y palas son huecos y se refrigeran con aire, mediante un soplador. Los brazos giran lentamente entre 0,2 y 5 rpm para mover el material. La mayor desventaja de estos hornos es la alta corrosión a que están expuestas las partes metálicas no protegidas, palas, brazos etc. y lo complicado del sistema móvil. Por otra parte el control de la temperatura es casi imposible y hay un fuerte gradiente entre piso y piso. El costo de la tostación varía entre 15 y 30 cUS\$/ton de concentrado. Generalmente se debe emplear material seco, sin embargo, muchos hornos emplean el primer y segundo piso para secar el mineral o concentrado usando gas caliente de los pisos inferiores. La alimentación al horno se hace por lo general con tornillos sin fin.

Un sistema de quemadores auxiliares en cada piso proporciona calor adicional, para iniciar las reacciones o para compensar las pérdidas térmicas del sistema. El aire de oxidación se introduce en el piso inferior o bien en cada piso, agregando exceso de aire de combustión al quemador o bien se ponen entradas de aire adicionales en cada piso [10].

En este tipo de hornos, hay una variación de la temperatura y la composición de los gases de un punto a otro del reactor. Esta condición de trabajo, entre otras, contribuye,

en hechos, a un estado de no-equilibrio durante el proceso ^[7]. Actualmente, la introducción del tostador de lecho fluido ha posibilitado que las condiciones de este proceso hayan cambiado notablemente, de tal manera que es posible aplicar, con algunas limitaciones, los cálculos de equilibrio para predecir algunos aspectos prácticos de la operación.

Los *hornos de tostación Flash* se han empleado con éxito para ciertos tipos de sulfuros no muy gruesos y auto-tostantes. Es una combinación de horno de pisos y tostación en suspensión, y debido a que no hay un film de gas estacionario alrededor de la partícula en la cámara, la cinética de tostación es relativamente rápida. Consiste básicamente en la suspensión de una lluvia de partículas, combustible y aire en una cámara cerrada. Los minerales parcialmente tostados caen luego en los pisos inferiores para continuar tostándose progresivamente en igual forma que en un horno de pisos.

Los *hornos de Fluo-sólido* se han impuesto ampliamente en los últimos 50 años por ser fácil de manejar, controles muy precisos, sencillo de construir y gran capacidad. Tiene el inconveniente de arrastrar mucho material con los gases, pero esto se soluciona reciclándolos al sistema. Se puede emplear para materiales finos bajo malla 200-270, pero requiere una fuerte recirculación de sólidos al reactor. No puede emplearse para materiales que nodulizan, se compactan o se aglomeran, o material húmedo debido a que no se forma el lecho fluido o bien se canaliza el gas dentro del horno.

Tiene la más alta capacidad por área de piso entre todos los hornos empleados aunque el costo de operación puede ser algo superior al horno de pisos. El sistema de recuperación de finos es complejo, comúnmente se emplean en serie con una caldera recuperadora de calor, lo que aumenta la eficiencia térmica del proceso. En la mayoría de los casos se emplea una carga auto-tostante para evitar diluir los gases con los de combustión o de los quemadores. En ciertos casos, se pueden emplear una pulpa húmeda bombeada al horno, aunque baja algo la eficiencia térmica de éste, pero elimina la etapa de filtrado del concentrado. Sus dimensiones pueden ser 3 m de diámetro por 5 m de alto ^[10].

Por otra parte, la fluidización puede ser una operación en la cual se provoca la suspensión de las partículas de un lecho estático en el seno de un fluido. En la Figura 2.12, se esquematiza claramente los tipos de horno de lecho:

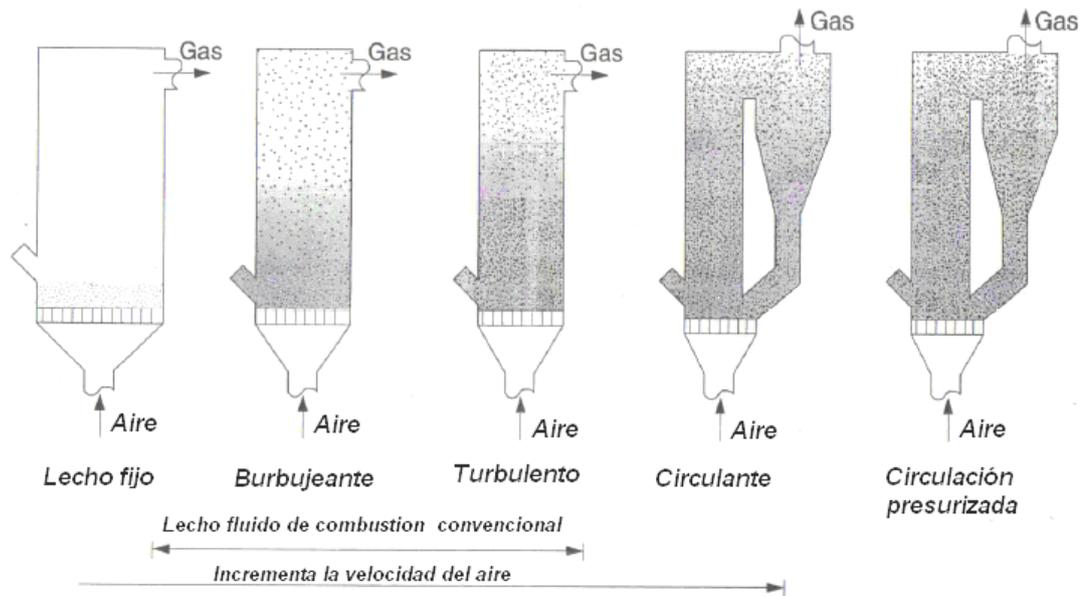


Figura 2.12 Tipos de lecho en el horno de lecho fluidizado.

2.4.1 Ventajas del uso de hornos de lecho fluidizado

Algunas ventajas encontradas son ^[16]:

- Temperaturas sensiblemente inferiores, se evita fusión de cenizas, se reduce erosión y corrosión
- Mejor transmisión de calor
- Requiere menor exceso de aire (10 – 50% respecto al estequiométrico, frente al 75 – 100% de los convencionales)
- Mayor inercia térmica del reactor
- Instalaciones más compactas
- Empleo de mezclas heterogéneas de combustible.

2.4.2 Inconvenientes del uso de hornos de lecho fluido

Entre algunos inconvenientes se tiene ^[16]:

- Necesidad de una trituración previa de los residuos (80 mm para Lecho fluido circulante (LFC) y 300 mm para Lecho Fluido Burbujeante (LFB))

- Para el caso del LFC, se debe garantizar que no existan diferencias en la granulometría entre el “ballast” (árido del lecho) y el residuo
- La temperatura de trabajo está limitada por la temperatura de fusión de los componentes inertes del residuo
- La recirculación del material provoca una abrasión sobre los refractarios.
Corrosión
- Peligro de formación de aglomerados

2.4.3 Principio de funcionamiento de un lecho fluidizado burbujeante

La propiedad fundamental que caracteriza este tipo de lecho, es que la velocidad de aire de fluidización siempre esta por debajo de la de arrastre, por lo que en todo momento la superficie del lecho se encuentra definida. Ver Figura 2.13.

La velocidad de fluidización reducida redonda en un tiempo de residencia de los gases alto, lo cual favorece la destrucción térmica. Sin embargo la velocidad de fluidización es una función de la densidad y tamaño de partícula de los sólidos, por lo que no puede fijarse de manera arbitraria.

Otra característica importante, es que posee temperaturas y composiciones de la fase gaseosa y calcina muy uniformes en su interior. Esta uniformidad en las propiedades, permite considerar como posible los estados de equilibrio durante su operación ^[7].



Figura 2.13 Burbujas en un horno lecho fluido burbujeante (experiencia de laboratorio) ^[17].

Como consecuencia de una zona densa de sólidos (propio lecho) y para mantener temperatura dentro de los límites de seguridad (800 – 900 °C) es preciso extraer calor del lecho mediante superficies de transferencia de calor inmersa en el propio lecho (Haces de refrigeración). Estas superficies generadoras de vapor se incorporan a la caldera.

El sistema de alimentación por encima del lecho es sencillo ya que el combustible cae por gravedad a la superficie del lecho (si el combustible es fangoso o tiene gran humedad la alimentación deberá llevarse a cabo por medio de bombas) para ello es preciso un distribuidor para lograr una distribución homogénea de la carga. La alimentación por debajo del lecho es mucho más compleja pero más eficiente. Hay que vigilar la humedad ya que puede impedir el correcto transporte.

2.5. FORMACIÓN DE ACRECIONES EN HORNOS DE TOSTACIÓN DE BLENDA

La formación de acreciones varía ampliamente en la industria. Se puede encontrar acreciones en operaciones con hornos de fusión, convertidores, calderas, hornos de cerámicos, hornos de lecho fluido, entre otros. Pueden estar ubicadas en zonas fuera del horno o en el interior de este donde son más comunes.

En el horno de lecho fluido burbujeante para la tostación oxidante de blenda en estudio, las acreciones se presentan en las zonas de los haces de refrigeración y zona de alimentación del horno como se observa en la Figura 2.14, las cuales se analizaron. Sin embargo también se pueden encontrar en la caldera, y otras zonas, tales como chimeneas, tuberías y paredes interiores.



Figura 2.14. Acreciones formadas sobre haces de refrigeración en el reactor de lecho fluidizado^[13].

La remoción de estos depósitos puede ser problemática y requiere intervención manual, lo cual incrementa el riesgo al personal que lo opera. En algunas industrias se ha verificado cambios en las propiedades químicas y físicas de las acreciones, tales como la dureza, composición y aspecto, después de una variación en las materias primas o con grandes cambios en los parámetros de operación del horno^[9].

En hornos con diámetros mayores a 10 m existen fuertes gradientes de temperatura, los cuales favorecen la formación de sulfatos que componen la acreción. En hornos con diámetros menores a 5 m no hay evidencia de presencia de sulfatos^[13].

Hay ventajas y desventajas en la formación de acreciones. Como ya se ha comentado, una gran desventaja es lo difícil y peligroso de su remoción. Pero podría ser ventajosa su presencia en algunos tipos de hornos, pues las acreciones de poco espesor podrían ser

protectoras de los refractarios. En la zona de fluidización del horno analizado, las acreciones no son deseables, por lo cual no se identifican ventajas de su presencia. Sin embargo, las desventajas más significativas serían la reducción de la transferencia de calor en el lecho, aumento de la temperatura de gases, y además como se mencionó anteriormente, detenciones forzadas de operación para retiro. Todas estas desventajas afectan la producción, tiempo y ganancias.

2.5.1 Definición de acreción

La palabra acreción tiene diferentes significados los cuales coinciden con afirmar que una acreción es **la agregación de materia a un cuerpo** ^[18].

En la zona de fluidización del horno de lecho fluido analizado, las acreciones son agregados de material acumulado en los haces de refrigeración y zonas cercanas a la tolva de alimentación del horno. Este material está compuesto por sulfatos de cinc y plomo en mayor cantidad, además de ferrita de cinc y otros compuestos también presentes en el tostado. Estas acreciones son tenaces, de color rojizo, compuestas de partículas muy pequeñas y su retiro es difícil y peligroso para los operadores del horno. En este tipo de hornos las acreciones han sido poco estudiadas y poco tratadas. También se han encontrado acreciones en la caldera del horno.

2.5.2 Causas de formación de acreciones en hornos de tostación de Blenda

La experiencia en la industria con acreciones en caldera es variada y ha sido bien estudiada; existe gran cantidad de publicaciones al respecto, además parece no tener parámetros que puedan ser usados para predecir la probabilidad y severidad de su formación ^[59]. Sin embargo, en el horno de lecho fluidizado han sido poco estudiadas a la luz de los pocos antecedentes en la literatura ^[19].

Las interrelaciones del tamaño de partícula del concentrado, mineralogía y parámetros de operación tales como la temperatura, niveles de oxígeno, elutriación de las partículas desde el lecho fluidizado, y las relaciones de las especies predominantes versus temperatura, podrían proveer las condiciones de formación de acreciones.

2.5.2.1 Mineralogía del concentrado y tamaño de partícula

Asociaciones mineralógicas en concentrados pueden particularmente determinar el comportamiento de muchos elementos durante la tostación y contribuir a la acreción. El tamaño de partícula también es un factor importante. Al haber mayor diferencia en el tamaño de las partículas aumenta la segregación en el lecho ^[9].

Durante la tostación, la oxidación de partículas finas de concentrados, es más difícil de controlar. La gran área superficial conduce a acelerar las velocidades de oxidación con

un aumento de la temperatura de la reacción. Al ser muy fina la partícula, su calentamiento es muy rápido, por lo que entra en reacción rápidamente. Luego, el calor de reacción hace entrar a la partícula en un estado de inestabilidad térmica. Esto se produce porque la tasa a la cual la partícula puede calentarse es mucho mayor a la capacidad de liberar el exceso de calor por convección más radiación ^[20].

La temperatura de reacción entre las partículas y el tamaño de estas, pueden afectar en que la reacción de oxidación ocurra en el sólido o fase gaseosa, y la probabilidad de que los productos de la reacción permanezcan en la partícula.

Ya que la reacción de sulfatación es de tipo superficial, pequeños tamaños de partícula y gran área superficial, aumentan la velocidad de sulfatación. Además, el mineral de alimentación del horno debe tener un tratamiento previo de clasificación o concentración, para asegurar así un control de las especies volátiles dentro del horno ^[19].



2.5.2.2. Volatilización durante la tostación

En minerales de tamaño de partícula grande, los productos de oxidación tienen tiempo para reaccionar en la partícula del concentrado. La difusión de las especies volátiles desde la zona de reacción en la misma partícula, da pie para la condensación de estas y su reacción con la capa exterior oxidada. En partículas más porosas o minerales pobremente asociados, los productos de reacción tienden poco a permanecer en la partícula.

Altas temperaturas que favorecen la oxidación de finas partículas y poca asociación mineral, aumenta la pérdida de volátiles a la fase gas. Esta pérdida de elementos o compuestos volátiles desde el concentrado, disminuye con la presencia de hierro que causa aglomeración previa en la superficie limitando la velocidad de difusión de especies volátiles.

Según Jorgensen ^[19], La volatilización de Galena empieza a 700°C, y la de PbS pura fue del 50% a 1000°C según Yazawa ^[19]. Esta volatilización puede ser controlada formando sulfato de Pb en buenas condiciones de oxidación, manteniendo los niveles de O₂ por encima de 2.5%

Con respecto al mineral de cinc: la reacción de oxidación de ZnS, genera un producto de la siguiente manera:



A altas temperaturas puede ocurrir la volatilización de ZnS (apreciable a 1200°C pero a temperatura de tostación es incipiente según Figura 2.15).

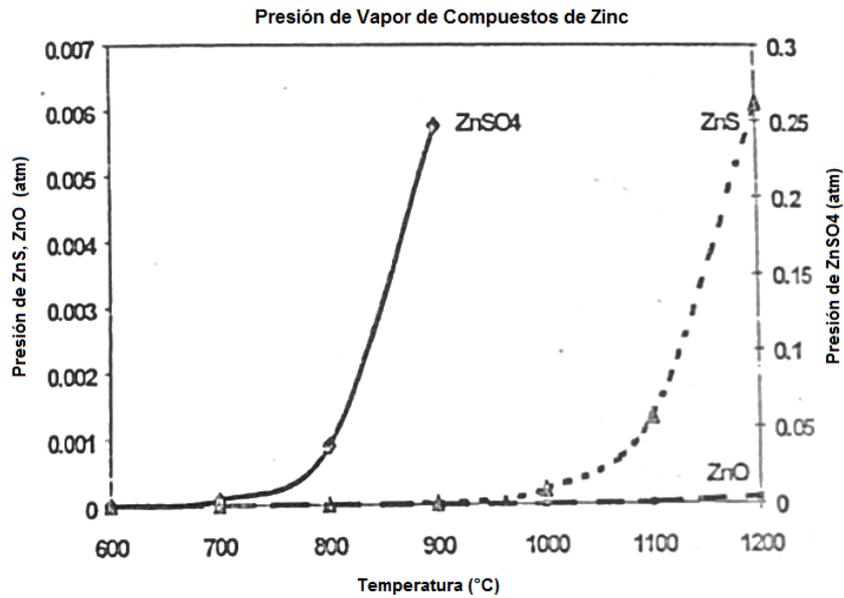
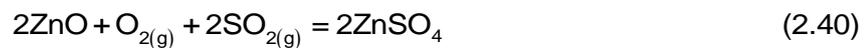


Figura 2.15 Variación de la presión de vapor de compuestos de cinc con la temperatura. ^[19]

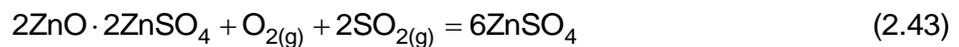
Si el sulfato es el producto de oxidación inicial, probablemente se forma por:



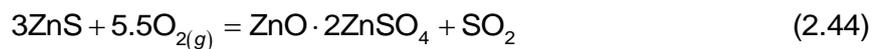
También por la reacción (2.40), que se da en zonas de más baja temperatura y mayor concentración de $\text{SO}_{3(g)}$.



O a través de la formación intermedia de sulfato básico:



Los sulfatos básicos también pueden ser formados a más baja temperatura a través de oxidación directa de esfalerita:



La cual permanece estable en el rango de 750 – 850 °C, sin descomposición a sulfato.

Los sulfatos básicos tienen una temperatura de fusión más baja que los sulfatos normales, lo cual contribuye a la densificación de la acreción ya que trabajan como

adhesivos para retener una mayor proporción de partículas que vienen en el gas en impacto.

Con respecto al mineral de Plomo: En atmósferas ricas en azufre, el PbO es Inestable. El plomo tiene tanta afinidad por el azufre que la formación de sulfato de plomo o uno de los sulfatos básicos es inevitable bajo niveles normales de SO_2 y O_2 .

En la Figura 2.16, se ven las presiones de vapor de los compuestos de plomo dependiendo de la temperatura. El PbSO_4 a temperaturas cercanas a los $800 - 900^\circ\text{C}$ podría estar presente en fase gaseosa. El PbS entre $900 - 1000^\circ\text{C}$ y el PbO a temperaturas mucho más altas.

Insuficiente O_2 facilita la oxidación preferencial de sulfuros y la estabilización de PbS volatilizado.

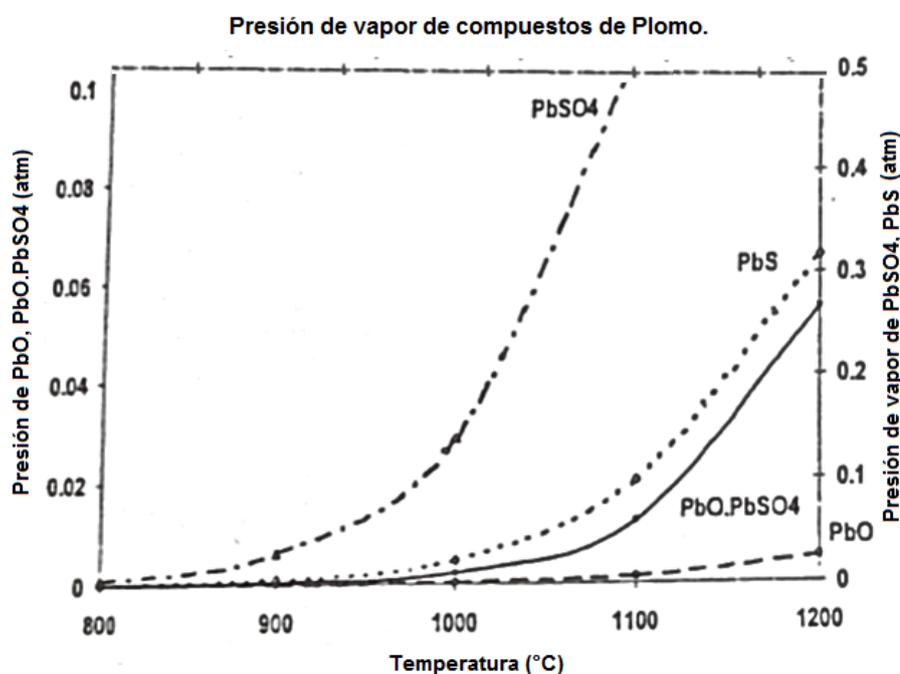


Figura 2.16. Variación de la presión de vapor de compuestos de Plomo con la temperatura ^[9].

Por otra parte, elevados niveles de Cu en acreciones, surgen como parte del mismo proceso de volatilización como ocurre para el PbS y ZnS , las especies volátiles son Cu_2S , CuS siendo inestables. El sulfato básico de Cu, CuO.CuSO_4 se forma más o menos a 750°C . Al aumentar la temperatura de la fase gas aumenta la oxidación, se forman finas partículas y por eso aumenta la tenacidad de la acreción ^[9].

Elementos como As, Cd, Zn, aumentan la presión de vapor al aumentar la temperatura en una atmósfera oxígeno-reductora. Como resultado de elementos volatilizados se

puede formar en la fase gas “Fume”, que es fácil de sulfatar e influirá en la sulfatación de la acreción. La composición del fume es determinado por la relación presión de vapor / temperatura de las especies en el lecho o sus productos de oxidación. En la tostación de concentrados de cinc “Fume” (o “Vapores”) es predominantemente ZnO por que la fase gaseosa de oxidación es ZnS, sin embargo especies de alta presión de vapor como PbSO_4 y ZnSO_4 pueden estar presentes ^[9].

La alta temperatura de operación en algunas zonas, contribuye al aumento en la velocidad de sulfatación de óxido de cinc a sulfato básico de cinc para formar una acreción más vidriosa y posibles mezclas eutécticas de sulfatos. En la Tabla 2.2, se ven los rangos de estabilidad de algunos sulfatos.

Tabla 2.2. Rangos de estabilidad y puntos de fusión de algunos sulfatos ^[9].

Compuestos	Rangos de Estabilidad (°C)	Punto de Fusión (°C)
CdO.CdSO_4	1080 – 900	
CdSO_4	< 900	1000
CuO.CuSO_4	780 – 735	865*
CuSO_4	<735	805*
2PbO.PbSO_4	1140 – 1090	950
PbO.PbSO_4	1090 – 1050	965
PbSO_4	<1050	1090
ZnO.2ZnSO_4	825 -760	
ZnSO_4	<760	1200*

* Se descompone

Se han encontrado factores similares en trabajos referentes a otros hornos industriales. Según T.P Fredman ^[21], en el alto horno, grandes cantidades de finos, elementos volátiles y cinc en combinación de la carga con coke de baja calidad aumenta el riesgo de la formación anormal de acreciones. Afirma que la operación del horno debe ser consistente y la distribución de la carga cuidadosamente monitoreada con una cantidad mínima de contenido de volátiles y finos. El método común de limpieza empleado en este tipo de hornos es la utilización de explosivos.

Un número de factores que promueven la acreción han sido identificados desde la composición y distribución de la carga, flujo de gas y enfriamiento del horno. En la mayoría de los casos la formación de acreciones es una suma de varios factores contribuyentes.

Por otra parte, la mezcla de minerales en la alimentación contiene muchas impurezas, tales como Pb, Zn, Ca, Si y Mg, los cuales fomentan la formación de sulfatos y fases

fundidas que fácilmente generan aglomeraciones en el horno por esto hay un límite máximo para la cantidad de Cu, Pb, para su combinación, etc. No es fácil determinar los límites, por lo cual se basa en la experiencia de las operaciones en tostadores de cinc. Una regla comúnmente aceptada en la tostación [9], afirma que se debe cumplir para evitar la aglomeración en el lecho y/o cama pegajosa (Grant 1994) ^[63], la siguiente relación:

Aplicando la regla: $(Pb) + (Cu) + (SiO_2) < 5\%$ (2.45)

en el caso analizado, con los datos de composición de la alimentación: 2,43 %SiO₂, 1,95 %Pb y 0,58 %Cu, se tiene:

“1,95 + 0,58 + 2,43= 4.96 < 5%” pero muy cercano a 5%, por lo cual, podría haber problemas de aglomeración.

Cuando el nivel de impurezas en la alimentación es alto, las condiciones de tostación deben ser precisas. Variables como la temperatura y la presión de oxígeno deben ser cuidadosamente controladas.

2.5.3 Mecanismos relacionados con la formación de acreciones

La formación de acreciones sobre las superficies de intercambio de un haz de refrigeración, puede ser entendida a través de modelos de deposición, los cuales son una aproximación a los mecanismos de formación de acreciones y a sus consecuencias, mediante la formulación de uno o varios de los siguientes aspectos:

- Formación de las especies que componen la acreción,
- Fluidos dinámicos y transporte de la partícula,
- Impacto y adhesión de la partícula,
- Crecimiento del depósito,
- Transferencia de calor a través del depósito,
- Efecto de la estructura del depósito en los modelos de flujo, y
- Efecto de la deposición en la operación del horno.

La integración de todos los factores involucrados en la deposición genera modelos cuya resolución requiere de herramientas de cálculo, y una caracterización exhaustiva de la materia mineral mediante procedimientos avanzados de análisis. Por ello, es que los principales modelos de deposición en calderas hayan experimentado su mayor auge en los últimos veinte años, paralelamente al progreso informático y al perfeccionamiento de técnicas como la espectroscopia electrónica de barrido ^[22].

En calderas de carbón, se han analizado algunos modelos de formación de depósitos, los cuales están en general integrados por tres submodelos que implementan las etapas en las que clásicamente se ha dividido el fenómeno:

1. Formación de compuestos que integran la acreción
2. Transporte a las superficies de los haces y horno
3. Retención de partículas de mineral.

Respecto al segundo punto, el fenómeno está relacionado con:

Impacto inercial: es el principal modo de transporte para las partículas con un diámetro superior a 10 μm . Dichas partículas poseen la suficiente inercia para vencer las fuerzas que las transportan a través de las líneas de corriente, atravesar la capa límite e impactar en ésta.

Difusión: juega un papel muy importante en el transporte de las partículas microscópicas como las especies volatilizadas procedentes de la materia mineral asociada orgánicamente, o las partículas pequeñas.

Termoforesis: el movimiento de las partículas pequeñas está fuertemente influido por la existencia de gradientes de temperaturas en el campo fluido. Según Einstein (en Raask, 1986) la fuerza termoforésica es el resultado de la diferente absorción de calor y subsiguiente radiación de las caras fría y caliente de una partícula. Las partículas son bombardeadas por moléculas de alta energía en su cara caliente, lo que les proporciona más momento y resulta una fuerza en dirección opuesta al gradiente de temperaturas (tienden a moverse hacia una superficie fría). La termoforesis es importante para partículas por debajo de 5 micras y es el mecanismo dominante para partículas de 0.1 μm .

Condensación: es el mecanismo mediante el cual las especies originadas a partir de la materia mineral asociada orgánicamente, se acumulan sobre las superficies refrigeradas. Se describen tres mecanismos: a) vapores que atraviesan la capa límite y condensan heterogéneamente sobre las superficies de transferencia, b) vapores que condensan homogéneamente formando partículas de humo y posteriormente se depositan en la superficie por termoforesis, c) vapores que condensan heterogéneamente sobre otras superficies en la capa límite y llegan a la superficie por termoforesis.

Reacciones químicas: reacciones como la sulfatación o formación de ferrita en las partículas de acreción contribuyen al transporte de las partículas. Al igual que la condensación, las reacciones químicas tienen dependencia con la temperatura y pueden ocasionar variaciones espaciales en la composición del depósito.

2.5.3.1 Mecanismo químico

En el estudio de la formación de compuestos que constituyen la acreción, la literatura muestra que algunos de estos podrían volatilizar en el lecho fluido, que para el caso del horno analizado es factible según la experiencia que se expone en la tesis de Piquín sobre tostación de concentrados de ZnS, referencia [2].

La Tabla 2.3 contiene información recopilada de la bibliografía sobre volatilización de compuestos presentes en alimentación y acreciones para el proceso de tostación de blenda ^[7]. Con esta información se puede decir que en la fase gaseosa dentro del horno se encuentran las siguientes especies:

O_2 (g), SO_2 (g), H_2O (v), PbS (g), $ZnSO_4$, $PbSO_4$, SO_3 (g), ZnS (g), entre otras en menor cantidad.

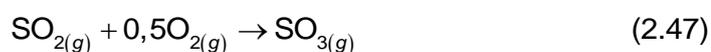
Tabla 2.3. Observaciones sobre compuestos presentes en el proceso de tostación de blenda en horno de lecho fluidizado. (N/I: no información).

Alimento	Acreción	Calcina	Observaciones
ZnS			Apreciable volatilización a T°'s alrededor de 1200°C, según Jorgenson. Oxidación de ZnS _(g) comienza a 900°C ^[19] según Figura 2.19, de 900 a 1000°C comienza la volatilización.
PbS			Según Jorgenson, volatilización de PbS puro es del 50% a 1000°C y de la galena comienza a 700°C ^[2] . Yazawa ha medido una pérdida del 78 – 82% de Pb de la calcina del lecho a 980°C. ^[19]
FeS₂			N/I
SiO₂			N/I
Cu₂S			Es una especie volátil e inestable ^[19] .
MgO			N/I
CaO			N/I
Cd			N/I
Cl			N/I
Al			N/I
	ZnSO₄		Según Figura 2.19, puede estar presente en fase gas a partir de 700°C aprox.
	PbSO₄		Según Figura 2.20, puede estar presente en fase gas a partir de 800°C aprox.
	ZnFe₂O₄		N/I
		ZnO	Según Figura 2.19, no tiende a volatilizar fácilmente.
		FeO	N/I
		PbO	Según Figura 2.20, por encima de los 1050 °C aprox tiende a volatilizar.
		CuO	N/I

Como ya se ha mencionado, la reacción principal del proceso es:



Reacción que produce gran cantidad de SO₂ (g), en relación 1:1 con respecto a la cantidad de blenda alimentada. Además, una reacción esencial que ocurre en la fase gas es



Reacción que necesita un catalizador, tal como el Cu ^[6], para llevarse a cabo.

Por otra parte, se detectan fases de sulfato de plomo, que son depositadas en partículas del lecho como resultado de la oxidación del sulfuro de plomo vaporizado ^[23].



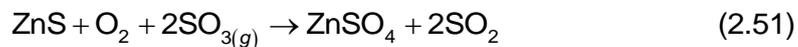
El sulfato de plomo puede condensar en zonas de baja temperatura como haces de refrigeración y zonas cercanas a la tolva de alimentación. Además juega un papel de precursor en la formación de la acreción ya que como el lecho fluido está en movimiento, adhiere partículas, por impacto inercial tales como ZnO, ZnS, PbS, ZnS, FeS₂ entre otras, que al entrar en contacto con la fase vapor, por difusión siguen reaccionando (se sulfata y densifica la acreción). Según Gales & Winand 1973 ^[6]:



Según Sohn y Wadsworth ^[12], a temperaturas muy bajas, el ZnS reacciona directamente con el SO₃ para producir ZnSO₄ de la siguiente manera:



O bien,

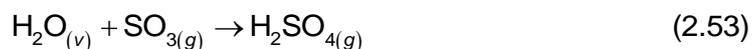


Los sulfatos se forman también en el horno debido a fugas de aire a través de las paredes. La formación de sulfatos comienza cuando la temperatura disminuye por debajo de 850 °C ^[6]. El ZnSO₄ hace de matriz de la costra y quedan en ella atrapados otros elementos y compuestos con ayuda del sulfato de plomo y sulfato monobásico de Plomo (PbO*PbSO₄), que juega el papel de primer aglomerante ^[23].

El horno de lecho fluido burbujeante para la tostación de blenda en estudio, normalmente no tiene adición directa de agua al lecho, aunque eso varía en función de los objetivos de producción. Pero sí hay una adición de agua a la cinta extractora de unos 500 L/h, aproximadamente. Ésta adición de agua genera vapor dentro del lecho según (2.52),

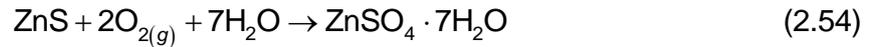


Este vapor de agua reacciona con la fase gas presente:



El H₂SO_{4(g)} encuentra zonas frías, se condensa, pasa a H₂SO_{4(l)} que reacciona con polvos de ZnO y FeO que están adheridos en los haces para formar sulfatos.

El ZnS en presencia de oxígeno y presencia de vapor de agua, sufre una lenta oxidación de sulfuro a sulfato en el caso de cinc según (2.54) y el plomo según (2.48) ^[12].



Estos sulfatos hidratados al elevar la temperatura se descomponen a óxidos, $\text{SO}_3(g)$ y $\text{H}_2\text{O}(v)$.



Y siguen el ciclo de reacción contribuyendo a la formación de los depósitos.

La formación de esta acreción se evidencia luego de meses de operación. Al estar en contacto mucho tiempo en la superficie fría por difusión se forma también ferrita de cinc.

Las partículas de acreción que llegan hasta las superficies de intercambio térmico se encuentran en diferentes estados en función de su composición, tamaño e historia térmica.

Cuando la superficie está totalmente limpia sin depósitos de material, sólo las partículas adhesivas o partículas de sulfato contribuyen a la formación del depósito.

Tras depositar, las partículas se enfrían dotando al depósito de una apariencia seca en el caso de las partículas de acreción en estado sólido o condensan sobre la superficie de los tubos como una película líquida, si los componentes de la acreción se encuentran en fase vapor. Así, por impacto inercial las partículas se unen entre sí y son dirigidas a la superficie donde se está formando la acreción y luego por difusión se densifica.

Conforme el depósito crece, el número de partículas susceptibles de quedar retenidas aumenta por varias razones:

- a) El depósito forma una capa de resistencia térmica creciente que reduce el intercambio desde los gases al fluido de trabajo, y la temperatura de la superficie aumenta, convirtiéndose en un medio adhesivo, susceptible de retener partículas totalmente sólidas.
- b) Asimismo, la temperatura de los gases se incrementa superando la temperatura de fusión de partículas hasta entonces adheridas.
- c) Además de su efecto térmico, la propia presencia del depósito modifica el campo de velocidades así como el flujo de partículas que se aproximan a las superficies.

Eva Llera en su estudio de la referencia [22], afirma que a lo largo de todo el proceso, hay un desgaste del depósito como consecuencia de caídas esporádicas de material, denominadas “desalojo”, o debido al efecto erosivo de ciertas partículas en su impacto. Finalmente, se alcanza un estado estacionario en el que la masa de acreción que se deposita se equilibra con el material que se desaloja. De forma adicional, las propiedades físicas del depósito como dureza, color, aspecto, cambian como consecuencia de su propia evolución al pasar el tiempo. [22].

2.5.3.2 Mecanismo cinético

2.5.3.2.1 Mecanismo cinético de la interacción sólido-gas

En este mecanismo rige la reacción principal de formación de ZnO, vista en la ecuación (2.1), donde se identifican 3 etapas [12, 17]:

- 1° Transferencia de reactivo O₂ a través de δ (capa difusiva)
- 2° Difusión de O₂ a través del producto poroso de reacción (ZnO)
- 3° Reacción química propiamente tal.

En la Figura 2.17, se muestran las etapas identificadas (1,2,3) que forman un mecanismo de reacción. Se considera el coeficiente cinético de reacción de primer orden para la reacción en la superficie.

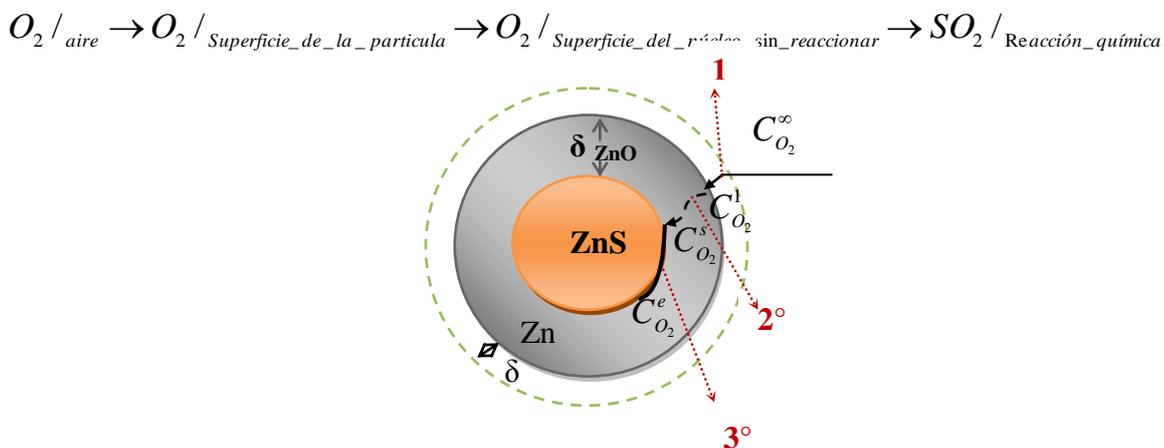


Figura 2.17. Etapas que forman el mecanismo de reacción según en el modelo del núcleo recesivo para la reacción principal de tostación de blenda [12].

Si se hace una descripción matemática de los procesos anteriormente señalados se tiene:

1° Etapa:

Transferencia de O₂ en el film: desde C_{O₂}[∞] hasta C_{O₂}¹

El flujo de masa Queda determinado por la expresión que sigue

$$\dot{N}_{O_2}^{1^\circ} = h_m (C_{O_2}^\infty - C_{O_2}^1) \quad (2.56)$$

2° Etapa:

Difusión de O₂ a través de ZnO: desde C_{O₂}¹ hasta C_{O₂}^s

$$\dot{N}_{O_2}^{2^\circ} = \frac{D_{O_2/ZnO}}{\delta_{ZnO}} (C_{O_2}^1 - C_{O_2}^s) \quad (2.57)$$

3° Etapa:

Reacción Química

$$\begin{aligned} \dot{N}_{O_2}^{3^\circ} &= K_{rxn} (C_{O_2}^s - C_{O_2}^e), \quad C_{O_2}^e \approx 0 \quad \therefore \\ \dot{N}_{O_2}^{3^\circ} &= K_{rxn} C_{O_2}^s \end{aligned} \quad (2.58)$$

Considerando condiciones de estado estacionario, se tiene que:

$$\dot{N}_{O_2}^{1^\circ} = \dot{N}_{O_2}^{2^\circ} = \dot{N}_{O_2}^{3^\circ} = A \quad (2.59)$$

Desarrollando el sistema de ecuaciones de (2.56) a (2.59):

De (2.58) y (2.59):

$$\frac{A}{K_{rxn}} = C_{O_2}^s \quad (2.60)$$

En (2.57):

$$B = \frac{D_{O_2/ZnO}}{\delta_{ZnO}}$$

Y Ec. (2.60) en (2.57):

$$A = B \left(C_{O_2}^1 - \frac{A}{K_{rxn}} \right)$$

$$C_{O_2}^1 = \frac{A}{B} + \frac{A}{K_{rxn}} \quad (2.61)$$

Reemplazando (2.61) en (2.56):

$$A = h_m \left(C_{O_2}^\infty - \left(\frac{A}{B} + \frac{A}{K_{rxn}} \right) \right)$$

$$\frac{A}{h_m} = C_{O_2}^\infty - \frac{A}{B} - \frac{A}{K_{rxn}}$$

$$A = \frac{C_{O_2}^\infty}{\left(\frac{1}{h_m} + \frac{1}{B} + \frac{1}{K_{rxn}} \right)} \quad (2.62)$$

Teniendo en cuenta que el tiempo de conversión se rige por la (2.63) ^[12,17,24]:

$$t = \frac{\rho_B}{bK_{rxn}C_{O_2}^\infty} (R - r_c) \quad (2.63)$$

Siendo:

ρ_B = densidad molar de B en mol/m³ (siendo B=ZnS)

b = coeficiente que acompaña al O₂ en la ecuación principal (1).

r_c = radio de la porción de partícula de ZnS sin reaccionar.

R = radio de la partícula de ZnS

Donde, el tiempo necesario para la reacción completa se obtiene cuando $r_c=0$, y se cumple la (2.64):

$$T = \frac{\rho_B}{bK_{rxn}C_{O_2}^\infty} \quad (2.64)$$

La disminución del radio o el aumento de la conversión fraccional de la partícula en función de τ se calcula por combinación de las (2.63) y (2.64), es decir:

$$\frac{t}{T} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - \left(1 - X_B \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.65)$$

Donde $X_B = X_{ZnS}$.

Y si en (2.65) elevo al cubo y despejo X_B , se obtendría:

$$X_B = \left(\frac{t}{T}\right)^3 \quad (2.66)$$

2.5.3.2 Mecanismo cinético de interacción Sólido-Sólido

Este mecanismo se rige por la reacción secundaria (2.7) de formación de ferrita de cinc $ZnFe_2O_4$ en proceso de tostación de blenda.

En términos generales consiste, en que un sólido A reacciona con un sólido B, se forma una capa creciente de producto A_xB_y , a través de la cual puede difundir uno o ambos de los reactantes sólidos. Frecuentemente, los reactantes A y B se encuentran en la forma de una mezcla de partículas disímiles homogenizadas, partículas no liberadas o soluciones sólidas. Las reacciones sólido-sólido generalmente son controladas por la difusión, a través de la capa de producto formado, auto difusión o ambos mecanismos, aunque también puede ser controladas por una o más etapas involucradas en la transformación global ^[25].

Para la reacción homogénea sólido-sólido entre partículas completamente mezcladas, las partículas sólidas al estar en contacto entre sí, sus átomos pueden difundir a través del producto formado después de la reacción superficial inicial. Esta situación presenta para el crecimiento del producto las siguientes posibilidades ^[26]:

1. Control por reacción en la interfase. (Sólo puede ocurrir en el primer instante de la reacción).
2. Control por nucleación y crecimiento de los núcleos iniciales.
3. Control por difusión de él(los) reactante(s) a través de una capa continua de producto. Los modelos difusionales más extendidos son los modelos de Jander (1927), Valensi (1936), Serin – Ellickson (1941), Ginstling - Brounshtein (1950) y Kroger-Ziegel (1954). Todos estos modelos consideran el mecanismo de nucleación y crecimiento basados en la ecuación propuesta por Avrami - Erofeev ^[26].

El modelo cinético difusivo de formación de ferrita de cinc considera las 3 etapas descritas en la Figura 2.18.

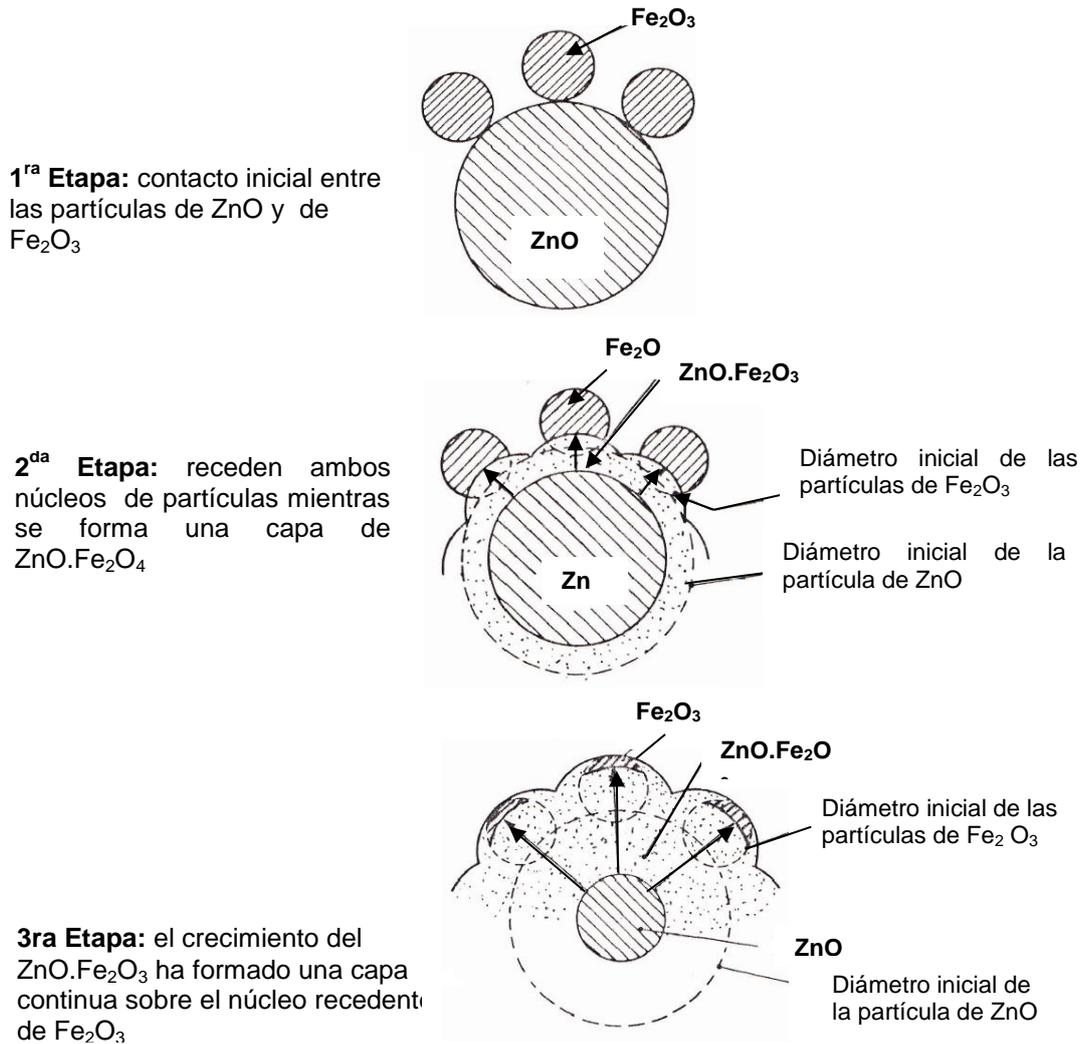


Figura 2.18. Etapas hipotéticas en la formación de ZnO.Fe₂O₃ a partir de una partícula central de ZnO rodeada de partículas de menor tamaño de Fe₂O₃ [26].

El modelo cinético de Avrami - Erofeev para el mecanismo de nucleación y crecimiento, fue desarrollado por los investigadores Avrami, Jonson y Mehl, y Erofeev y Kolmogorov. Las suposiciones de este modelo son [26]:

1. La nucleación de gérmenes de la fase estable desde la fase metaestable, tienen un tamaño pequeño y es despreciable.
2. Los núcleos iniciales crecen independientemente unas de otras sin deformación sustancial.
3. La fase estable se sitúa al azar en cualquier zona, se superponen libremente y crecen en forma de esferas.

REFERENCIAS CAPITULO 2

[1] <http://es.wikipedia.org/wiki/Zinc>

[2] Piquin Siñeriz Manuel. “Tostación de Concentrados de ZnS: problemática de los tostados compactos y aglomeraciones desfluidizante”. Proyecto fin de carrera. Ingeniería Química. Universidad de Oviedo, Julio 2006.

[3] Sancho, J., Verdeja, L.F., Ballester, A. “Metalurgia Extractiva. Volumen II. “Procesos de Obtención”. Ed. Síntesis., 2000.

[4] http://www.edz.es/el_zinc.htm.

[5] www.tdx.cbuc.es/TESIS_UM/AVAILABLE/TDR-1020106-33045//Tasm04de16.pdf.

[6] Nyberg, J. “Characterisation and Control of the Zinc Roasting Process”. Faculty of Technology, Department of Process and Environmental Engineering Laboratory. University of Oulu. Oulu, 2004.

[7] Mario Sánchez M, “Tostación de Minerales”. Seminario de Tostación CIMEX, Universidad de Nacional de Colombia, Agosto-Septiembre 1988.

[8] Sancho, J., Verdeja, L.F., Ballester, A. “Metalurgia Extractiva. Volumen I. ”Fundamentos”. Ed. Síntesis, 2000.

[9] Hodder, D.G. “The Mechanism of Accretion Formation During the Fluid- Bed Roasting of Zinc Concentrates”. Lead & Zinc’05. Proceedings of the International Symposium of Lead and Zinc Processing. MMIJ, Vol. 1, Pág 279-301, 2005

[10] F. Baxter, “Informe técnico de procesos” Ing. Básica y de detalles Tostador n° 2, planta de molibdeno, Xtrata –Altonorte, 2008.

[11] A. C Orfelinda, Tesis maestría, Pontifícia Universidade católica do Rio de Janeiro, Brasil (2002).

[12] H.Y. Sohn y M.E. Wadsworth, Rate Processes of Extractive Metallurgy, University of Utah, Plenum Press, New York ,1979.

[13] Piquin Siñeriz Manuel. “Tostación de Concentrados de ZnS: problemática de los tostados compactos y aglomeraciones desfluidizante”. Proyecto fin de carrera. Ingeniería Química. Universidad de Oviedo, Julio 2006.

[14] <http://es.wikipedia.org/wiki/Fluidizaci%C3%B3n>

[15] http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lim/patino_s_jl/capitulo3.pdf

[16] www.cma.gva.es/comunes_asp/documentos/agenda/cas/56887-CONFERENCIA%20Alberto%20Leó%20202.pdf

[17] D.Kunii, y O. Levenspiel, Fluidization Engineering, 2da edición, Butterworth-Heinemann, USA, 1991.

[18] <http://www.astromia.com/glosario/acrecion.htm>

[19] Constantineau, J. P., Grace J.R Richards G.G “Factors that influence particle size distribution in Zinc fluidized bed roasters” Sulphide Smelting, Pág 405 -420, 2002.

[20] CH.Goñi, I.Wilkomirsky, “Modelo de Oxidación de Molibdenita en alta temperatura”, XII Encuentro minero, Iquique 2001.

[21] T.P Fredman, “Accretions in the blast furnace stack background factors”, Canadian Metallurgical Quarterly, Vol 41, N° 4 pp 475- 486, 2002.

[22] Llera Sastresa Eva M^a, Desarrollo de un modelo semiempírico de escorificación de calderas alimentadas por mezclas de carbones, Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza ,España.2002

[23] V.K Condina, F.R Jorgensen, and T.M Turner, Rev. Metallurgical and Transactions B, V.11B, December 1980, pp. 637-638.

[24] O.Levenspiel, Ingeniería de las reacciones químicas, ediciones Repla, México 1987.

[25] O. Herreros, Cinética de formación de Ferrita cúprica (CuO.Fe₂O₃), Universidad de Concepción Mayo 1986.

[26] A. Quiero, Cinética y mecanismo de reducción heterogénea sólido-Gas a alta temperatura de ferrita cúprica con monóxido de carbono, universidad de Concepción, noviembre 2004.

CAPITULO 3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo, se presentan los procedimientos, materiales, equipos, software, montaje experimental, diseño de pruebas y técnicas experimentales empleadas para realizar una caracterización fisicoquímica de muestras de acreción presentes en el HLFB para la tostación oxidante de Blenda y proponer un mecanismo cinético de formación de acreciones.

Este estudio experimental consta de:

- **Análisis químico cuantitativo** para identificar los elementos mayoritarios en el alimento y la acreción
- **Análisis de imagen** para la identificación de fases presentes y observaciones de su morfología
- Diseño de **pruebas de lixiviación** para muestras de acreción con el fin de estudiar la solubilidad de la acreción, cuantificando especies solubles
- Evaluación de **superficie específica, densidad y porosidad** de muestra de acreción
- Un **balance de materia y energía** del horno
- Pruebas en **horno eléctrico y lixiviación** de muestras obtenidas con el fin de analizar la formación de ferrita de cinc y determinar el mecanismo de formación en las acreciones
- Una **simulación térmica** del haz de refrigeración del horno

3.1 CARACTERIZACION FISICOQUIMICA DE LA ACRECION

3.1.1 Análisis Químico cuantitativo

En este estudio, se analizó la composición química de muestras de alimentación y de acreción formada en un horno de tostación industrial de lecho fluidizado de características similares al que se muestra en la Figura 3.1.



- 1- Zona de alimentación de blenda
- 2- Zona de descarga de tostado
- 3- Zona de lecho fluido
- 4- Zona de inyección de aire
- 5- Zona de salida de gases
- 6- Zona de freeboard.

Figura 3.1 HLFEB para la tostación de concentrado de cinc ^[1].

Como resultado del análisis químico a la acreción, se obtuvo la composición detallada en la Tabla 4.1. Para la detección de Cu, Si, Ca, Fe y Pb, se empleó la técnica de absorción atómica, ver Figura 3.2.



Figura 3.2 Equipo de absorción atómica, laboratorios GEA – UDEC.

Para la detección de Zn se empleó valoración con AEDT, y para la determinación de sulfato (SO_4^{2-}) se empleó gravimetría por precipitación con Bario. En Tabla 4.1 también se detalla los resultados de composición para la alimentación.

3.1.2 Identificación de fases presentes en la acreción

Para la identificación de las fases cristalinas presentes en la acreción, se empleó la técnica de difracción de rayos X (DRX), Figura 3.3. La muestra se extrajo de los haces de enfriamiento del horno. La preparación de la muestra consistió en una pulverización hasta obtener polvo fino y homogéneo, lo que garantiza la orientación de los cristales en todas las direcciones posibles.

Luego la muestra se dispone en un porta muestra de vidrio que se introduce en el haz de radiación. Como resultado del análisis se obtiene un difractograma, el cual es analizado en el software EVA para identificar las especies presentes en la muestra.



Figura 3.3 Equipo DRX, laboratorios GEA – UDEC.

Trazado de diagramas Kellogg-Bassú

Con el fin de obtener información sobre la estabilidad de las especies presentes, se realizó un análisis termodinámico bajo las condiciones de control operacional del horno de tostación de ZnS, comprendida por % O_2 entre 17 - 21% y % SO_2 entre 4 - 8%, a una presión total de 18800Pa (0.1855 atm), se trazaron diagramas Kellogg-Bassú Zn-Fe-Pb/ $\text{SO}_2(\text{g})$ - $\text{O}_2(\text{g})$ con $X_{\text{Zn}} \geq 0.5$ (esto es, $X_{\text{Fe}} = 0.125$ $X_{\text{Pb}} = 0.015$) entre 300 y 900 °C, con el Software Factsage.

De igual forma, con el software HSC 5.1 se construyeron los diagramas Cu-S-O, Ca-S-O a iguales condiciones.

3.1.3 Análisis de imagen de muestras de acreción

3.1.3.1 Análisis de Microscopia Estereoscópica

Las muestras de acreción se observaron en una lupa estereográfica Olympus S261 y las imágenes se analizaron con el programa *Motic Images Plus 2.0 ML*, permitiendo conocer la forma y tamaño de los agregados de partículas de acreción. Ver Figura 4.2.

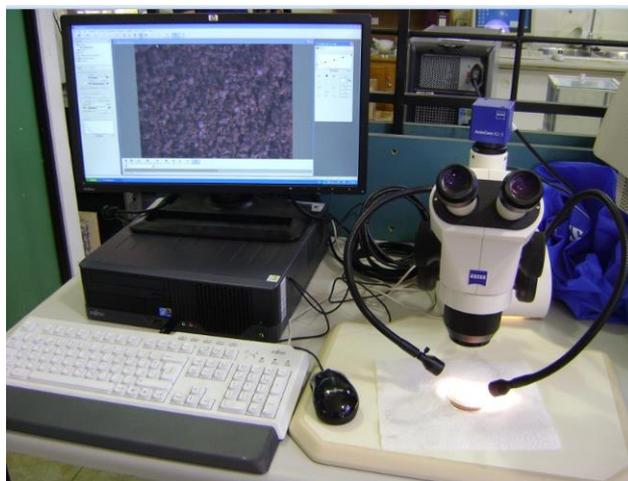


Figura 3.4 Lupa estereográfica Olympus S261, laboratorio de Ensayo de Materiales DIMET- UDEC.

3.1.3.2 Microscopia SEM

Para identificar las fases presentes en la muestra de acreción, su morfología, y análisis elemental, se empleó el Microscopio electrónico de barrido (SEM) de la Universidad de Oviedo en España. Las imágenes obtenidas se observan en la Figura 4.3.



Figura 3.5 Microscopio electrónico de barrido, laboratorios UNIOVI.

3.1.3.3 Análisis QEMSCAN

Para obtener mayor información sobre la composición y características físicas de la acreción, se realizó un análisis en QEMSCAN en el Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA) de la UDEC, Figura 3.6. Este equipo es pionero en el análisis mineralógico automatizado, es un método instrumental esencialmente no destructivo, de carácter semi-cuantitativo que se basa en la identificación de fases/minerales a través de la combinación de imágenes de electrones retrodispersados y/o de espectros de energía dispersiva (rayos X) captados punto a punto sobre una malla de muestreo en el mineral. Consta de un microscopio electrónico de barrido Tescan Vega LSH y cuatro detectores libre de nitrógeno Bruker XFlash 4010 (Silicon Drift Detector) que permiten una adquisición de información (espectros) dos veces más rápida que los espectrómetros tradicionales. (Ver anexo 11 para más información de la técnica).

Previo al análisis se realiza una desaglomeración de la muestra, luego se forma una briqueta y se pule, por último se realiza un revestimiento (coating) de grafito en la superficie de la muestra.

La imagen y espectro obtenido se ve en las Figuras 4.4 a la 4.10.

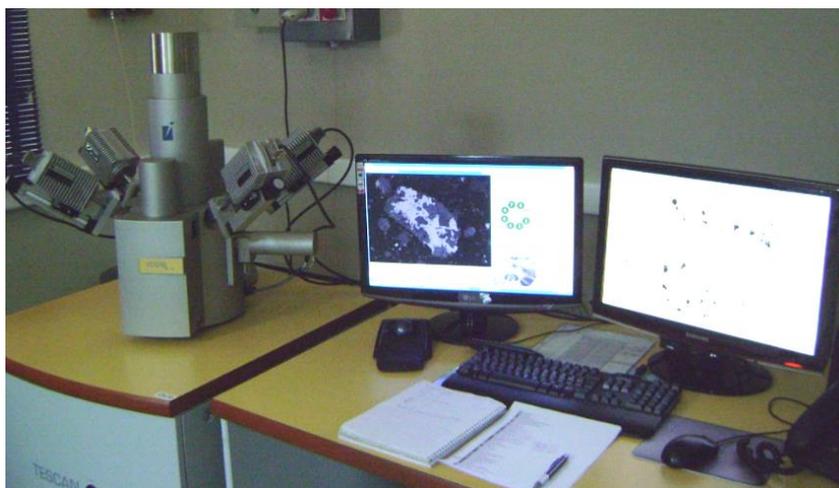


Figura 3.6 Equipo QEMSCAN, Laboratorios GEA- UDEC.

3.1.4 Lixiviación de muestras de acreción

3.1.4.1 Reactivos, materiales, equipos y software.

Reactivos

- Muestras de acreción
- Ácido sulfúrico (96%) HSO_4 $\text{PM} = 98,08 \text{ g/mol}$
- Agua destilada

Materiales

- Agitadores de vidrio
- Erlenmeyer, vidrio de reloj, embudo
- Papel de filtro

Equipos

- Agitador mecánico
- Termostato
- Estufa
- Balanza de 4 cifras decimales
- Equipo de absorción atómica (DIMET)

3.1.4.2 Pruebas de lixiviación

Teniendo en cuenta que no existe en la bibliografía información acerca de lixiviación de acreciones y con el fin de estudiar la solubilidad para estimar el contenido de sulfato en las muestras, se realizó pruebas por disolución en H₂O y en solución ácida partiendo de H₂SO₄ al 96%.

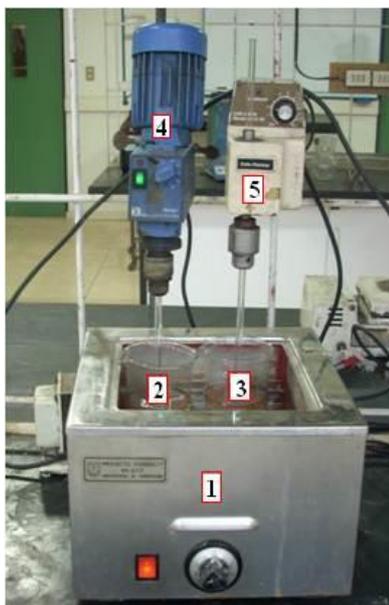
Se llevó a cabo pruebas a 2 temperaturas diferentes variando la concentración de ácido (ver Tabla 3.1) con sistema bajo agitación.

Una prueba A consistió en 4 ensayos de lixiviación a 55°C, en beakers con 200 ml de solución con concentración de H₂SO₄ de 0, 5, 10, y 20 % respectivamente, bajo agitación constante de 100 rpm por 2 horas, y a temperatura constante en termostato. Y una prueba B similar a la prueba A, pero a temperatura ambiente.

El montaje de las pruebas se ve en la Figura 3.7. Las soluciones obtenidas finalmente, fueron filtradas y analizadas por absorción atómica. Los residuos sólidos se secaron y fueron pesados. Los resultados se ven en Tabla 4.4.

Tabla 3.1. Condiciones para la lixiviación de muestras de acreción

	A	B
Solución	T= 55 °C	T ambiente
1	100 % H ₂ O	100 % H ₂ O
2	5% H ₂ SO ₄	5% H ₂ SO ₄
3	10% H ₂ SO ₄	10% H ₂ SO ₄
4	20% H ₂ SO ₄	20% H ₂ SO ₄



- 1 - Termostato
- 2,3 - Muestras de lixiviación
- 4,5 -Agitadores mecánicos

Figura 3.7 Montaje experimental utilizado en pruebas de lixiviación de acreciones. (Laboratorio hidrometalurgia DIMET).

3.1.5 Determinación de la superficie específica mediante análisis por adsorción de nitrógeno

Con el fin de estimar la superficie específica (m^2/g) de la acreción se empleó el equipo analizador automático para la medición precisa de áreas específicas y porosimetría mediante fisisorción, “Micromeritics Gemini 2360”, el cual se muestra en la Figura 3.8.



Figura 3.8 Equipo Micromeritics Gemini 2360 para determinación de la superficie específica y porosidad de una muestra sólida por técnica de adsorción de N_2 . (Laboratorio Catálisis Ing. Química UDEC)

Ver Anexo 8 para más detalles de la técnica. En cuanto a la determinación de superficie específica, las especificaciones del equipo detallan que para que la medición sea fiable, la cantidad de muestra debe ser tal que provea una superficie mínima de 5 -10 m². El error aumenta según se disminuye la superficie total de la muestra. Para un 3% de error, la mínima superficie en el ensayo debe ser 13 m². El resultado se observa en Figura 4.16.

3.1.6 Determinación de la densidad de la acreción

3.1.6.1 Reactivos, materiales, equipos y software

Reactivos

- Muestras de acreción
- Agua destilada

Materiales

- Probeta
- Vidrio de reloj.
- Picnómetro

Equipos

- Balanza (4 cifras decimales)

3.1.6.2 Determinación por principio de Arquímedes

Una muestra de acreción se sumerge cuidadosa y completamente en una probeta de 25 ml de capacidad que contiene un volumen exacto de agua (V_o). Ver Figura 3.9 a). Luego se lee cuidadosamente el volumen final (V_f).

El volumen del sólido corresponde a la diferencia: $V = \Delta V = V_f - V_o$. Con los datos obtenidos se puede determinar la densidad, ya que $\rho_i = m_i / V_i$.

3.1.6.3 Determinación por picnómetro

En la Figura 3.9 b) se observa el recipiente llamado picnómetro. Se inicia la prueba pesando el recipiente. Luego, dentro de este se ingresan finas partículas de acreción y se pesa de nuevo, dando el peso de la muestra. A continuación, se completa el llenado

del picnómetro con líquido, de densidad conocida, donde la muestra es completamente insoluble (en este caso se empleó agua). El peso del líquido desplazado podrá luego determinarse, y así hallar la densidad de la muestra de la siguiente manera:

$$\rho_1 = \frac{m_1}{m_2} \rho_2 \quad (3.1)$$

Donde:

ρ_1 = densidad de la muestra de acreción contenida en el picnómetro

ρ_2 = densidad del agua (o líquido de densidad conocida) contenido en el picnómetro.

m_1 = masa de muestra de acreción contenida en el picnómetro

m_2 = masa del agua (o líquido de densidad conocida) contenido en el picnómetro.

- El picnómetro usa el estándar: ASTM D-854.

Los valores medidos de superficie específica y densidad se ven en el capítulo 4.2.3.

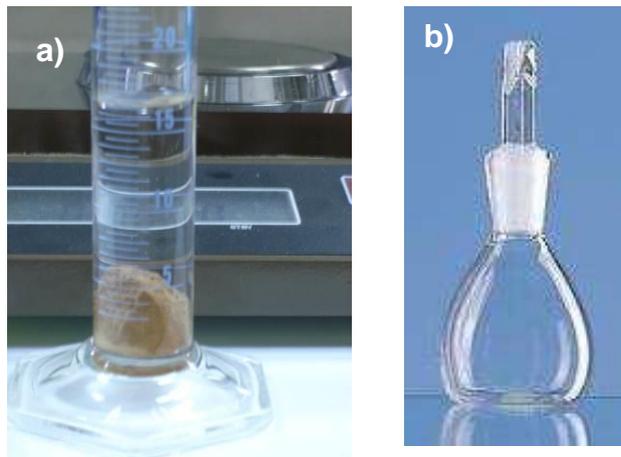


Figura 3. 9 Métodos para medir densidad: a) por principio de Arquímedes, b) por picnómetro.

3.2 BALANCE DE MASA Y CALOR EN EL HORNO DE LECHO FLUIDO BURBUJEANTE PARA LA TOSTACIÓN OXIDANTE DE BLENDA

Se realiza un balance de masa del HLFB para la tostación oxidante de blenda, considerando un flujo de alimentación F_1 (Kg/h), el oxígeno ingresa por la corriente F_2 (Kg/h) y los productos salen con un flujo F_3 (kg/h). El único flujo conocido de datos de planta es el F_1 . Las reacciones a tener en cuenta son las detalladas en el capítulo 2: (2.1) a la (2.8). Los datos termodinámicos empleados se obtuvieron del programa HSC 6.0 y de la referencia [2] “Thermochemical Data of Pure Substances”. En las Tablas 4.6 a la 4.8 se muestran los cálculos y resultados del balance.

Por otra parte, el balance de calor realizado se basó en la ecuación (4.1). Se consideró el sistema en estado estable. En las Tablas 4.9 y 4.10 se detallan los cálculos y resultados adquiridos. Al igual que para el balance de masa, los datos termodinámicos fueron obtenidos del programa HSC 6.0 y referencia [2].

3.3 DETERMINACIÓN DE MECANISMOS DE FORMACIÓN PARA ACRECCIONES PRESENTES EN EL HLFB

3.3.1 Reactivos, materiales, equipos y software

Reactivos

- | | | |
|-------------------------|--------------------------------|--------------------|
| • Óxido de cinc | ZnO | PM = 81,408 g/mol |
| • Óxido de hierro | Fe ₂ O ₃ | PM = 159,688 g/mol |
| • Ácido sulfúrico (96%) | HSO ₄ | PM = 98,08 g/mol |
| • Agua destilada | | |

Materiales

- Crisoles (6)
- Porta muestras fabricado de refractario, ver Figura 3.10 a)
- Pinzas para retirar muestras del horno
- Erlenmeyer, vidrio de reloj, embudo.
- Papel filtro
- Mortero

Equipos

- Agitador mecánico
- Horno eléctrico
- Estufa

- Balanza de 4 cifras decimales
- Equipo de absorción atómica (DIMET)
- Equipo de DRX (GEA)
- Lupa estereográfica Zeiss, modelo Stemi 2000-C. Software Axio visión Zeiss.

3.3.2 Prueba en el horno

Se realizaron pruebas a 6 temperaturas entre 600 a 1100°C, partiendo de una mezcla sintética de ZnO y Fe₂O₃ con el fin de formar ferrita de cinc. La medida estequiométrica según reacción (2.7), se mezcló muy bien en mortero hasta que se observara una sola fase rojiza.

La disposición de las muestras en el horno se muestra en la Figura 3.10 a). A cada temperatura se ingresaron 6 muestras de mezcla en pequeños crisoles los cuales se iban retirando periódicamente. Anterior a esto, se les retiró la humedad sometiéndolas en estufa a 60 °C por 12 horas.

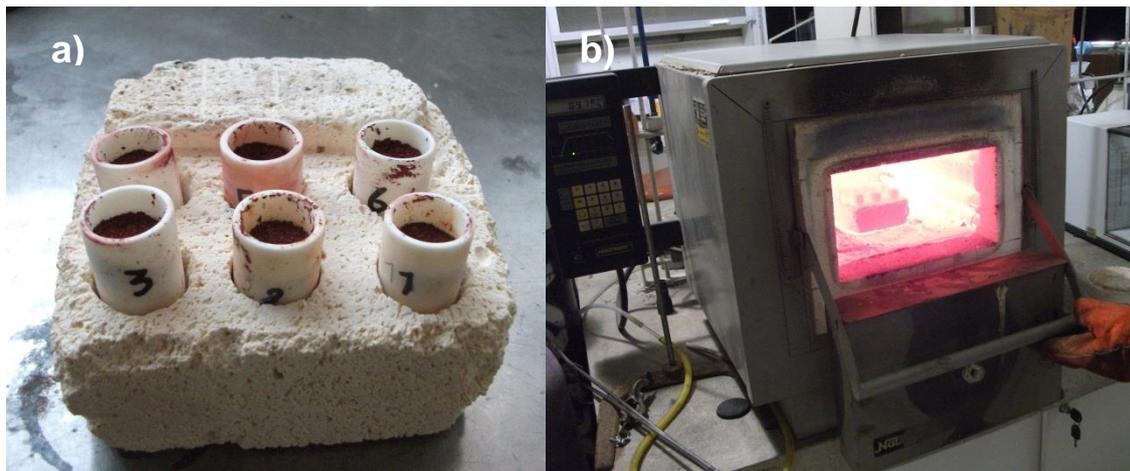


Figura 3.10. Disposición de las muestras en el horno: a) portamuestras fabricado en refractario, b) muestras dentro del horno. (Laboratorio Pirometalurgia DIMET)

En la Tabla 3.2, se indican los periodos de tiempo a los cuales se retiraron las muestras, los pesos iniciales y las temperaturas empleadas. Terminado el análisis, las muestras fueron guardadas en bolsas de plástico y etiquetadas según corresponde.

Tabla 3.2. Peso en g de muestras iniciales tratadas en el horno de 600 a 1100°C gradualmente retiradas.

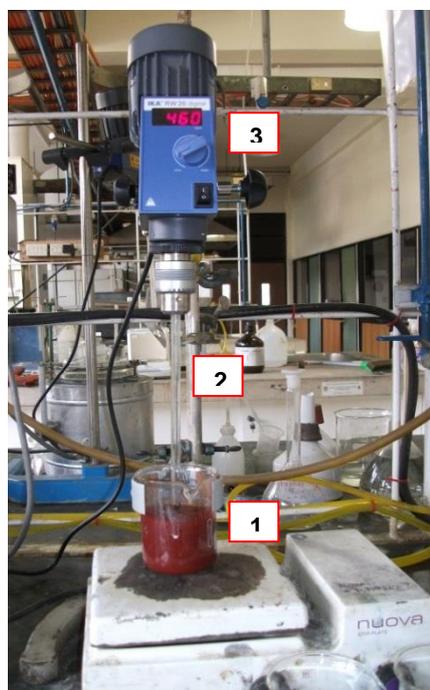
N° Muestra	Temperatura °C						Tiempo
	600	700	800	900	1000	1100	
1	2.5186	2.5142	2.4917	2.5198	2.8631	2.5737	20
2	2.5775	2.6893	2.6928	2.4480	2.8429	2.5213	40
3	2.6006	2.7648	2.6141	2.8281	2.7713	2.7116	60
4	2.4033	2.4852	2.2231	3.0819	2.5821	3.0709	90
5	2.2242	2.4512	2.3976	2.7364	2.5123	2.7597	120
6	2.6689	2.6879	2.6911	2.9254	2.6956	2.6139	180

3.3.3 Pruebas de lixiviación

Las muestras obtenidas del horno fueron lixiviadas con ácido sulfúrico de concentración 30g/L, con agitación a 460 rpm, a temperatura ambiente, por 30 minutos, ver montaje en Figura 3.11.

Posteriormente fueron filtradas y secadas en estufa por 12 hrs a 60°C.

La solución obtenida fue analizada por absorción atómica y el residuo sólido por DRX. Ambas muestras, las tostadas y las lixiviadas, se observaron en la lupa estereográfica Zeiss, modelo Stemi 2000-C, la cual emplea el software Axio visión Zeiss.



1- Mezcla de solución lixivante y muestra a lixiviar.

2- Agitador

3- Regulador de revoluciones /min.

Figura 3.11. Montaje para pruebas de lixiviación. (Laboratorio Hidrometalurgia DIMET)

Hay que tener en cuenta que en ambos análisis se realizó pruebas preliminares con el fin de obtener las condiciones con las cuales se trabajó finalmente. Los resultados se ven en la Tabla 4.11 y 4.12.

3.4 SIMULACION TÉRMICA

3.4.1 Haz de refrigeración en 3D

Con el fin de obtener el perfil de temperatura de un haz de refrigeración del HLFB en estado estacionario, ver Figura 3.12, se empleó un programa de simulación por elementos finitos.



Figura 3.12 Haz de refrigeración del HLFB. T_e = temperatura de entrada del agua, T_s =temperatura salida del agua, v_e = velocidad de entrada del agua, T_L = temperatura del lecho fluido.

Inicialmente, se dibujó el haz en el programa COMSOL y se hizo algunos ajustes en el programa NX6. La malla fue elaborada en ANSYS Meshing 13.0. La simulación se realizó en el programa FLUENT 6.3.26 (Fluent es un programa que utilizó volumen de control). Se consideró que los tubos del haz de refrigeración son de cobre y las condiciones de contorno empleadas son las vistas en la Figura 3.12. Se utilizó las siguientes condiciones de frontera en el programa: velocity inlet (v_e), temperature inlet (T_e), outflow, heat flux (para la parte del lecho del horno). Este último valor fue calculado aplicando la ecuación (4.5), empleando la temperatura de entrada y salida, la velocidad de entrada y el C_p del fluido. Se utilizó agua con propiedades que varían con la temperatura y fija a una presión alta (7 bar), con el fin de garantizar que el fluido sea compresible (líquido) a la salida. Se llevaron a cabo simulaciones a velocidades de 10m/s y 50m/s, para abarcar el rango de velocidad de entrada de agua real entregado por la planta.

Las ecuaciones que se resolvieron fueron las tipo RANS (Reynolds Averaged Navier Stokes) en el método k-omega SST (shear stress transport). También se resolvió la

ecuación de calor. Para resolver las ecuaciones en este programa se utilizaron los métodos de Power Law. Como se trata de un problema complejo, se empleó un computador HP Z800 con 48 GB RAM. En el anexo 10, se pueden ver las características del horno a simular.

3.4.2 Zona del lecho con el haz en 2D

Con el fin de obtener el perfil de temperatura en la zona donde interactúa el lecho y el haz de refrigeración del HLFB en estado estacionario, ver Figura 3.13, se empleó el programa COMSOL 3.4 simulación por elementos finitos.

El dibujo, la malla en modo automático y la simulación se realizó en el programa COMSOL 3.4. Los ajustes de subdominio, ajustes de contorno y las condiciones de contorno empleadas se ven en las Tablas 3.3, Tabla 3.4 y Figura 3.13 respectivamente.

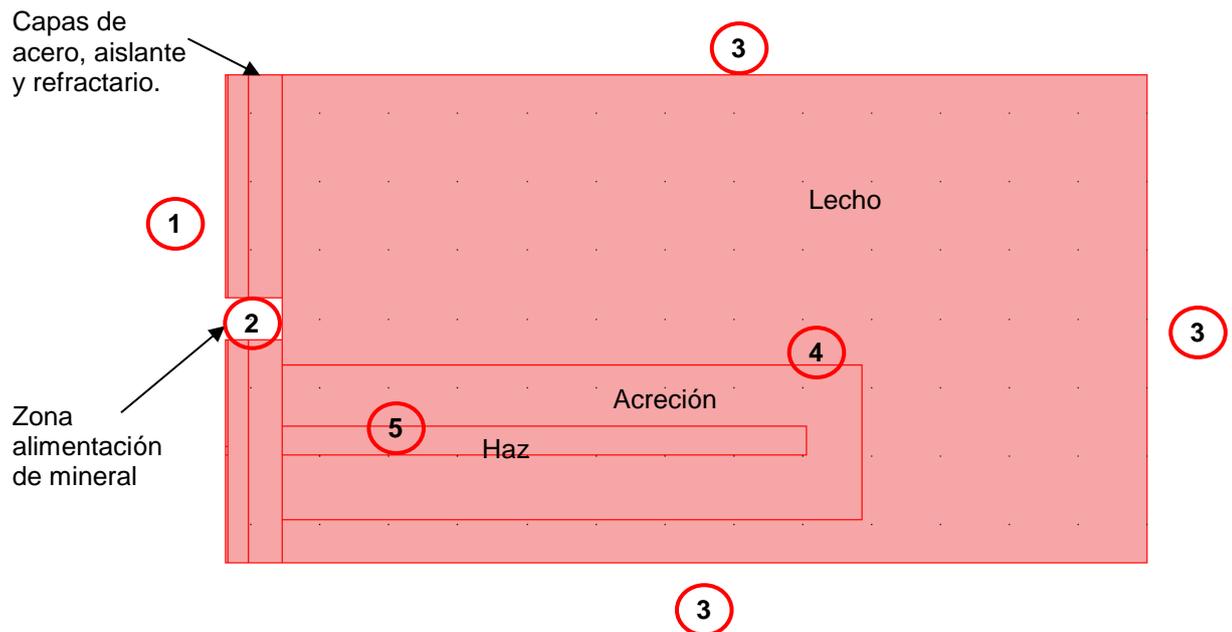


Figura 3.13 Condiciones de contorno en zona del lecho con el haz de refrigeración del HLFB (caso I).

Tabla 3.3 Ajustes de subdominio (caso I y II)

Material	Propiedades		
	ρ (Kg/m ³)	Cp (J/(KgK))	k (W/mK)
Acero	7850	475	44.5
Aislante	115	840	0.04
Refractario	280	970	0.8
Acreción	4423	522.469	0.80
Haz de refrigeración	2700	385	400
Lecho	5638	435.868	14.45

Tabla 3.4. Ajustes de contorno (caso I)

	Condiciones de Contorno	Constantes
1	$T_{\text{Superficie}} = 40^{\circ}\text{C}$	$T_f = (T_a - T_s)/2$
2	$q_1 = h_1(T_s - T_a) + (e_1 * r * (T_s^4 - T_a^4))$	$T_s = 40^{\circ}\text{C}, T_a = 25^{\circ}\text{C}, e_1 = 0.066,$
3	$T_{\text{Lecho}} = 945^{\circ}\text{C}$	$r = 5,6704 * 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$
4	Continuidad	$h_1 = 0.086 + (9 * 10^{-6} T_f) - (4 * 10^{-9} T_f^2)$
5	$q_2 = h_2(T_h - T) + (e_2 * r * (T_h^4 - T^4))$	$h_2 = 452 \text{ W/m}^2\text{K}, e_2 = 0.02,$ $T_h = 500^{\circ}\text{C}$

Se resolvió la ecuación de calor en estado estacionario, por un método de sistema lineal Directo UMFPAK, con un número máximo de 25 iteraciones y $1 * 10^6$ de tolerancia relativa.

De la misma forma se simuló la zona del lecho pero sin presencia del Haz de refrigeración. Las condiciones empleadas se ven en la Figura 3.14 y Tabla 3.5.

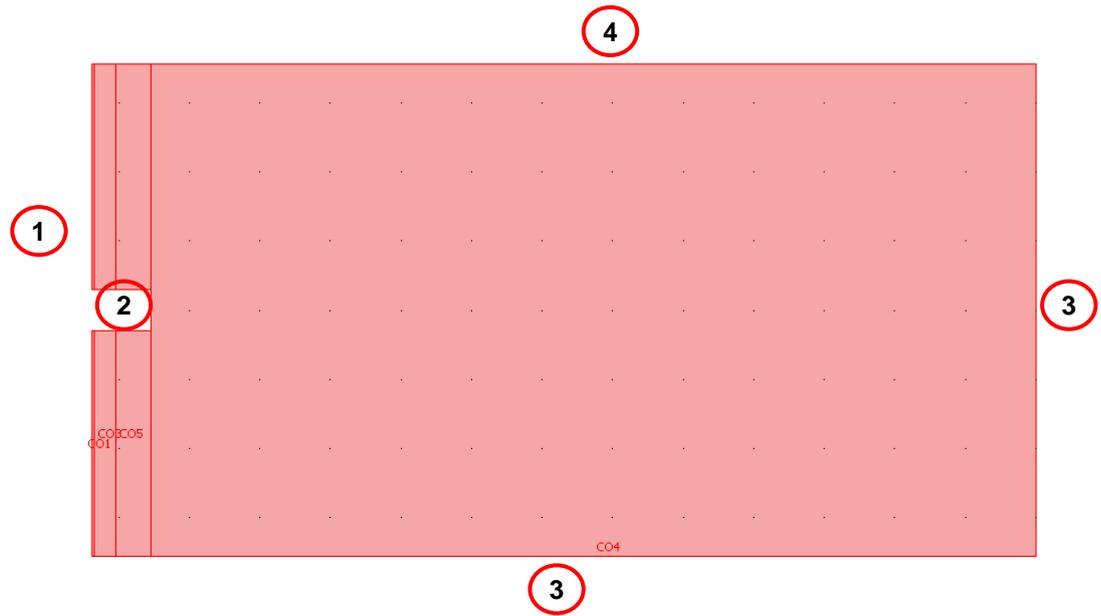


Figura 3.14 Condiciones de contorno en zona del lecho sin el haz de refrigeración del HLF (caso II).

Tabla 3.5. Ajustes de contorno (caso II)

	Condiciones de Contorno	Constantes
1	$T_{\text{Superficie}} = 40^{\circ}\text{C}$	$T_f = (T_a - T_s)/2$
2	$q_1 = h_1(T_s - T_a) + (e_1 * r * (T_s^4 - T_a^4))$	$T_s = 40^{\circ}\text{C}, T_a = 25^{\circ}\text{C}, e_1 = 0.066,$
3	945°C	$r = 5,6704 * 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$
4	$q_4 = h_z(T - T_L) + (e_z * r * (T^4 - T_L^4))$	$h_1 = 0.086 + (9 * 10^{-6} T_f) - (4 * 10^{-9} T_f^2)$ $h_g = 1 \text{ W/m}^2\text{K}, e_z = 0.250, e_g = 0,28,$ $T_{su} = 975^{\circ}\text{C}$

REFERENCIAS CAPITULO 3

[1]

<http://www.outotec.com/files/Technology/Documents/Newlogobrochures/RoastingAsturianaESP.pdf>

[2] Ihsan Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, 3ra edición, VCH, 1995.

CAPITULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo, se detallan los resultados de la caracterización realizada a la muestra de acreción retirada del horno de lecho fluido burbujeante en cuestión.

Esta caracterización es la base del análisis fisicoquímico realizado, el cual junto al perfil de temperatura del haz de refrigeración obtenido con el programa de elementos finitos y el análisis del mecanismo de formación propuesto para la formación de acreciones, proporcionan todas bases para el desarrollo de esta tesis.

Un artículo sobre la caracterización de acreciones obtenidas de un horno de lecho fluidizado para la tostación de blenda ha sido publicado en la revista DYNA de la Universidad Nacional de Medellín – Colombia, referencia [1]. Otro artículo sobre el mecanismo de formación de ferrita de cinc y simulación de un haz de refrigeración se está preparando para enviarlo a la revista.

4.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LA ACRECIÓN

4.1.1 Análisis cuantitativo e identificación de fases predominantes

Los resultados obtenidos en el análisis químico cuantitativo realizado a la muestra de alimentación, según Tabla 4.1, afirman que está compuesta de una mezcla mineral rica en cinc, y cantidad importante de Pb, SiO₂, Fe, S y elementos traza.

Tabla 4.1. Composición química de muestras de alimentación y de la acreción.

Composición	Alimentación % (peso)	Acreción % (peso)
Zn	52.521	37.04
S _{total}	31.443	-
S (como SO ₄ ²⁻)	-	16.7
SO ₄ ²⁻	-	50.15
Fe	7.055	4.55
SiO ₂	2.433	3.23
Pb	1.945	2.03
Cu	0.578	0.31
CaO	0.4386	-
Ca	-	0.1
MgO	0.1592	-
Al	0.1674	-
Cd	0.1834	-
Cl	0.014	-

En el análisis químico cuantitativo de la muestra de acreción, se obtuvo una mayor cantidad de Zn y Pb. También se detectó SiO₂, que posiblemente se encuentra presente como Zn₂SiO₄, según DRX de la Figura 4.1, u otros componentes de sílice del mineral. El Zn₂SiO₄ se podría haber formado por reacción de silicatos con el ZnO en fase vapor^[2], o proveniente de la alimentación, ya que este compuesto se encuentra como mineral secundario en la zona de oxidación de los yacimientos de cinc^[3]. Como se ve en la Tabla 4.1, el depósito de acreción se encuentra fuertemente sulfatado. Esto hace que las concentraciones de los elementos minoritarios se diluyan. Como el Ca y Cu están como elementos minoritarios, se consideró que la formación de CaSO₄, y la de CuSO₄ o CuO*Cu SO₄ no se analizaría para este caso.

Por otra parte, el Fe a diferencia del Pb, tiene poca afección por el azufre y sólo reacciona para formar ferritas de cinc o uniones con el oxígeno en diferentes estados de oxidación^[4], por este motivo, se descarta también la presencia de sulfatos de hierro.

La cantidad elevada de azufre detectada como sulfato, fue comprobada mediante el análisis por DRX y reveló, según Figura 4.1, la presencia de sulfatos de cinc y sulfato de plomo. Este análisis también muestra otras fases presentes como óxidos de hierro, de cinc, sulfuro de hierro y ferrita de cinc, algunas de estas fases provienen del tostado original del reactor. La muestra es heterogénea, y contiene mayoritariamente sulfatos de cinc y de plomo, y en menor cantidad fases como sulfuros, silicatos y óxidos.

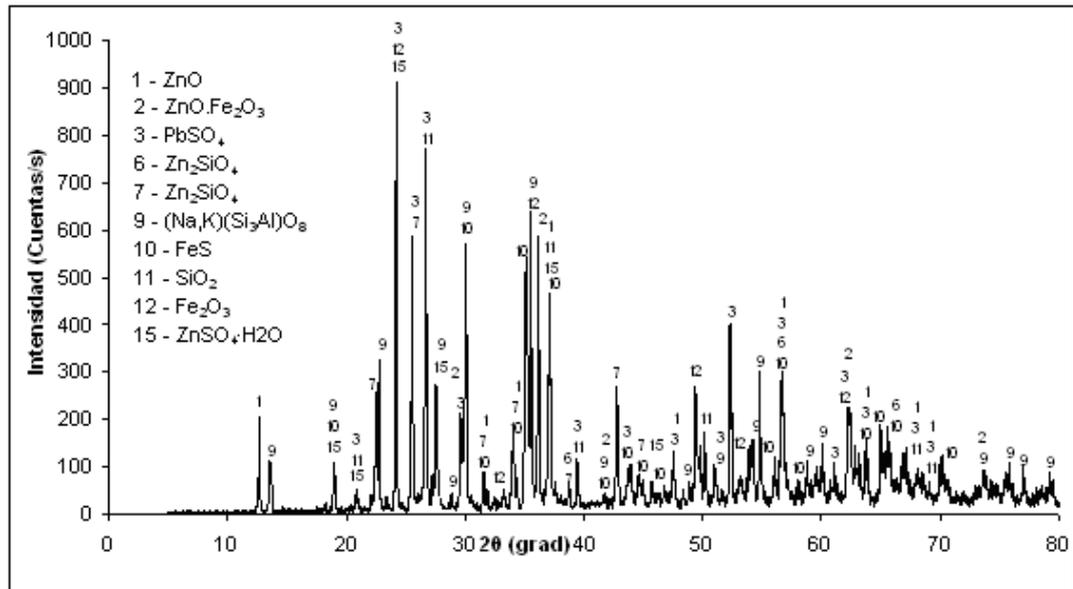


Figura 4.1. Difracción de rayos X de la muestra de acreción.

4.1.2 Análisis de Imagen

4.1.2.1 Análisis Micrográfico

En la Figura 4.2, se muestran imágenes obtenidas a través del microscopio óptico que permiten observar la textura y algunos tamaños de partículas que conforman la acreción.

La Figura 4.2 a) y 4.2 b), muestran una superficie de aglomerados de color rojizo-amarillento, con disgregación de aglomerados de color más oscuro y partículas libres de color claro con textura de silicato.

El tamaño de estos pequeños aglomerados varía en un amplio rango. Las partículas de menor tamaño van de 6 a 20 μm y aumentan a tamaños hasta 900 μm , como se muestra en las Figuras 4.2 c) y 4.2 d). Se trata de partículas pequeñas en el rango de tamaño de un aerosol (ver anexo 3), que se aglomeran, depositan y pasan a formar la acreción por algún mecanismo de deposición y crecimiento que favorece la acumulación de sulfatos.

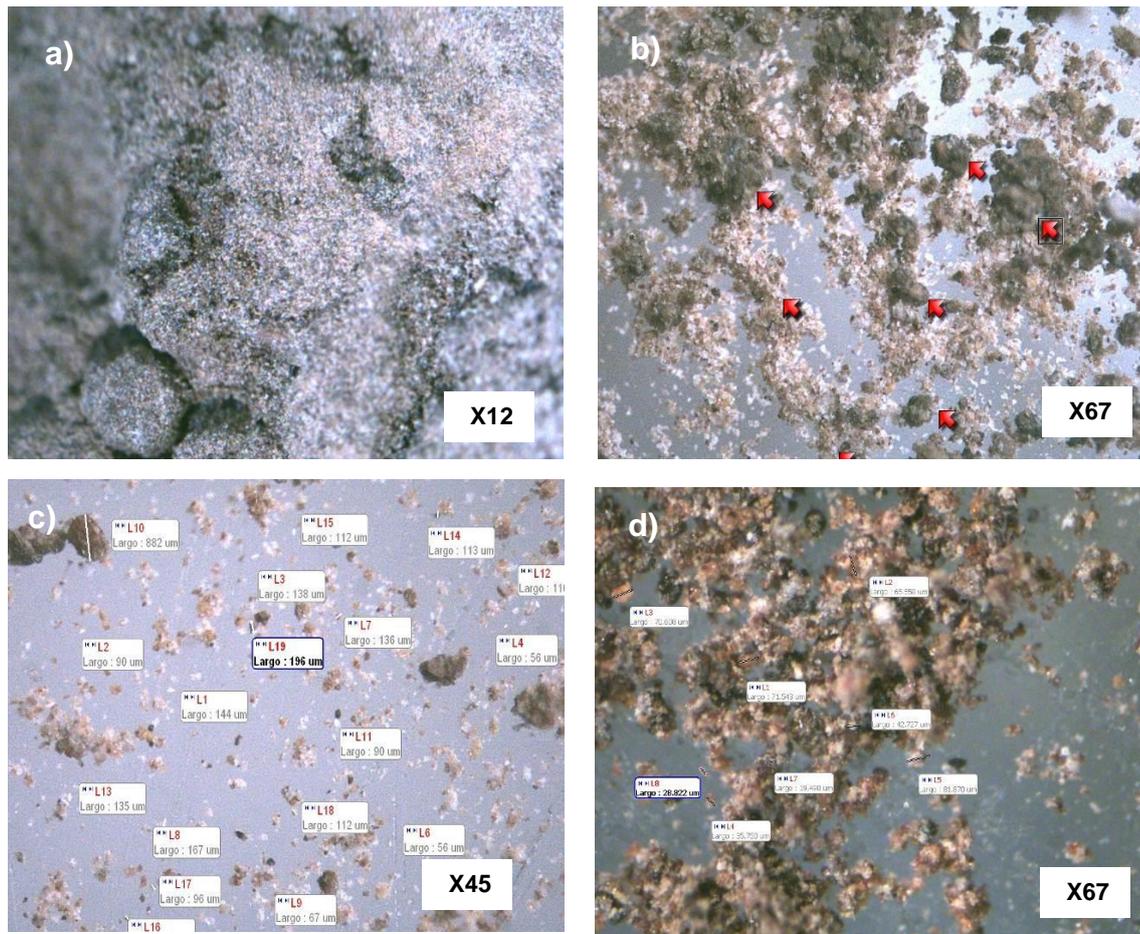


Figura 4.2. Micrografías de muestra de acreción: a) superficie del aglomerado, b) disgregado y aglomerado, c) y d) tamaños de partícula.

4.1.2.2 Microscópio electrónico de barrido (SEM)

Con el análisis de las imágenes de electrones retrodispersados de la muestra de acreción, se identificaron las fases presentes y su morfología. Las observaciones se realizaron a muestras de acreción en trozos y disgregados. Las Figuras 4.3 a) y 4.3 b) revelan la existencia de una fase en el borde de la partícula. En las Figuras 4.3 c) y 4.3 d) se observaron los puntos donde se realizaron los análisis descritos en la Tabla 4.2. Estos análisis elementales ofrecen espectros que muestran la presencia de sulfato de plomo detectado previamente por difracción de rayos X, y observado en menor proporción de color blanco en la fase encontrada en el borde de la partícula. Las fases de tonos grises, corresponden a sulfatos de cinc y ferrita de cinc. La superficie se ve poco porosa y rugosa. La mayoría de las fases analizadas corresponden a sulfato de plomo y sulfato de cinc, como se identificó en la Figura 4.1.

A partir de los resultados descritos en la Tabla 4.1 y de los correspondientes anteriores, se puede afirmar que las aglomeraciones que se generan sobre los haces del horno,

constituyen masas de gran dureza, densificadas por la presencia de sulfatos básicos y complejos de cinc, que son influenciados por la condensación de sulfatos de plomo, formados a partir de la volatilización del sulfuro y su reacción en la fase gas con el oxígeno presente en altas concentraciones.

V. K. Codina et al. ^[5], sientan un precedente de que los sulfatos de plomo actúan como agentes aglomerantes, corroborando lo que se ha analizado. Para el caso del cinc, la reacción parece haberse desplazado hacia los sulfatos debido a altas presiones parciales de oxígeno, aunque, D.G Holder ^[6] afirma que es posible la ocurrencia de un fenómeno de volatilización análogo al del plomo. Estos sulfatos condensan debido a las bajas temperaturas relativas existentes en los haces del horno, fenómeno que se puede ver agravado por factores que ayudan a disminuir la temperatura, como la incidencia de aire secundario o de agua de inyección directa.

También, D.G Hodder ^[6], afirma que los niveles elevados de algunos elementos en las acreciones involucran un mecanismo diferente al simple arrastre de sólidos en el lecho fluidizado, para participar en la formación de la acreción. Además, que si los niveles de sulfato en la caldera, ciclones o electrofiltros aumentan, puede ser debido a que la formación a través de la reacción con SO_3 , tiene lugar donde las temperaturas son más bajas y el SO_3 alcanza su concentración máxima.

Según los antecedentes que se tienen, se puede afirmar que un conjunto de fenómenos del cual hace parte el impacto inercial por arrastre de sólidos, la difusión de vapores, la presencia de fases fundidas formadas a baja temperatura ^[6,7] (ver anexo 4), podrían contribuir en la formación de estos depósitos, obteniéndose la acreción vista en el análisis de imagen de la Figuras 4.2 y 4.3.

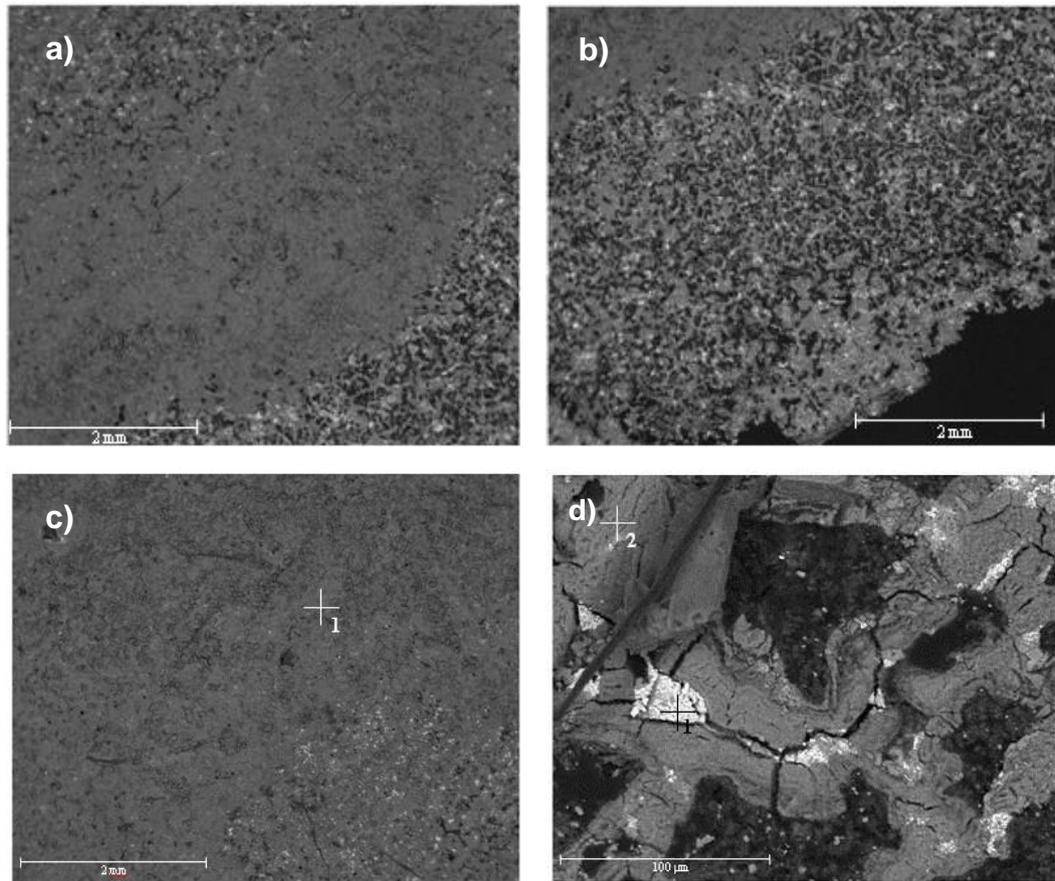


Figura 4.3. Imagen de electrones retrodispersados en muestra de acreción: a) y b) fase en el borde de la muestra (zonado), c) detalle de zonas en la muestra, d) ampliación del zonado.

Tabla 4.2. Análisis del punto 1 indicado en la Figura 4.3 c); y puntos 1 y 2 indicados en la Figura 4.3 d).

Figura 4.3 d)	Análisis en % atómico					
Spectrum	O	S	Ca	Fe	Zn	Pb
Spectrum 1	68.43	15.77	1.65	-	0.82	13.33
Spectrum 2	51.64	35.95	-	2.00	10.42	-
Figura 4.3 c)						
Spectrum 1	70.09	11.36	-	0.41	18.13	-

4.1.2.3 Análisis QEMSCAN

El proceso de análisis consistió en confeccionar una lista de fases, que estuvieran relacionadas a los porcentajes de elementos que entregara el equipo QEMSCAN, esto se realizó barriendo una zona de área pequeña o grande según se quisiera. Obviamente los porcentajes no son exactos porque en cada sitio que se analiza a veces pueden existir varias fases y a veces combinadas. Por ello se utilizó por conveniencia nomenclatura Zn-O, Zn-Fe-O, etc. Para esto se basó en el DRX de la Figura 4.1, también orientándose en las fases que mostraba este análisis.

La dificultad estaba en la gran cantidad de elementos y combinaciones de fases, por ello se muestran sólo las más importantes y muchas se asignaron dentro de la ganga.

La Figura 4.4 muestra dos imágenes donde se clasifican las partículas de acreción por tamaño de mayor a menor. La imagen en blanco y negro también muestra la morfología de las partículas, la otra imagen muestra fuera de la clasificación por tamaño, las fases presentes en cada partícula identificadas por diferentes colores. A simple vista se puede decir que son pocas las partículas grandes, predominan las partículas de tamaño menor, además las partículas grandes son aglomerados. Se ve predominancia de fases color azul (Zn-S), celeste (Zn-O), rosa (Zn-Fe) y algunas rojas (Pb).

En la Figura 4.5 se puede observar también de una forma más clara la clasificación de las partículas por tamaño. Notoriamente se puede decir que en la acreción predominan partículas pequeñas.

En total en la muestra de acreción analizada se detectaron 30484 partículas. Con esta cantidad de partículas se hizo un análisis estadístico (ver anexo 12), el cual mostró que aproximadamente el 50 % de las partículas que integran la acreción tienen un tamaño entre 3 y 4 μm , seguido por el 12.944 % en el rango 7 a 8 μm ; los datos de tamaño de partícula de acreción no siguen una distribución normal. Se debe tener en cuenta que el análisis en QEMSCAN no analiza partículas de tamaño menor a 3 μm . En menor porcentaje con un 0.010%, se encontró partículas de tamaño en el rango $140 > X < 165 \mu\text{m}$.

La Figura 4.6 muestra el gráfico de número de partículas por rango de tamaño, donde se ve la distribución de tamaño de partícula que integra la acreción. En el anexo 5 se detalla la Tabla de tamaño de partícula (μm) y % Acumulado de tamaños.

Como se observó en el análisis micrográfico, la acreción está formada por pequeños aglomerados de partículas que varían en un amplio rango de tamaño.

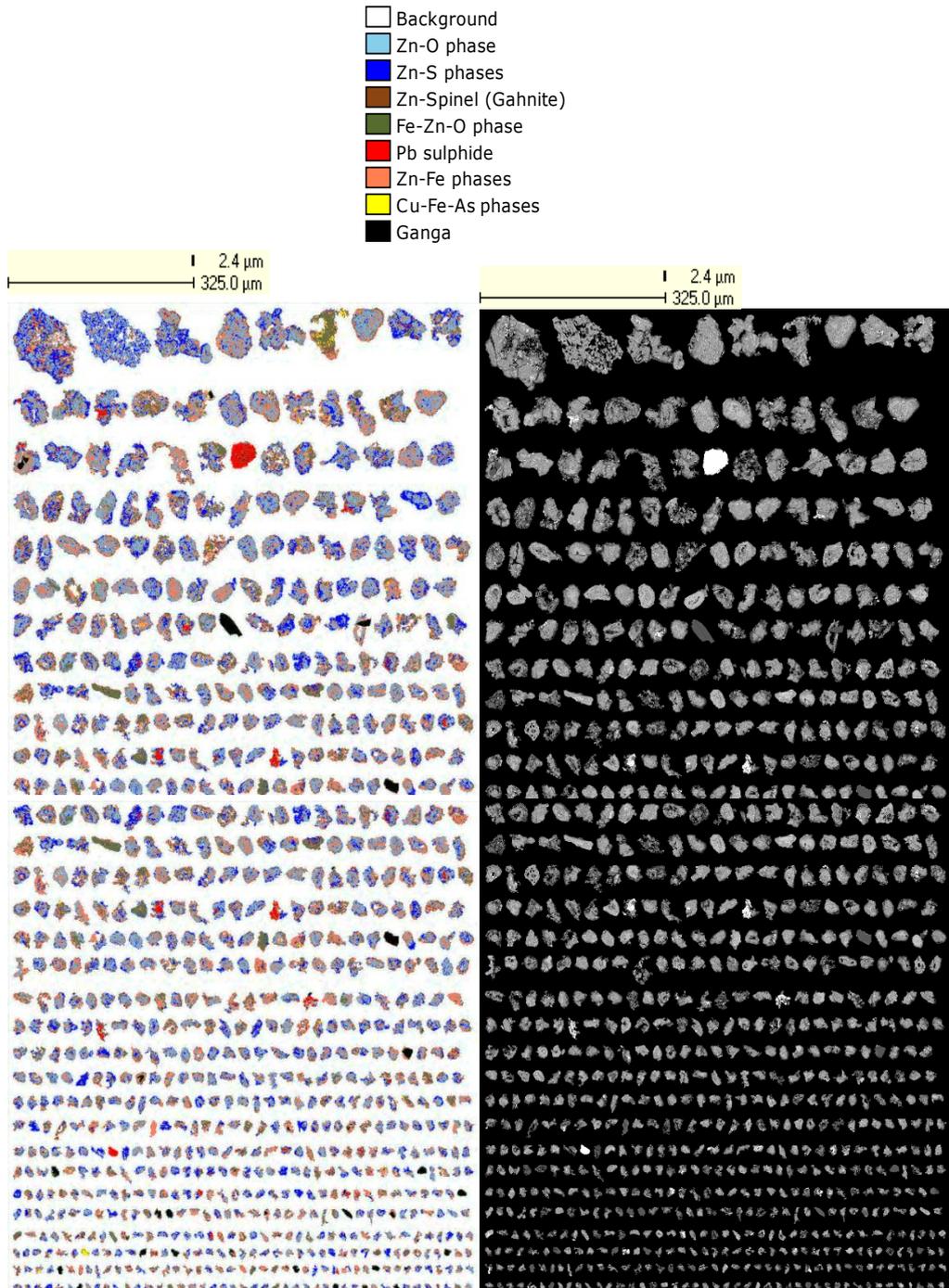


Figura 4.4. Clasificación de partículas por tamaño e identificación de fases presentes en cada partícula, imagen obtenida en QEMSCAM.

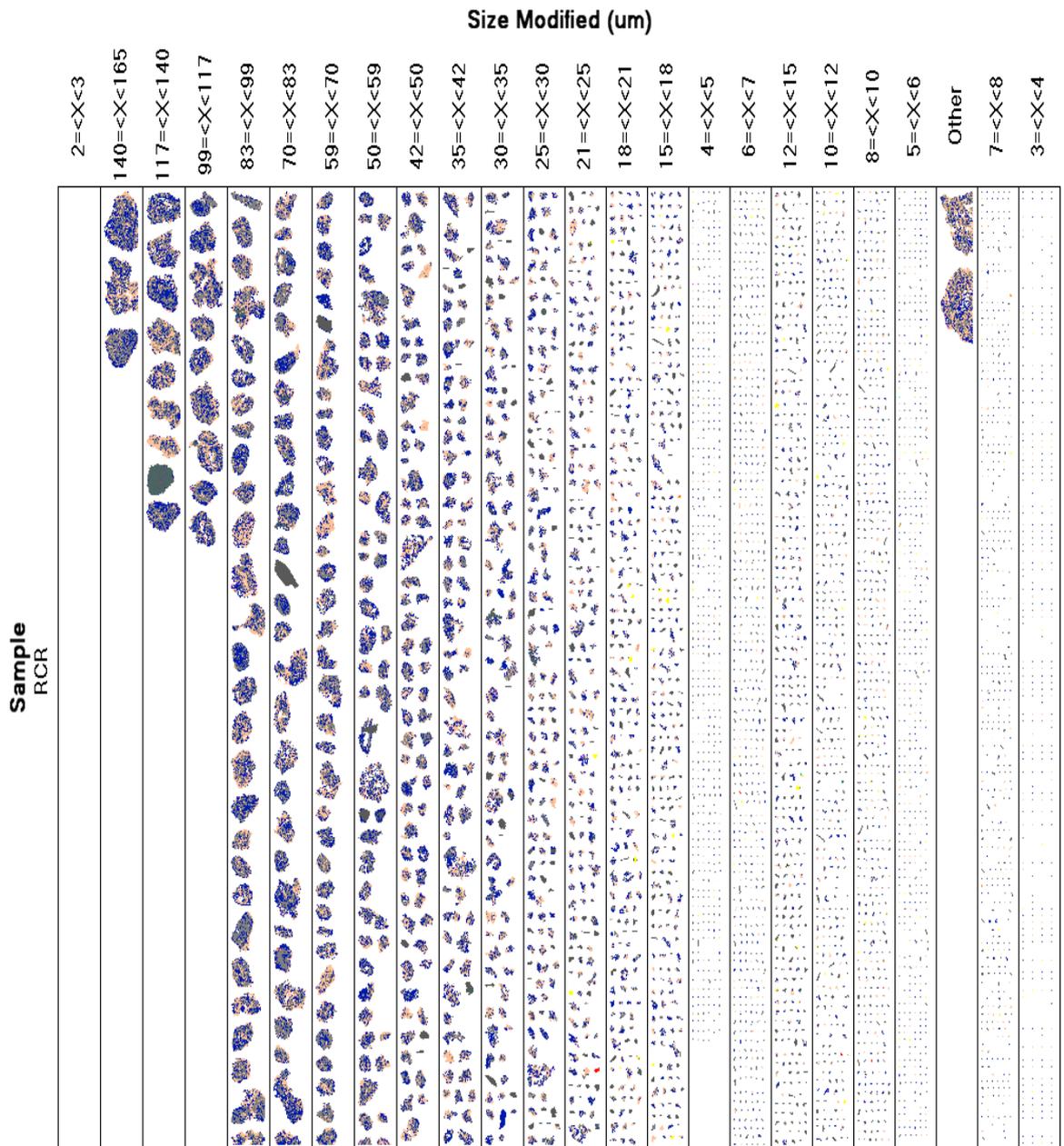


Figura 4.5 Clasificación de partículas por tamaño en análisis QEMSCAN.

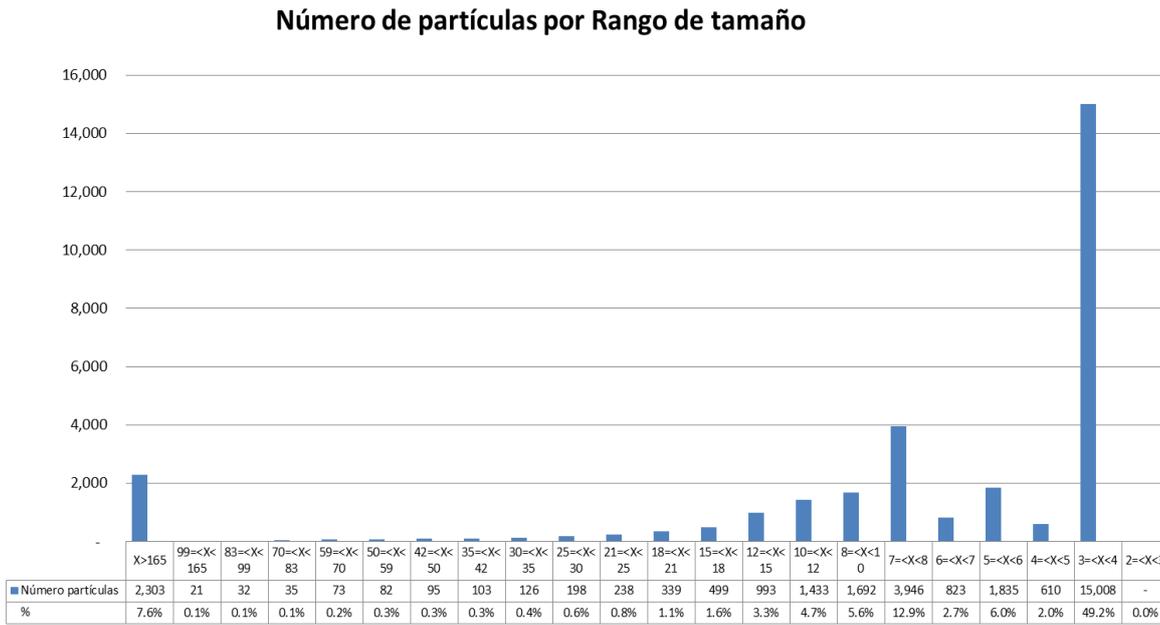


Figura 4.6. Gráfico de número de partículas por rango de tamaño.

Continuando con el análisis, se eligió algunas partículas más o menos representativas en tamaño y especies para fotografiar.

Las Figuras 4.7 y 4.8, muestran las imágenes BEI de las partículas A y B respectivamente, sometidas al análisis en QEMSCAN de una muestra de acreción seleccionada.

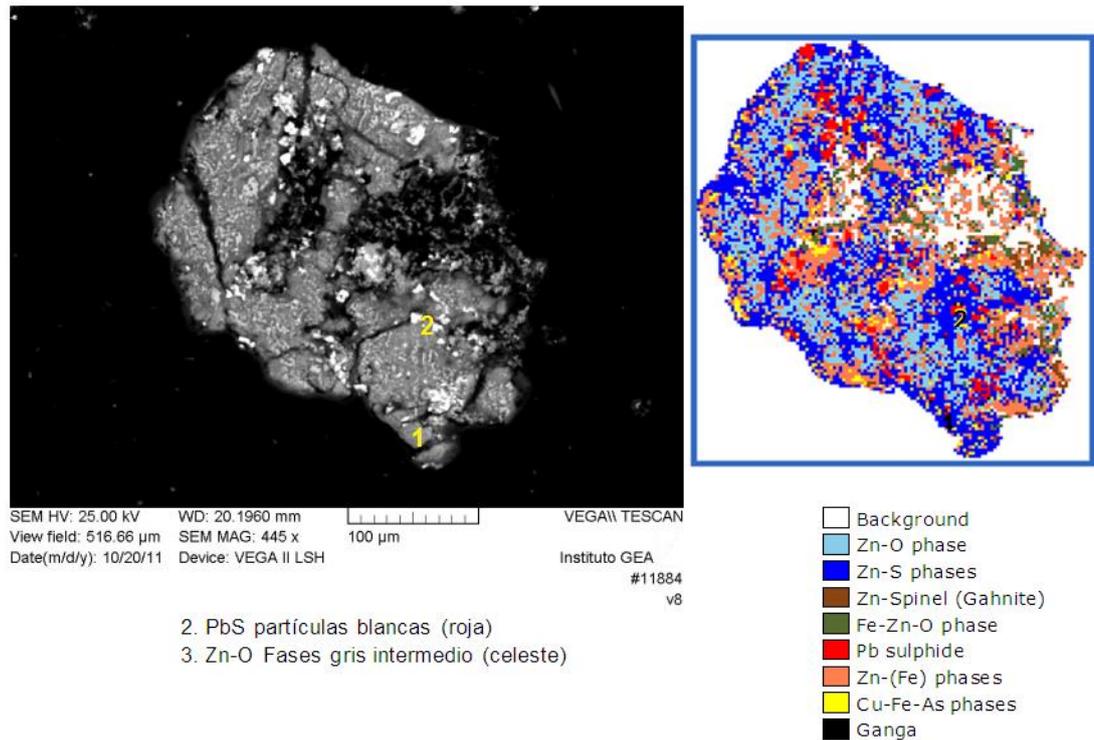


Figura 4.7 Imagen BEI de análisis en QEMSCAN para la partícula A seleccionada de una muestra de acreción analizada.

En el análisis de los 2 puntos realizados a la partícula A (Figura 4.7), se puede observar que predominan las fases azul (Zn-S), roja (PbS) y celeste (Zn-O). Se aprecia claramente que las fases roja, blanca y verde, se encuentran en zonas segregadas, mientras que las zonas celeste y azul se encuentran distribuidas por toda la partícula.

Se podría decir que en esta partícula hay sulfatos de plomo o fases de Plomo que juegan el papel de aglomerantes de las especies de sulfato de cinc y ferrita de cinc. Resultado que corrobora lo obtenido en análisis anteriores.

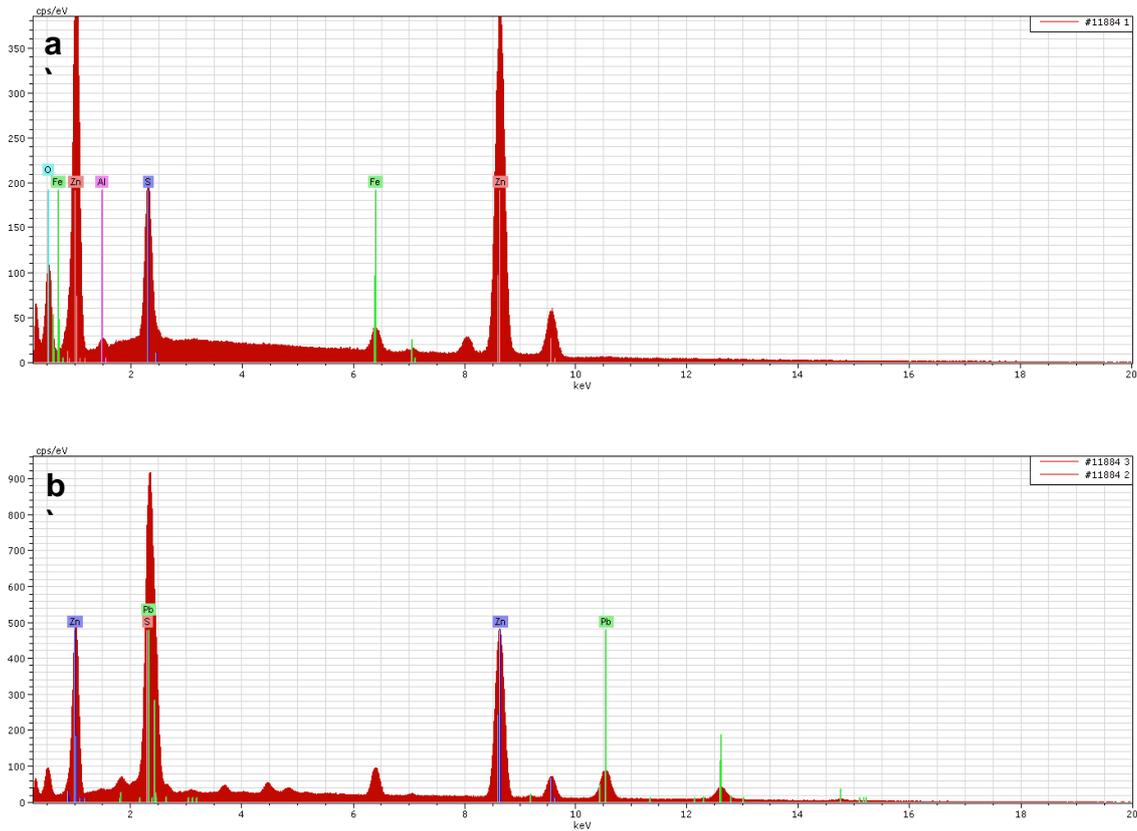


Figura 4.8. Espectros obtenidos del análisis QEMSCAN: a) punto 1 y b) punto 2; señalados en la partícula A analizada.

Los espectros mostrados en la Figura 4.8 para la partícula A muestran picos predominantes de Zn, Pb, Fe, S, O. Además corroboran la presencia de fases que fueron previamente identificadas en análisis anteriores como ZnO, ZnSO₄ y ZnFe₂O₄; además de otras especies minoritarias provenientes del tostado original.

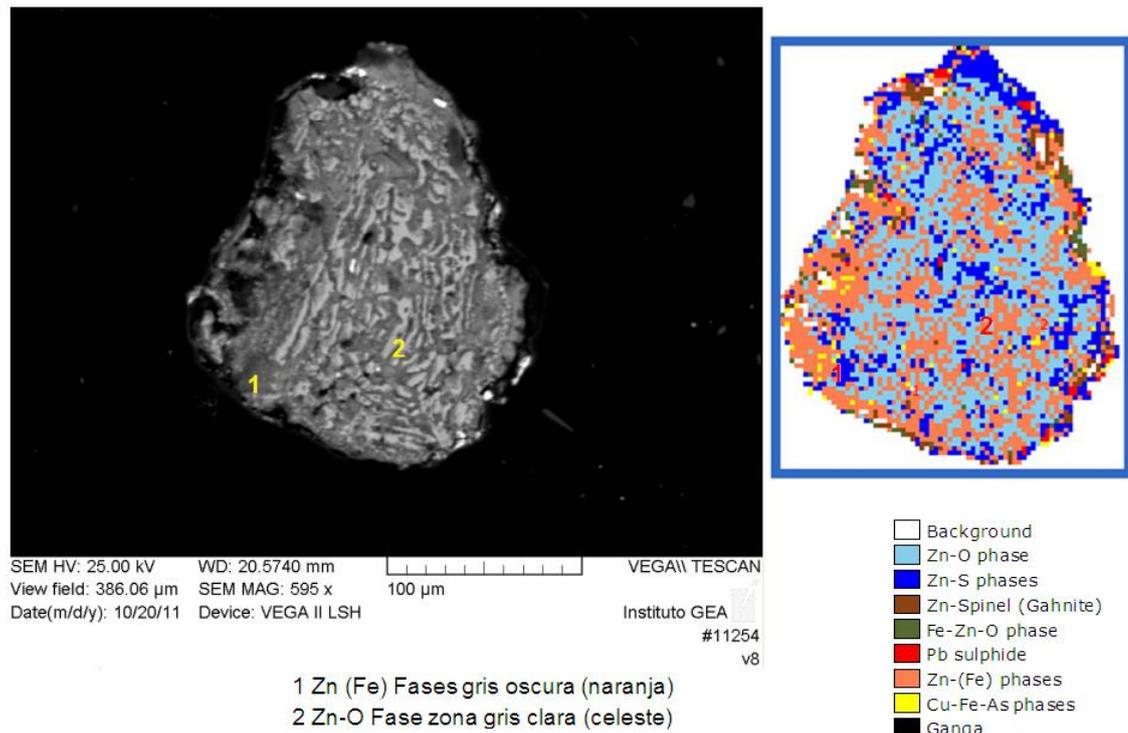


Figura 4.9 Imagen BEI de análisis en QEMSCAN para la partícula B seleccionada de una muestra de acreción analizada.

En el análisis de los 2 puntos realizados a la partícula B (Figura 4.9), se puede observar que predominan las fases naranja (Zn-Fe), y celeste (Zn-O). Se aprecia claramente que estas 2 fases se encuentran distribuidas por toda la partícula, la cual es de forma irregular.

Se podría decir que en esta partícula hay presencia de ferrita de cinc y sulfato de cinc. La Figura 4.10 muestra los espectros obtenidos de los puntos analizados en la partícula B, y resalta picos de gran intensidad como son los de Zn, Fe, S y O

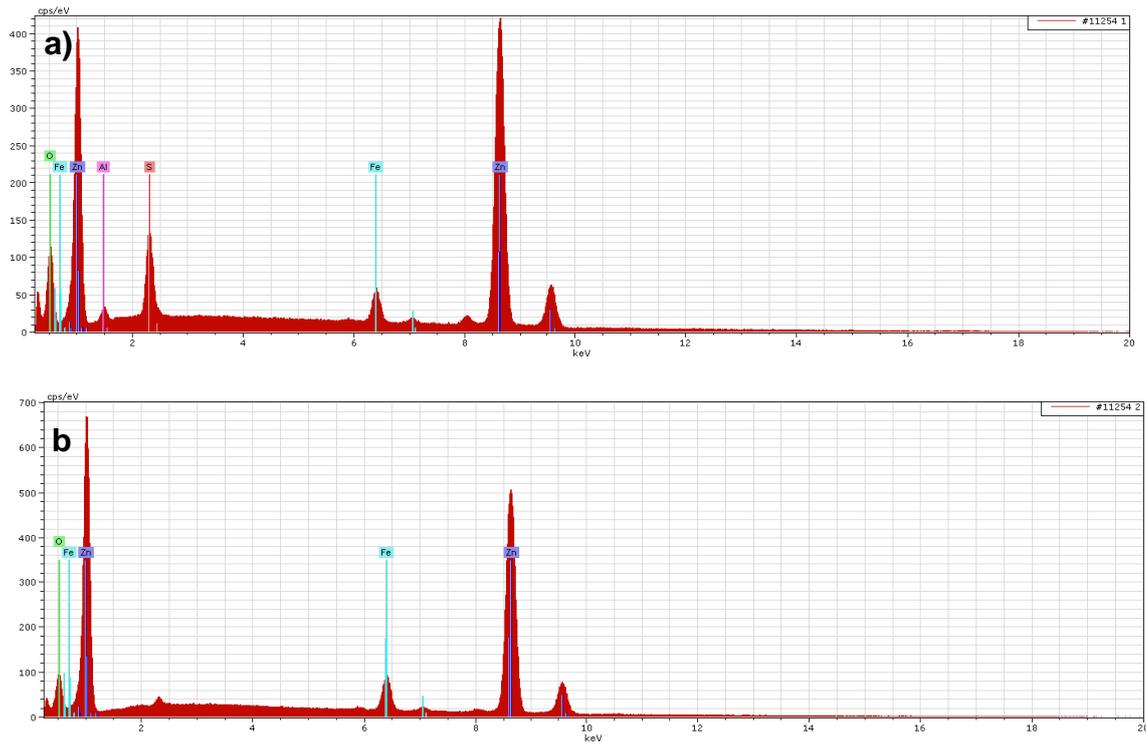


Figura 4.10. Espectros obtenidos en análisis QEMSCAN: a) punto 1 y b) punto 2; señalados en la partícula B analizada.

En anexo 5 se detallan las imágenes BEI de otras 2 partículas analizadas.

En el análisis QEMSCAN realizado a muestras de acreción se debe considerar:

a) Existe la posibilidad de que especies solubles podrían haberse disuelto en el pulido ya que éste se hizo con agua y hay algunos indicios de cavidades en las fotos.

b) Las tonalidades de las fotos, no corresponden necesariamente a lo real visto en microscopía estereoscópica. Es decir algo que se ve blanco o claro en QEMSCAN no necesariamente corresponde a una especie blanca o clara real.

c) Una hipótesis que se tenía mientras se realizaba el análisis era que el material aglomerante debería estar en partículas pequeñas pero el equipo no permite realizar un análisis de las partículas muy pequeñas (menores de 3 μm). Sin embargo, estas partículas también deberían estar adheridas en la superficie de las más grandes. Claro que si son solubles, estarían en bajo porcentaje, debido a lo comentado en punto a).

Cabe destacar que la segregación según QEMSCAN, no es homogénea, por ello en una porción de acreción, se pueden encontrar especies (elementos) distintos que en otra porción.

4.2 ANALISIS FISICOQUÍMICO

Con los resultados de la caracterización fisicoquímica realizada a muestras de acreción, se construyen diagramas de estabilidad para corroborar y obtener más información de las fases presentes en la muestra. Algunas otras pruebas como aquellas de lixiviación y superficie específica para obtener más información sobre sus propiedades fisicoquímicas, son realizadas.

4.2.1 Termodinámica del sistema Zn-Fe-Pb/SO₂ (g)-O₂ (g)

De los diagramas de estabilidad construidos, Figura 4.12 y 4.16 se observa:

a. Temperatura nominal de tostación 900°C

Partiendo de elevadas temperaturas de operación en la tostación, la blenda ZnS reacciona con la atmósfera para formar óxido de cinc (ZnO). Lo mismo ocurre con el contenido de sulfuro de plomo (PbS) y hierro (FeS), transformándose en óxidos PbO y Fe₂O₃. Sin embargo, la existencia de estos óxidos da la fuerte posibilidad de reaccionar entre ellos, dando lugar a ferrita de cinc ZnFe₂O₄, de acuerdo a la reacción



En consecuencia, a las temperaturas nominales de tostación cercanas a 900°C, el cinc se transforma mayoritariamente a ZnO y algo de ferrita ZnFe₂O₄ de acuerdo al balance de Fe₂O₃ disponible. J.Beretka et al. [36], afirma que la mezcla de óxido de cinc y óxido de hierro (III) altamente reactivo, a una temperatura cercana a 450 °C y en presencia de aire, permite la formación de esta ferrita, asociada a fenómenos de difusión en la superficie de la partícula.

La formación de ferrita durante la tostación en lecho fluidizado de concentrados de cinc, presenta dificultades en la separación y eliminación de hierro y en la recuperación de cinc [6,8,9,10,11]. Depende mucho de la naturaleza física del mineral original, si el mineral consiste de fases separadas de FeS y ZnS, se oxidará formando fases separadas de Fe₂O₃ y ZnO, y una formación de ferrita acontecerá a un largo tiempo. Si por otro lado el mineral original forma una solución sólida de FeS en ZnS, se favorecerá la formación de ferrita, pues si el hierro está en forma sustitucional en la blenda, la formación de la

ferrita, es inmediata y completa. Incluso si el hierro está como pirita, a la temperatura de tostación de 900°C, el 90% del hierro pasará a formar ferrita [12].

Experimentalmente, A. C. Orfelina [11], ha encontrado que la formación de ferrita de cinc es menor si la tostación es rápida y a altas temperaturas, por otro lado, para tostación lenta y a bajas temperaturas aumenta la cantidad de ferrita de cinc en el producto. Ver Figura 4.11.

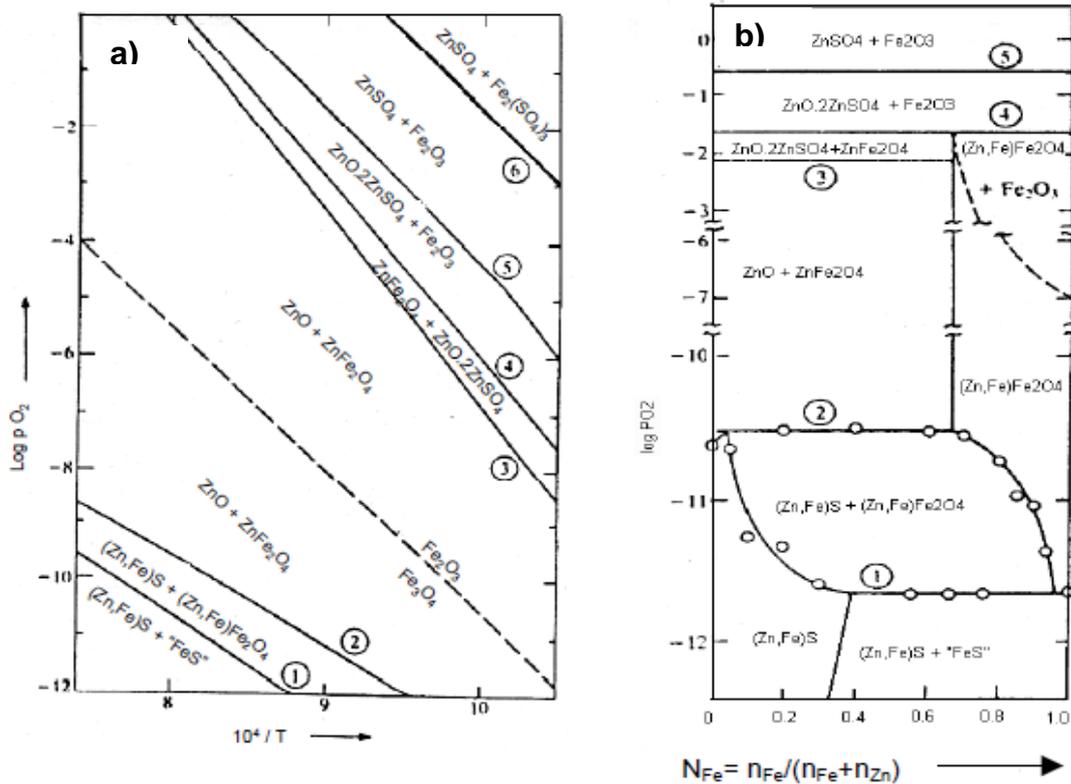


Figura 4.11. a) Efecto de la temperatura sobre el equilibrio de las fases en el sistema Zn/Fe-S-O. b) Equilibrio de las fases en función de la fracción molar del Fe en el sistema Zn/Fe-S-O.

b. Temperatura intermedia 750°C

Esta situación cambia cuando va disminuyendo la temperatura. En torno a 750°C, comienza a aparecer cinc a la forma de sulfato $ZnSO_4$. Sin embargo, aún es posible la formación de un residual de ferrita de cinc por la presencia de Fe_2O_3 .

c. Bajas temperaturas (formación de acreciones)

En los haces de refrigeración, es posible una disminución drástica de la temperatura en torno de 400°C e incluso menos. Bajo estas circunstancias, el cinc se estabiliza a la forma de sulfato $ZnSO_4$, casi en su totalidad. Lo mismo ocurre con el plomo y hierro a la forma de sulfatos $PbSO_4$ y $Fe_2(SO_4)_3$, respectivamente. En la Tabla 4.3, se puede ver el resumen de especies estables en la acreción según la temperatura.

Tabla 4.3 Especies termodinámicamente estables en la acreción de 450 a 900°C.

T °C	Mayoritario	Minoritario			
450	$ZnSO_4$		$PbSO_4$	$Fe_2(SO_4)_3$	
600	$ZnSO_4$	$ZnFe_2O_4$	$PbSO_4$	$Fe_2(SO_4)_3$	Fe_2O_3
750	$ZnSO_4$	$ZnFe_2O_4$	$PbSO_4$	$Fe_2(SO_4)_3$	Fe_2O_3
900	ZnO	$ZnFe_2O_4$	$PbSO_4$	$PbO*PbSO_4$	$Fe_2(SO_4)_3$

Con respecto a los diagramas de la Figura 4.16, se ve que en las condiciones de control operacional del proceso de tostación de blenda, se tendrá presente sulfato de calcio. En el caso del cobre, los sulfatos están presentes de 300 a 600°C. Por encima de esta temperatura hasta los 900°C se tendrá óxido de cobre. Como se detectó en el análisis químico cuantitativo, las cantidades de cobre y calcio son cantidades traza, por lo cual estas cantidades de sulfato y óxido formadas son mínimas

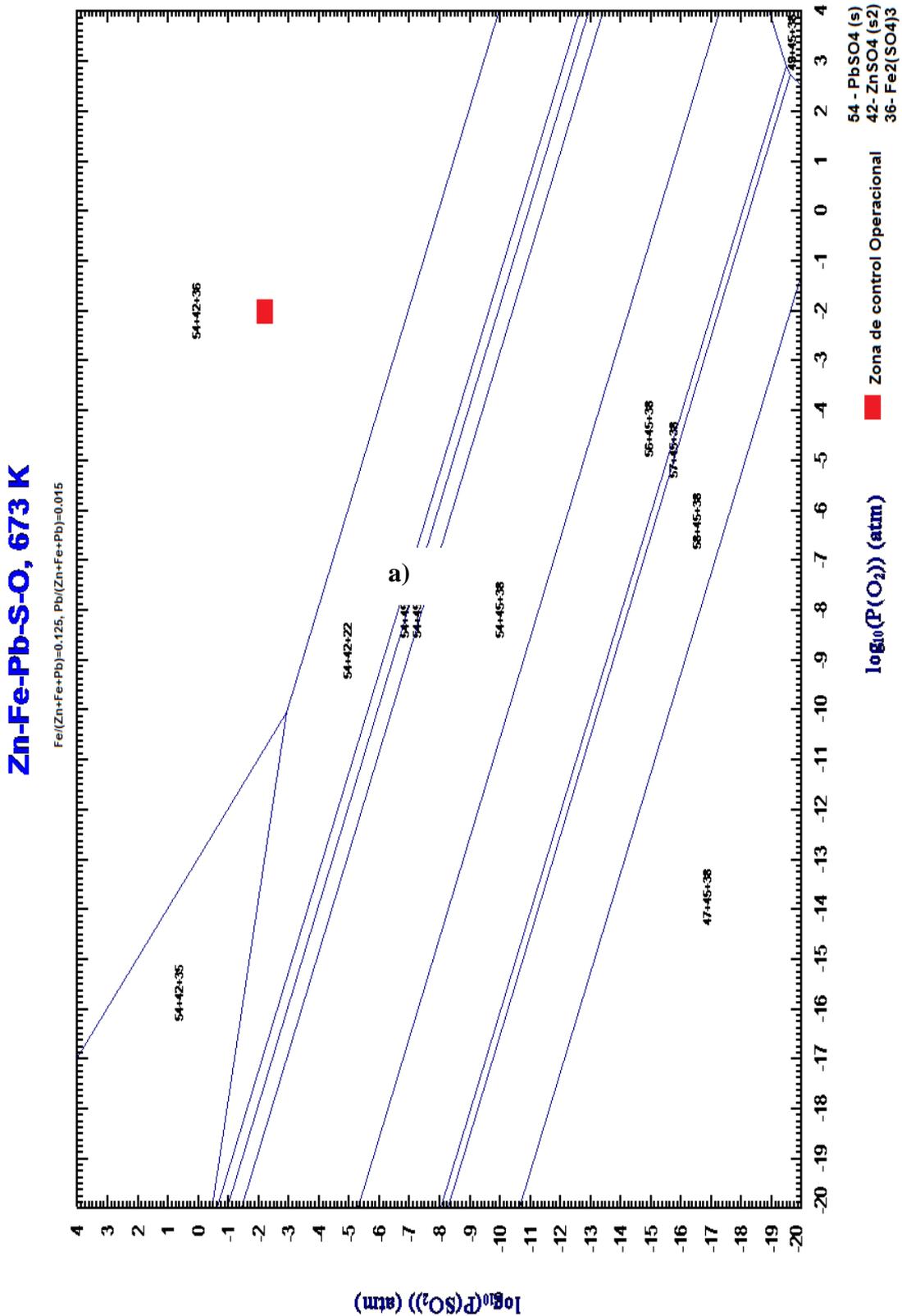


Figura 4.12. Diagrama de predominancia del sistema Zn-Fe-Pb-SO₂(g)-O₂(g) con $X_{Zn} \geq 0.5$ (esto es, $X_{Fe} = 0.125$, $X_{Pb} = 0.015$) a $P_T = 0.185$ atm, %O₂ = 17 - 21% y %SO₂ = 4 - 8% a 673 K (ver nomenclatura en anexo 16)

Zn-Fe-Pb-S-O, 873 K

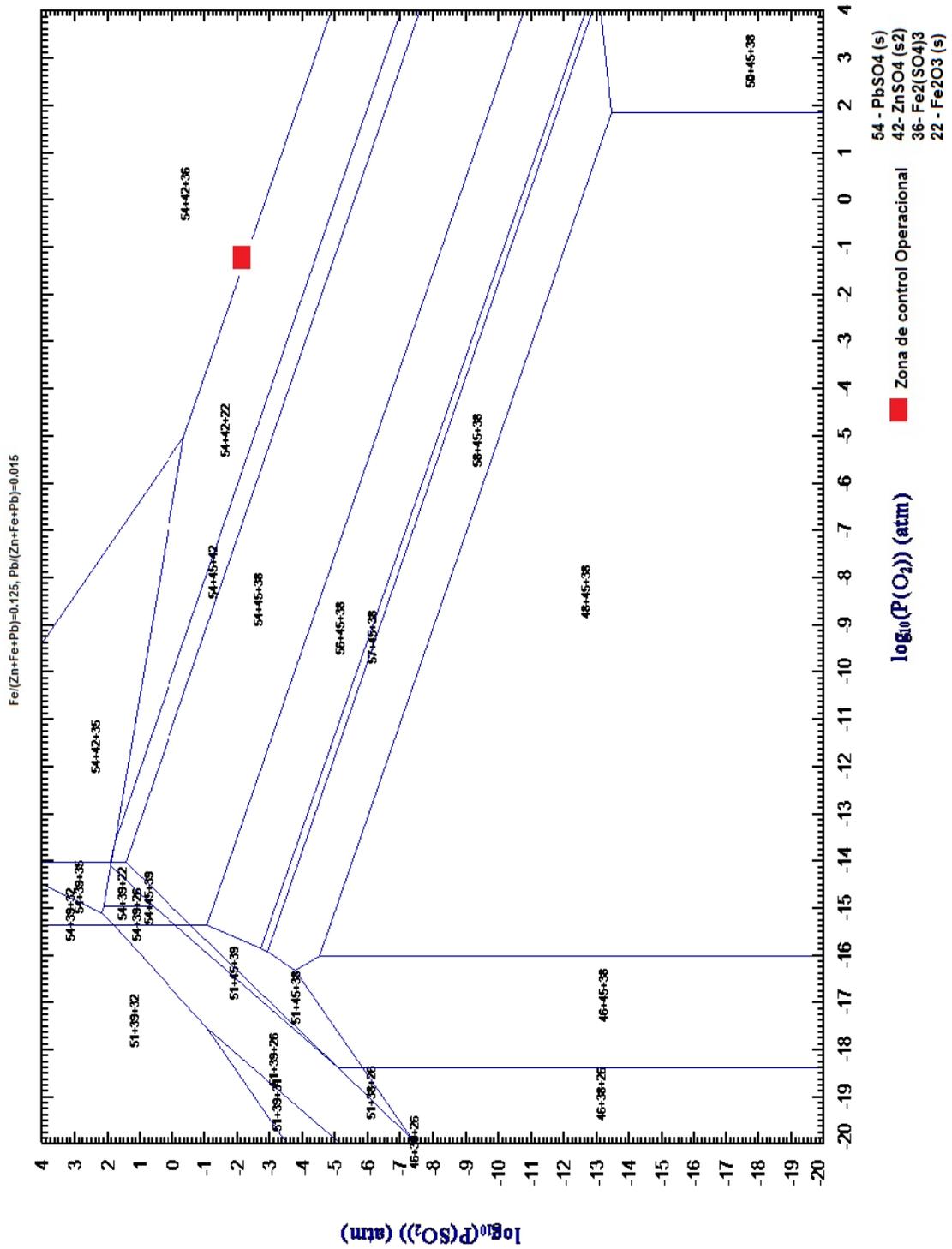


Figura 4.13. Diagrama de predominancia del sistema Zn-Fe-Pb-SO₂(g)-O₂(g) con $X_{\text{Zn}} \geq 0.5$ (esto es, $X_{\text{Fe}} = 0.125$, $X_{\text{Pb}} = 0.015$) a $P_T = 0.185$ atm, %O₂ = 17 - 21% y %SO₂ = 4 - 8% a 873 K (ver nomenclatura en anexo 16)

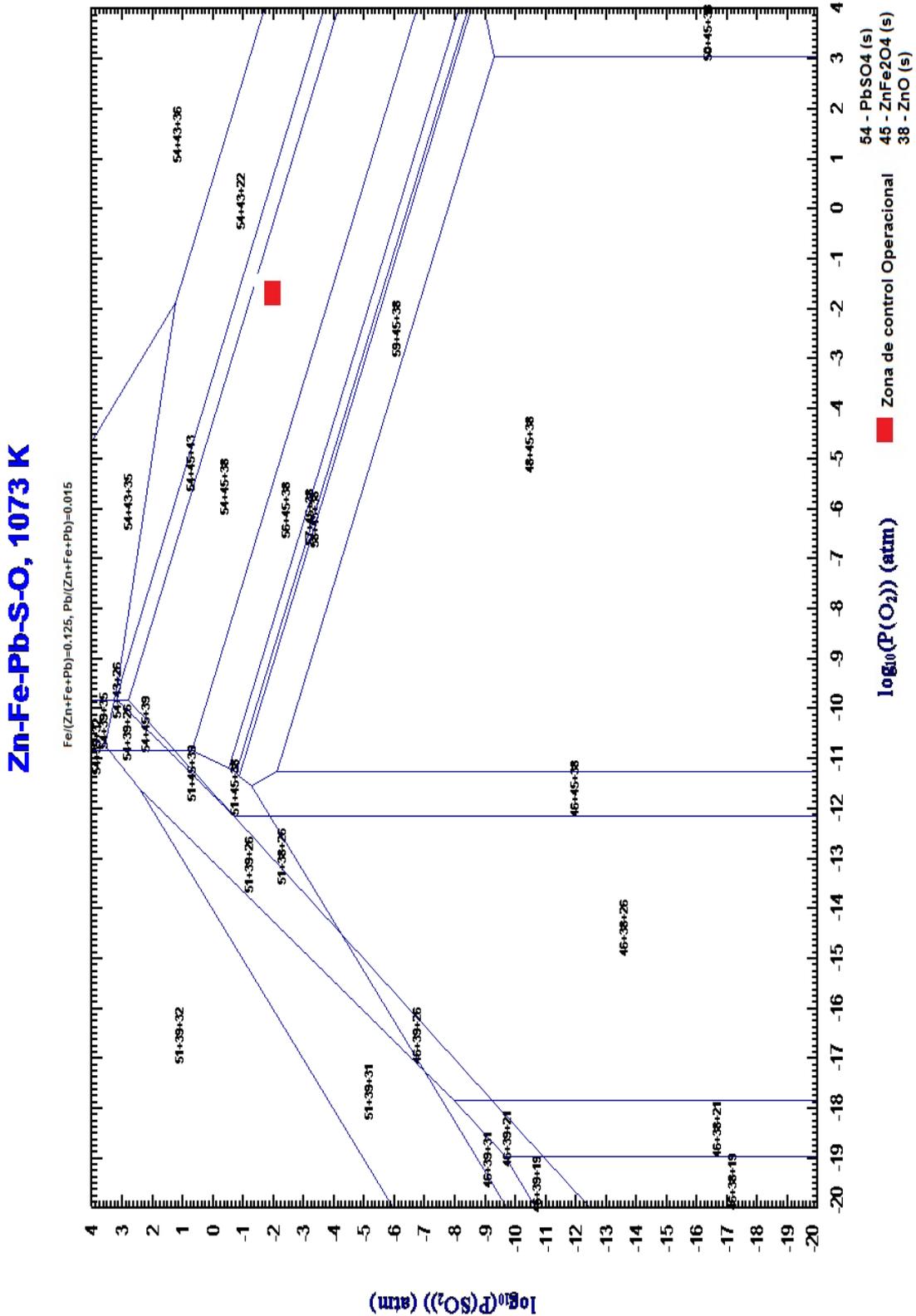


Figura 4.14. Diagrama de predominancia del sistema Zn-Fe-Pb-SO₂(g)-O₂(g) con $X_{Zn} \geq 0.5$ (esto es, $X_{Fe} = 0.125$, $X_{Pb} = 0.015$) a $P_T = 0.185$ atm, %O₂ = 17 - 21% y %SO₂ = 4 - 8% a 1073 K (ver nomenclatura en anexo 16)

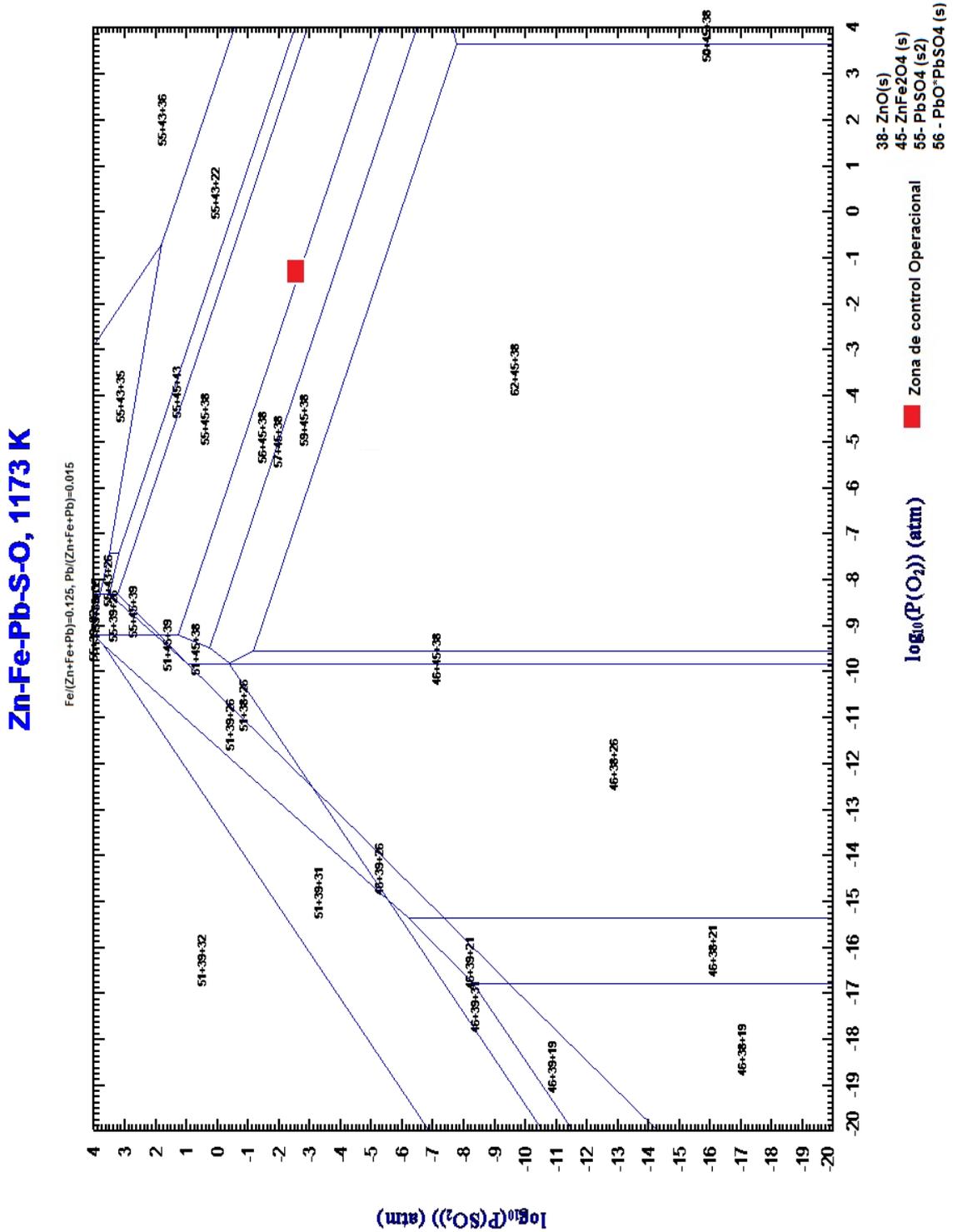


Figura 4.15. Diagrama de predominancia del sistema Zn-Fe-Pb-SO₂(g)-O₂(g) con X_{Zn} ≥ 0.5 (esto es, X_{Fe} = 0.125, X_{Pb} = 0.015) a P_T = 0.185 atm, %O₂ = 17 - 21% y %SO₂ = 4 - 8% a 1173 K (ver nomenclatura en anexo 16)

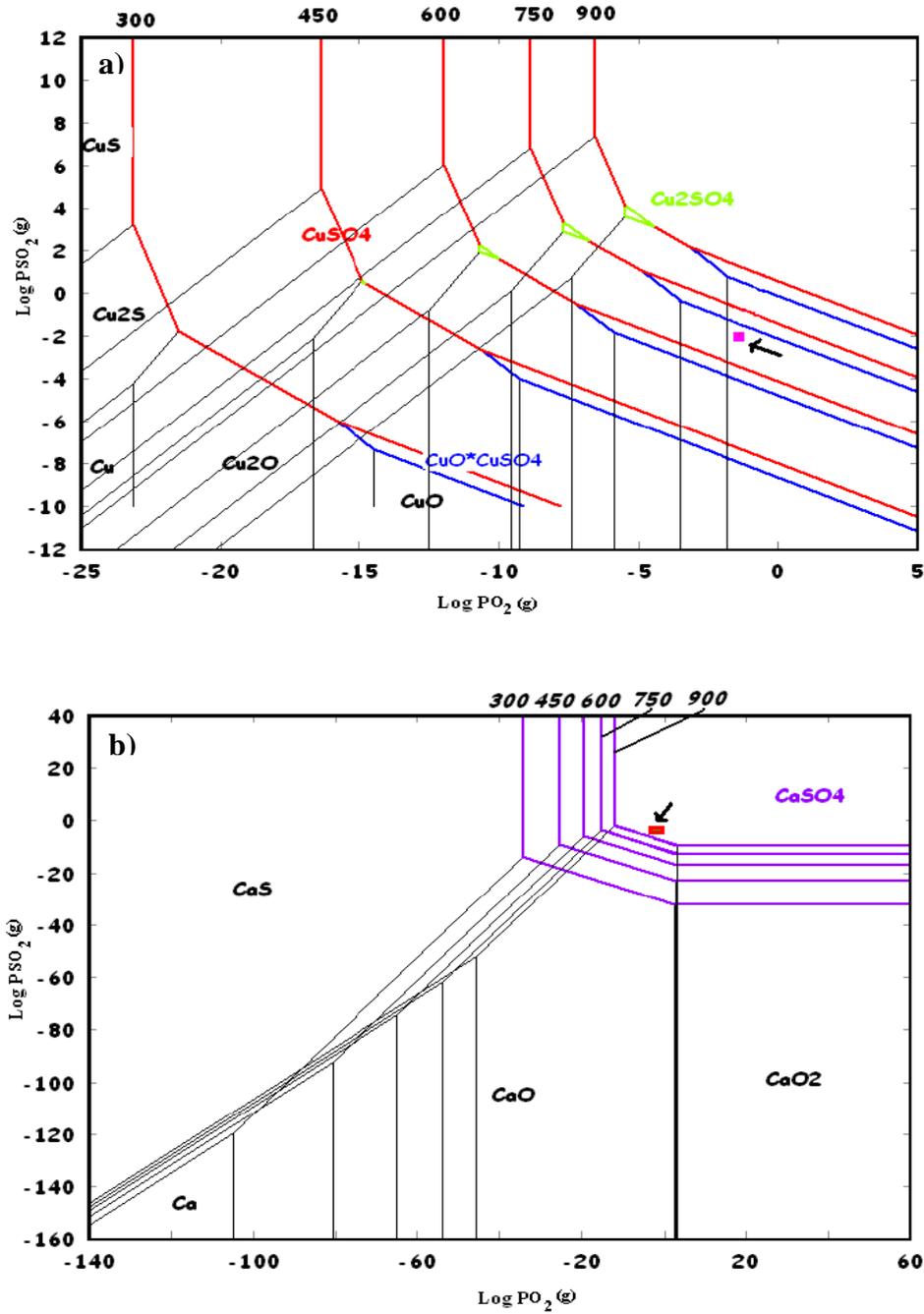


Figura 4.16 Diagramas Kellogg-Bassú a $P_T = 0.185$ atm, $\%O_2 = 17 - 21\%$ y $\%SO_2 = 4 - 8\%$: a) Cu-S-O, b) Ca-S-O; a 300, 450, 600, 750 y 900 °C.

4.2.2 Pruebas de lixiviación de la acreción

A continuación se muestra en la Tabla 4.4 resultados de lixiviación de muestras de acreción, para diferentes condiciones de trabajo.

Tabla 4.4. Datos de disolución de la muestra de acreción.

Prueba	m _i (g)	m _f (g)	%
			Disuelto
1B	1.0005	0.3435	66
1A	1.0006	0.3544	65
2B	1.0001	0.6978	30
2A	1.0005	0.1847	82
3B	1.0003	0.5698	43
3A	1.0004	0.1413	86
4B	1.0003	0.4615	54
4A	1.0005	0.0977	90

Nota: pruebas A: a 55°C y pruebas B: a T° ambiente

En las pruebas de lixiviación con 100% H₂O (1A y 1B), se observó una fuerte reacción exotérmica y disgregación de muy pequeñas partículas de la muestra, que permanecen en el agua dispersas por varias horas. En la Tabla 4.4, se observa que la disolución de la acreción en agua es similar en las dos pruebas, debido a que por la naturaleza exotérmica de la reacción, las condiciones de la prueba 1B cambian, pues la temperatura de la solución aumenta, lo cual impide realizar la prueba a temperatura ambiente y se termina realizando a condiciones similares a 1A.

En general, se obtuvo un notorio aumento de la disolución al aumentar la concentración de ácido y también al calentar a 55°C.

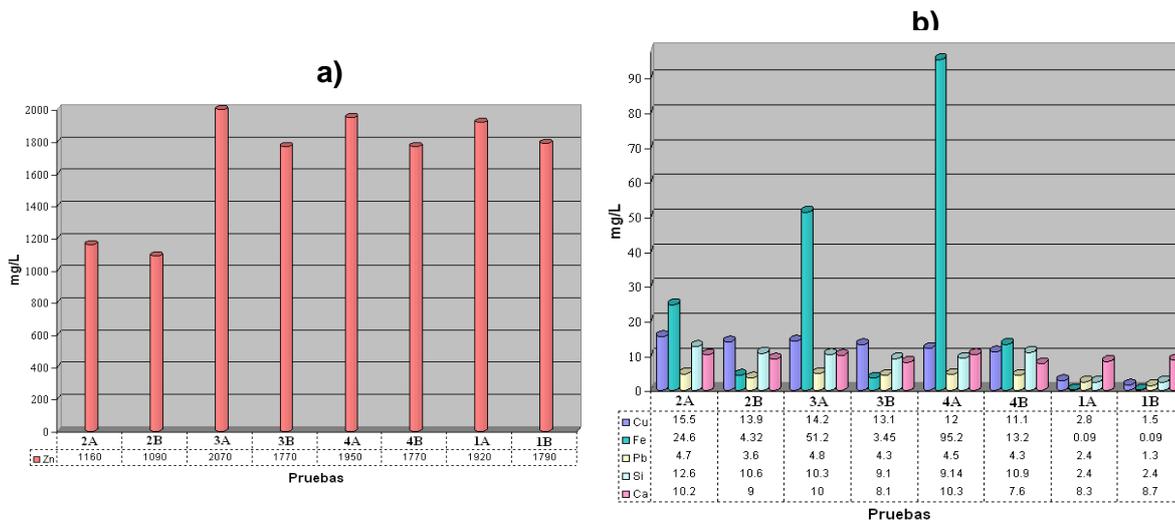


Figura 4.17. Elementos más abundantes presentes en las soluciones de lixiviación: a) Zn, b) Cu, Fe, Pb, Si, Ca.

En la Figura 4.17, se muestran los elementos más abundantes presentes en la solución de lixiviación obtenidos por absorción atómica. Como se muestra en la Figura 4.17 b), el Cu presentó mayor solubilidad en ácido que en agua. El Fe se detectó en mayor cantidad con respecto a los demás elementos analizados en las soluciones ácidas, con notorio aumento en la prueba 4A. El Pb en las soluciones ácidas se detecta en cantidad constante, en H₂O se detecta poco. El Si tuvo una leve disminución en las pruebas 4A y 3B, en esta última se obtuvo la menor cantidad. En las soluciones a 55°C, se obtuvo una mayor cantidad de Ca, con leves disminuciones en los experimentos a temperatura ambiente.

En la Figura 4.17 a), se muestra que el Zn está presente en cantidades mucho mayores que los demás elementos, los valores tienden a aumentar en las pruebas 3A - 4A con calentamiento y en 3B - 4B con aumento de la concentración de ácido.

También se evidenció mayor cantidad de sulfato en las pruebas en agua, en aumento de la concentración de ácido y en menor cantidad en las pruebas con baja concentración sin influir la temperatura.

4.2.3 Determinación de la superficie específica por adsorción de nitrógeno y densidad de la acreción

El equipo “Micromeritics Gemini 2370”, mostró la curva de adsorción de nitrógeno de la Figura 4.18, la cual en la teoría de adsorción es del tipo III ^[13], y es característica de interacciones débiles sólido – gas y está dada para sólidos no porosos o macroporosos.

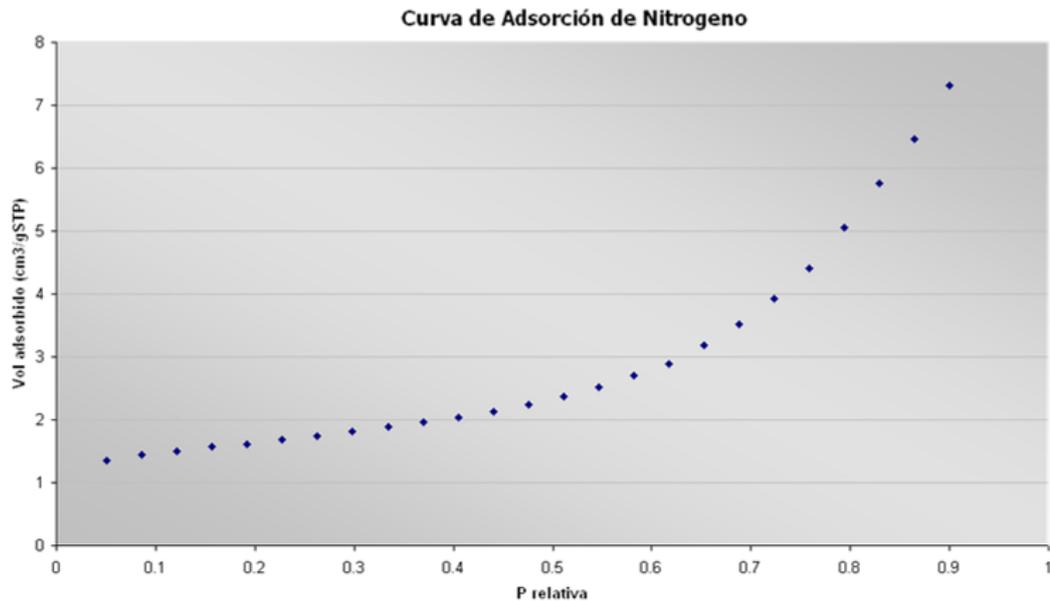


Figura 4.18. Curva de adsorción de N₂ obtenida en el “Micromeritics Gemini 2370”.

Del equipo se obtuvo también:

- El tamaño de poro promedio de la acreción: **81.88 Å**.
El tamaño de poro promedio corresponde a la ecuación $4V/A$ donde V es el volumen de gas (considerado a densidad de líquido adsorbido) adsorbido a la máxima presión del análisis y A es el área total del sólido ^[14].
- La superficie específica de la acreción es : $5.52 \text{ m}^2/\text{g}$
La cual es calculada mediante la conocida y estándar ecuación de BET ^[15]. Es el estándar de determinación de área superficial para sólidos no porosos.

Se puede decir que la acreción es un sólido muy poco poroso, debido su baja área superficial ($\sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ es muy poco), los sólidos porosos tienen más de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ y algunos pueden tener más de $2000 \text{ m}^2/\text{g}$

Resultados de densidad: los resultados obtenidos empelando 2 métodos para obtener el valor de densidad de la acreción son:

- La densidad de la acreción por principio de Arquímedes: 3.0103 g/cm^3
- Luego por picnómetro se obtuvo una densidad de: 3.3366 g/cm^3

Por lo cual la densidad de la acreción se acerca a 3.3 g/cm^3 , considerando el valor de la medida por picnómetro, el cual es más confiable y preciso para este tipo de material.

En general, los valores de disolución, área, composición, densidad, en relación a valores que hay en bibliografía son cercanos según las características encontradas en este estudio.

4.3 BALANCE DE MASA Y CALOR DEL HLFB

4.3.1 BALANCE DE MASA DEL HORNO

El balance de masa del horno de lecho fluido burbujante para la tostación oxidante de blenda se plantea dada una composición de entrada de alimentación F_1 (Kg/h).

Inicialmente se consideró que las especies constituyentes de la alimentación (entrada) se consumen totalmente, y aquellas que se producen (Salida) no se encuentran presentes en la alimentación, el oxígeno ingresa por la corriente F_2 (Kg/h).

Los compuestos presentes y composiciones de cada una de las fases están determinados de manera importante por las condiciones operacionales (temperatura y potencial de oxígeno) dentro del reactor.

Los flujos involucrados y especies consideradas se muestran en Figura 4.19.

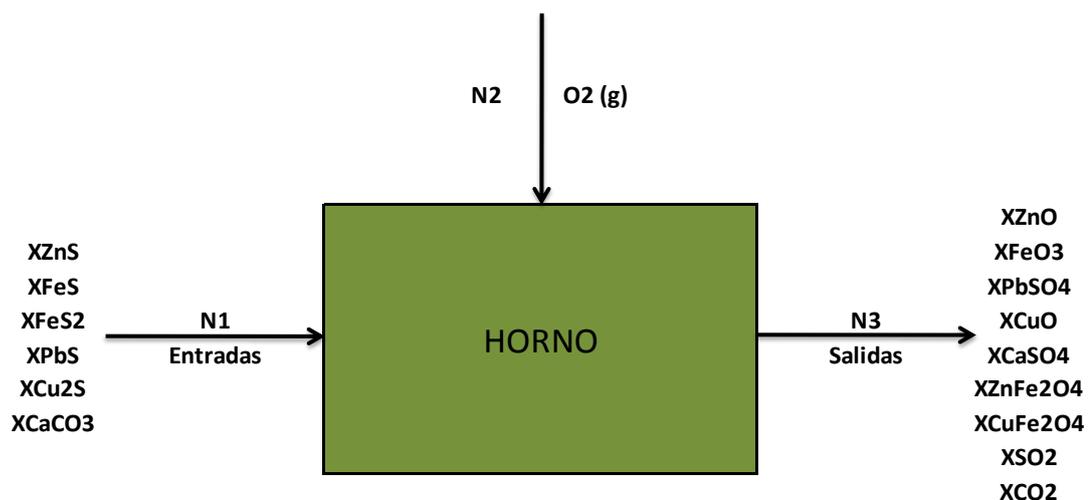


Figura 4.19. Diagrama de flujo de entradas y salidas del horno, siendo N_i el flujo molar (mol/h).

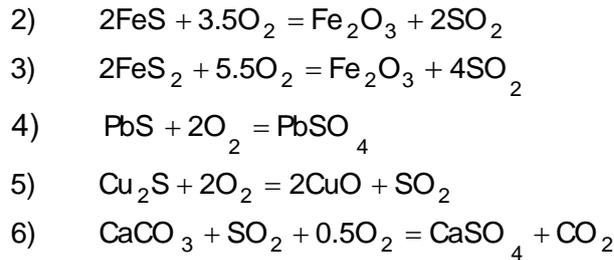
Donde sólo se conoce que $F_1 = 38500$ kg/h

Un balance general puede plantearse considerando las reacciones del capítulo 2: (2.1) a la reacción (2.8). Para facilitar el cálculo en la planilla Excel se enumeran de 1 a 8:

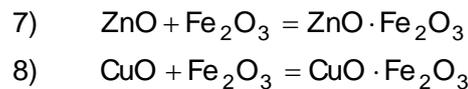
La reacción principal es:



Otras reacciones de importancia:



Reacción de formación de ferritas



Con estos equilibrios se puede determinar las concentraciones de equilibrio (o cercanas a él) de cada fase presente, así como la cantidad de oxígeno requerido para tostar una cierta cantidad de blenda y obtener un tostado con ciertas características composicionales.

Las especies de entrada para este balance de masa son ZnS, FeS, FeS₂, PbS, Cu₂S, CaCO₃, O₂ (g), y los compuestos producidos son ZnO, Fe₂O₃, PbSO₄, CuO, CaSO₄, ZnFe₂O₄, CuFe₂O₄, SO₂ (g), CO₂ (g). La presencia de la ferrita dependerá de las condiciones de operación del reactor, en este caso se considera la presencia de ferrita en el tostado. Los grados de libertad del sistema están indicados en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Grados de libertad del sistema

	Entrada	Salida	Total
Balances	7	9	16
Flujos conocidos	2	1	3
Composiciones conocidas	6	9	15
Reacciones conocidas	-	-	0
Total			18
Grados de libertad			-2

Los grados de libertad son iguales a -2, lo que indica que el sistema está indeterminado. Hay que agregar 2 flujos conocidos, así que se supone que el 5% del ZnO producido reacciona para formar ferrita y que todo el CuO producido también reacciona para formar ferrita.

Las ecuaciones del balance de masa a considerar, enumeradas del (1) a (16) en la planilla Excel de cálculo, son:

$$(1) \quad N_1 X_{ZnS}^1 - N_3 X_{ZnS}^3 - r_1 = 0$$

$$(2) \quad N_1 X_{FeS}^1 - N_3 X_{FeS}^3 - 2r_2 = 0$$

$$(3) \quad N_1 X_{FeS_2}^1 - N_3 X_{FeS_2}^3 - 2r_3 = 0$$

$$(4) \quad N_1 X_{PbS}^1 - N_3 X_{PbS}^3 - r_4 = 0$$

$$(5) \quad N_1 X_{Cu_2S}^1 - N_3 X_{Cu_2S}^3 - r_5 = 0$$

$$(6) \quad N_1 X_{CaCO_3}^1 - N_3 X_{CaCO_3}^3 - r_6 = 0$$

$$(7) \quad N_1 X_{O_2}^1 + N_2 X_{O_2}^2 - N_3 X_{O_2}^3 - 1.5r_1 - 3.5r_2 - 5.5r_3 - 2r_4 - 2r_5 - 0.5r_6 = 0$$

$$(8) \quad N_1 X_{ZnO}^1 - N_3 X_{ZnO}^3 + r_1 - r_7 = 0$$

$$(9) \quad N_1 X_{Fe_2O_3}^1 - N_3 X_{Fe_2O_3}^3 + r_2 + r_3 - r_7 - r_8 = 0$$

$$(10) \quad N_1 X_{PbSO_4}^1 - N_3 X_{PbSO_4}^3 + r_4 = 0$$

$$(11) \quad N_1 X_{CuO}^1 - N_3 X_{CuO}^3 + 2r_5 - r_8 = 0$$

$$(12) \quad N_1 X_{CaSO_4}^1 - N_3 X_{CaSO_4}^3 + r_6 = 0$$

$$(13) \quad N_1 X_{ZnFe_2SO_4}^1 - N_3 X_{ZnFe_2SO_4}^3 + r_7 = 0$$

$$(14) \quad N_1 X_{CuFe_2SO_4}^1 - N_3 X_{CuFe_2SO_4}^3 + r_8 = 0$$

$$(15) \quad N_1 X_{SO_2}^1 - N_3 X_{SO_2}^3 + r_1 + 2r_2 + 4r_3 + r_5 - r_6 = 0$$

$$(16) \quad N_1 X_{CO_2}^1 - N_3 X_{CO_2}^3 + r_6 = 0$$

En las ecuaciones (1) a (6) la salida de mineral es cero y se encuentra $r_1, r_2, r_3, r_4, r_5, r_6$

En Ecuación 7, la entrada N_1 y salida N_3 son cero porque no hay entrada ni salida de oxígeno O_2 por ellas. Se encuentra el flujo N_2 de oxígeno después de conocidas r_1, r_2, r_3, r_4, r_5 y r_6

En ecuación 8, entrada cero y conocido r_1 .

En ecuación 9, entrada cero y conocido r_2, r_3 ,

En ecuación 10, entrada cero, conocido r_4 se encuentra salida.

En ecuación 11, entrada cero, conocido r_5 .

En ecuación 12, entrada cero, conocido r_6 se halla salida.

En ecuación 13, entrada cero.

En ecuación 14, entrada cero.

En ecuación 15, entrada cero, conocido r_1, r_2, r_3, r_5, r_6 se halla salida.

En ecuación 16, entrada cero, conocido r_6 se halla salida.

Así ubicando las ecuaciones en la Tabla 4.6:

Tabla 4.6 Expresiones de cálculo para los flujos de entrada y salida.

	Ecuación	Especie	ENTRADA		SALIDA	Reacción	
			X_{iN1}	X_{iN2}	X_{iN3}	reactivo	producto
ENTRADA FLUJO 1	1	ZnS	$N1XZnS$	0	0	-r1	0
	2	FeS	$N1XFeS$	0	0	-2r2	0
	3	FeS2	$N1XFeS2$	0	0	-2r3	0
	4	PbS	$N1XPbS$	0	0	-r4	0
	5	Cu2S	$N1XCu2S$	0	0	-r5	0
	6	CaCO3	$N1XCaCO3$	0	0	-r6	0
ENTRADA FLUJO 2	7	O2	0	$N2$	0	-1,5r1-3,5r2-5,5r3-2r4-2r5-0,5r6	0
SALIDA FLUJO 3	8	ZnO	0	0	$N3XZnO$	0	r1
	9	Fe2O3	0	0	$N3XFe2O3$	-r7-r8	r2+r3
	10	PbSO4	0	0	$N3XPbSO4$	0	r4
	11	CuO	0	0	$N3XCuO$	0	2r5
	12	CaSO4	0	0	$N3XCaSO4$	0	r6
	13	ZnFe2SO4	0	0	$N3XZnFe2SO4$	0	r7
	14	CuFe2SO4	0	0	$N3XCuFe2SO4$	0	r8
	15	SO2	0	0	$N3XSO2$	-r6	r1+2r2+4r3+r5
	16	CO2	0	0	$N3XCO2$	0	r6

Valores conocidos a partir de la estequiometría de las reacciones.

Siendo:

w_i = fracción de cada especie en el flujo másico total F_i (Kg/h).

r_i = cantidad reaccionada de cada especie.

N_i : flujo molar (mol/h)

X_i = fracción de cada especie en el flujo molar total N_i (mol/h).

$w_i F_i$ = Kg/h de cada especie en cada flujo F_i .

Entonces:

Tabla 4.7 Flujos de entrada y salida con sus correspondientes composiciones másicas.

FLUJOS		Especie	MATRIZ DE FLUJOS Y COMPOSICIONES					
			FLUJOS Y COMPOSICIONES MÁSICAS					
			wiF1	wi1	wiF2	wi2	wiF3	wi3
ENTRADAS	N1	ZnS	3541.560067	0.091989	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
		FeS	6390.146158	0.165978	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
		FeS2	10449.782962	0.271423	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
		PbS	8696.158269	0.225874	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
		Cu2S	5784.548110	0.150248	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
		CaCO3	3637.804434	0.094488	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
	N2	O2	0.000000	0.000000	17445.018324	1.000000	0.000000	0.000000
SALIDAS	N3	ZnO	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	2809.915701	0.051828
		Fe2O3	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	5513.931704	0.101703
		PbSO4	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	11022.160712	0.203301
		CuO	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	2891.147327	0.053327
		CaSO4	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	4948.007197	0.091265
		ZnFe2O4	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	438.097232	0.008081
		CuFe2O4	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	8695.285963	0.160383
		SO2	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	16297.791292	0.300609
CO2	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	1599.553746	0.029503		
TOTALES			38500.000000	1.000000	17445.018324	1.000000	54215.890875	1.000000

Se recalcula en cierre de balance para confirmar que la diferencia entre entradas, salida y reacciones es cero.

Tabla 4.8 Calculo de velocidades de reacción molares y cierre de balance.

FLUJOS		Especie	MATRIZ DE FLUJOS Y COMPOSICIONES								Cierre balance
			VELOCIDADES DE REACCIÓN MOLARES								
			r1	r2	r3	r4	r5	r6	r7	r8	
ENTRADAS	N1	ZnS	36.346060	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
		FeS	0.000000	36.346060	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
		FeS2	0.000000	0.000000	36.346060	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
		PbS	0.000000	0.000000	0.000000	36.346060	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
		Cu2S	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	36.346060	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
		CaCO3	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	36.346060	0.000000	0.000000	0.000000
		N2	O2	36.346060	36.346060	36.346060	36.346060	36.346060	36.346060	0.000000	0.000000
SALIDAS	N3	ZnO	36.346060	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	1.817303	0.000000	0.000000
		Fe2O3	0.000000	36.346060	36.346060	0.000000	0.000000	0.000000	1.817303	36.346060	0.000000
		PbSO4	0.000000	0.000000	0.000000	36.346060	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
		CuO	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	36.346060	0.000000	0.000000	36.346060	0.000000
		CaSO4	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	36.346060	0.000000	0.000000	0.000000
		ZnFe2O4	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	1.817303	0.000000	0.000000
		CuFe2O4	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	36.346060	0.000000
		SO2	36.346060	36.346060	36.346060	0.000000	36.346060	36.346060	0.000000	0.000000	0.000000
		CO2	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	36.346060	0.000000	0.000000	0.000000

Finalmente se tiene que:

F1 + F2	55945.018		
F3	54215.891		
F1 + F2 - F3	1729.127	Kg/h	Debería dar cero.
Pérdidas	0.032	Kg/h	Se calcula como: (F1 + F2 - F3)/F3
% Pérdidas	3.189		Porcentaje de material perdido

Como en el sistema hay pérdidas del 3.189% aproximadamente, se relaciona esta cantidad con la presencia de acreciones acumuladas dentro del horno.

Para que el balance cierre completamente, se deben conocer las selectividades y las conversiones de las reacciones (1) y (7) presentadas al comienzo ya que si todos los cálculos asumen reacciones con conversiones del 100%, los flujos en la corriente 3 de ZnO y Fe₂O₃ serían cero, porque se producen en las reacciones (1) (1 mol ZnO), (2) (1 mol Fe₂O₃) y (3) (1 mol Fe₂O₃) y se consumen las mismas moles en las reacciones (7) y (8). Por lo cual, se supuso inicialmente que el 5% del ZnO producido reacciona para formar ferrita de cinc y que el todo del CuO producido reacciona también para producir ferrita de cobre.

4.3.2 BALANCE DE CALOR DEL HORNO

Basado en los resultados obtenidos en el balance de masa anterior se realizó el balance de calor del horno considerando la siguiente ecuación:

$$m \times C_p \frac{dT}{dt} = \sum F_e H_e - \sum F_s H_s + \Delta H_{rxn} r - Q \quad (4.1)$$

Donde:

$m \times C_p \frac{dT}{dt}$: el término de acumulación de calor en el horno

$\sum F_e H_e$: la sumatoria del producto de la entalpia de formación de cada fase de entrada y su flujo molar de entrada.

$\sum F_s H_s$: la sumatoria del producto de la entalpia de formación de cada fase de salida y su flujo molar de salida.

$\Delta H_{rxn} r$: la diferencia entre la sumatoria de las entalpias de formación de productos y sumatoria de entalpias de reactivos, multiplicado por velocidades de reacción molares.

Q : el calor liberado (-) (rxn exotérmica) o absorbido (+)(rxn endotérmica) por el sistema

En este caso se considera cero el término de acumulación (porque el sistema opera en estado estable) y se tiene que:

$$0 = \sum F_e H_e - \sum F_s H_s + \Delta H_{rxn} r - Q \quad (4.2)$$

Y despejando el término de calor, se tiene:

$$Q = \sum F_e H_e - \sum F_s H_s + \Delta H_{rxn} r \quad (4.3)$$

Así:

Tabla 4.9. Entalpías de formación de cada fase presente en la entrada y salida del horno, y cálculo de: $\sum FeHe$ y $\sum FsHs$.

#	Compuesto	Entalpia de formación	T lecho	945 °C	1218.15 K	Entalpia entrada	T entrada	25 °C	298.15 K
1	ZnS	-155.242	calcita			ZnS	-203	-7378.2501	
2	FeS	-41.126				FeS	-101.671	-7390.6805	
3	FeS2	-101.625				FeS2	-171.5	-12466.699	
4	PbS	-48.979				PbS	-98.3	-3572.8177	
5	Cu2S	6.831				Cu2S	-79.496	-2889.3664	
6	CaCO3	-1101.532				CaCO3	-1206.6	-43855.156	
O2		35.746				O2	0	0	

1	ZnO	-305.414				Entalpia salida	T salida	975 °C	1248.15 K
2	Fe2O3	-692.319				ZnO	-72.544	-2504.8541	
3	PbSO4	-766.42				Fe2O3	-164.454	-5678.3922	
4	CuO	-107.975				PbSO4	-181.788	-6607.2775	
5	CaSO4	-1309.924				CuO	-25.398	-923.11723	
6	ZnFe2O4	-1011.672				CaSO4	-311.912	-11336.772	
7	CuFe2O4	-782.3803				ZnFe2O4	-240.393	-436.86692	
8	SO2	-249.667				CuFe2O4	-775.86	-28199.454	
9	CO2	-347.981				SO2	-59.264	-15078.09	

						CO2	-82.763	-3008.1089	
						$\sum HeFe$		-77552.969	
						$\sum HsFs$		-73772.933	KJ/h

En la Tabla 4.9 se puede ver la clasificación de las fases presentes en la entrada y salida del horno con sus respectivas entalpías de formación obtenidas de las referencias [16.1] y [17]. En una hoja de cálculo excel se realizaron los respectivos cálculos obteniendo los valores:

$$\sum FeHe = -77552.969 \text{ KJ/h}$$

$$\sum FsHs = -73772.933 \text{ KJ/h}$$

La Tabla 4.10 muestra los cálculos para las 8 reacciones presentes en el horno de lecho fluido, donde se obtiene los valores de

$$\Delta H_{rxn_prod - react} = -5025.7873 \frac{\text{KJ}}{\text{mol} \cdot \text{h}}$$

$$\Delta H_{rxn} \cdot r = -182186.269 \frac{\text{KJ}}{\text{h}}$$

Tabla 4.10. Cálculos para las 8 reacciones presentes en el horno de lecho fluido (con r=R).

REACCIONES PRINCIPALES:					ΔH reacción prod-react	ΔH rxn $\times R$
1	$ZnS + 1.5O_2 \rightarrow ZnO + SO_2$					
	-155.242	53.619	-305.414	-249.667	-453.458	-16481.4116
2	$2FeS + 3.5O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 2SO_2$					
	-82.252	125.111	-692.319	-499.334	-1234.512	-44869.647
3	$2FeS_2 + 5.5O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 4SO_2$					
	-203.25	196.603	-692.319	-998.668	-1684.34	-61219.1224
4	$PbS + 2O_2 \rightarrow PbSO_4$					
	-48.979	71.492	-766.42		-788.933	-28674.606
5	$Cu_2S + 2O_2 \rightarrow 2CuO + SO_2$					
	6.831	71.492	-215.95	-249.667	-543.94	-19770.0758
6	$CaCO_3 + SO_2 + 0.5O_2 \rightarrow CaSO_4 + CO_2$					
	-1101.532	-249.667	17.873	-1309.924	-347.981	-324.579
						-11797.1677
FORMACION DE FERRITA:						
7	$ZnO + Fe_2O_3 \rightarrow ZnFe_2O_4$					
	-305.414	-692.319	-1011.672		-13.939	-25.3313864
8	$CuO + Fe_2O_3 \rightarrow CuFe_2O_4$					
	-107.975	-692.319	-782.3803		17.9137	651.092412
					-5025.7873	-182186.269
				Reacción exotérmica	KJ/mol×h	KJ×h

Teniendo los cálculos aplicados a la ecuación 4.3, se tiene que Q es negativo porque sale del horno o es una reacción exotérmica y por lo mismo ΔH es positivo:

$$Q = \sum F_e H_e - \sum F_s H_s + \Delta H_{rxn} r$$

$$Q = -185966.31 \frac{\text{KJ}}{\text{h}}$$

$$Q = -51657.307 \text{W}$$

Así, se tiene que se libera 51657,307 W por cada 38.500 kg/h de mineral que se alimenta al horno.

4.4 MECANISMOS PARA LA FORMACIÓN DE ACRECIÓNES EN EL PROCESO DE TOSTACIÓN DE BLENDA

Si la formación de la acreción fuera únicamente un proceso mecánico, se podría esperar que todo el concentrado de cinc tostado mostrara el mismo comportamiento aglomerándose en ciertas partes del horno, variando la magnitud del arrastre en la corriente de gas. Sin embargo, se ha encontrado, que la formación de una acreción es independiente del arrastre de las partículas en el lecho, y que además, la tenacidad y dureza varían ^[18].

4.4.1 Mecanismo químico

En las Figuras 4.20 y 4.21 se puede ver en resumen, posibles reacciones asociadas al plomo y cinc respectivamente, para la formación de las fases que integran las acreciones en la tostación de blenda.

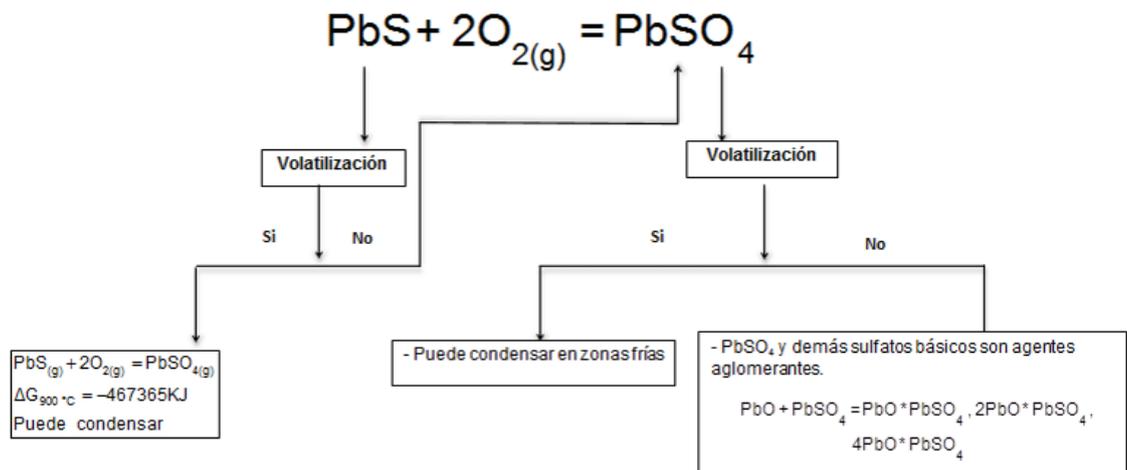


Figura 4.20. Posibles reacciones asociadas a Pb para formar compuestos que integran la acreción.

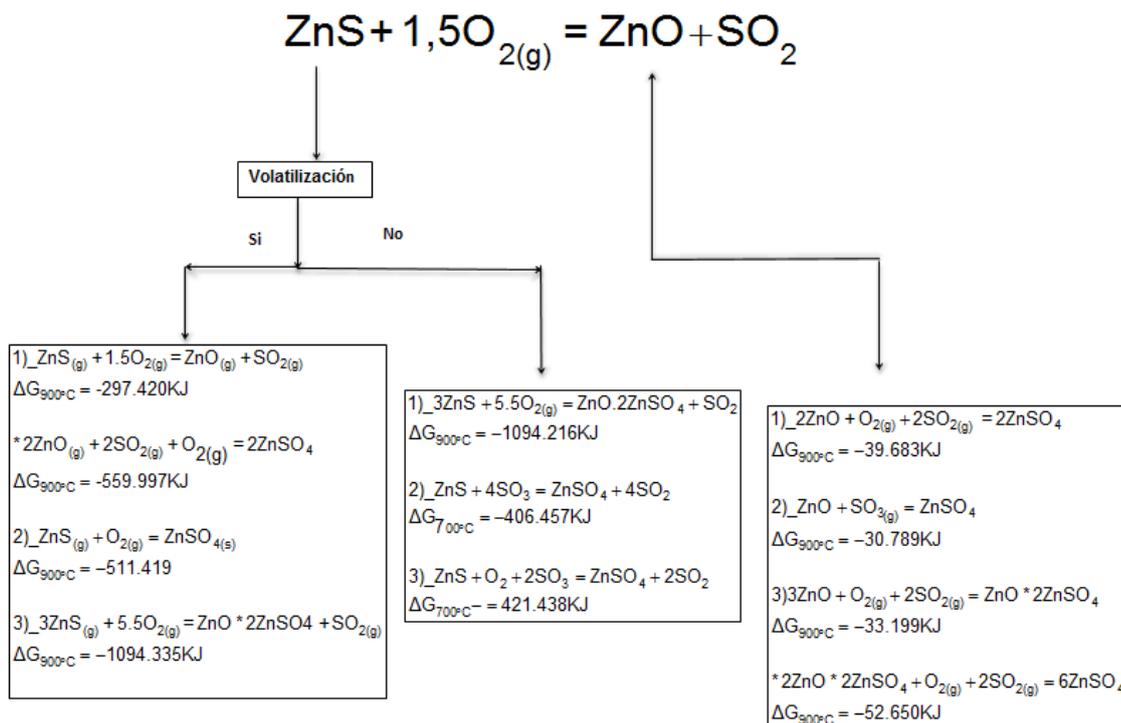


Figura 4.21. Posibles reacciones asociadas a Zn para formar compuestos que integran la acreción.

Según las Figuras 4.20 y 4.21 y la información rescatada de la bibliografía vista en el capítulo 2, lo más factible para la formación de la acreción, es que exista una volatilización de PbS que reacciona en fase gas para formar sulfatos de plomo, los cuales son agentes aglomerantes y se condensan en la superficie del haz. Según las condiciones de operación del horno también es factible que se forme en fase sólida, sulfatos de plomo y cinc los cuales reúnen partículas presentes en el lecho (ZnS, ZnO, FeO, FeS, PbS entre otras). Estos compuestos, se aglomeran en la zona del haz de refrigeración, se densifican y sulfatan por difusión a causa de la presencia de "Fume", tomando la composición y forma observada en la caracterización realizada en capítulo 3.

4.4.2 Mecanismo cinético

Para analizar la formación de las acreciones, se analizó el mecanismo químico de interacción sólido-gas; y el mecanismo cinético de interacción sólido-sólido. Como la acreción está integrada por varias fases, se analizaron las más representativas obtenidas por la caracterización fisicoquímica del capítulo 3.1: ZnO, Fe₂O₃, ZnSO₄, ZnFe₂O₄.

Los datos empleados se detallan en los anexos 6 y 7.

4.4.2.1 Mecanismo cinético de la interacción sólido-gas

Basados en la Figura 2.17, donde se muestran las etapas que forman el mecanismo de reacción según en el modelo del núcleo recesivo para la reacción principal de tostación de blenda, basados en datos experimentales obtenidos de la literatura (ver anexo 6 y 7), y desarrollando el sistema de ecuaciones del 2.56 al 2.61, se tiene los siguientes resultados:

$$\begin{aligned} N_{O_2}^{1^\circ} &= 4.09727E-10 \text{ mol/m}^2\cdot\text{s} \\ N_{O_2}^{2^\circ} &= 4.09727E-10 \text{ mol/m}^2\cdot\text{s} \\ N_{O_2}^{3^\circ} &= 4.09727E-10 \text{ mol/m}^2\cdot\text{s} \\ C_{O_2}^s &= 2.049E-08 \text{ mol/m}^3 \\ C_{O_2}^1 &= 2.051E-08 \text{ mol/m}^3 \\ C_{O_2}^\infty &= 0.148 \text{ mol/m}^3 \end{aligned}$$

En la Figura 4.22 se observa el gráfico de % conversión de ZnS vs el tiempo. El 100% de conversión se obtiene cerca de los 16 minutos aproximadamente. Desde el minuto 0 al 4 no hay conversión, luego del minuto 4 se observa un % de conversión constantemente ascendente.

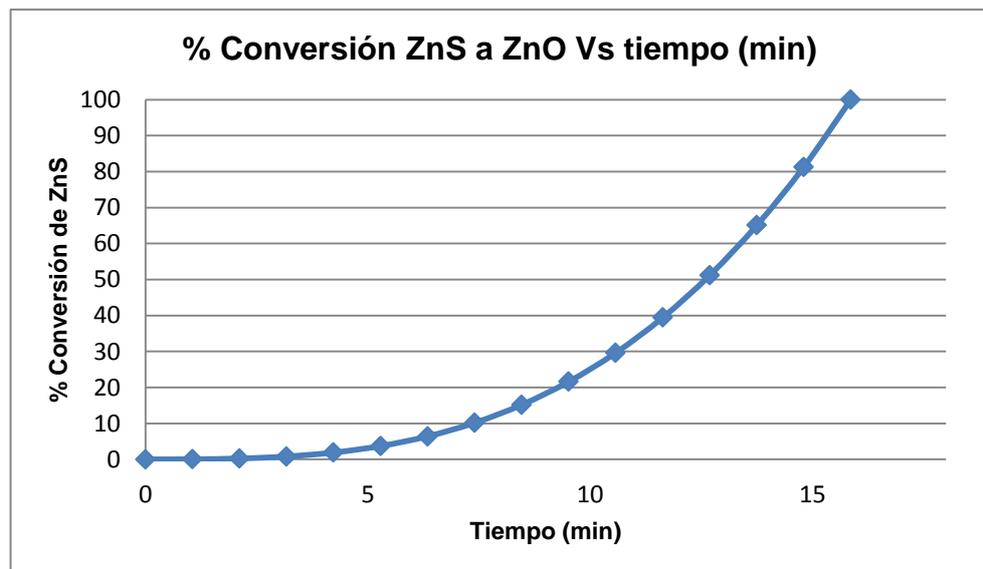


Figura 4.22. Gráfico de % Conversión de ZnS/ ZnO vs tiempo.

4.4.2.2 Mecanismo cinético de interacción Sólido-Sólido

Inicialmente la muestra base tiene un color rojizo oscuro y a medida que la temperatura va aumentando, el color va cambiando a rojizo claro, lo que indica que la muestra se va transformando gradualmente a ferrita. También se observó que a mayor temperatura y a medida que pasa el tiempo la muestra se contrae tomando la forma del crisol, ver Figura 4.23.

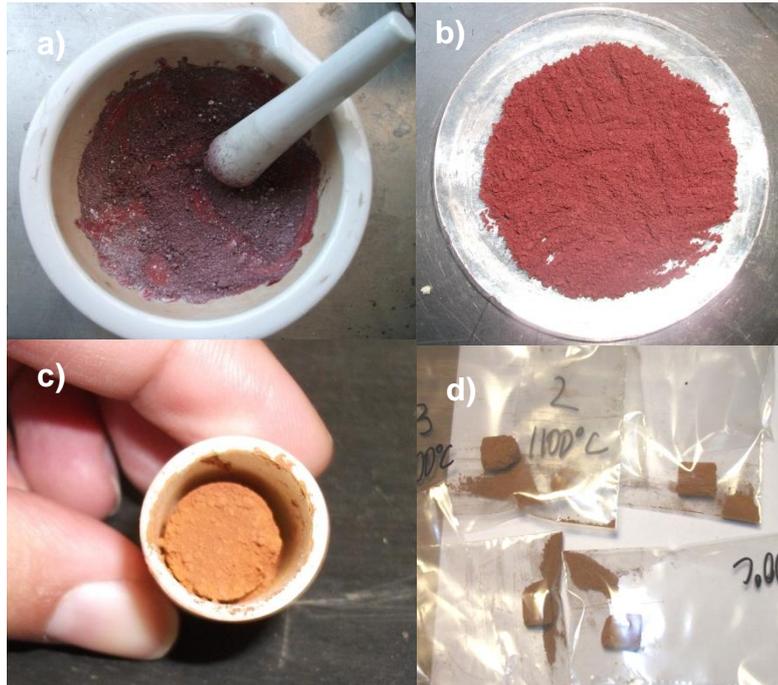


Figura 4.23. Muestras en proceso de tostado a) mezcla en mortero, b) muestra final, c) muestra en crisol a 1100°C por 3 hrs, d) muestras entre 1000 y 1100°C.

Prueba de lixiviación

Como producto de la lixiviación de cada una de las muestras sometidas al horno se obtuvo soluciones que fueron analizadas para cantidad de Zn^{2+} por absorción atómica, cuyos resultados se muestran en la Tabla 4.11. Entre mayor cantidad de Zn se tenga en la solución menos cantidad de ferrita se formó ya que el ZnO no reaccionó.

Tabla 4.11 .Cantidad de Zn^{2+} en g/L obtenido por absorción atómica

N° Muestra	Temperatura °C						Tiempo
	600	700	800	900	1000	1100	
0	2.718	2.009	2.009	2.009	2.009	2.009	0
1	2.183	2.009	1.052	0.181	0.0637	0.045	20
2	2.243	1.830	0.524	0.0645	0.0427	0.0321	40
3	2.103	1.523	0.304	0.0371	0.0387	0.0317	60
4	2.039	1.051	0.179	0.046	0.0343	0.0242	90
5	2.108	0.947	0.159	0.0308	0.0283	0.0195	120
6	2.118	0.694	0.088	0.0315	0.0186	0.0155	180

A medida que aumenta la temperatura menor cantidad de Zn^{2+} se detectó, lo que es coherente e indica que menos cantidad de ZnO había disponible para reaccionar ya que la mayoría se convirtió a ferrita.

También se obtuvo residuos sólidos los cuales fueron analizados por DRX, ver anexo 18. Estos revelan que en las muestras se forma ferrita de cinc a medida que aumenta la temperatura y pasa el tiempo.

A los 600°C la presencia de ferrita se detecta levemente a las 3 horas. A 1100°C desde los 20 minutos se forma ferrita de cinc casi en su totalidad, al igual que a los 1000°C.

Cada una de las muestras obtenidas del análisis en el horno se lixivió obteniéndose los resultados de la Tabla 4.12.

Tabla 4.12. % ZnO transformado a $ZnFe_2O_4$ durante las pruebas en el horno

t (min)	% ZnO transformado a $ZnFe_2O_4$					
	600 °C	700 °C	800 °C	900°C	1000°C	1100°C
0	0.0556	0.0556	0.0556	0.0556	0.0556	0.0556
20	0.0986	0.8437	47.6502	67.7710	79.7649	78.2375
40	0.4092	1.7917	64.3833	84.4641	88.5366	88.8841
60	0.5747	15.9664	72.6057	92.1520	93.1540	93.2132
90	1.2375	36.7102	77.1898	95.3671	95.5215	96.7136
120	3.0344	45.5550	77.5531	95.3859	96.6599	99.5512
180	3.9242	57.1130	83.0414	95.8788	98.7032	99.8946

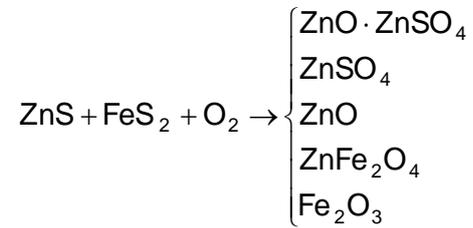
Según la tabla 4.12, la temperatura de 600°C la cinética de formación es muy lenta, lo cual no aporta para generación de una cantidad considerable de ferrita. A las temperaturas de 700°C y 800 °C se observa una considerable formación de ferrita, sin embargo a las temperaturas de 900° a 1100°C se podría decir que la formación rápida y cercana al 100%.

T (°C)	Tiempo (min)						
	0	20	40	60	90	120	180
600							
700							
800							
900							
1000							
1100							

Figura 4.24. Coloración del tostado según la temperatura.

En la Figura 4.24, se puede notar un cambio en el color de las muestras a medida que aumenta el tiempo en el horno y la temperatura, a menor temperatura predomina el color rojizo oscuro y a mayor temperatura este color se va transformando a rojizo claro. Esto indica que la conversión a ferrita se está dando.

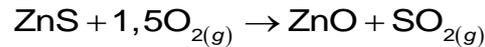
En general, según los resultados de la caracterización fisicoquímica de la acreción, se tiene que la interacción entre el sulfuro de cinc y el sulfuro de hierro con el oxígeno, contribuye a la formación de las fases presentes en la acreción:



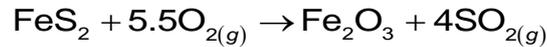
Las fases que se han considerado más importantes según los análisis realizados en los capítulos anteriores son: ZnSO_4 , ZnFe_2O_4 , Fe_2O_3 , ZnO . Sin dejar de lado los sulfatos de plomo como el PbSO_4 , pero por considerarse sólo agentes aglomerantes que condensan, no se tendrán en cuenta.

Estas fases principales se producen de acuerdo a la siguiente reacción:

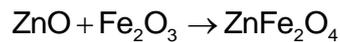
El ZnO corresponde a la (2.1)



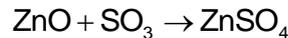
El Fe_2O_3 corresponde a (2.3)



El ZnFe_2O_4 corresponde a (2.7)



El ZnSO_4 corresponde a (2.43)



Cada fase se produce con un mecanismo de formación. La Tabla 4.16 entrega un resumen de las fases más importantes presentes en la acreción y su mecanismo de formación.

Tabla 4.13. Resumen modelo cinético de formación de fases principales presentes en acreción.

Especie original	Especie generada	Tipo Cinética	Modelo Cinético	Parámetros
ZnS →	ZnO	Rxn Química	$\dot{N}_{O_2} = K_{rxnEc(1)} C_{O_2}^s$ $X_{ZnS} = \left(\frac{t}{\tau}\right)^3$	$K_{rxn(2.1)}$
FeS ₂ →	Fe ₂ O ₃	Rxn Química	$\dot{N}_{O_2} = K_{rxnEc(?) } C_{O_2}^s$ $X_{FeS_2} = \left(\frac{t}{\tau}\right)^3$	$K_{rxn(2.3)}$
$\left. \begin{matrix} ZnO \\ Fe_2O_3 \end{matrix} \right\} \rightarrow$	ZnFe ₂ O ₄	Difusión	$X(t) = X_{\infty} (1 - \alpha e^{-(kt)^n})$	$K, n, t, X_{\infty}, \alpha$
$\left. \begin{matrix} ZnO \\ SO_3 \end{matrix} \right\} \rightarrow$	ZnSO ₄	Rxn Química	$\dot{N}_{O_2} = K_{rxnEc(4)} C_{O_2}^s$ $X_{ZnO} = \left(\frac{t}{\tau}\right)^3$	$K_{rxn(2.43)}$

4.5 RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN TERMICA

4.5.1 Simulación del haz de refrigeración en 3D

La geometría construida en NX6 se ve en la Figura 4.25.

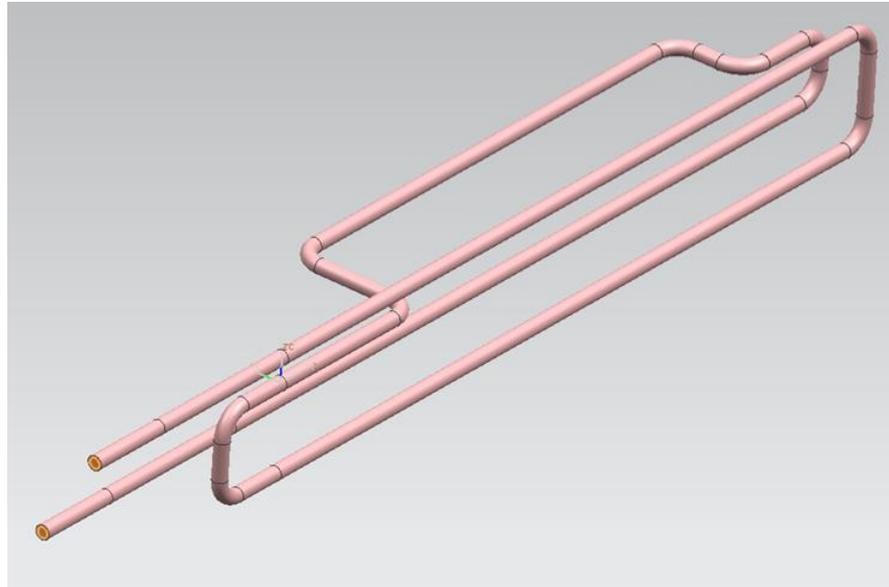


Figura 4.25. Geometría haz de refrigeración del HLFB en NX6.

La malla fue de tipo barrido con elementos cuadrilaterales. Esta malla consta de 2.338.536 celdas.

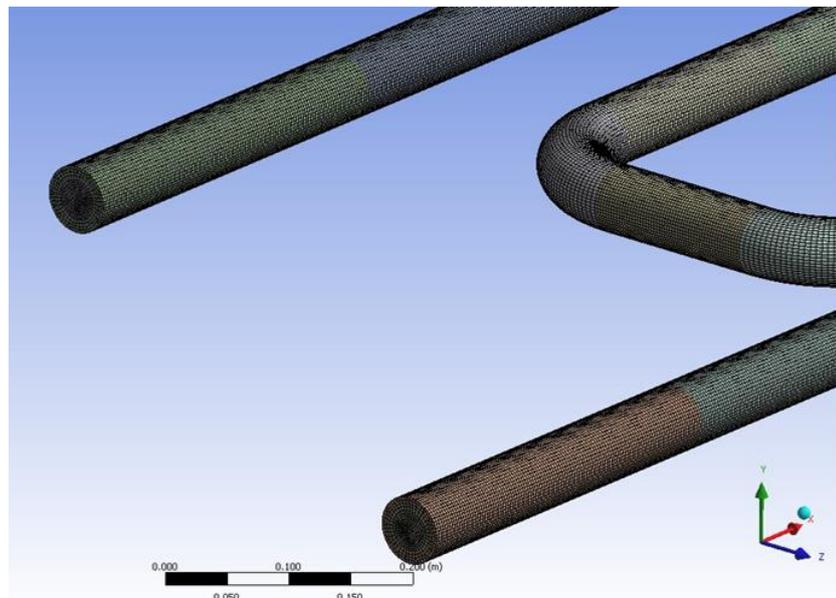


Figura 4.26. Malla elaborada en ANSYS Meshing 13.

Los resultados obtenidos fueron para dos casos planteados:

Caso I: entrada de agua a 10 m/s y **Caso II:** entrada de agua a 50 m/s.

Se obtuvo perfiles de presión, temperatura para el fluido y temperatura para la carcasa del haz. Los resultados se elaboraron en CFD-Post utilizando el simulador Fluent en doble precisión con convergencia menor a $1e-4$ para Navier-Stokes y $1e-7$ para ecuación de calor.

Caso I. Velocidad de entrada de agua a 10 m/s.

Se empleó el valor de flujo másico de agua (\dot{m}) de $1,32 \times 10^{-5}$ kg/s, valor calculado en base al área interna de la tubería ($0,00132 \text{ m}^2$), densidad del agua y velocidad de entrada del agua en el caso I, además se calculó el flujo de calor del horno al haz con la ecuación:

$$Q = \dot{m} C_p \Delta T \quad (4.5)$$

$$Q = (1,32 * 10^{-5} \frac{\text{Kg}}{\text{s}}) * (4,1813 \frac{\text{KJ}}{\text{Kg}^\circ\text{C}}) * (250 - 15)^\circ\text{C}$$

$$Q = 0,013 \quad \text{KW}$$

Se consideró que el área superficial del haz de refrigeración es de $2,5 \text{ m}^2$, entonces:

$$Q = \frac{0,01325 \text{KW}}{2,5 \text{m}^2}$$

$$Q = 5,189 \frac{\text{MW}}{\text{m}^2}$$

El flujo de calor del lecho al haz para calentar el agua y para que salga aproximadamente a 250°C es de $5,189 \text{ MW/m}^2$ cuando el agua entra a 10 m/s. Valor empleado en la simulación.

En la Figura 4.27 se muestra el perfil de presión del agua dentro del haz, claramente se ve que la presión disminuye a medida que avanza el fluido por la tubería. Hay mayor presión cuando entra el fluido .

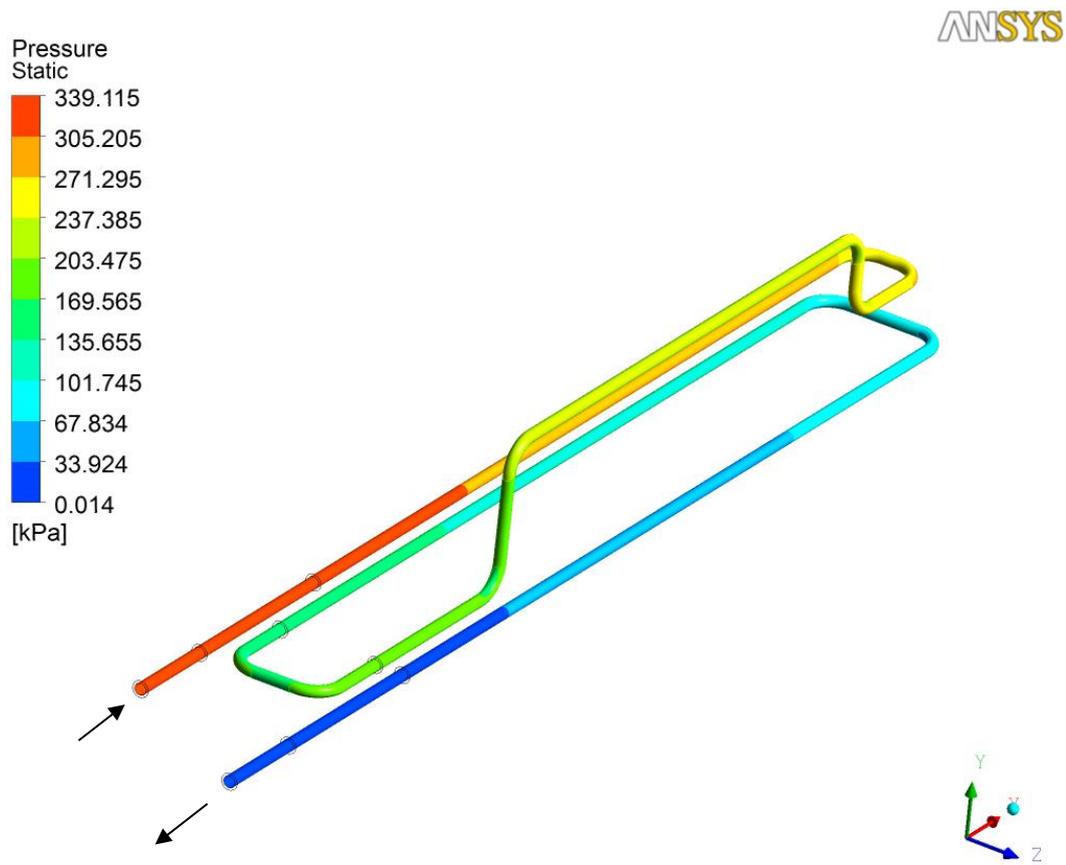


Figura 4.27. Perfil de presión del fluido - Caso I.

En la Figura 4.28, se muestra el perfil de temperatura del fluido para el caso I. Se ve una significativa variación de la temperatura a medida que avanza el fluido por la tubería del haz. El agua entra a 15 °C aprox. y sale a 246 °C aprox. La temperatura del agua dentro de la sección de haz en contacto con el lecho varía de temperaturas cercanas a los 230°C hasta los 480 °C aprox.

En la Figura se señala la parte de la tubería que esta empotrada en el refractario y donde el fluido permanece a temperatura más baja cerca de 200 °C aprox.

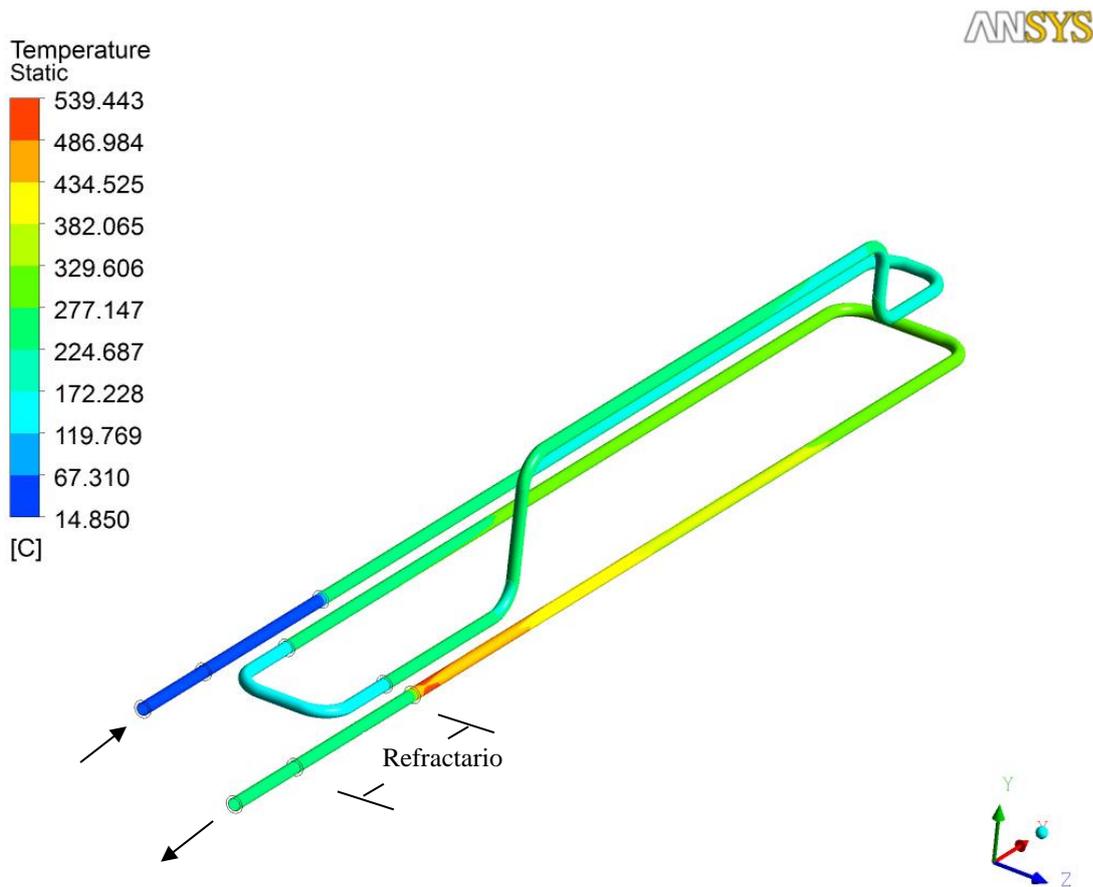


Figura 4.28. Perfil de temperatura del fluido - Caso I.

En la Figura 4.29 se muestra las líneas de flujo del fluido que reflejan la velocidad de entrada del agua en color amarillo, aproximadamente a 10,000 m/s y la velocidad de salida de 13,800 m/s aprox. Debido a la geometría del haz con codos tan rectos, se ven algunas variaciones de la velocidad a medida que el agua se traslada dentro de la tubería, pero en general se mantiene la velocidad del agua constante, saliendo (10,8m/s) un poco más rápido de lo que entra (10m/s).

La Figura 4.30, muestra el perfil de temperatura de la carcasa del haz o temperatura superficial cuando el agua entra a 10 m/s a la tubería. Se ve que la temperatura del haz varía de 400 a 600 °C aprox. bajo estas condiciones. La sección de tubería empotrada en el refractario continúa con una menor temperatura cercana a los 250 °C. Se puede decir que la sección más caliente es aquella que se encuentra finalizando la tubería.

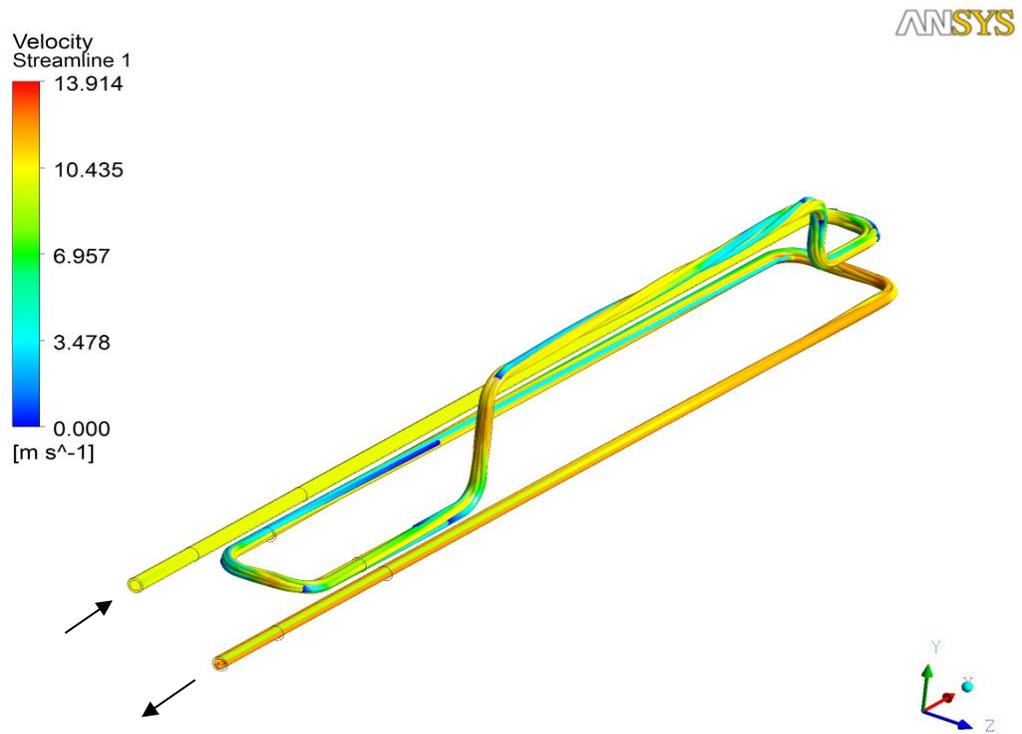


Figura 4.29. Velocidad del fluido - Caso I.

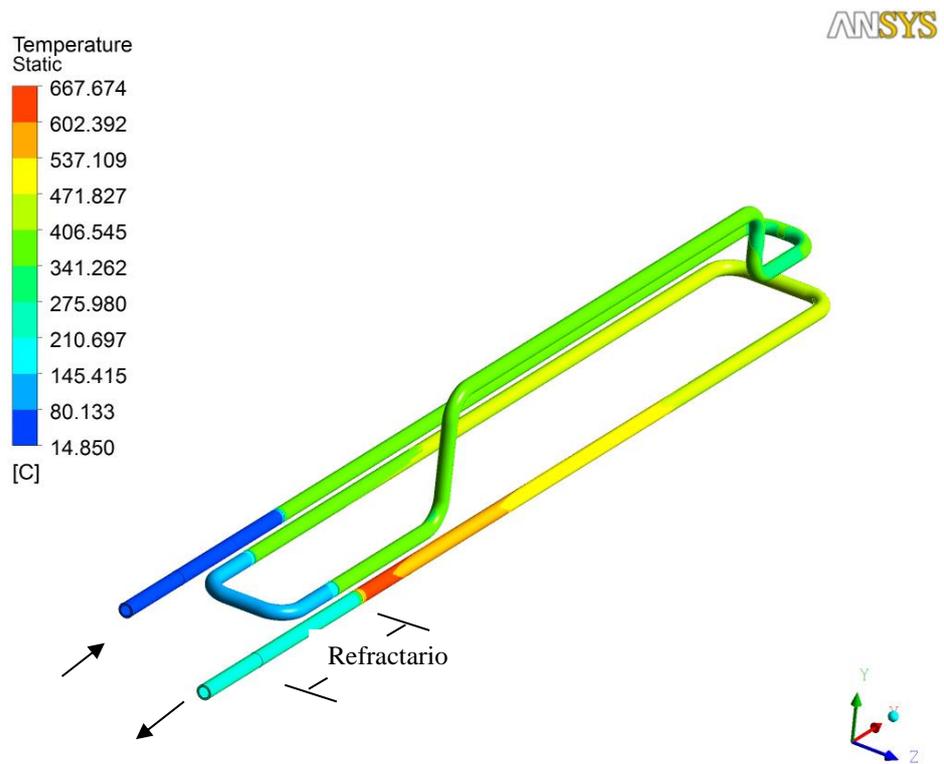


Figura 4.30. Perfil de temperatura carcasa del haz (superficie) - Caso I.

Caso II. Velocidad de entrada de agua a 50 m/s.

Se emplea el valor de flujo másico de agua (\dot{m}) de $6,60 \times 10^{-5}$ kg/s, valor calculado en base al área interna de la tubería ($0,00132 \text{ m}^2$), densidad del agua y velocidad de entrada del agua en el caso II, además se calculó el flujo de calor del horno al haz con la ecuación:

$$Q = m C_p \Delta T$$

Donde:

$$Q = (6,60 \times 10^{-5} \frac{\text{Kg}}{\text{s}}) * (4,1813 \frac{\text{KJ}}{\text{Kg } ^\circ\text{C}}) * (250 - 15)^\circ\text{C}$$
$$Q = 0,065 \quad \text{KW}$$

Se consideró que el área superficial del haz de refrigeración es de $2,5 \text{ m}^2$, así que:

$$Q = \frac{0,065 \text{KW}}{2,5 \text{m}^2}$$
$$Q = 25,946 \frac{\text{MW}}{\text{m}^2}$$

El flujo de calor del lecho al haz para calentar el agua y salga aproximadamente a 250°C es de $25,946 \text{ MW/m}^2$, cuando el agua entra a 50 m/s . Valor empleado en la simulación.

En la Figura 4.31, se muestra el perfil de presión del agua cuando entra a 50 m/s a la tubería del haz. Se notan presiones mucho mayores que las vistas en el caso I. La mayor presión está a la entrada del fluido y este sale con menor presión, al igual que en el caso I.

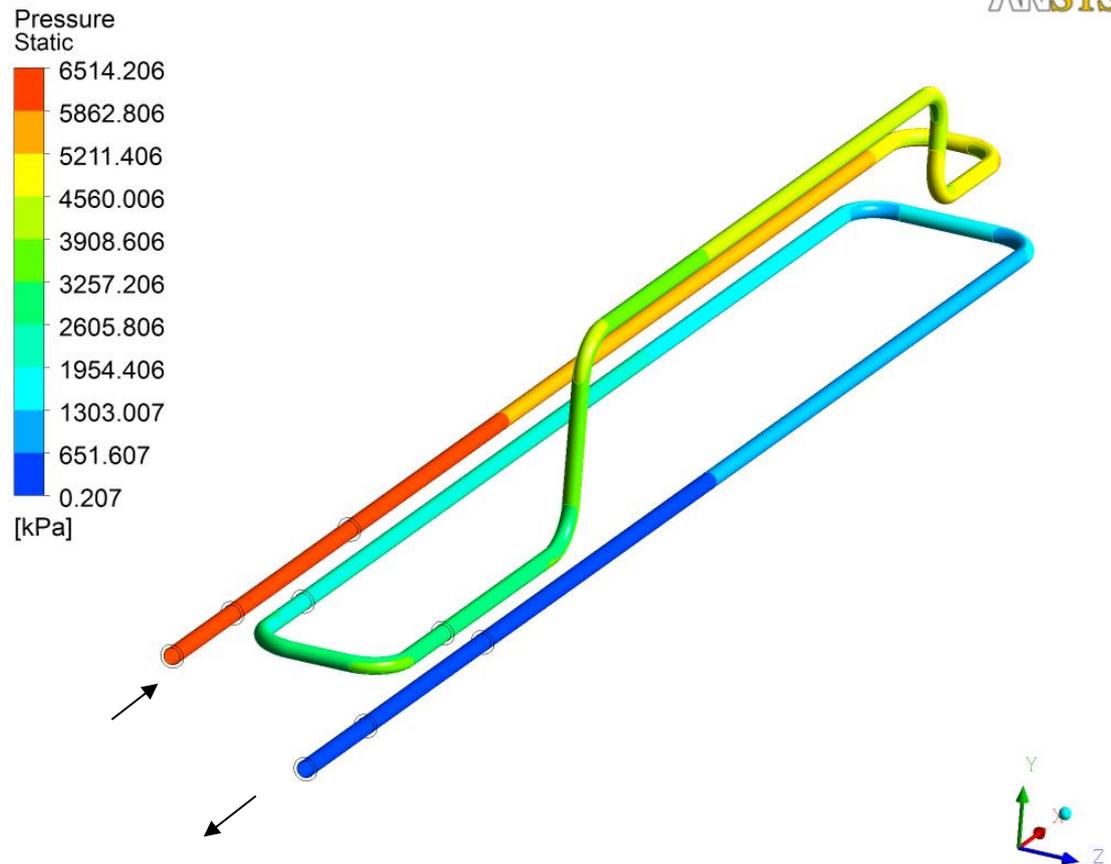


Figura 4.31. Perfil de presión del fluido - Caso II.

En la Figura 4.32, se muestra el perfil de temperatura del fluido, se ve que el agua entra a 15 °C aproximadamente y sale a 66 °C aprox. La zona de color celeste es la sección de tubería empotrada en el refractario y permanece a una temperatura menor, cercana a los 50°C. Como en el caso I, la temperatura del fluido se calienta al avanzar en la tubería variando de 80 °C al inicio de la tubería y llegando a 100 °C aprox. al final de ésta.

Se puede decir que cuando aumenta la velocidad de entrada del agua al haz de refrigeración, la temperatura del fluido disminuye y viceversa.

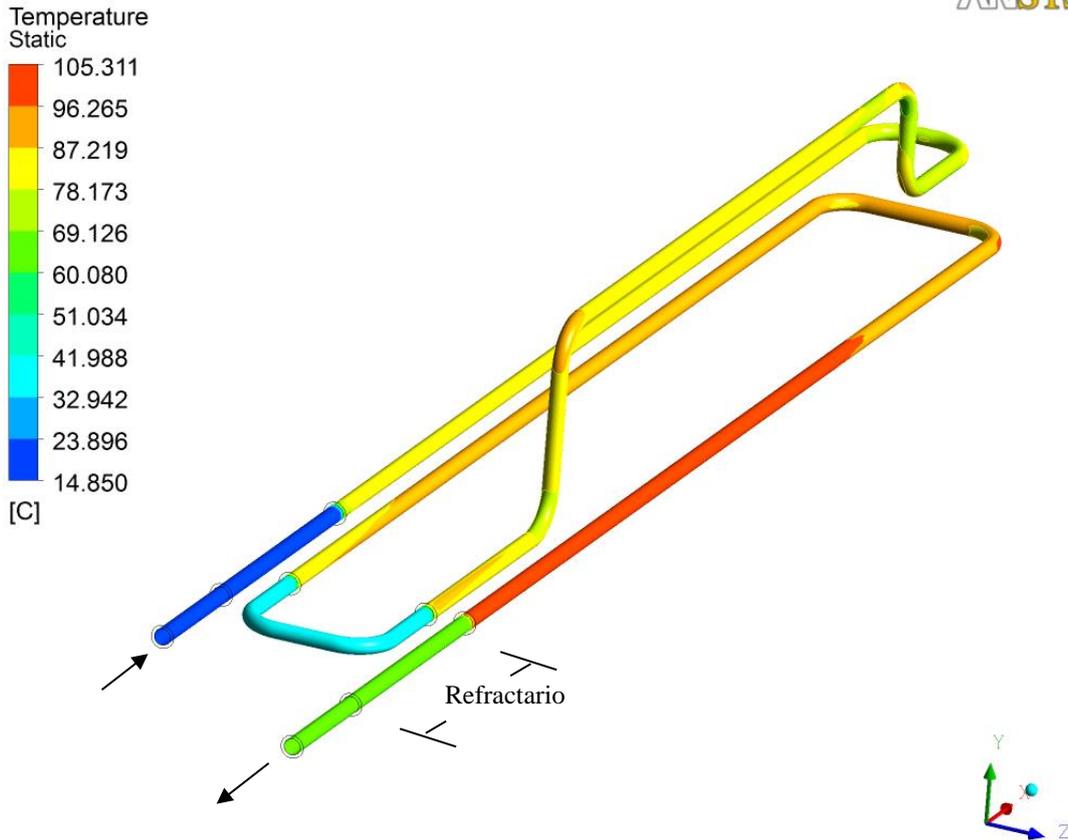


Figura 4.32. Perfil de temperatura del fluido – Caso II.

En la Figura 4.33, se muestra las líneas de flujo que representan la velocidad del fluido dentro de la tubería. No hay grandes diferencias de velocidad a medida que el fluido se traslada por la tubería del haz y la velocidad es mucho mayor que en el caso I. Debido a la geometría del haz con codos tan rectos, al igual que en el caso I, se ven algunas variaciones de la velocidad a medida que el agua se traslada dentro de la tubería, siendo en este caso más notorias.

En la Figura 4.34 se ve el perfil de temperatura de la carcasa del haz o temperatura de la superficie del haz cuando el agua entra a 50m/s. Se observa una temperatura más uniforme que varía entre 200°C al inicio de la tubería y 236 °C al final de la tubería. Temperaturas superficiales mucho menores y más cercanas que las vistas en el caso I.

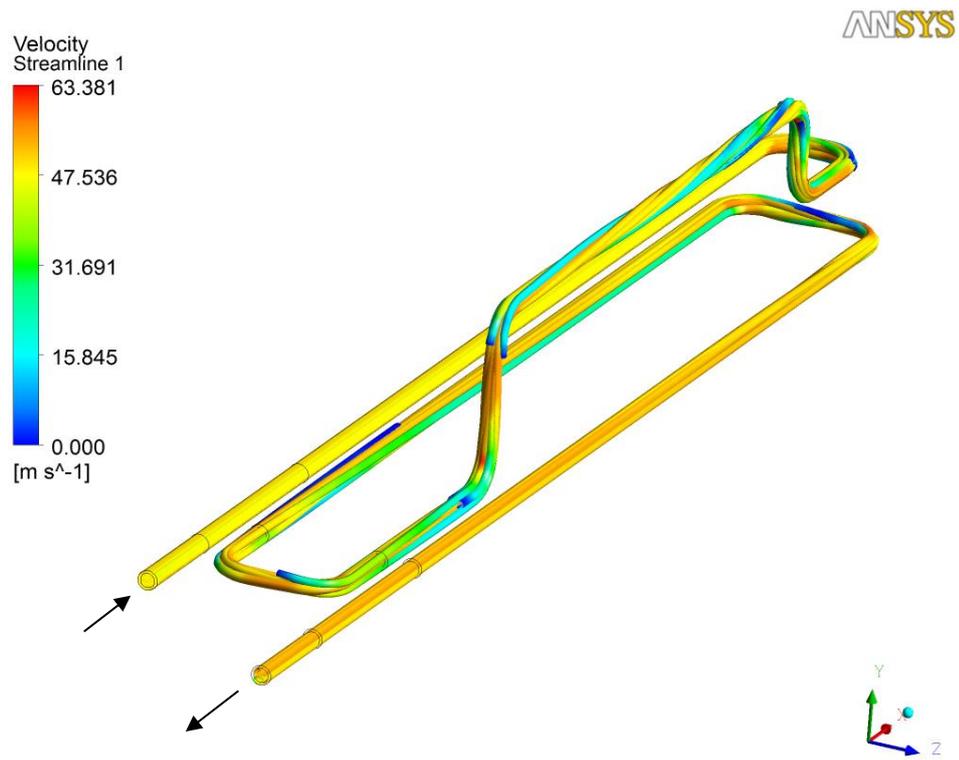


Figura 4.33. Velocidad del fluido – Caso II.

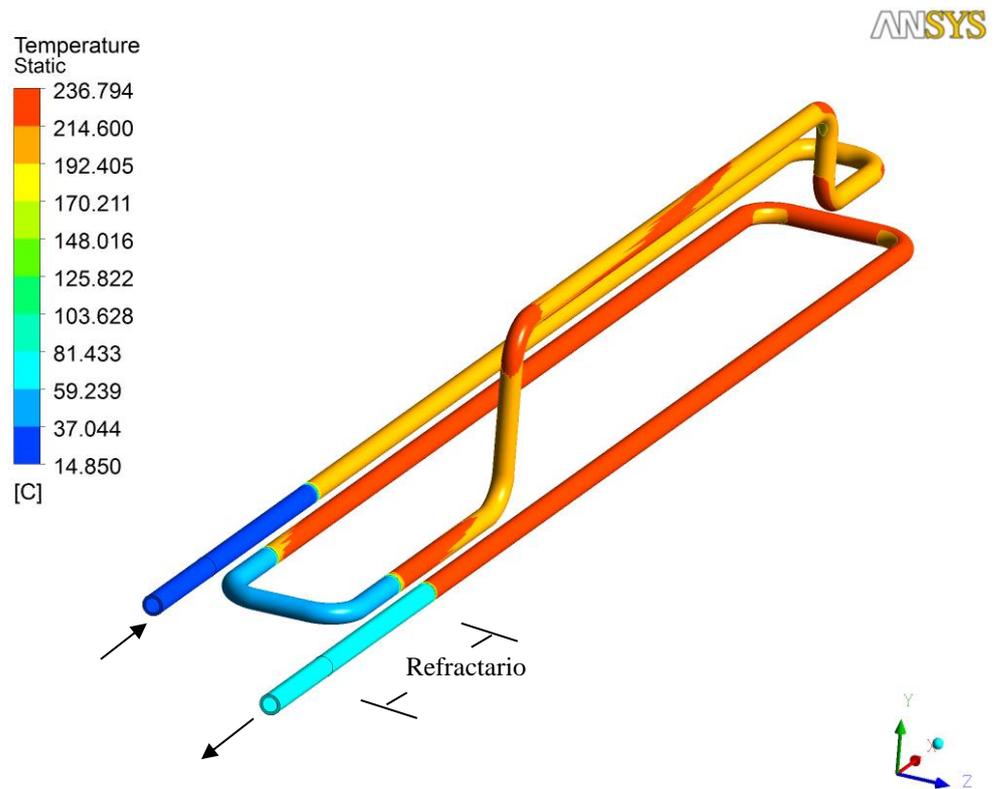


Figura 4.34. Perfil de temperatura carcasa del haz (superficie) - Caso II.

En general, se observa que la presión del fluido cuando el agua entra a 10 m/s es menor que la presión del fluido dentro de la tubería cuando entra a una velocidad mayor (50m/s).

La temperatura del fluido a medida que se va trasladando dentro de la tubería es mayor cuando la velocidad de entrada del fluido es menor (10m/s), esto debido a que el tiempo de residencia del fluido en la tubería es mayor a una velocidad menor.

La temperatura superficial del haz de refrigeración es mayor cuando el agua ingresa a una velocidad menor (10m/s) que cuando ingresa a mayor velocidad (50m/s). Al inicio, cuando parte de la tubería empotrada en el refractario pasa a estar en contacto con el lecho, la temperatura del haz cambia fuertemente por que los deltas de temperatura entre el fluido y la superficie del haz son mayores por lo cual hay mayor transferencia de calor.

Por otra parte, según los resultados de la simulación y datos de la planta, el caso I es el más cercano al caso práctico del horno de lecho fluido analizado.

4.5.2 Simulación de zona del lecho en 2D

Caso I. Con haz de refrigeración:

La Figura 4.35, muestra el perfil de temperatura obtenido en el lecho cuando hay presencia de un haz de refrigeración y un pedazo de acreción. Se observa que el lecho conserva su temperatura de 945°C y la acreción tiene zonas más frías cercanas a 500 °C en la superficie de la tubería, hasta temperaturas de 900 °C en los pedazos de acreción más lejanos a la tubería.

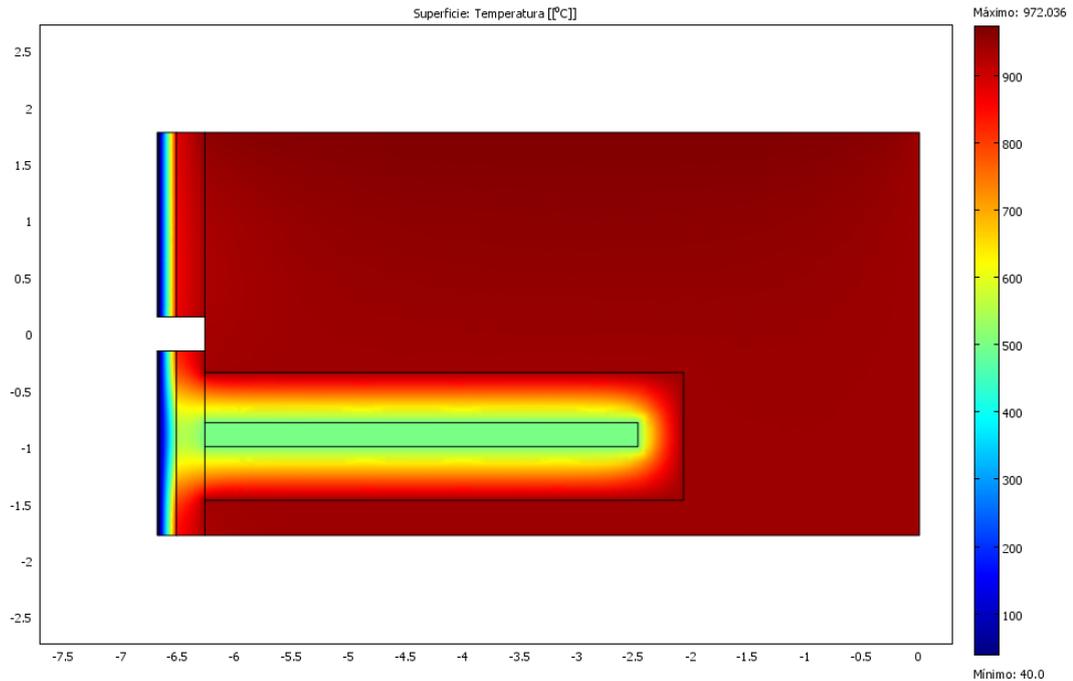


Figura 4.35. Perfil de temperatura del lecho en presencia de un haz de refrigeración, (caso I).

Con apoyo del Software Image J, se estima el área correspondiente a cada color, que representa los diferentes rangos de temperatura de 500 a 947°C (Figura 4.36). Luego se asocia cada porcentaje de área a la formación de compuestos, específicamente para poder determinar aproximadamente cuanta ferrita de cinc se forma en cada zona y relacionar con lo determinado en un trozo de acreción. En la Tabla 4.14 se muestran los resultados de áreas y porcentajes de según color (temperaturas).

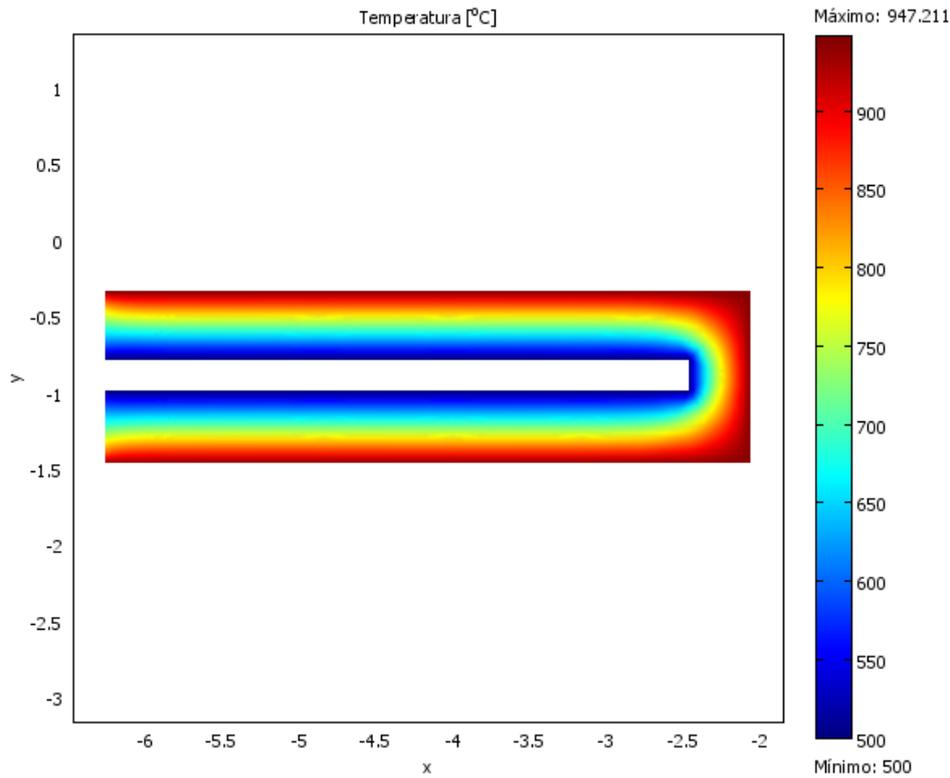


Figura 4.36. Perfil de temperatura de la acreción que rodea el haz de refrigeración.

Tabla 4.14. Áreas (m²) obtenidas por Image J para zonas de color (Rangos de temperatura).

Zonas	Área	Mean	Min	Max	%	Color
1	4.757	143.758	18	255		
2	0.818	250.132	21	255		
resta 1-2 (total)	3.939				100.00	

3	0.178	63.918	18	254	4.52	azul oscuro
4	1.176	100.973	18	253	29.86	azul oscuro
5	0.33	166.66	141	243	8.38	celeste
6	0.464	170.319	166	255	11.78	verde
7	0.308	164.833	146	247	7.82	amarillo
8	0.35	142.282	119	224	8.89	naranja
9	0.75	96.505	59	253	19.04	rojo
10	0.367	68.028	26	253	9.32	rojo

		oscuro
Suma 3-10	3.923	
		99.59
		error 0.41

La zona 1 se refiere al área del rectángulo que comprende la acreción y el haz de refrigeración y la zona 2 al área del haz de refrigeración solamente. Así, la diferencia entre estas dos áreas corresponde al área de la acreción que es igual a **3.939 m²**.

Con estos resultados, considerando una porción de acreción que se forma de 3.8 m de largo y 1,20 m de ancho y teniendo en cuenta que la densidad de la ferrita de cinc se encuentra cercana a 5100 Kg/m³, el % de conversión Xinf obtenido en Tabla 4,15, además teniendo presente que según balance de compuestos presentes en la acreción visto en anexo 13, el cual afirma que en la acreción se encuentra constituida aproximadamente de 10.63 % de ferrita de cinc, se puede considerar que en cada rango de temperatura en la acreción se tienen los kg de ferrita que indica la Tabla 4.18.

Tabla 4.15 Cantidad de ZnFe₂O₄ en la acreción en 5 rangos de temperatura de 500 a 947 °C

T°C	Áreas	Volumen	% Conversión (X inf)	Volumen de ferrita	Cantidad de ferrita (m3)	Cantidad de ferrita en (Kg)
500 -600	1.354	1.625	4.164	0.173	0.007	36.674
600-700	0.794	0.953	44.059	0.101	0.045	227.582
700-800	0.308	0.370	82.041	0.039	0.032	164.387
800-900	0.350	0.420	95.879	0.045	0.043	218.311
900-947	1.117	1.340	98.703	0.142	0.141	717.247

A medida que aumenta la temperatura mayor ferrita se formará en las capas de acreción.

Caso II

En este caso se obtiene el perfil de temperatura de la Figura 4.37. Como se observa, si no hay presencia de haces u otro medio de refrigeración, la temperatura del lecho en la zona cercana a la alimentación de mineral bajaría muy notoriamente, lo que provocaría la aparición de depósitos o acreciones, aumentaría unos grados en algunos otros puntos llegando a 987°C , bajaría el rendimiento del reactor.

En general se puede decir, según los dos casos anteriores, que el horno de lecho fluido no puede trabajar sin haces de refrigeración pues habrían gradientes de temperatura

importantes, y al usarlos es inevitable que depósitos de acreciones aparezcan en la superficie de los haces normalmente.

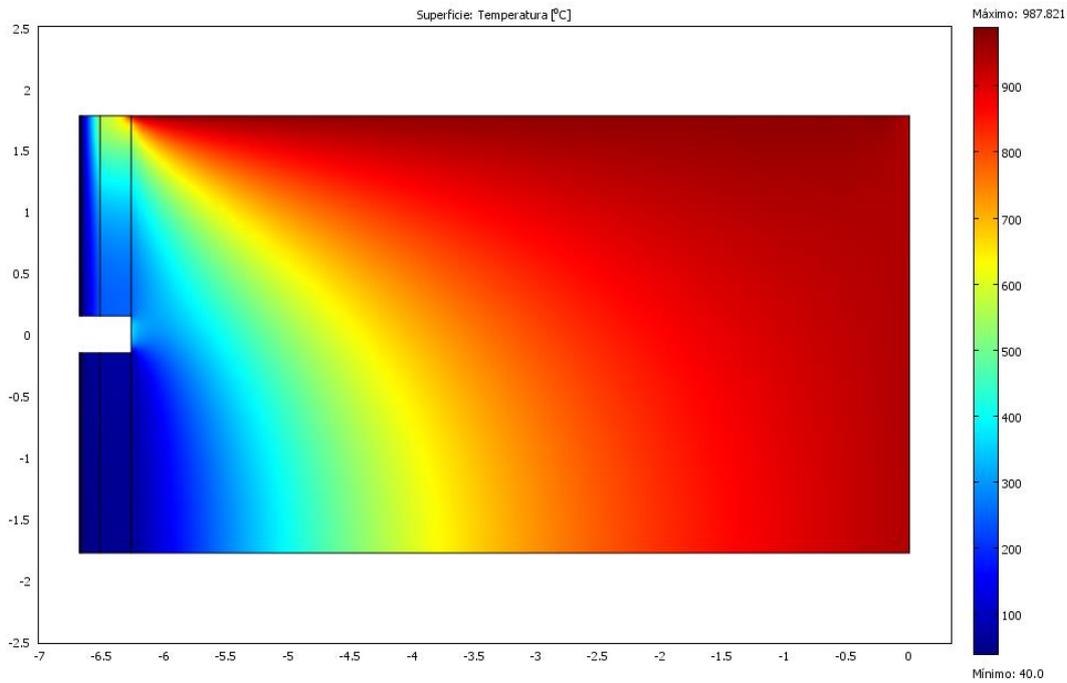


Figura 4.37 Perfil de temperatura del lecho sin presencia de un haz de refrigeración, (caso II).

REFERENCIAS CAPITULO 4

- [1] Tamayo L.; Goñi Ch; Ruiz-Bustinza I; Barbés M^a F; Fernández B; Marinas E; Barbés M; Ayala J. "Caracterización fisicoquímica de acreciones presentes en un horno de lecho fluidizado para la tostación de blenda". Revista DYNA, año 79, Nro. 175, pp. 90-96, Medellín, Octubre, 2012.
- [2] Dutrizac, J.E., Chen, T.T. "Mineralogical Changes Occurring during the Fluid-Bed Roasting of Zinc Sulphide Concentrates". JOM, Vol. 56, N° 12, Pág 46-51, December 2004.
- [3] C. Klein, C.S. Hurlbut, Manual de Mineralogía, 4ta edición, Ed. Reverte, 1997, pp. 498.
- [4] Taskinen, P., Jyrkonen, S., Metsarinta, M-L., Nyberg Jens., Ryotioja, A. "Behavior of Iron as an Impurity in Zinc Roast" Sulfide smelting 2002, pp 393 - 404, 2002.
- [5] V.K Condina, F.R Jorgensen, and T.M Turner, Rev. Metallurgical and Transactions B, V.11B, December 1980, pp. 637-638.
- [6] Hodder, D.G. "The Mechanism of Accretion Formation During the Fluid- Bed Roasting of Zinc Concentrates". Lead & Zinc'05. Proceedings of the International Symposium of Lead and Zinc Processing. MMIJ, Vol. 1, Pág 279-301, 2005
- [7] Ernest M. Levin, Phase Diagrams for Ceramists. Ohio, The American Ceramic Society, 1964 and a supplement in 1969.
- [8] Nyberg, J. "Characterisation and Control of the Zinc Roasting Process". Faculty of Technology, Department of Process and Environmental Engineering Laboratory. University of Oulu. Oulu, 2004.
- [9] J.W Graydon, D .W. Kirk, Rev. Metallurgical Transactions B, 19B, October (1988), pp. 777-785.
- [10] J.W Graydon, D .W. Kirk, Rev. Metallurgical Transactions B, 19B, February (1988), pp. 141 -146.
- [11] A. C Orfelinda, Tesis maestría, Pontifícia Universidade católica do Rio de Janeiro, Brasil (2002).
- [12] A. M. Solano, Capítulo III: El Cinc y su Metalurgia, Universidad de Murcia, Facultad de Química, Noviembre de 2005, pp. 37 – 60.

[13] Gregg, S.J. and K. S. W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity / 2nd edition
Publisher: Academic Press | Number Of Pages: 303 | Publication Date: 1982-05 | ISBN /
ASIN: 0123009561

[14] Langmuir, 1999, 15 (16), pp 5403–5409

[15] http://en.wikipedia.org/wiki/BET_theory

[16] Programas: 1) HSC 5.1, 2) ERGUN 6.0, 3) COSMOS, 4) COMSOL/FEMLAB, 5)
ANSYS, 6) FLUENT, 7) MINITAB 16.

[17] Ihsan Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, 3ra edición, VCH, 1995.

[18] Constantineau, J. P., Grace J.R Richards G.G “Factors that influence particle size
distribution in Zinc fluidized bed roasters” Sulphide Smelting, Pág 405 -420, 2002.

CAPITULO 5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

- ◆ La revisión crítica del estado del arte, permitió reunir información relevante acerca de la formación de acreciones a nivel industrial. Se encontró que las acreciones en hornos de cerámicos, calderas, horno de fusión flash, hornos de fusión de cobre, entre otros, han sido analizadas y se han patentado formas de eliminarlas. Sin embargo, con respecto a las acreciones en hornos de lecho fluido burbujeante para la tostación oxidante de blenda, no se encontró información relevante respecto a los objetivos de este trabajo.

- ◆ Se identificaron compuestos estables en la formación de acreciones mediante técnicas experimentales: el análisis químico cuantitativo reveló que la alimentación está compuesta principalmente de ZnS, PbS, FeS, Zn_2SiO_2 y elementos minoritarios como Cu, Ca, Cl, Cd, Al, Mg. Con respecto a la acreción, los elementos mayoritarios que la componen son Zn, Pb, Fe, Cu y SO_4^{2-} , formando los compuestos $ZnSO_4 \cdot H_2O$, $PbSO_4$, $ZnFe_2O_4$, Zn_2SiO_4 y partículas de tostado (ZnO , Fe_2O_3), identificados por DRX. Se publicó un artículo respecto a estos hallazgos, ver referencia [1]

- ◆ El microscopio óptico mostró que la acreción está formada de pequeñas partículas en el rango de tamaño de un aerosol (ver anexo 3) que están aglomeradas, y se disgregan fácilmente al entrar en contacto con el ambiente natural. Sin embargo bajo condiciones de trabajo está compacta.

- ◆ Las acreciones, son aglomerados de partículas, varían de 6 a 20 μm , hasta 900 μm . En el análisis por SEM se pudo identificar que estos aglomerados están formados por partículas de sulfato de cinc rodeadas por ferrita de cinc y sulfato de plomo en muy pequeña cantidad. El análisis por QEMSCAN en su imagen BEI, confirma que en la acreción hay sulfatos de plomo atrapados dentro de sulfatos de cinc, además que el tamaño de partícula asociado es muy pequeño.

- ◆ La construcción de los diagramas de estabilidad en las condiciones de control operacional del proceso, referencia [1], revelan que a temperaturas cercanas a los 450°C, mayoritariamente se tendrá presente sulfato de cinc, y minoritariamente sulfatos de plomo, hierro y cobre. A temperaturas en el rango de 600 a 750 °C aproximadamente, se conservan los compuestos anteriores, pero aparecen óxidos de hierro, ferrita de cinc y óxido de cobre. A temperaturas cercanas a los 900°C el compuesto mayoritario será el óxido de cinc y en los minoritarios aparece el monosulfato de plomo, desapareciendo los óxidos de hierro. En todo el rango de temperatura (450 a 900°C) se tendrá presente sulfatos de calcio minoritarios. En general, a bajas temperaturas (temperaturas bajo 750 °C) se tendrá presencia de acreciones.

- ◆ Las pruebas de lixiviación a la acreción, fuera de corroborar los elementos que la componen, revelaron su comportamiento frente al agua y al ácido sulfúrico basado en el grado de disolución que se obtuvo en cada prueba. Frente al agua existe una fuerte reacción exotérmica y disgregación de la muestra. Frente al ácido sulfúrico, al aumentar la temperatura, se registra un mayor grado de reacción de la muestra. En los dos casos al aumentar la temperatura aumenta el grado de disolución de la acreción. Esta evidencia experimental viene a verificar los resultados teóricos de los diagramas. Debido a que los cálculos de solubilidad coinciden con la solubilidad de los compuestos que predicen los diagramas.
- ◆ El análisis de adsorción de nitrógeno, mostró que la acreción tiene un área superficial de $5.52 \text{ m}^2/\text{g}$. Debido a este bajo valor (cercano a $5 \text{ m}^2/\text{g}$) se clasifica como un sólido poco poroso. Los sólidos porosos tienen más de $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Sumado a esto se puede decir que es un material denso (3.2 g/cm^3) y muy dura, demostrado por la dificultad al tratar de ser removido en los hornos.
- ◆ El balance de masa realizado al horno, basado en las reacciones (2.1) a (2.8), mostró que en el sistema analizado hay pérdidas del 3,2% aproximadamente, este valor podría asociarse a la presencia de acreciones acumuladas dentro del horno. Por otro, lado en el balance de calor realizado al horno, como la reacción de tostación de blenda es altamente exotérmica, las reacciones que se presentan teóricamente en el horno liberan 51657 W de calor aproximadamente.
- ◆ Para la formación de acreciones en el HLFB estudiado, es muy importante la contribución de un mecanismo químico, compuesto de una volatilización de compuestos, reacción en fase gas y condensación, donde compuestos de plomo y sulfatos juegan un papel fundamental. La reacción principal de tostación de blenda Sigue el modelo del núcleo recesivo.
- ◆ En términos generales, la formación de la acreción es influida por la composición de la fase gas del horno de lecho fluido. Un hecho comprobado en la literatura, es que la presencia de partículas muy pequeñas, con minerales poco asociados y sometidas a altas temperaturas, favorecen la volatilización de elementos ^[2]. Así, la galena volatiliza aproximadamente a 700°C , la cual reacciona con el oxígeno para producir sulfato de plomo que condensa sobre las partículas de tostado. El óxido de cinc del tostado reacciona con $\text{SO}_3 \text{ (g)}$ formando sulfato de cinc hidratado por el vapor de agua proveniente del agua que se le inyecta al alimento en la cinta transportadora. El ZnSO_4 hace de matriz de la acreción y quedan en él atrapados otros elementos y compuestos con ayuda del sulfato de plomo y sulfato monobásico de ($\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$) que juegan el papel de primer aglomerante. La formación de esta acreción se da como evidencia de meses de operación. Al estar en contacto mucho tiempo en la superficie fría por difusión, se forma ferrita de cinc. Por impacto inercial las partículas son dirigidas a la

superficie donde se está formando la acreción y luego por difusión se densifica. Un depósito duro y poco poroso como consecuencia de la sinterización de las partículas, tendrá una densidad y una conductividad altas y por lo tanto ofrecerá menor resistencia térmica que un depósito pulvurento, menos consistente y más poroso, de densidad y conductividad inferiores. Si desde el punto de vista térmico, el segundo depósito causará una mayor reducción de la transferencia de calor, desde el punto de vista operacional será el más deseable puesto que será más fácil de eliminar.

◆ La simulación térmica de un haz de refrigeración del HLFB, indica que:

- A mayor velocidad del fluido dentro del haz de refrigeración, la transferencia de calor va a ser menor, por lo tanto el haz no va a ser eficiente al transferir la temperatura. Se puede decir que existe una relación entre la velocidad de entrada del fluido en el haz y la temperatura superficial del haz.

- La velocidad del fluido es una variable que determina la transferencia de calor en este tipo de geometría, en definitiva tiene influencia en el desempeño del horno. A mayor velocidad del fluido hay un cambio radical en la transferencia de calor del haz.

- La simulación realizada bajo la información del Caso I, es consecuente con los datos prácticos de planta ($T_e \approx 15^\circ\text{C}$, $T_s \approx 250^\circ\text{C}$), y resultados obtenidos en el análisis termodinámico realizado previamente. Donde se encontró que las acreciones están presentes cuando la temperatura superficial de los haces de refrigeración llega a temperaturas menores a 750°C aproximadamente bajo las condiciones normales de operación de hornos de lecho fluido de tostación de blenda, resultados que se complementan con el análisis realizado por Hodder, D.G^[2].

◆ La simulación de la zona del lecho con el haz de refrigeración (caso I) y la zona del lecho sin haz (caso II), permite obtener información acerca de la cantidad de ferrita de cinc que se puede formar a diferente temperatura en la superficie del haz. Además confirma que es importante la operación del horno con haces de refrigeración, pero es inevitable la formación de acreciones en los haces

◆ Según la información obtenida durante la realización de esta tesis, se puede concluir que la formación de la acreción no está relacionada en un 100% con los parámetros de diseño del horno, pero se encontró que está relacionada con la velocidad de entrada del agua al haz. Es un fenómeno prácticamente inevitable totalmente, pero sí se puede reducir o controlar su formación. En general, basados en la caracterización, análisis fisicoquímico realizado e hipótesis definidas se puede decir que:

- La presencia de zonas frías durante el funcionamiento del horno, son susceptibles a formación y acumulación de compuestos como ferrita y sulfatos (acrecciones de tipo denso). Estas zonas son haces de refrigeración y la tolva de alimentación.

- Existe una aglomeración y sinterización de partículas, acompañada de condensación de vapor de óxido de cinc, denominado “FUME”. En particular aglomeración de sulfatos, influido por la temperatura, humedad, y concentración de Pb, Cu, SiO₂ fuera del rango y al límite de los valores normales de operación.
- Presencia de alta cantidad de oxígeno en toberas de alimentación y haces de refrigeración cercanos, favorece la formación de sulfatos en estas zonas.
- Existe la formación de una reacción invariante (eutéctica) de sulfatos de plomo que hace el trabajo de agente aglomerante: principalmente sulfato de plomo monobásico (PbO.PbSO₄) como principal agente aglomerante, ver Figura 1.1 ^[3].

5.2 RECOMENDACIONES

- ◆ Se recomienda seguir la experiencia de las operaciones en tostadores de cinc al ser estrictos y cumplir con la regla comúnmente aceptada en la tostación ^[4], la cual afirma qué se debe cumplir para evitar la aglomeración en el lecho y/o cama pegajosa (Grant 1994) ^[5], la relación (2.45):

$$(Pb) + (Cu) + (SiO_2) < 5\%$$

Ya que cuando el nivel de impurezas en el alimento es alto, la probabilidad de aparición de acreciones es muy alta, además las correctas condiciones de tostación son importantes.

- ◆ Podría ser muy útil, acudir al apoyo de la nanotecnología para crear un recubrimiento que permita proteger la superficie de los haces de refrigeración, con un metal que se asemeje a las propiedades fisicoquímicas del cobre, con el fin de obtener un buen acabado superficial antiaferrante o antiadherente de la tubería y así evitar (repeler) o hacer más difícil la deposición de material. Este metal podría ser el níquel. Se recomienda realizar pruebas de recubrimientos mediante proyección térmica por combustión ^[81], profundizar en el tema, en la experiencia y conocimiento que ha tenido en el tema el grupo GIPIMME de la Universidad de Antioquia en Medellín – Colombia o empresas como Ross Technology y Dupon.

- ◆ También, para retirar las acreciones que se van formando, se podría optar por un sistema inteligente de soplado (sootblowing) como el empleado en la industria de calderas de carbón, para evitar así la exposición de los operadores a incidentes cuando entran al horno a retirar dichos depósitos. (ver anexo 17).

- ◆ Profundizar sobre la limpieza acústica de reactores.

REFERENCIAS CAPITULO 5

- [1] Tamayo L.; Goñi Ch; Ruiz-Bustinza I; Barbés M^a F; Fernández B; Marinas E; Barbés M; Ayala J. "Caracterización fisicoquímica de acreciones presentes en un horno de lecho fluidizado para la tostación de blenda". Revista DYNA, año 79, Nro. 175, pp. 90-96, Medellín, Octubre, 2012.
- [2] Hodder, D.G. "The Mechanism of Accretion Formation During the Fluid- Bed Roasting of Zinc Concentrates". Lead & Zinc'05. Proceedings of the International Symposium of Lead and Zinc Processing. MMIJ, Vol. 1, Pág 279-301, 2005
- [3] V.K Condina, F.R Jorgensen, and T.M Turner, Rev. Metallurgical and Transactions B, V.11B, December 1980, pp. 637-638.
- [4] Nyberg, J. "Characterisation and Control of the Zinc Roasting Process". Faculty of Technology, Department of Process and Environmental Engineering Laboratory. University of Oulu. Oulu, 2004.
- [5] Grant RM (1994) Emerging Developments in Zinc Extraction Metallurgy, Proceedings of the Second International Symposium on Metallurgical Processes for the Year 2000 and Beyond and the 1994 TMS Extraction and Process Metallurgy Meeting held in San Diego, edited H Y Sohn, a Publication of TMS, ISBN 0-87339-241-8, p 125-149.

OTRAS REFERENCIAS CONSULTADAS

- [1] Denbigh, K.G., Beveridge, G.S.C. "The Oxidation of Zinc Sulfide Spheres in an Air Stream". Transactions of the Institution of Chemical Engineers, Vol. 40, Pág 23-34, 1962.
- [2] Dutrizac, J.E., Chen, T.T. "Characterization of the Calcines Produced by the Roasting of Zinc Sulfide Concentrates in a Torbed Reactor". Canadian Journal of Metallurgy, Vol. 42, Pág 1-16, 2003.
- [3] Fugleberg, S. "Finnish Expert Report on Best Available Techniques in Zinc Production". Ed innish Environment Institute, Pág. 10-24, 1999.
- [4] Jorgenson, F.R.A. "Combustion of Chalcopyrite, Pyrite, Galena and Sphalerite under Simulate Suspension Conditions". Australia Japan Extractive Metallurgy Symposium, Pág 41-51, 1980.
- [5] www.azsa.es
- [6] www.outotec.com/files/Technology/Documents/Newlogobrochures/RoastingAsturianaESP.pdf.
- [7] http://www.edz.es/el_zinc.htm.
- [8] Pero-Sanz, J.A. "Ciencia e Ingeniería de Materiales". Ed. Dossat, 2000.
- [9] Yazawa, A., Eguchi, M., Itagaki, K. "Behaviour of Minor Elements in the Roasting of Zinc Concentrates", Australia Japan Extractive Metallurgy Symposium, Pág 199-210, 1980.
- [10] http://books.google.cl/books?id=KBTPxIi6IRsC&pg=PA187&lpg=PA187&dq=lecho+fluido+burbujeante&source=web&ots=8pBdul5QVO&sig=UDKXYbYkv_4Bg8c0-plAq-zkS_M&hl=es&sa=X&oi=book_result&resnum=7&ct=result
- [11] <http://es.wikipedia.org/wiki/Fluidizaci%C3%B3n>
- [12] <http://www.monografias.com/trabajos27/lechofijo/lecho-fijo.shtml>
- [13]: <http://www.multifisica.com/>

[14] Robert W. Cahn and Peter Haasen, "Physical Metallurgy", Vol .1, 4th edición, NORTH-HOLLAND, 1996.

[15] L Coudurier, DW. Hopkins, I Wilkomirsky, "Fundamentals of Metallurgical Processes", International Series on Materials Science and Technology, volume 27, 1978

[16] <http://www.astronomia2009.es/astrodiccionario/Acrecion.html>

[17]http://servicio.mir.es/ORO_search/res_busqueda.jsp?q=cache:okuivvCjJWYJ:www.proteccioncivil.org/es/DGPCE/Informacion_y_documentacion/catalogo/carpeta02/carpeta24/vademecum/vdm0255.htm+aceptacion&ie=utf-8&site=INT&filter=p&output=xml_no_dtd&client=default_frontend&access=p&oe=windows-1252&lg_i=E

[18] http://www.meteoraleja.es/info/p_glosario.htm#C

[19] J. Beretka, M.J Ridge, Rev Nature 216 November (1967), pp. 473-474

[20] J. Arrivas, "Balance de masa y energía Asturiana de Zinc", Universidad de Oviedo. España. (Informe reservado)

[21] D.R. Gaskell "Introduction to the Thermodynamics of Materials", Tercera edición, Taylor and Francis, 1995.

[22] E. Jak, B. Zhao, N. Liu, P.C. Hayes, Rev. Metallurgical and Transactions B, V.30B, February 1999.

[23] E. Jak, S. Degterov, P. Wu , P.C. Hayes., A. D Pelton, Rev. Metallurgical and Transactions B, V. 28B, December 1997.

[24] K.H , Naino, *et al.*, AIME World Symposium on Mining & Metallurgy of Lead & Zinc, V.II: Extractive Metallurgy of Lead and Zinc, Editors Cotterill Cigan Saint Louis Missouri, Usa 1970, pp. 144-176.

[25] H.E Cross, F.O. Read , AIME World Symposium on Mining & Metallurgy of Lead & Zinc, V. II: Extractive Metallurgy of Lead and Zinc, Editors Cotterill Cigan Saint Louis Missouri, Usa 1970, pp. 918-959.

[26] T.T Chen, "Mineralogical Changes Ocurring during the fluid-bed roasting of Zinc Sulfide concentrates" JOM, December 2004,pp 46-51.

[27] R.B .Bird, W.E Stewart, E.N Lightfoot "Fenómenos de Transporte", Ed.Reverté , Barcelona, España 1992,pp 9-24 a la 9-26, 18-6

[28] Slattery J. Advanced Transport Phenomena. Cambridge University Press. Pág 476-477.

[29] Notas sobre principios de Fluidización:

http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lim/carvajal_v_li/capitulo3.pdf

[30] http://iceberg.shef.ac.uk/docs/cfx-pdf/solver_theory/ParticleTransportTheory.pdf

[31] Geiger. G.H, Poirier.D.R, Transport Phenomena in Metallurgy, Addison Wesley, 1973.

[32] Dan K. Xia, Christopher A. Pickles, Kinetics of Zinc Ferrite Formation in the Rate Deceleration Period, Metallurgical and Materials Transaction B, Vol 28B, p 671-677, Agosto 1997.

[33] S. Bera, S. A. M. Prince, S. Velmurugan, P. S. Raghavan, R. Gopalan, G. Panneerselvam, S. V. Narasimhan, Formation of zinc ferrite by solid-state reaction and its characterization by XRD and XPS, Journal of Materials Science 36 (2001) 5379 – 5384.

[34] O.Levenspiel, Ingeniería de las reacciones químicas, ediciones Repla, México 1987.

[35] G. Vourlias, N. Pistofidis, K. Chrissafis and G. Stergioudis ,Zinc coatings for oxidation protection of ferrous substrates Part I. Macroscopic examination of the coating oxidation, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Volume 90, Number 3, 769-775, DOI: 10.1007/s10973-006-8280-0 (www.springerlink.com/index/M88691N708010500.pdf)

[36] C.Goñi, Estudio del efecto de la temperatura en la tostación-lixiviación de eje de cobre, DIMET –UDEC, 1999

[37] D. Sbárbaro, J. Espinoza, Apuntes Sistemas lineales dinámicos, Universidad de Concepción, Departamento de Ingeniería Eléctrica, 8^{va} ed., Chile, Febrero de 2008. <http://es.scribd.com/doc/65008413/5/Principios-Basicos-de-Modelacion-de-Sistemas>

[38] http://archivos.labcontrol.cl/MODELACION/M&SP_FENOM.PDF

[39] M. Grageda, Diseño, desarrollo experimental y modelación matemática de una celda de electro obtención de Cobre basada en EDR y caracterización físico química del electrodeposito, Universidad de Chile, Escuela de ciencias físicas y matemáticas, Diciembre de 2007.

[40] Guía de modelación programa COMSOL Multiphysics 3.4,pp 163-166.

- [41] http://es.wikipedia.org/wiki/Capacidad_calor%C3%ADfica#cite_note-autogenerated1-0
- [42] http://es.wikipedia.org/wiki/Conductividad_t%C3%A9rmica
- [43] Guia de modelación programa ANSYS FLUENT
- [44] Evaluación de la resistencia a la oxidación cíclica de recubrimientos de níquel y zirconia/níquel aplicados mediante proyección térmica. A. Tamayo; E. Restrepo. Trabajo de grado para optar al título de Ingenieros de Materiales. Departamento De Ingeniería Metalúrgica Y De Materiales. 2008
- [45] <http://es.scribd.com/doc/72976499/18/Reynolds-averaged-Navier-Stokes-RANS>
- [46] Revista I+D+i UdeC. Investigación y desarrollo en la universidad de Concepción, N°21, Diciembre de 2009, pág. 36-37.
- [47] O, Levenspiel. “Flujo de fluidos e intercambio de calor”. University Corvallis, Oregon, editorial Reverté S.A, 1993
- [48] <http://www.intelligent-sootblowing.com/>
- [49] Goñi, Ch., Helle, S., García, X., Godon, A., Parra, R., Kelm, U., Jimenez, R. y G. Alfaro, "Coal Blend Combustion: Fusibility Ranking from Mineral Matter Composition", Fuel 82, 2087-2095 (2003)
- [50] 'G.A.Kolta , S.Z.El - Tawil, A.A.Ibrahim, n.S.Felix.' Kinetics and mechanism of zinc ferrite formation Original Research Article”. Thermochemica Acta, Volume 36, Issue 3, 15 March 1980, Pages 359-366.
- [51] Avrami, M (1939). "Kinetics of Phase Change. I. General Theory". Journal of Chemical Physics 7 (12): 1103–1112. Bibcode 1939JChPh.7.1103A. doi:10.1063/1.1750380.
- [52] Avrami, M (1940). "Kinetics of Phase Change. II. Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei". Journal of Chemical Physics 8 (2): 212–224. Bibcode 1940JChPh...8..212A. doi:10.1063/1.1750631.
- [53] Avrami, M (1941). "Kinetics of Phase Change. III. Granulation, Phase Change, and Microstructure". Journal of Chemical Physics 9 (2): 177–184. Bibcode 1941JChPh...9..177A. doi:10.1063/1.1750872.

[54] AK Jena, MC Chaturvedi (1992). Phase Transformations in Materials. Prentice Hall. p. 243. ISBN 0-13-663055-3.

[55] AK Jena, MC Chaturvedi (1992). Phase Transformations in Materials. Prentice Hall. p. 247. ISBN 0-13-663055-3.

[56] JW Cahn (1956). "Transformation kinetics during continuous cooling". Acta Metallurgica 4 (6): 572–575. doi:10.1016/0001-6160(56)90158-4

[57] R.H. Eric. and M. Timucint “Thermodynamic analysis of the direct converting of lead sulphide”. J. S. At., Inst. Min. Metal/, VD!. 89, no 2. Feb. 1989. pp. 33-39.

GLOSARIO

Acrecimiento: acción y efecto de acrecer (hacer mayor, aumentar).

Acreción: si se busca la definición de la palabra *acreción*, se encuentran pocos significados con diferente orientación. La más común es la orientación astronómica seguida por la orientación geológica, térmica y finalmente la metalúrgica.

En el diccionario de la RAE se define acrecimiento como la acción y efecto de acrecer (hacer mayor, aumentar). La palabra acreción no figura en el diccionario, pero ambos términos se usan de forma común en astronomía para designar el fenómeno por el cual materia, normalmente gas, es atraída por un cuerpo debido a la fuerza de la gravedad y pasa a formar parte de él o a orbitar a su alrededor ^[1].

Por otra parte la palabra acreción también se emplea para determinar el fenómeno de agradación que se encuentra en las zonas costeras. Por este proceso las partículas clásticas traídas por las olas y/o corrientes costeras se depositan en la zona de interfase agua-tierra originando el avance de un territorio a expensas de la superficie ácuea. Se da en mares, ríos y lagos. Puede ser natural o artificial. Esto último puede ser de tipo directo, es decir, por relleno premeditado; o indirecto, por la interferencia de rompeolas, muelles, islas artificiales, dragados, etc ^[2].

Otro significado se refiere al crecimiento de las partículas de precipitación por el choque de los cristales de hielo con gotitas subfundidas (superenfriadas) que se congelan en el momento de impacto ^[3].

Como se puede ver, todas estas definiciones tienen algo en común y es que se refieren a la acreción como: *la agregación de materia a un cuerpo* ^[4].

Aglomerado: masa compacta de forma regular compuesta por fragmentos de partículas cohesionados bajo presión mediante un aglomerante.

Agregado: conjunto de partículas que se reúnen interactuando entre sí.

ASZA IV: horno de tostación N°IV de la empresa Asturiana de Zinc (Horno en estudio).

ASZA: empresa Asturiana de Zinc S.A

Blenda: la blenda o esfalerita es un mineral compuesto por sulfuro de zinc (ZnS).

Calamina: Mineral de color blanco o amarillento formado por silicato de cinc hidratado: la calamina es la mena de la que normalmente se extrae el cinc.

Calcina: producto obtenido por la calcinación de un mineral.

Calcinación: proceso de calentar una sustancia a temperatura elevada, pero por debajo de su entalpía o punto de fusión, para provocar la descomposición térmica o un cambio de estado en su constitución física o química.

Cantidad traza de mineral: que se encuentra en muy pocas cantidades a comparación del mineral de interés.

COMSOL Multiphysics: paquete de software de análisis y resolución por elementos finitos para varias aplicaciones físicas y de ingeniería, especialmente fenómenos acoplados o multifísicos.

Disgregar: separar o desunir los elementos que forman un conjunto o las partes de una cosa: Separar las partículas de una sustancia cuando esta se disuelve en un líquido.

Dominio: entidad topológica dentro de un modelo geométrico que describe las partes delimitadas de los colectores en el modelo, y también las relaciones entre las diferentes variedades en la geometría. Los tipos de dominio diferentes son: el vértice, el borde, la cara y el subdominio. Un dominio de una dimensión inferior a la dimensión espacial se refiere como un límite.

Dureza: es la propiedad que tienen los materiales de resistir el rayado y el corte de su superficie.

EDP: ecuaciones diferenciales parciales.

Fluidización: operación en la cual se provoca la suspensión de partículas de un lecho estático en el seno de un fluido.

Fume: fase gas caracterizada por extremadamente partículas finas, composición determinada por la relación presión de vapor de las especies en lecho o sus productos de oxidación.

Fuerza de Basset: en un cuerpo sumergido en un fluido, las fuerzas de inestabilidad debido a la aceleración de ese cuerpo en relación con el líquido, se puede dividir en dos partes: el efecto de masa virtual y la fuerza de Basset. El término fuerza de Basset describe la fuerza por el revestimiento de la capa límite de desarrollo con el cambio de velocidad relativa (aceleración) de los cuerpos en movimiento a través de un fluido.

Fuerza de Coriolis: un objeto, al desplazarse sobre cualquier sistema que rota sufre una aceleración adicional producida por una "fuerza" perpendicular al movimiento. El resultado que provoca esta "fuerza-aceleración" al objeto es una desviación de su recorrido que da lugar a una trayectoria curva. Esta "fuerza" es la Fuerza de Coriolis. Ella "se siente" pero en realidad NO es una FUERZA REAL ya que no efectúa trabajo. Esta "fuerza" produce una aceleración sobre los objetos que se mueven en un sistema en rotación. Por ejemplo, sobre los aviones que viajan de uno a otro lugar de la Tierra, sobre un misil arrojado desde algún lugar, sobre el aire de la atmósfera y el agua de los océanos inclusive.

Ganga: comprende a los minerales que acompañan a la mena, pero que no presentan interés minero en el momento de la explotación.

Galvanizado: proceso electroquímico por el cual se puede cubrir un metal con otro (siempre depositando un metal de carga mayor sobre otro de carga menor). El proceso común consiste en depositar una capa de zinc sobre hierro ya que al ser el zinc más oxidable, menos noble que el hierro y generar un óxido estable, protege al hierro de la oxidación al exponerse al oxígeno del aire.

Galvalume: procedimiento de inmersión en caliente de aluminio-cinc (AZ), formando un recubrimiento compuesto de 55% de Al, un 43,4% de zinc y un 1,6% de Si, que combina el efecto barrera del aluminio y la protección electrofítica de sacrificio del Zn.

Haces de refrigeración: intercambiadores de refrigeración o refrigerantes dentro del horno de lecho fluido.

Llave en mano: proyectos que incluyen las siguientes fases: ingeniería, suministros, fabricación, construcción, comisionado (verificaciones y test con sistemas en condición energizada tanto desde el punto de vista eléctrico como del ingreso de fluidos a presión.) y puesta en marcha.

Malla: una subdivisión de los dominios de un modelo geométrico, por ejemplo, triángulos o tetraedros son elementos de la malla.

Mena: es el mineral cuya explotación presenta interés.

Modelo: representación de un sistema ^[5].

Parámetros: cantidades que fijan ciertas características del proceso, estableciendo un marco al cual estará condicionado su comportamiento; se consideran fijos cuando el resto está sujeto a variaciones ^[5].

Partículas clásticas: las que se derivan de la acumulación de partículas sólidas de diverso diámetro. Estas partículas proceden de la “destrucción” de otras rocas y consisten en fragmentos rocosos o de minerales. Estas partículas se acumulan en las partes bajas de la superficie, fondo de mares, lagos, valles, pie de montañas, ríos, desiertos. Después del depósito, estas partículas sufren un proceso de Litificación (cementación, compactación.). Después del depósito, estas partículas sufren un proceso de Litificación.

Principio de Arquímedes: afirma que todo cuerpo sumergido en un fluido experimenta un empuje vertical y hacia arriba igual al peso de fluido desalojado.

Proceso: realidad física cualquiera que conlleva en algún intervalo de tiempo, un cambio de estado que exhiben sus componentes esenciales ^[5].

QEMSCAN: método instrumental esencialmente no destructivo, de carácter semi-cuantitativo que se basa en la identificación de fases/minerales a través de la combinación de imágenes de electrones retrodispersados y/o de espectros de energía dispersiva (rayos X) captados punto a punto sobre una malla de muestreo en el mineral.

Segregación: separación de una cosa de otra de la que forma parte.

Segregar: hace referencia a apartar, separar a alguien de algo o una cosa de otra.

Seno de un fluido: zona de mayor concentración de fluido.

Serardizado: procedimiento donde piezas de tamaño pequeño son agitadas en un recipiente con cinc en polvo a una temperatura inferior a la de su punto de fusión. Es mucho menos usado que el galvanizado, dando sin embargo propiedades útiles como dureza y resistencia al desgaste al revestimiento.

Sistema: abstracción de una realidad física de acuerdo a los objetivos de estudio planteados ^[5].

Sulfuro de intrusiones monolíticas: sulfuros obtenidos de un cuerpo de roca ígnea que ha cristalizado desde el magma fundido bajo la superficie terrestre formados por una única roca individual

Suma alzada: tipo de contrato basado en el acuerdo de un precio total fijo invariable y obligatorio para las partes. Incluye todo costo que sea necesario para la correcta ejecución y cumplimiento integro del encargo. En otras palabras, el Constructor se compromete a entregar una construcción completamente terminada y en estado de

funcionamiento contra la entrega de una cantidad fija, repartida en plazos pactados previamente, de acuerdo con el avance de la obra.

Tenacidad: es la resistencia que opone un mineral u otro material a ser roto, molido, doblado, desgarrado o suprimido, siendo una medida de su cohesión.

Tostación: operación metalúrgica, mediante la cual un sulfuro metálico MeS puede evolucionar al estado de óxido MeO, sulfato MeSO_4 o de sulfato básico $\text{MeO} \cdot \text{MeSO}_4$.

Tostado: producto obtenido del proceso de tostación.

REFERENCIAS GLOSARIO

[1] <http://www.astronomia2009.es/astrodiccionario/Acrecion.html>

[2] http://servicio.mir.es/ORO_search/res_busqueda.jsp?q=cache:okuivvCjJWYJ:www.proteccioncivil.org/es/DGPCE/Informacion_y_documentacion/catalogo/carpeta02/carpetas24/vademecum/vdm0255.htm+aceptacion&ie=utf-8&site=INT&filter=p&output=xml_no_dtd&client=default_frontend&access=p&oe=windows-1252&lg_i=E

[3] http://www.meteoraleja.es/info/p_glosario.htm#C

[4] <http://www.astromia.com/glosario/acrecion.htm>

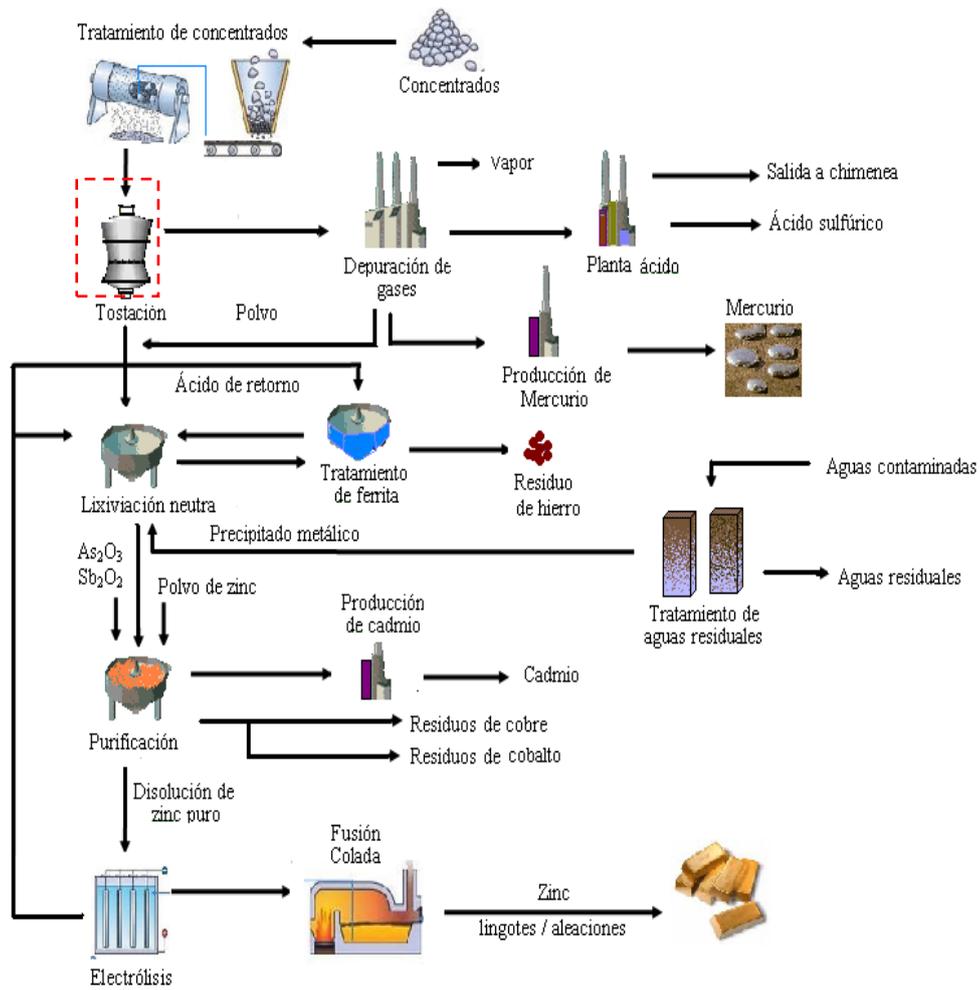
[5] D. Sbarbaro, J. Espinoza, Apuntes Sistemas lineales dinámicos, Universidad de Concepción, Departamento de Ingeniería Eléctrica, 8^{va} ed., Chile, Febrero de 2008. <http://es.scribd.com/doc/65008413/5/Principios-Basicos-de-Modelacion-de-Sistemas>

ANEXOS**TABLA DE ANEXOS**

ANEXO 1.	Diagrama de flujo del proceso de fabricación de zinc electrolítico en ASZA ^[3]	2
ANEXO 2.	Ecuaciones para un lecho gas- sólido (Romero 2006) ^[58]	3
ANEXO 3.	Clasificación de partículas según su tamaño	4
ANEXO 4.	Fases fundidas formadas a baja temperatura	5
ANEXO 5.	Imágenes BEI de 2 partículas seleccionadas de una muestra de acreción analizada en QEMSCAN	7
ANEXO 6	Cálculos Mecanismo sólido-gas	10
ANEXO 7	Cálculos Mecanismo sólido-sólido (Jandel)	11
ANEXO 8	Técnica de Absorción de nitrógeno	16
ANEXO 9	Programa simulación COMSOL	17
ANEXO 10	Características HLF a simular	19
ANEXO 11	QEMSCAN	23
ANEXO 12	Análisis estadístico de partículas de acreción	25
ANEXO 13	Balance compuestos acreción	29
ANEXO 14	Cálculos simulación lecho con haz y sin haz	31
ANEXO 15	Modelación fenomenológica	33
ANEXO 16	Nomenclatura diagramas Kellogg –Bassú.	42
ANEXO 17	Limpieza de acreciones con Tecnología Sootblowing en calderas de Carbón	52
ANEXO 18	DRX muestras de tostación	59

ANEXO 1

Diagrama de flujo del proceso de fabricación de zinc electrolítico en ASZA ^[3]



ANEXO 2

Ecuaciones para un lecho gas- sólido (Romero 2006) [58]

Ecuaciones para lechos gas-sólido				
Autores	Rango Experimental		Ecuaciones	Comentarios
	gas	diámetro de la partícula (mm)		
Ergun (1952)	-	-	$\frac{1.75}{Re_{mf}} Re_{mf}^2 + \frac{150(1-\epsilon_{mf})}{d_p^2 Re_{mf}} Re_{mf} = Ga_{mf}$	Ecuación para lechos fijos
Lava et al. (1956)	-	-	$u_{mf} = \frac{7.39d^{1.22}(\rho_p - \rho_f)^{0.94}}{\rho_f^{0.548}}$	Para $Re_{mf} < 5$
Goroshko et al. (1958)	-	-	$Re_{mf} = \frac{Ga_{mf}}{1400 + 5.2 \sqrt{Ga_{mf}}}$	-
Lava (1959)	Aire, He, CO ₂	0.05-0.037	$U_{mf} = \frac{7.169 \times 10^{-4} d^{2.22} (\rho_p - \rho_f)^{0.94} g}{\rho_f^{0.548} \mu^{0.22}}$	Materiales sólidos como arena, carbón, catalizadores
Bona (1960)	-	-	$Re_{mf} = \frac{1.38 \times 10^{-4} Ga_{mf}}{(Ga_{mf} + 19)^{0.11}}$	Válido para $Re_{mf} < 39$ y $GA_{mf} < 105$
Rowe y Henwood (1961)	-	-	$Re_{mf} = 8.1 \times 10^{-3} Ga_{mf}$	-
Miller y Logwinuk (1961)	Aire, He, CO ₂ , C ₂ H ₆	0.057-0.149	$u_{mf} = \frac{0.00133 d^{2.2} (\rho_p - \rho_f)^{0.9} \rho_f^{0.2} g}{\mu}$	Materiales sólidos como Al ₂ O ₃ , SiC, SiO ₂ , gel silíceo
Frantza (1966)	H ₂ , N ₂ , Ar, C ₂ H ₆ y mezclas	0.046-0.105	$Re_{mf} = 1.065 \times 10^{-3} Ga_{mf}$	Para arena y catalizadores $Re_{mf} < 32$
Davies y Richardson (1966)	Aire	0.055-0.142	$Re_{mf} = 7.8 \times 10^{-4} Ga_{mf}$	Materiales sólidos como PVC, dióxido y catalizadores
Kunii y Levenspiel (1969)	-	-	$Re_{mf} = \frac{0.2 x_{mf}}{150(1-x_{mf})} Ga_{mf}$	Válido para $Re_{mf} < 20$
Pillai y Raja Rao (1971)	Aire	0.058-1.1	$u_{mf} = \frac{7.01 \times 10^{-4} d^2 (\rho_p - \rho_f) g}{\mu}$	Válido para $Re_{mf} < 28$. Acero, aluminio, arena y polistireno.
Baeyens y Geldart (1975)	Aire	0.05-4	$GA_{mf} = 1823 Re_{mf}^{1.0} + 21.27 Re_{mf}^2$	$850 < \rho_p < 8810 \text{ kg/m}^3$
Broadhurst y Becker (1975)	Aire, Freón 12	0.07-1	$Re_{mf} = \left[\frac{Ga_{mf}}{142 \times 10^6 (Ga_{mf})^{-0.4} (\rho_p/\rho_f)^{0.11} + 37.7} \right]^{0.5}$	$1000 < \rho_p < 8000 \text{ kg/m}^3$
Saxena y Vogel (1977)	Aire	0.088-1.41	$Re_{mf} = [25.28^2 + 0.0571 Ga_{mf}]^{0.5} - 25.28$	$6 < Re_{mf} < 102$, $\rho_p = 3190 \text{ kg/m}^3$
Babu et al. (1978)	-	0.05-2.87	$Re_{mf} = [25.25^2 + 0.0651 Ga_{mf}]^{0.5} - 25.25$	$256 < \rho_p < 3920$
Richardson y Jirónimo (1979)	-	-	$Re_{mf} = [25.7^2 + 0.0365 Ga_{mf}]^{0.5} - 25.7$	-
Dolchev y Kalmakov (1979)	Aire	1.03-2.2	$Re_{mf} = 1.08 \times 10^{-3} (Ga_{mf})^{0.947}$	$\rho_p = 2650 \text{ kg/m}^3$
Thonglomp (1981)	Aire	0.11-2.12	Primera forma: $Re_{mf} = 7.54 \times 10^{-4} (Ga_{mf})^{0.98}$ para $Re_{mf} < 30$ $Re_{mf} = 1.95 \times 10^{-2} (Ga_{mf})^{0.68}$ para $30 < Re_{mf} < 180$ Segunda forma: $Re_{mf} = [31.6^2 + 0.0425 Ga_{mf}]^{0.5} - 31.6$	-

ANEXO 4

Fases fundidas formadas a baja temperatura

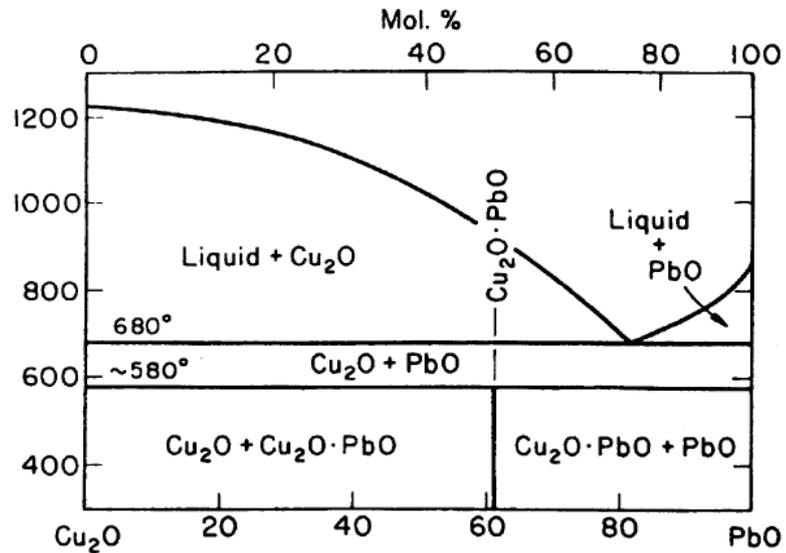


Fig 4.1. Cu₂O-PbO phase diagram (Gebhart & Obrowski 1964). The danger is that molten phases are formed even if the temperature is low when there are high concentrations of Cu and Pb present.

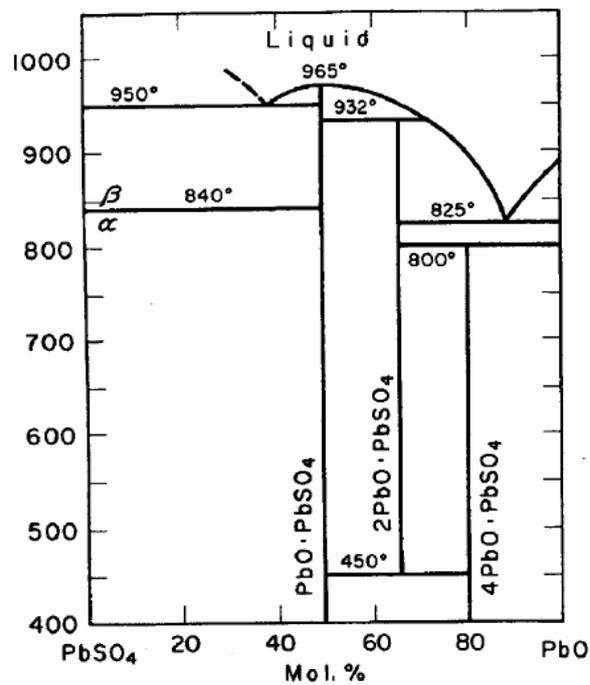


Fig. 4.2. PbSO₄-PbO phase diagram (Margulis & Kopylov 1969). The danger of molten phases increases when the temperature is high and the concentration of Pb is high.

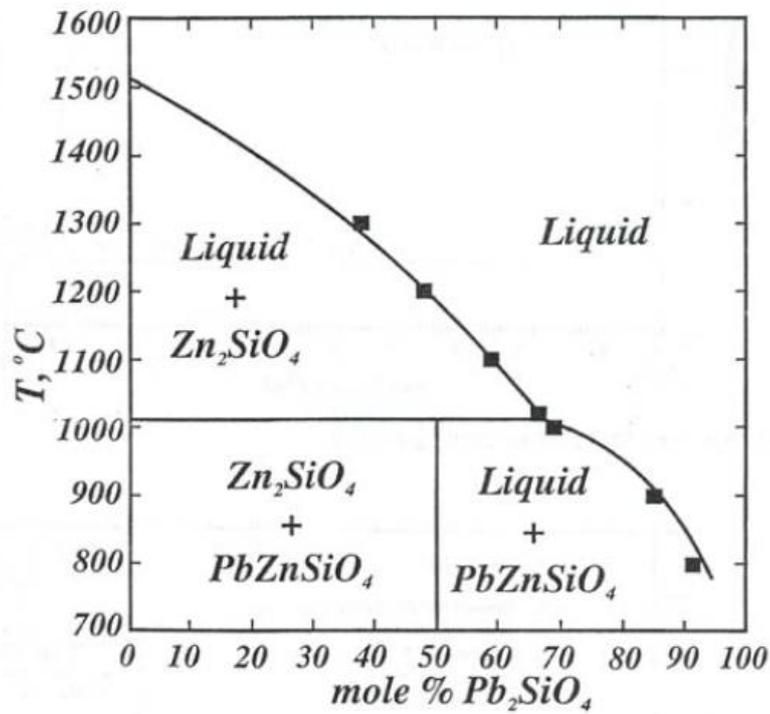
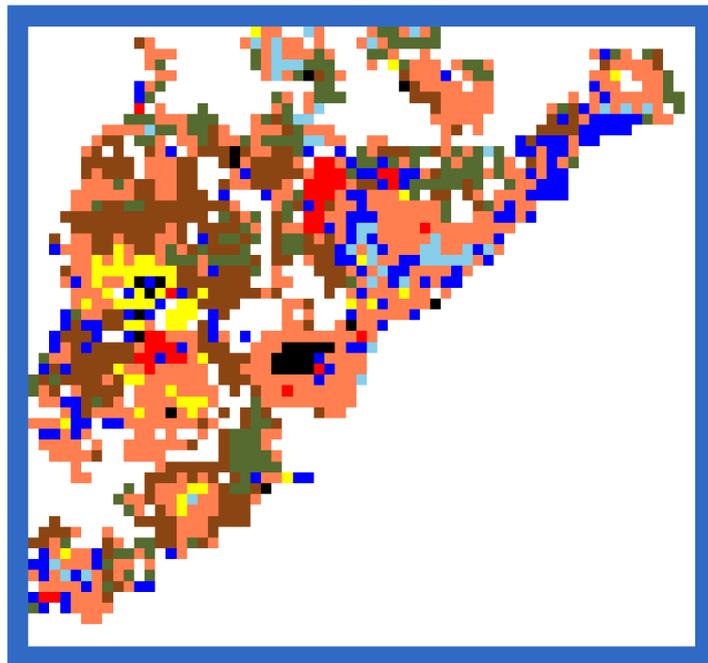
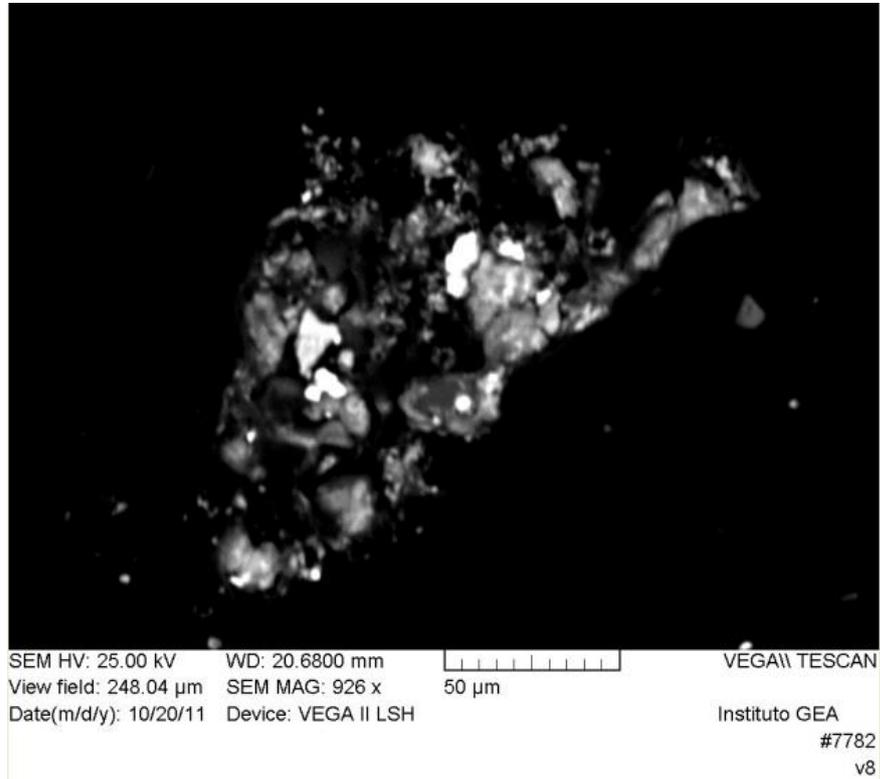
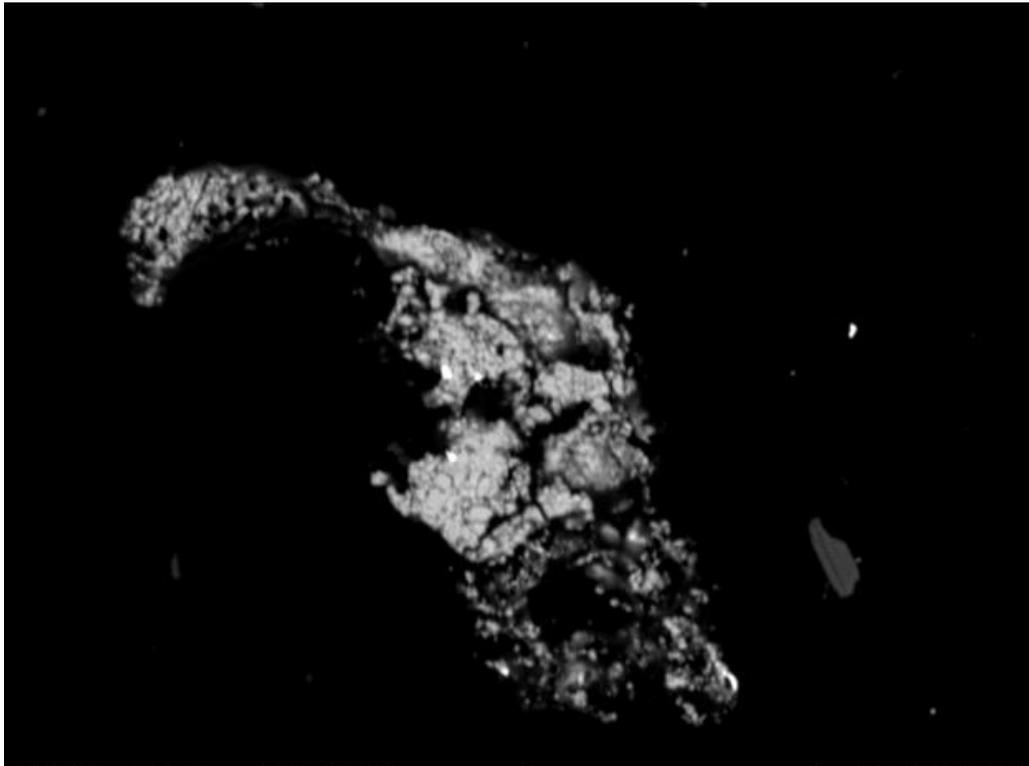


Fig 4.3 Zn_2SiO_4 and $PbZnSiO_4$ liquids (Jak et al. 1999). The danger of molten phases is present when there are high concentrations of silica present.

ANEXO 5

Imágenes BEI de 2 partículas seleccionadas de una muestra de acreción analizada en QEMSCAM





SEM HV: 25.00 kV WD: 20.6800 mm VEGA\\ TESCAN
View field: 348.24 μ m SEM MAG: 660 x 100 μ m
Date(m/d/y): 10/20/11 Device: VEGA II LSH

Instituto GEA
#16762
v8

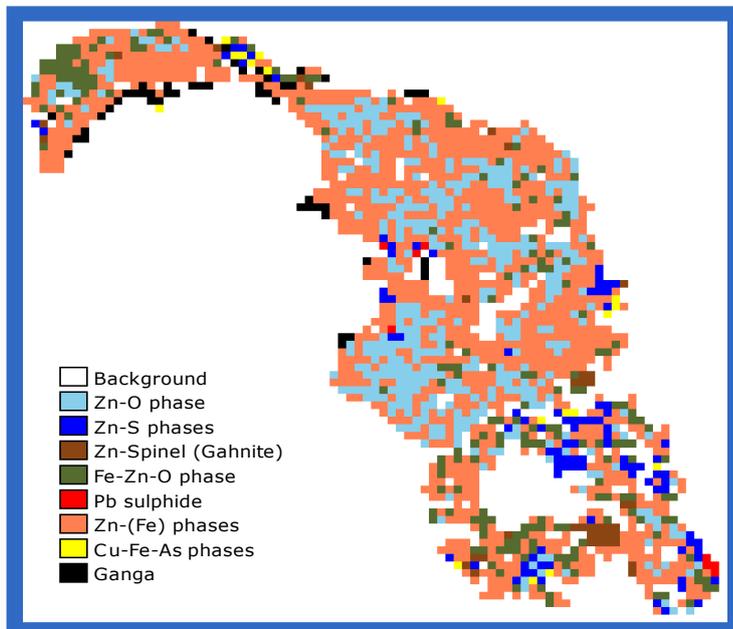
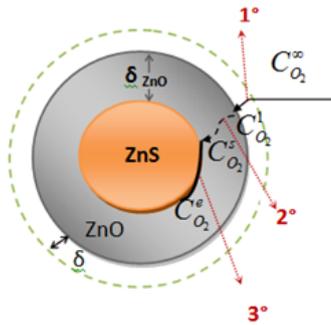


Tabla 5.1 Cantidad total de partículas en la muestra de acreción analizada por Qemscan, clasificada por rangos de tamaño, % parcial y % acumulado.

	Tamaño	Cantidad de partículas	% Parcial	% Acumulado
165	165<X	2303	7.555	7.555
140	140<X<165	3	0.010	7.565
117	117<X<140	9	0.030	7.594
99	99<X<117	9	0.030	7.624
83	83<X<99	32	0.105	7.729
70	70<X<83	35	0.115	7.843
59	59<X<70	73	0.239	8.083
50	50<X<59	82	0.269	8.352
42	42<X<50	95	0.312	8.664
35	35<X<42	103	0.338	9.001
30	30<X<35	126	0.413	9.415
25	25<X<30	198	0.650	10.064
21	21<X<25	238	0.781	10.845
18	18<X<21	339	1.112	11.957
15	15<X<18	499	1.637	13.594
12	12<X<15	993	3.257	16.851
10	10<X<12	1433	4.701	21.552
8	8<X<10	1692	5.550	27.103
7	7<X<8	3946	12.944	40.047
6	6<X<7	823	2.700	42.747
5	5<X<6	1835	6.020	48.767
4	4<X<5	610	2.001	50.768
3	3<X<4	15008	49.232	100.000
2	2<X<3	0	0.000	100.000
	Total	30484		

ANEXO 6 Cálculos Mecanismo Sólido – Gas



Ecuaciones Principales

$$\dot{N}_{O_2}^{1^\circ} = h_m (C_{O_2}^\infty - C_{O_2}^1) \quad Ec.(1)$$

$$\dot{N}_{O_2}^{2^\circ} = \frac{D_{O_2/ZnO}}{\delta_{ZnO}} (C_{O_2}^1 - C_{O_2}^2) \quad Ec.(12)$$

$$\dot{N}_{O_2}^{3^\circ} = K_{rxn} C_{O_2}^2 \quad Ec.(13)$$

$$\dot{N}_{O_2}^{1^\circ} = \dot{N}_{O_2}^{2^\circ} = \dot{N}_{O_2}^{3^\circ} = A \quad Ec.(14)$$

T	945	1218	
R	8.314		
P	0.1855	0.1879115	18791.15
dp	0.2	0.0002	
K_{rxn}	0.02		
δ_{ZnO}	6.667E-05		
δ	-		
$D_{O_2/ZnO}$	13	0.0013	
$C_{O_2}^\infty$	≈ 0		
$C_{O_2}^1$	2.049E-08		
$C_{O_2}^2$	2.051E-08		
$C_{O_2}^{int}$	0.148		
hm	0.0000276	2.76E-09	
$N_{O_2}^{2^\circ}$	4.09727E-10		
$N_{O_2}^{3^\circ}$	4.09727E-10		
$N_{O_2}^{1^\circ}$	4.09727E-10		

B	1.950E+01
A	4.09727E-10



%B	XB	rc	t (seg)	t (min)	pB	
100.000	1.000	0	951.614	15.860	42380.708	
81.304	0.813	6.6667E-06	888.173	14.803	0.0001	
65.096	0.651	1.3333E-05	824.732	13.746	1.5	
51.200	0.512	0.00002	761.291	12.688	2	
39.437	0.394	2.6667E-05	697.850	11.631	pBlenda	4130
29.630	0.296	3.3333E-05	634.409	10.573	% O2	8
21.600	0.216	0.00004	570.969	9.516	PM ZnS	0.09745
15.170	0.152	4.6667E-05	507.528	8.459		
10.163	0.102	5.3333E-05	444.087	7.401		
6.400	0.064	0.00006	380.646	6.344		
3.704	0.037	6.6667E-05	317.205	5.287		
1.896	0.019	7.3333E-05	253.764	4.229		
0.800	0.008	0.00008	190.323	3.172		
0.237	0.002	8.6667E-05	126.882	2.115		
0.030	0.000	9.3333E-05	63.441	1.057		
0.000	0.000	0.0001	0.000	0.000		

Datos para la conversión completa

ANEXO 7 Cálculos Mecanismo Sólido – Sólido (Jandel)

T entre 600 a 800 °C

Modelo Jander ref [68]

$$\ln(1 - X_A(t)) = -kt^n$$

Ec.(18)

$$\ln k = -20,265.24/T + 14.10$$

n	t(m)	t^n	t (°C)	t (K)	873 K		B	C	Xa(t)	% a
					LnK (873K)	K	(-)k*t^n	1-Xa(t)		
3	1	1	600	873	-9.11333333	0.00011019	-0.000110187	0.99988982	0.00011018	0.011%
	2	8	605	878	-9.11333333	0.00011019	-0.000881495	0.99911889	0.00088111	0.088%
	3	27	610	883	-9.11333333	0.00011019	-0.002975044	0.99702938	0.00297062	0.297%
	4	64	615	888	-9.11333333	0.00011019	-0.007051956	0.99297285	0.00702715	0.703%
	5	125	620	893	-9.11333333	0.00011019	-0.013773352	0.98632107	0.01367893	1.368%
	6	216	625	898	-9.11333333	0.00011019	-0.023800352	0.97648064	0.02351936	2.352%
	7	343	630	903	-9.11333333	0.00011019	-0.037794077	0.96291121	0.03708879	3.709%
	8	512	635	908	-9.11333333	0.00011019	-0.056415648	0.94514621	0.05485379	5.485%
	9	729	640	913	-9.11333333	0.00011019	-0.080326187	0.92281529	0.07718471	7.718%
	10	1000	645	918	-9.11333333	0.00011019	-0.110186813	0.8956668	0.1043332	10.433%
	11	1331	650	923	-9.11333333	0.00011019	-0.146658648	0.86358871	0.13641129	13.641%
	12	1728	655	928	-9.11333333	0.00011019	-0.190402813	0.82662609	0.17337391	17.337%
	13	2197	660	933	-9.11333333	0.00011019	-0.242080428	0.78499304	0.21500696	21.501%
	14	2744	665	938	-9.11333333	0.00011019	-0.302352615	0.73907741	0.26092259	26.092%
	15	3375	670	943	-9.11333333	0.00011019	-0.371880494	0.68943663	0.31056337	31.056%
	16	4096	675	948	-9.11333333	0.00011019	-0.451325186	0.63678374	0.36321626	36.322%
	17	4913	680	953	-9.11333333	0.00011019	-0.541347812	0.58196335	0.41803665	41.804%
	18	5832	685	958	-9.11333333	0.00011019	-0.642609493	0.52591825	0.47408175	47.408%
	19	6859	690	963	-9.11333333	0.00011019	-0.75577135	0.46964821	0.53035179	53.035%
	20	8000	695	968	-9.11333333	0.00011019	-0.881494503	0.41416348	0.58583652	58.584%
	21	9261	700	973	-9.11333333	0.00011019	-1.020440074	0.36043629	0.63956371	63.956%
	22	10648	705	978	-9.11333333	0.00011019	-1.173269184	0.30935395	0.69064605	69.065%
	23	12167	710	983	-9.11333333	0.00011019	-1.340642953	0.26167737	0.73832263	73.832%
	24	13824	715	988	-9.11333333	0.00011019	-1.523222502	0.21800822	0.78199178	78.199%
	25	15625	720	993	-9.11333333	0.00011019	-1.721668952	0.17876754	0.82123246	82.123%
	26	17576	725	998	-9.11333333	0.00011019	-1.936643424	0.14418711	0.85581289	85.581%
	27	19683	730	1003	-9.11333333	0.00011019	-2.168807039	0.11431391	0.88568609	88.569%
	28	21952	735	1008	-9.11333333	0.00011019	-2.418820917	0.08902653	0.91097347	91.097%
	29	24389	740	1013	-9.11333333	0.00011019	-2.68734618	0.06806132	0.93193868	93.194%
	30	27000	745	1018	-9.11333333	0.00011019	-2.975043949	0.05104519	0.94895481	94.895%
	31	29791	750	1023	-9.11333333	0.00011019	-3.282575344	0.03753148	0.96246852	96.247%
	32	32768	755	1028	-9.11333333	0.00011019	-3.610601486	0.02703558	0.97296442	97.296%
	33	35937	760	1033	-9.11333333	0.00011019	-3.959783496	0.01906724	0.98093276	98.093%
	34	39304	765	1038	-9.11333333	0.00011019	-4.330782495	0.01315725	0.98684275	98.684%
	35	42875	770	1043	-9.11333333	0.00011019	-4.724259604	0.00887728	0.99112272	99.112%
	36	46656	775	1048	-9.11333333	0.00011019	-5.140875944	0.00585256	0.99414744	99.415%
	37	50653	780	1053	-9.11333333	0.00011019	-5.581292635	0.00376769	0.99623231	99.623%
	38	54872	785	1058	-9.11333333	0.00011019	-6.046170799	0.00236691	0.99763309	99.763%
	39	59319	790	1063	-9.11333333	0.00011019	-6.536171556	0.00145003	0.99854997	99.855%
	40	64000	795	1068	-9.11333333	0.00011019	-7.051956027	0.00086571	0.99913429	99.913%
	41	68921	800	1073	-9.11333333	0.00011019	-7.594185334	0.00050337	0.99949663	99.950%

n	t(m)	t ⁿ	t (°C)	t (K)	973K		B	C	Xa(t)	% a
					LnK (973 K)	K	(-)/k*t ⁿ	1-Xa(t)		
3	1	1	600	873	-6.72758479	0.00119742	-0.001197421	0.9988033	0.0011967	0.120%
	2	8	605	878	-6.72758479	0.00119742	-0.009579372	0.99046636	0.00953364	0.953%
	3	27	610	883	-6.72758479	0.00119742	-0.03233038	0.96818666	0.03181334	3.181%
	4	64	615	888	-6.72758479	0.00119742	-0.076634976	0.92622789	0.07377211	7.377%
	5	125	620	893	-6.72758479	0.00119742	-0.149677687	0.86098544	0.13901456	13.901%
	6	216	625	898	-6.72758479	0.00119742	-0.258643043	0.77209858	0.22790142	22.790%
	7	343	630	903	-6.72758479	0.00119742	-0.410715572	0.66317553	0.33682447	33.682%
	8	512	635	908	-6.72758479	0.00119742	-0.613079805	0.54168003	0.45831997	45.832%
	9	729	640	913	-6.72758479	0.00119742	-0.872920269	0.41772988	0.58227012	58.227%
	10	1000	645	918	-6.72758479	0.00119742	-1.197421494	0.30197185	0.69802815	69.803%
	11	1331	650	923	-6.72758479	0.00119742	-1.593768008	0.20315866	0.79684134	79.684%
	12	1728	655	928	-6.72758479	0.00119742	-2.069144341	0.1262938	0.8737062	87.371%
	13	2197	660	933	-6.72758479	0.00119742	-2.630735022	0.0720255	0.9279745	92.797%
	14	2744	665	938	-6.72758479	0.00119742	-3.285724579	0.03741347	0.96258653	96.259%
	15	3375	670	943	-6.72758479	0.00119742	-4.041297541	0.01757465	0.98242535	98.243%
	16	4096	675	948	-6.72758479	0.00119742	-4.904638438	0.00741212	0.99258788	99.259%
	17	4913	680	953	-6.72758479	0.00119742	-5.882931799	0.0027866	0.9972134	99.721%
	18	5832	685	958	-6.72758479	0.00119742	-6.983362151	0.00092718	0.99907282	99.907%
	19	6859	690	963	-6.72758479	0.00119742	-8.213114025	0.00027108	0.99972892	99.973%
	20	8000	695	968	-6.72758479	0.00119742	-9.57937195	6.914E-05	0.99993086	99.993%
	21	9261	700	973	-6.72758479	0.00119742	-11.08932045	1.5275E-05	0.99998473	99.998%
	22	10648	705	978	-6.72758479	0.00119742	-12.75014407	2.9019E-06	0.9999971	100.000%
	23	12167	710	983	-6.72758479	0.00119742	-14.56902731	4.7071E-07	0.99999953	100.000%
	24	13824	715	988	-6.72758479	0.00119742	-16.55315473	6.4723E-08	0.99999994	100.000%
	25	15625	720	993	-6.72758479	0.00119742	-18.70971084	7.4899E-09	0.99999999	100.000%
	26	17576	725	998	-6.72758479	0.00119742	-21.04588017	7.2425E-10	1	100.000%
	27	19683	730	1003	-6.72758479	0.00119742	-23.56884726	5.81E-11	1	100.000%
	28	21952	735	1008	-6.72758479	0.00119742	-26.28579663	3.839E-12	1	100.000%
	29	24389	740	1013	-6.72758479	0.00119742	-29.20391281	2.0744E-13	1	100.000%
	30	27000	745	1018	-6.72758479	0.00119742	-32.33038033	9.1011E-15	1	100.000%
	31	29791	750	1023	-6.72758479	0.00119742	-35.67238372	3.2187E-16	1	100.000%
	32	32768	755	1028	-6.72758479	0.00119742	-39.23710751	9.1105E-18	1	100.000%
	33	35937	760	1033	-6.72758479	0.00119742	-43.03173622	2.0491E-19	1	100.000%
	34	39304	765	1038	-6.72758479	0.00119742	-47.06345439	3.6358E-21	1	100.000%
	35	42875	770	1043	-6.72758479	0.00119742	-51.33944654	5.0531E-23	1	100.000%
	36	46656	775	1048	-6.72758479	0.00119742	-55.86689721	5.4615E-25	1	100.000%
	37	50653	780	1053	-6.72758479	0.00119742	-60.65299092	4.5576E-27	1	100.000%
	38	54872	785	1058	-6.72758479	0.00119742	-65.7049122	2.9155E-29	1	100.000%
	39	59319	790	1063	-6.72758479	0.00119742	-71.02984559	1.4195E-31	1	100.000%
	40	64000	795	1068	-6.72758479	0.00119742	-76.6349756	5.2222E-34	1	100.000%
	41	68921	800	1073	-6.72758479	0.00119742	-82.52748677	1.4413E-36	1	100.000%

n	t(m)	t ⁿ	t (°C)	t (K)	1073 K		B	C	Xa(t)	% a
					LnK (1073 K)	K	(-)k*t ⁿ	1-Xa(t)		
3	1	1	600	873	-4.78652377	0.0083414	-0.008341404	0.99169329	0.00830671	0.831%
	2	8	605	878	-4.78652377	0.0083414	-0.06673123	0.93544659	0.06455341	6.455%
	3	27	610	883	-4.78652377	0.0083414	-0.2252179	0.79834224	0.20165776	20.166%
	4	64	615	888	-4.78652377	0.0083414	-0.533849838	0.58634329	0.41365671	41.366%
	5	125	620	893	-4.78652377	0.0083414	-1.042675465	0.35251029	0.64748971	64.749%
	6	216	625	898	-4.78652377	0.0083414	-1.801743203	0.16501099	0.83498901	83.499%
	7	343	630	903	-4.78652377	0.0083414	-2.861101476	0.05720571	0.94279429	94.279%
	8	512	635	908	-4.78652377	0.0083414	-4.270798704	0.01397062	0.98602938	98.603%
	9	729	640	913	-4.78652377	0.0083414	-6.080883311	0.00228616	0.99771384	99.771%
	10	1000	645	918	-4.78652377	0.0083414	-8.341403719	0.00023844	0.99976156	99.976%
	11	1331	650	923	-4.78652377	0.0083414	-11.10240835	1.5076E-05	0.99998492	99.998%
	12	1728	655	928	-4.78652377	0.0083414	-14.41394563	5.4967E-07	0.99999945	100.000%
	13	2197	660	933	-4.78652377	0.0083414	-18.32606397	1.0992E-08	0.99999999	100.000%
	14	2744	665	938	-4.78652377	0.0083414	-22.8888118	1.1469E-10	1	100.000%
	15	3375	670	943	-4.78652377	0.0083414	-28.15223755	5.938E-13	1	100.000%
	16	4096	675	948	-4.78652377	0.0083414	-34.16638963	1.4512E-15	1	100.000%
	17	4913	680	953	-4.78652377	0.0083414	-40.98131647	1.5924E-18	1	100.000%
	18	5832	685	958	-4.78652377	0.0083414	-48.64706649	7.4619E-22	1	100.000%
	19	6859	690	963	-4.78652377	0.0083414	-57.21368811	1.4204E-25	1	100.000%
	20	8000	695	968	-4.78652377	0.0083414	-66.73122975	1.0447E-29	1	100.000%
	21	9261	700	973	-4.78652377	0.0083414	-77.24973984	2.824E-34	1	100.000%
	22	10648	705	978	-4.78652377	0.0083414	-88.8192668	2.6686E-39	1	100.000%
	23	12167	710	983	-4.78652377	0.0083414	-101.489859	8.3852E-45	1	100.000%
	24	13824	715	988	-4.78652377	0.0083414	-115.311565	8.3334E-51	1	100.000%
	25	15625	720	993	-4.78652377	0.0083414	-130.3344331	2.4916E-57	1	100.000%
	26	17576	725	998	-4.78652377	0.0083414	-146.6085118	2.1317E-64	1	100.000%
	27	19683	730	1003	-4.78652377	0.0083414	-164.1838494	4.9643E-72	1	100.000%
	28	21952	735	1008	-4.78652377	0.0083414	-183.1104944	2.9931E-80	1	100.000%
	29	24389	740	1013	-4.78652377	0.0083414	-203.4384953	4.4441E-89	1	100.000%
	30	27000	745	1018	-4.78652377	0.0083414	-225.2179004	1.5456E-98	1	100.000%
	31	29791	750	1023	-4.78652377	0.0083414	-248.4987582	1.198E-108	1	100.000%
	32	32768	755	1028	-4.78652377	0.0083414	-273.3311171	1.967E-119	1	100.000%
	33	35937	760	1033	-4.78652377	0.0083414	-299.7650254	6.512E-131	1	100.000%
	34	39304	765	1038	-4.78652377	0.0083414	-327.8505318	4.134E-143	1	100.000%
	35	42875	770	1043	-4.78652377	0.0083414	-357.6376845	4.785E-156	1	100.000%
	36	46656	775	1048	-4.78652377	0.0083414	-389.1765319	9.611E-170	1	100.000%
	37	50653	780	1053	-4.78652377	0.0083414	-422.5171226	3.185E-184	1	100.000%
	38	54872	785	1058	-4.78652377	0.0083414	-457.7095049	1.657E-199	1	100.000%
	39	59319	790	1063	-4.78652377	0.0083414	-494.8037272	1.287E-215	1	100.000%
	40	64000	795	1068	-4.78652377	0.0083414	-533.849838	1.419E-232	1	100.000%
	41	68921	800	1073	-4.78652377	0.0083414	-574.8978857	2.114E-250	1	100.000%

La ecuación que se propone es la siguiente ^[67]:

$$\ln(1 - \phi(t)) = (kt)^n \tag{4.25}$$

donde:

$\phi(t)$ es la fracción de material precipitado o descompuesto en función del tiempo t.

k es la constante de velocidad

n es el exponente de Avrami, el cual se relacionó posteriormente con la geometría de la fase en crecimiento.

Considerando que la geometría del crecimiento de los núcleos es tridimensional y nucleación heterogénea, según la referencia [67], los parámetros k y n tienen los siguientes valores:

$$k = \left(\frac{4\pi}{3}\right) \rho_n G_1^3; \quad n = 3 \quad (4.26)$$

donde:

ρ_n es la densidad de la nucleación

G_1 es la rapidez de crecimiento lineal de la morfología de nucleación.

Así, la ecuación que determina la constante de velocidad, puede generalizarse a la siguiente expresión,

$$k = k_g \rho_n G_1^n; \quad (4.27)$$

donde:

k_g es una constante geométrica que depende de la forma de los núcleos en formación,

tomando el valor de $\left(\frac{4\pi}{3}\right)$ para el crecimiento tridimensional.

n es la dimensionalidad del crecimiento, que toma valores 1,2,3 si es unidimensional, bidimensional o tridimensional, respectivamente.

Reemplazando en la (4.25), se tiene:

$$\ln(1 - \varphi(t)) = -k_g \rho_n G_1^n t^n \quad (4.28)$$

Esta ecuación se ha utilizado en varios estudios de diferentes disciplinas, y a pesar de haber sido propuesta hace más de sesenta años es la mejor que se ha ajustado a los sistemas que se desarrollan por nucleación y crecimiento, como es el caso de

Gvelesciani y Nesterova ^[67], los cuales estudiaron la cinética de reducción de ferrita cúprica con monóxido de carbono a temperatura entre 700 y 1000°C y Bezginova et al ^[67], que estudiaron la reducción de ferrita cúprica utilizando monóxido de carbono, hidrogeno y una mezcla de ambos, a temperaturas entre 700 y 1000°C. En estos estudios se consideró la constante “k” como la constante global de velocidad del sistema, y la fracción de material precipitado descompuesto en función del tiempo, es decir $\phi(t)$, se consideró como la fracción de material reaccionado X_A . Por lo tanto, la forma final del modelo de Avrami- Erofeev es ^[67]:

$$\ln(1 - X_A(t)) = -kt^n \quad (4.29)$$

Donde n tiene valores de acuerdo a la geometría del crecimiento del núcleo.

Aplicando (4.29) a la formación de $ZnFe_2O_4$, y basados en datos experimentales obtenidos por el modelo de difusión de Jandel aplicado en el estudio realizado por Xia y Pickles ^[68], para la cinética de formación de $ZnFe_2O_4$, en la Figura 4.23 se observa el comportamiento de la conversión de ferrita de zinc (X_A) con respecto al tiempo y a la temperatura. Se supuso $n=3$ (geometría de crecimiento del núcleo tridimensional) y se analizó de 600 a 800°C.

Según el estudio acerca de la cinética de formación de ferrita en el periodo de velocidad de desaceleración, de la referencia [68], para el modelo de Jandel la correspondiente ecuación de Arrhenius es:

$$\ln k = \frac{-20,265.24}{T} + 14.10 \quad (4.30)$$

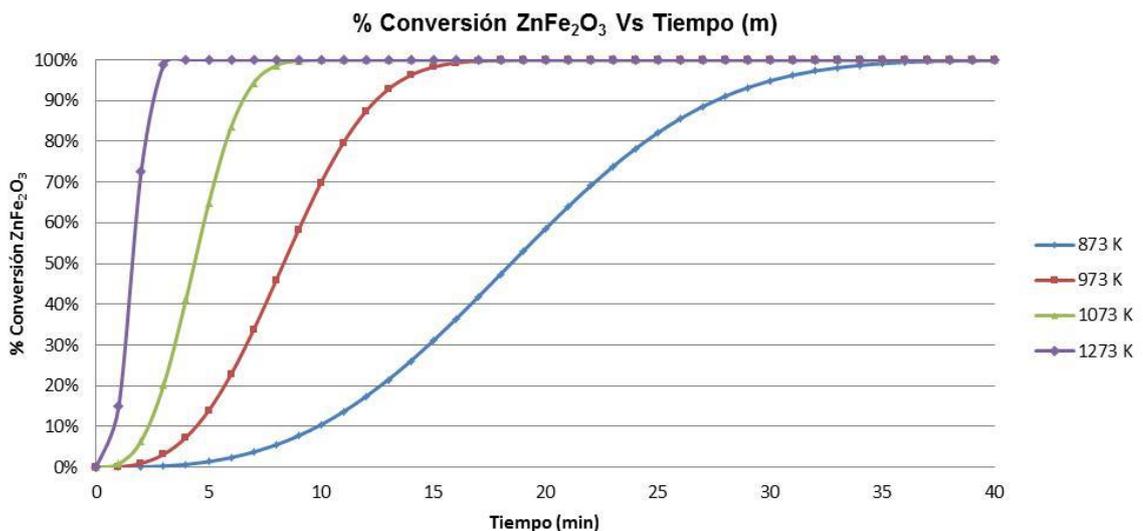


Figura 4.23. Gráfico de porcentaje de conversión de $ZnFe_2O_4$ a 873, 973, 1073 y 1273 K. Modelo de Jandel

En el gráfico de la Figura 4.23, se puede ver que a menor temperatura (873K) la conversión a $ZnFe_2O_4$, es gradualmente más lenta ocupando 40 minutos para obtener una conversión de 100% a comparación de la conversión a temperatura más alta (1073 K) donde ocupando sólo aproximadamente 7 minutos alcanza el máximo de conversión. La temperatura intermedia de 973 K aproximadamente a los 15 minutos obtiene el máximo valor de conversión de ferrita observando un comportamiento similar al de la mayor temperatura. Como se vió en la literatura a mayor temperatura (1273 k) la presencia de ferrita de zinc en el proceso de tostación de blenda es más rápida.

ANEXO 8

Técnica de Absorción de nitrógeno

La técnica es especialmente útil para materiales porosos, materiales cerámicos, carbonos activados, fármacos, cosméticos, nanotubos, celdas de combustible, etc. La base de la técnica analítica es simple: un tubo evacuado que contiene la muestra a analizar se enfría hasta temperatura criogénica. La muestra se expone a un gas a una serie de presiones controladas. La determinación del número de moléculas de gas adsorbidas por la superficie del sólido, es una combinación entre la presión del gas introducido, la temperatura y el volumen del tubo que contiene la muestra. Por tanto, una vez conocido el número de moléculas adsorbidas a lo largo del rango de presiones útiles, se obtiene una isoterma que por el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) multipunto, permite calcular la superficie específica, o bien evaluar a partir de las isotermas de adsorción, la distribución de porosidad. La porosidad que se puede determinar es la comprendida en el intervalo de 0,35 – 300 nm. Es decir, fundamentalmente micro y meso porosidad, siempre que sea abierta.

En general, y salvo que se especifique algo diferente, para la determinación de mesoporosidad se aplica el modelo BJH (Barreto, Joyner y Halenda), a partir del cual se determina el volumen y distribución de mesoporos y el área total y distribución de los poros tanto en la curva de adsorción, como en la de desorción. Para el análisis de la microporosidad el modelo aplicado es el HK (Horvarth-Kawazoe), obteniéndose el volumen y la distribución de los microporos. Se pueden aplicar otros métodos contenidos en el software ^[53].

ANEXO 9

Programa de Simulación Comsol

Geometría en COMSOL Multiphysics: se puede realizar modelado de sólidos y modelado de áreas o límites creando objetos en 1D, 2D y 3D. Estos pueden ser combinados en la misma geometría (modelado de híbridos).

Durante el modelado de sólidos se crea una geometría como una combinación de objetos sólidos usando operadores booleanos como unión, intersección, y diferencia. Objetos formados por la combinación de una colección de sólidos existentes usando operadores booleanos es conocida como compuesto de objetos sólidos.

El modelado de áreas es el proceso de definir un sólido en términos de sus límites. Se puede combinar un sólido con primitivas geométricas - comunes formas de modelado de sólidos, como rectángulos, círculos, bloques, conos, esferas, que están directamente disponibles en el programa.

En 3D se pueden formar objetos sólidos definiendo sólidos en 2D en planos de trabajo y luego se extruyen y giran sobre un eje. Es también posible incrustar objetos en 2D en la geometría 3D.

Se puede superponer objetos adicionales no sólidos en la parte superior de objetos sólidos para controlar la distribución de la malla y mejorar las capacidades de procesamiento posterior.

Se puede importar geometrías de otros programas como modelos CAD entre otros.

Especificar la configuración de propiedades del modelo: el programa cuenta con una amplia librería de propiedades de materiales, que fácilmente pueden ser escogidas dependiendo del modelo a trabajar, ver figura 9.1. Por otra parte fácilmente se puede diferenciar los dominios y subdominios de la geometría haciendo clic en un botón.

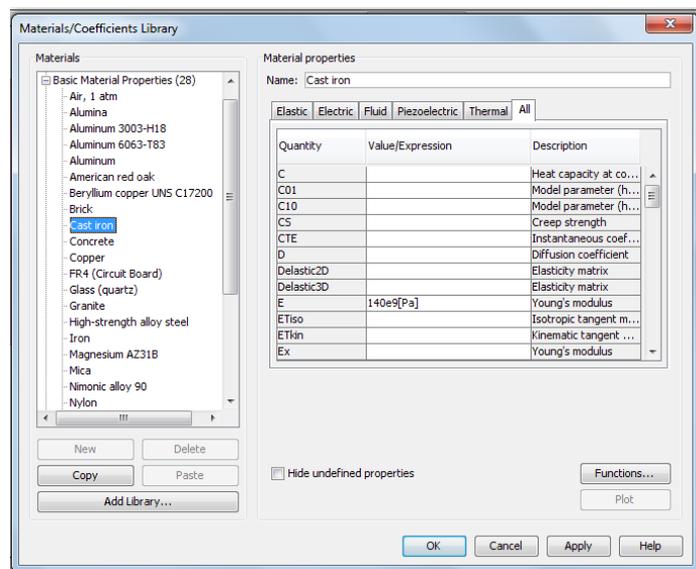


Figura 9.1 Librería de propiedades fisicoquímicas de diferentes materiales en el programa COMSOL.

Mallado: una malla es una partición del modelo de la geometría en pequeñas unidades de formas simples. Es posible crear mapeados, libre, extrudidos, por giro, barrido y mallas de capa límite. El generador de malla crea mallas libres, también conocido como el mallado libre, es el mallador único que se puede utilizar en todo tipo de objetos geométricos. Se pueden importar y exportar mallados en diferentes formatos.

Resolviendo el modelo: el programa incluye un número de diferentes resolvedores para ecuaciones diferenciales parciales basada en problemas. La tabla 9.1 resume los tipos de resolvedores disponibles.

Tabla 9.1 Resolvedores de COMSOL Multiphysics.

Tipo de resolvedor	Uso
Estacionario	Para problemas estacionarios de EDP.
Dependiente del tiempo	Para problemas de EDP dependientes del tiempo.
Valores propios	Para problemas de EDP de valores propios.
Paramétrico	Para un conjunto parametrizado estacionario de problemas de EDP
Estacionario segregado	Para problemas de multifísica estacionaria de EDP
Paramétrico segregado.	Para un conjunto parametrizado estacionario de problemas multifísicos de EDP
Segregado dependiente del tiempo	Para problemas multifísicos de EDP dependientes del tiempo
Adaptable	Para problemas de EDP o problemas valores propios lineales usando refinamiento de malla adaptiva.
Sensibilidad	Para análisis de sensibilidad de problemas estacionarios de EDP.
Optimización	Para problemas estacionarios de optimización de EDP.

Para la mayoría de los modelos, no se necesita explícitamente seleccionar un resolvedor. En su lugar, se elige un tipo de análisis. Los tipos de análisis disponibles dependen del área de aplicación.

Postprocesado: para ayudar a analizar los resultados, COMSOL Multiphysics provee numerosas herramientas de visualización y postprocesado incluyendo gráficos avanzados, visualización de datos, funciones de exportación y un generador de reportes.

ANEXO 10

Características del HLFB a simular

El HLFB estudiado en esta tesis tiene la geometría de la figura

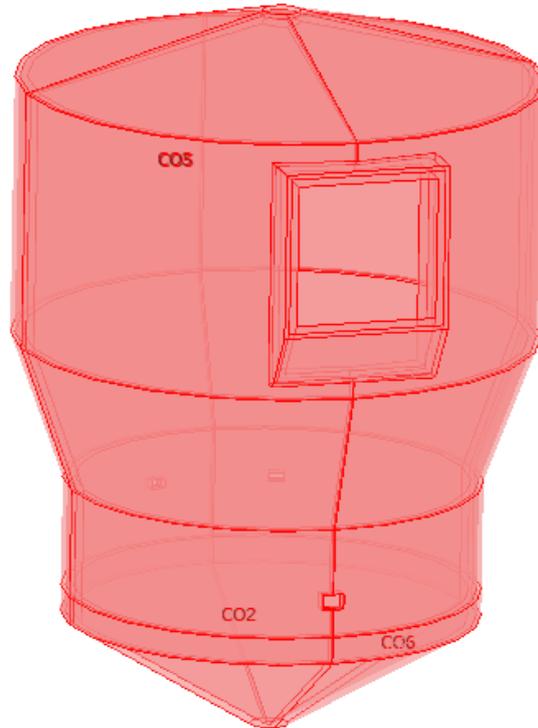


Figura 10.1 Geometría en 3D del horno de lecho fluido completo (sin haces)

Esta geometría está compuesta por una capa de acero de 18mm. Le sigue una capa de aislante de 150mm y por último una de refractario de 250mm.

En la figura 10.2 se tiene una vista superior de la zona de lecho fluido con la ubicación de los haces de refrigeración.

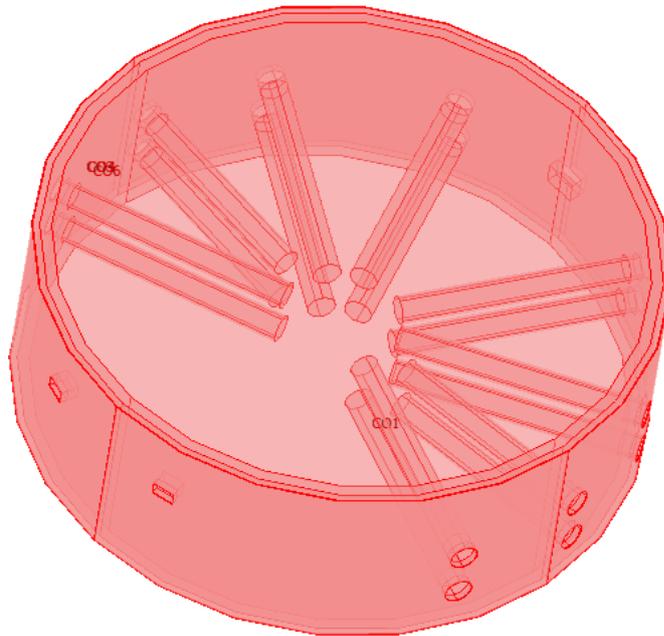


Figura 10.2. Geometría en 3D de la zona de fluidización del horno con los haces (suponiéndolos como cilindros).

Los haces de refrigeración presentan una distribución circular a lo largo del perímetro del horno, con 12 haces grandes y 4 pequeños. Además hay dos posiciones vacías en previsión de posibles modificaciones. Por tanto, hay un total de 10 sectores posibles para colocar los serpentines. En cada posición se sitúan dos haces.

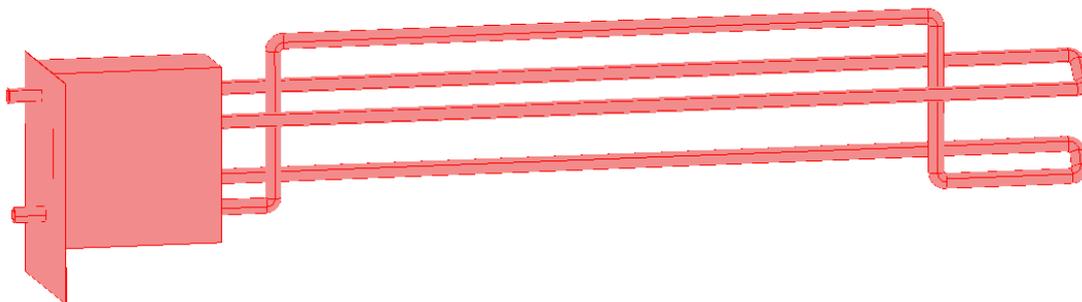


Figura 10.3 Geometría en 3D de un haz de refrigeración de un HLF.

Los datos obtenidos de planta son:

ALIMENTACIÓN

Blenda quemada al día: 924 t/d

No hay adición de óxidos

TEMPERATURA HORNO

Temperatura parte superior del horno: 975 °C

Temperatura salida horno a caldera: 922 °C

PRESIÓN HORNO

Presión del horno: 1880 mm c.a. =18800 Pa

SUPERFICIE HORNO

Superficie del horno (planta circular): 123 m²

Temperatura en la superficie exterior del horno: 40°C

ADICIÓN DE AGUA

Adición de agua a la cinta extractora: 500 L/h

No hay agua de adición directa

Temperatura del agua añadida: 15 °C

ADICIÓN DE AIRE POR SOPLANTE AL HORNO

Flujo volumétrico de aire: 63000 m³/h

Temperatura del aire añadido: 15 °C

Distribución toberas: 100 toberas/m²

Tamaño toberas: 5 mm de paso de aire

SERPENTINES DE REFRIGERACIÓN

Superficie total de refrigeración (serpentines): 49.36 m²

Los serpentines presentan una distribución circular a lo largo del perímetro del horno, con 12 haces grandes y 4 pequeños. Además hay dos posiciones vacías en previsión de posibles modificaciones. Por tanto, hay un total de 10 sectores posibles para colocar los serpentines.

En cada posición se sitúan dos haces, de manera que:

Superficie de dos haces pequeños: 5 m²

Superficie de dos haces grandes: 6.56 m²

Diámetro exterior: 57 mm

Espesor: 8 mm

Longitud de los haces grandes: 5 m

Longitud de los haces pequeños: 3.8 m

Temperatura serpentines (entrada): 15°C

Temperatura serpentines (salida): 255 °C

ANEXO 11

QEMSCAN

Dotado de un poderoso software de análisis y una robusta base de datos, QEMSCAN® (Quantitative Evaluation of Materials by Scanning Electronic Microscope) se ha constituido en la

más avanzada tecnología para la evaluación mineralógica y metalúrgica existente en la actualidad. Este equipo se encuentra disponible desde enero de 2009 en el Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA), y no son más de 10 los que existen a nivel sudamericano, mayoritariamente empresas.

Pensada fundamentalmente en la industria minera, esta tecnología de análisis automático es un soporte para el trabajo de geólogos, mineralogistas, ingenieros metalúrgicos y químicos, petrofísicos y otros, con aplicaciones en la exploración, producción y control correctivo y ambiental.

QEMSCAN® fue creado en Australia a partir de los estudios mineralógicos desarrollados a lo largo de 25 años por la Organización de Investigación Científica e Industrial del Commonwealth (CSIRO). El equipo consta de un microscopio electrónico de barrido Tescan Vega LSH y cuatro detectores libres de nitrógeno Bruker XFlash 4010 (Silicon Drift Detector), integrados por un software (iDiscover) que, además de controlar el funcionamiento de la máquina, es capaz de identificar la mayoría de los minerales de mena y formadores de roca.

Para realizar los análisis, las muestras (mineral fraccionado) son preparadas en una resina para formar una briqueta (un bloque circular de 3 centímetros de diámetro y 1,5 de alto) que es tratada con el fin de asegurar una superficie plana pulida, necesaria en microanálisis, y luego recubierta con una capa de grafito para aumentar la conductividad natural de los minerales.

La briqueta es escaneada punto por punto por el haz de electrones para identificar los elementos presentes en ella, de acuerdo a la información contenida en la base de datos. En fracciones de segundo, el sistema establece las coincidencias y arroja los resultados sobre la fase/composición química y mineral de la muestra, entregando información gráfica de éstos. El sistema trabaja en resoluciones que van desde uno a 300 micrones y permiten procesar varias muestras simultáneamente. Una de las ventajas del programa es la rapidez y certeza de los análisis.

El equipo se ha utilizado más en la caracterización de polvos de fundiciones, una línea de trabajo del departamento de Ingeniería Metalúrgica en la UdeC. Esto implica desarrollar bases de datos propias, ya que esta información no está disponible en la biblioteca del sistema. Junto a los polvos de fundición, también se ha trabajado en la

generación de información sobre escorias y fases minerales y, se va a incursionar con filosilicatos, especialmente con arcillas del grupo de las esmectitas, elementos que representan un problema en los procesos de recuperación de minerales. Aunque su aplicación más extendida está en el campo de la minería, QEMSCAN® puede ser adaptado para la caracterización de cualquier tipo de materiales y aplicado a estudios forenses, ambientales, de exploración petrolífera y gas ^[83].

ANEXO 12

Análisis estadístico de partículas de acreción

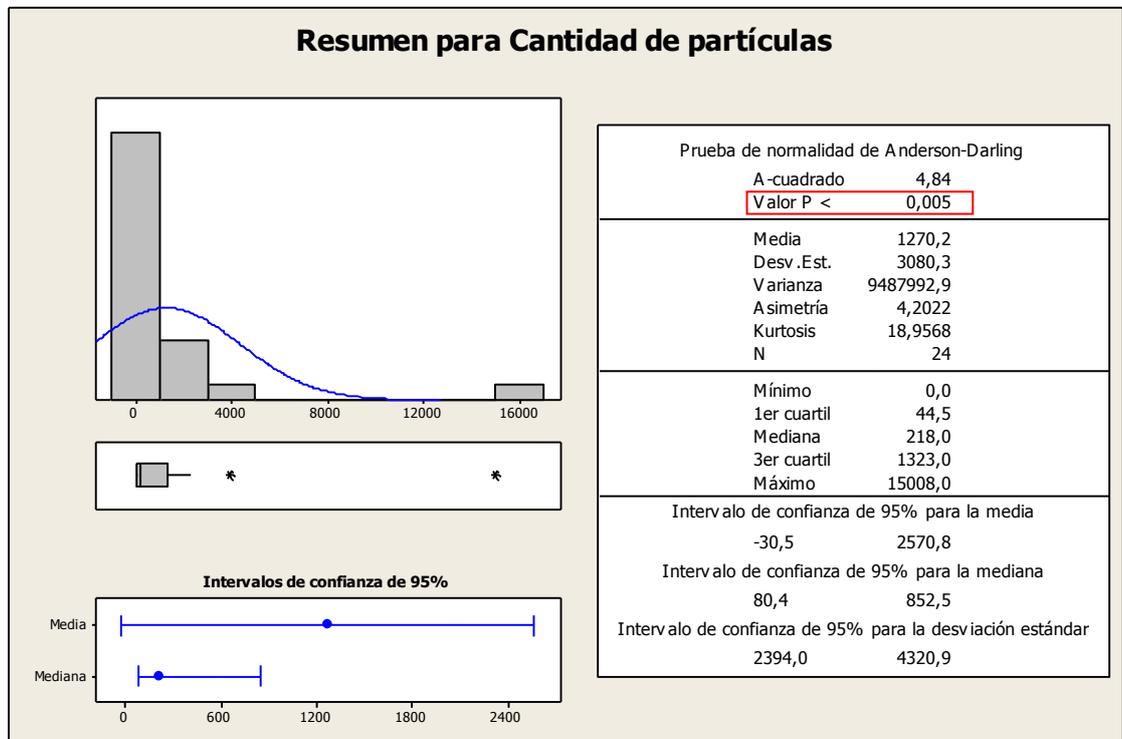


Figura 12.1 Resumen gráfico de análisis estadístico de partículas de acreción ^[16.7].

En la prueba de normalidad realizada, se puede ver que el valor de P es menor a 0.005, lo que indica que los datos no tienen una distribución normal. El gráfico de cajas indica que hay una gran variabilidad en los datos (lo indica también el valor de desviación estándar). Puede haber partículas con amplia diferencia de tamaño, distribuidas en cantidades no equitativas, ya que la acreción está integrada de pequeñas partículas aglomeradas con diferentes tamaños. Al no seguir una distribución normal, la mediana indica la cantidad de partículas de acreción que mejor representan la población de partículas, así 218 partículas representan el 50% de la cantidad de partículas de la muestra de acreción analizada.

En la figura 12.2, se observa una gráfica para la identificación del tipo de distribución de la cantidad de tamaño de partículas de la acreción. Como se observa, el valor de P de la distribución Weibull de 3 parámetros es mayor de 0.005, así que ésta es la distribución que más representa a la cantidad de partículas de acreción según su tamaño.

En la figura 12.3 se observa la transformación de Johnson aplicada a la data de cantidad de partículas de acreción, la cual indica que para transformar estos datos a una distribución normal se puede aplicar la ecuación:

$$2,09121+0,436787*\ln(X+2,59873)/(32276,9-X))$$

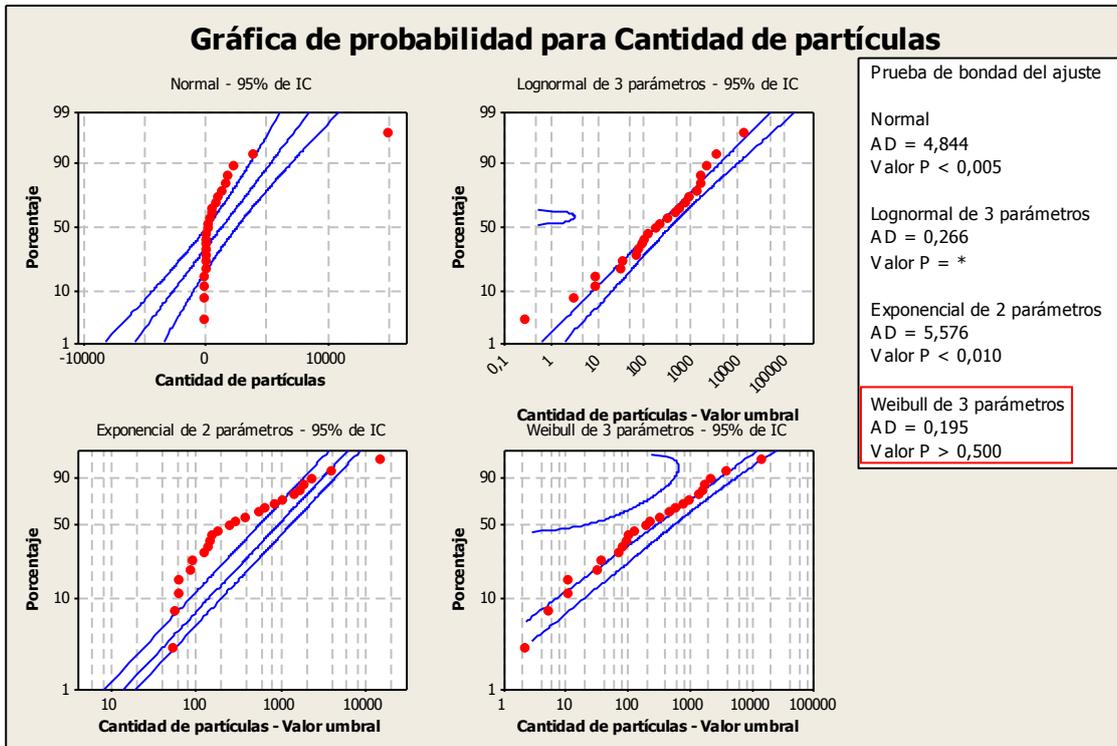


Figura12.2 Identificación tipo de distribución estadística para tamaño de partículas de acreción ^[16.7].

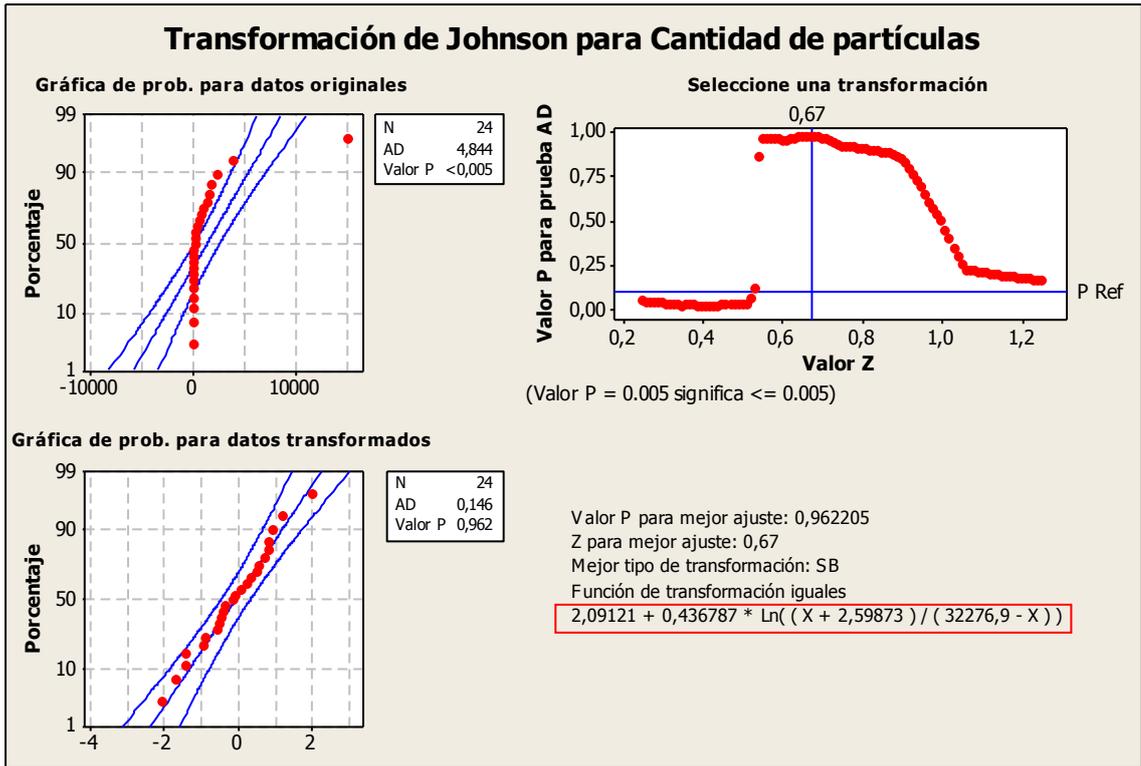


Figura12.3 Transformación de Johnson para cantidad de partículas de acreción ^[16.7].

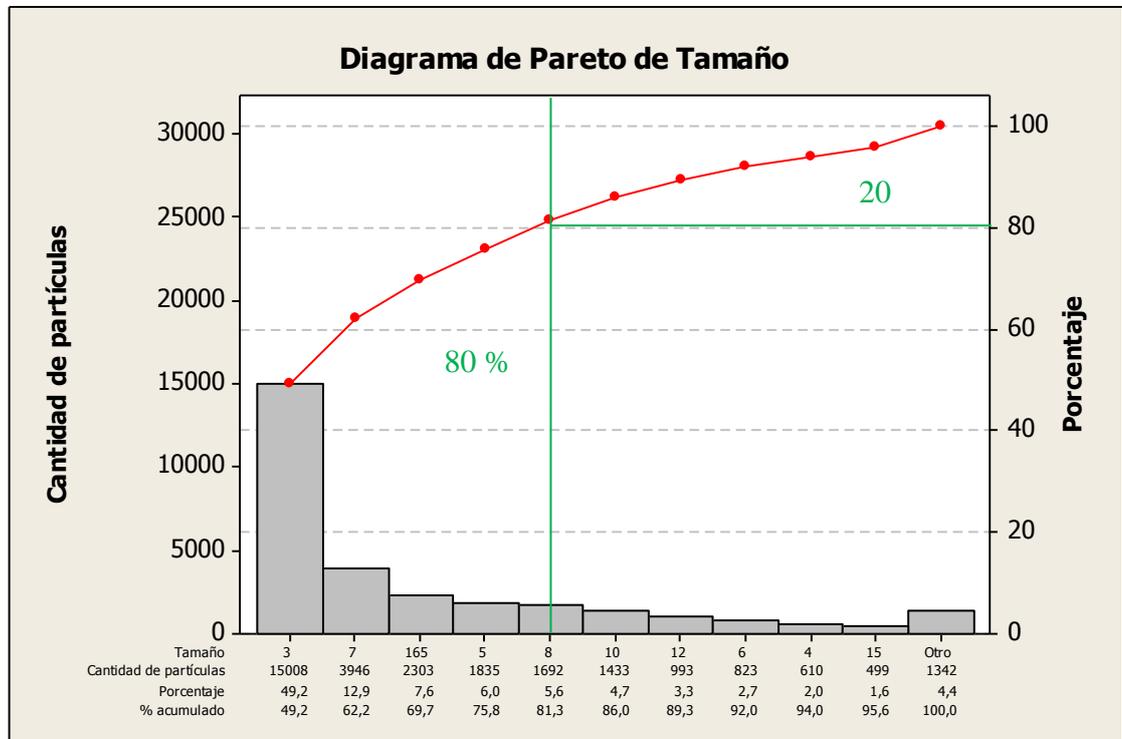


Figura 12.4 Diagrama de Pareto para tamaño de partículas de acreción ^[16.7].

En la figura 12.4, se observa la gráfica de Pareto (o gráfica 80/20), la cual indica que los tamaños 3, 7, 165, 5 y 8 μm representan el 81% de los tamaños observados donde el más relevante es el tamaño cercano a 3 μm que corresponde al 49% de los datos analizados.

ANEXO 13

Balance compuestos acreción

Considerando las especies:
PbSO₄, ZnSO₄, ZnFe₂O₄, ZnO
Y análisis de absorción atómica

Base (g):	100	
Elementos	Peso atómico	%
Zn	85.38	38.1
Pb	207.21	1.3
S	32.06	12.9
O	16	
Fe	55.85	4.55
Si	28.06	0.56

	ZnSO ₄	ZnFe ₂ O ₄	PbSO ₄	ZnO	SiO ₂	Total
Zn	34.06	3.48	0.00	0.56	0.00	38.10
Pb	0.00	0.00	1.90	0.00	0.00	1.30
Fe	0.00	10.63	0.00	0.00	0.00	4.55
SO₄	38.32	0.00	0.60	0.00	0.00	38.92
O	25.53	2.61	0.40	0.11	0.64	28.64
Si	0.00	0.00	0.00	0.00	1.20	0.56
Total	72.37	10.63	1.90	0.67	1.20	

Compuestos	Peso molecular	Peso muestra	%
ZnSO₄	181.44	72.37	
PbSO₄	303.27	1.90	
ZnFe₂O₄	261.08	10.63	
ZnO	101.38	0.67	
SO₄	96.06	38.92	38.92
SiO₂	60.06	1.20	

Cantidad (g)	
Pb	1.3
SO₄	38.92
Zn	38.1
Fe	4.55
Si	0.56

	Peso	
Compuestos	muestra	%
ZnSO4	72.37	72.37
PbSO4	1.90	1.90
ZnFe2O4	10.63	10.63
ZnO	0.67	0.67
SiO2	1.20	1.20
Total	86.78	86.78

Balances:
$$\text{Zn} = \text{ZnSO}_4 + \text{ZnFe}_2\text{O}_4 + \text{ZnO}$$
$$\text{Pb} = \text{PbSO}_4$$
$$\text{Fe} = \text{ZnFe}_2\text{O}_4$$
$$\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{PbSO}_4$$
$$\text{O} = \text{ZnSO}_4 + \text{ZnFe}_2\text{O}_4 + \text{ZnO} + \text{PbSO}_4 + \text{SiO}_2$$
$$\text{Si} = \text{SiO}_2$$
Ref 1: http://www.sapiensman.com/conversion_tables/elementos_quimicos.htm

ANEXO 14

Cálculos simulación lecho con haz y sin haz

Lecho	p	Cp	k	Vol		u
ZnS	4000	568.750	27.2	0.00001451	12.80%	
PbS	7700	240.236		0.00003148	27.76%	
Fe2O3	5242	884.684	1.7	0.00003048	26.88%	
ZnO	5610	660.256		0.00001452	12.80%	
SO2	1400	887.229	0.0069	0.00002241	19.77%	0.0000115
Total	5053	637.118	6.627	0.00011340		0.0000115
	Prom	648.231				

acrecion	p	Cp	k	Vol	
ZnSO4	1970	0.899		0.00004248	26%
PbSO4	5100	0.640		0.00004821	29%
ZnFe2O3	6200	0.811		0.00007590	46%
			0.8		
Total	2825	0.369	0.800		
	Prom	0.783		0.00016660	

sin haces

Lecho	p	Cp	k	Vol		u
ZnS	4000	568.750	27.2	0.00001451	12.80%	
PbS	7700	240.236		0.00003148	27.76%	
Fe2O3	5242	884.684	1.7	0.00003048	26.88%	

ZnO	5610	660.256		0.00001452	12.80%	
SO2	1400	887.229	0.0069	0.00002241	19.77%	0.0000115
vapor agua	0.2579	2.186	0.0637	0.00000637	5.32%	
Total	4784	603.349	0.0070	0.00011977		0.0000115
	Prom	648.231				

acreción	p	Cp	k	Vol	
ZnSO4	1970	0.899		0.00004248	26%
PbSO4	5100	0.640		0.00004821	29%
ZnFe2O4	6200	0.811		0.00007590	46%
			0.8		
Total	2825	0.369	0.800		

Velocidad aire

N°tb /m2	100	
D tob(m)	0.005	0.0025
Dlecho (m)	12.54	6.27
flujo(m3/s)	17.5	
A tob	0.000019634	m2
A lecho	123.501	m2
N° toberas		
total	1235014.754	
A pasa aire	24.2487428	m2
Velox	0.721686899	m/s

ANEXO 15

Modelación fenomenológica

La modelación de procesos es tanto un arte como una ciencia. Modelos fenomenológicos, se obtienen mediante la aplicación de leyes que rigen los fenómenos de interés en el proceso. Es decir, se aplica la experiencia acumulada respecto a determinado fenómeno, traducida a leyes que sintetizan un comportamiento en particular.

La construcción de un modelo envuelve un compromiso entre exactitud y complejidad (costo de desarrollo v/s costo de uso). Sus ecuaciones son una aproximación al proceso real. Todos los modelos son inexactos pero útiles. Se requiere creatividad para diseñarlo y conocimiento para asumir las simplificaciones correctas.

Un modelo según Eykhoff (1974), es una representación de los aspectos esenciales de un sistema existente (o un sistema a ser construido) que representa conocimiento de utilidad ^[75], cabe destacar que para efectuar un análisis de un proceso es necesario conocerlo. En general, se desea llegar a conocer factores (internos y externos) que condicionan el comportamiento del mismo, tales como interrelaciones entre variables, el efecto de las perturbaciones, rangos de estabilidad, el efecto de la variación de parámetros, etc.

El mayor conocimiento del proceso se obtiene mediante la experimentación, la cual generalmente no se puede desarrollar con profundidad en plantas industriales, debido a esta situación se debe recurrir a medios alternativos tales como la simulación de los experimentos en modelos del proceso completo o en modelos parciales de los fenómenos de interés. Los modelos matemáticos se usan para mejorar la comprensión de los procesos, optimizar diseño y condiciones de operación, para diseñar y mejorar estrategias de control, entrenamiento de personal, planificación de operaciones, paradas y puestas en marcha, ^[75] dentro de los factores que normalmente limitan la experimentación en plantas industriales se pueden citar los siguientes:

Factibilidad tecnológica, que tiene relación con los medios disponibles para realizar los experimentos: instrumentación, posibilidad de acceso a todos los puntos de variables que requiera medir, precisión exigida, etc.

Costos asociados a la experimentación, tanto en recursos humanos, uso de equipos, materiales, alteraciones del proceso o su operación, tiempo de experimentación, etc.

Tiempo de experimentación, que permite obtener información útil a los propósitos del estudio en particular, adecuado para detectar variaciones en el medio.

Características de los medios y herramientas existentes para la experimentación.

La importancia de los modelos reside, principalmente, en que proporcionan un medio más simple para conocer el comportamiento del proceso. Es decir, son sustitutos del proceso para el análisis, en relación tanto a los efectos que el medio ejerza sobre éste, como también de aquellos derivados de las modificaciones de sus características internas. En otras palabras, el modelo es una herramienta usada para el análisis de procesos, a través del análisis de sistemas. En la Figura 2.21 se presenta la relación entre proceso y modelos ^[74].

El uso de la modelación fenomenológica requiere del conocimiento de los fenómenos que ocurren en el proceso, y de las leyes que rigen su comportamiento. Es por ello que un modelo de este tipo, desarrollado para un proceso en particular, puede ser representativo de otro proceso equivalente, luego de un ajuste apropiado de sus parámetros. Dado que esta modelación puede realizarse conociendo la naturaleza de los fenómenos, es posible desarrollar modelos en ausencia del proceso. La obtención de modelos fenomenológicos se basa principalmente, en la aplicación de las leyes de conservación (balance) y del principio de mínima acción. Los modelos de procesos resultan en sistemas de ecuaciones no lineales, diferenciales totales y/o parciales más relaciones algebraicas (sistemas álgebra diferenciales) ^[75].



Figura 2.21 Relación entre proceso-objetivo-sistema-modelo ^[74].

a) Ecuaciones de balance

En procesos industriales, los balances de materia y energía son de particular interés. La forma general que tienen los balances de una propiedad $P(t)$ en el sistema en un intervalo de tiempo es ^[74]:

$$\left[\frac{\text{Acumulación de } P}{\text{Periodo de tiempo}} \right] - \left[\frac{\text{Flujo de } P}{\text{que entra}} \right] - \left[\frac{\text{Flujo de } P}{\text{que sale}} \right] + \left[\frac{\text{Cantidadde de } P}{\text{generada}} \right] - \left[\frac{\text{Cantidadde de } P}{\text{consumida}} \right] \quad (2.48)$$

Haciendo el período de tiempo muy pequeño, $\Delta t \rightarrow 0$, bajo los supuestos de continuidad de las funciones involucradas se obtiene:

$$\left[\frac{dP(t)}{dt} \right] = F_e(t) - F_s(t) + C_g(t) - C_c(t) \quad (2.49)$$

Existen dos maneras de aplicar las ecuaciones de balance con el fin de determinar la estructura del modelo:

Balance macroscópico: el proceso en cuestión se caracteriza por propiedades globales que no representan variaciones espaciales. Así $F_e(t)$, $F_s(t)$, $C_g(t)$ y $C_c(t)$ son sólo función del tiempo y la ecuación anterior es sólo una ecuación diferencial ordinaria de primer orden. El modelo obtenido corresponde a un sistema de parámetros concentrados.

Balance microscópico: en este caso el balance descrito por la ecuación anterior se realiza en un elemento de volumen dV , resultando la dependencia espacial de F y C . Estos balances dan lugar a un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales tanto con dependencia espacial como temporal. Tales modelos corresponden a un sistema con parámetros distribuidos.

b) Principio de mínima acción

Según este principio, que nació con la mecánica clásica, todo proceso está caracterizado por una función de energía $L\{X(t)\}$ cuya evolución entre dos instantes de tiempo t_1 y t_2 es tal que su integral ^[74]

$$J = \int_{t_1}^{t_2} L\{X(t)\} dt; \quad (2.50)$$

tiende al valor mínimo posible. El vector $X(t)$ representa el vector de variables de estado del sistema. La función L en sistemas mecánicos se le llama Lagrangiano, el cual corresponde a la diferencia entre la energía cinética y potencial. La condición necesaria de mínimo para la función J es

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} \right] - \frac{\partial L}{\partial x_i} = Q_i \quad i=1, \dots, n,$$

donde los Q_i representan las señales externas (fuerzas o torques) asociadas a la variable de estado x_i .

2.5.1 Descripción de los fundamentos teóricos: Ecuaciones de Navier Stokes y ecuación de calor

Ecuaciones de Navier Stokes

La característica principal de los fluidos incompresibles se expresa como la densidad $\rho = \text{cte.}$, y sólo se tienen en cuenta las ecuaciones de conservación de masa y de momento, que junto con la condición de estacionalidad, constituyen en si mismas las ecuaciones de Navier Stokes, en las que las principales constantes físicas que intervienen son la densidad ρ y la viscosidad μ , que pueden relacionarse en función del número adimensional, Reynolds (Batchelor, 1967) ^[76].

En el caso de dependencia del tiempo, la ecuación se escribe como:

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} - \nabla \cdot \mu (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) + \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} + \nabla p = \mathbf{F} \quad (2.52)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (2.53)$$

La ecuación (2.52) es el balance de momentum, y la (2.53) es la ecuación de continuidad para fluido incompresible. Esta formulación permite la variación de la viscosidad. Para un fluido Newtoniano, en donde la viscosidad es constante, el término viscoso se reduce a

Para el caso de estado estacionario, se puede usar las ecuaciones (2.53) y (2.54)

$$-\nabla \cdot \mu (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) + \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} + \nabla p = \mathbf{F} \quad (2.54)$$

Reynolds-averaged Navier-Stokes (RANS) con método k-omega SST

Las expresiones matemáticas para Navier Stokes de tipo RANS (Reynolds Averaged Navier Stokes) con el método k-omega SST (shear stress transport), empleadas para modelar la turbulencia del transporte del agua dentro del haz son ^[82].

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho k u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma_k \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) + \tilde{G}_k - Y_k + S_k \quad (2.55)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \omega) - \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho \omega p_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} (\Gamma_\omega \frac{\partial \omega}{\partial x_j}) + G_\omega - Y_\omega + D_\omega + S_\omega \quad (2.56)$$

Siendo:

\tilde{G}_k generación de la energía cinética de la turbulencia debido a los gradientes de la velocidad promedio.

G_ω generación de ω (tasa específica de disipación de la energía cinética de la turbulencia).

Γ_ω y Γ_k disipación de k y ω debido a la turbulencia.

S_k y S_ω parámetros que se definen para cada problema a resolver

D_ω modela la difusión cruzada (cross diffusion)

Ecuación de calor

La ecuación del calor es una importante ecuación diferencial en derivadas parciales que describe la distribución del calor (o variaciones de la temperatura) en una región a lo largo del transcurso del tiempo. Para el caso de una función de tres variables en el espacio (x,y,z) y la variable temporal t, la ecuación del calor es ^[77]

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) = 0 \quad (2.57)$$

Para una variable en el espacio la ecuación se convierte en:

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0 \quad (2.58)$$

Por otra parte, el modelo matemático para la transferencia de calor por conducción es la ecuación de calor:

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} \nabla \cdot (k \nabla T) = Q \quad (2.59)$$

Donde

T es la temperatura (K)

ρ la densidad (Kg/m³)

C la capacidad calorífica:

C_p Capacidad a presión constante (J/Kg K)

C_v Capacidad a volumen constante (J/Kg K)

K Conductividad térmica (W/K m)

Q Fuente de calor o calor producido (W)

Para un modelo en estado estacionario la temperatura no cambia con el tiempo y el primer término que contiene ρ y C desaparece [77].

Cuando se encuentra presente la conducción y convección, la ecuación (2.57) toma la forma:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} \nabla \cdot (-k \nabla T + \rho C_p T u) = Q \quad (2.60)$$

Donde u es el campo de velocidad, el cual puede ser obtenido como una expresión matemática de variables independientes o calculado mediante un acoplamiento con el campo de velocidades de un modo de aplicación, tal como Navier Stokes incompresible.

El vector flujo de calor es definido por la expresión dentro del paréntesis en la ecuación (2.60).

Para transporte a través de conducción y convección estos campos de ecuación son

$$q = -k \nabla T + \rho C_p T u \quad (2.61)$$

Donde q es el vector flujo de calor. Si la transferencia es solo por conducción q es determinado por

$$q = -k \nabla T \quad (2.62)$$

2.5.2 Parámetros físicos

Densidad: propiedad del material denotada por ρ , la cual especifica la densidad del fluido. En los líquidos depende de la temperatura, siendo menor cuando más alta sea la misma ^[76].

Viscosidad dinámica ^[76]: denotada por μ , describe la relación entre los esfuerzos de corte en un fluido y la tasa de corte

$$\tau_{xy} = -\mu \frac{du_x}{dy}, \text{ entonces } \mu = \frac{\tau_{xy}}{\nabla u} \quad (2.63)$$

Donde τ_{xy} es el esfuerzo o tasa de corte que actúa en la dirección x para un valor y

dado y $\frac{du_x}{dy}$ es el gradiente de velocidad (∇u). Intuitivamente, el agua y el aire tienen

una baja viscosidad y sustancias frecuentemente denominadas como “espesas”, tales como el aceite, tiene una alta viscosidad. Los fluidos en los cuales el esfuerzo de corte no es directamente proporcional a la relación de deformación son no newtonianos y pueden describirse, por ejemplo, definiendo una tasa de corte dependiente de la viscosidad. Ejemplos de fluidos newtonianos son yogurt, la sangre, el petróleo, pinturas, y suspensiones poliméricas.

Fuerzas de volumen: el vector de fuerza de volumen, $F(F_x, F_y, F_z)$, describe una distribución de un campo de fuerzas, tal como la gravedad ^[76].

Capacidad calorífica ^[78]: la capacidad calorífica de un cuerpo es el cociente entre la cantidad de energía calorífica transferida a un cuerpo o sistema en un proceso cualquiera y el cambio de temperatura que experimenta. En una forma menos formal es la energía necesaria para aumentar una unidad de temperatura (SI: 1 K) de una determinada sustancia, (usando el SI). Indica la mayor o menor dificultad que presenta dicho cuerpo para experimentar cambios de temperatura bajo el suministro de calor. Puede interpretarse como una medida de inercia térmica. Es una propiedad extensiva, ya que su magnitud depende, no solo de la sustancia, sino también de la cantidad de materia del cuerpo o sistema; por ello, es característica de un cuerpo o sistema particular. Por ejemplo, la capacidad calorífica del agua de una piscina olímpica será mayor que la de un vaso de agua. En general, la capacidad calorífica depende además de la temperatura y de la presión.

La capacidad calorífica no debe ser confundida con la capacidad calorífica específica o calor específico, el cual es la propiedad intensiva que se refiere a la capacidad de un cuerpo «para almacenar calor», y es el cociente entre la capacidad calorífica y la masa del objeto. El calor específico es una propiedad característica de las sustancias y depende de las mismas variables que la capacidad calorífica.

Conductividad térmica: la conductividad térmica es una propiedad física de los materiales que mide la capacidad de conducción de calor. En otras palabras la conductividad térmica es también la capacidad de una sustancia de transferir la energía cinética de sus moléculas a otras moléculas adyacentes o a sustancias con las que está en contacto. En el Sistema Internacional de Unidades la conductividad térmica se mide en $W/(K \cdot m)$. También se lo expresa en $J/(s \cdot ^\circ C \cdot m)$.

La conductividad térmica es una magnitud intensiva. Su magnitud inversa es la resistividad térmica, que es la capacidad de los materiales para oponerse al paso del calor [79].

2.5.3 Condiciones de contorno

Definen la interface entre la geometría del modelo y sus alrededores. Se puede establecer condiciones de interfaz en los límites del interior en una geometría de modelo. Se puede establecer diferentes condiciones de contorno para cada límite.

Hay dos tipos básicos de condiciones de contorno:

Condición generalizada de Neumann (o condición de Robin): es también llamada condición de frontera mixta. Especifica el valor de una combinación lineal de un flujo normal y las variables dependientes en una frontera. La condición de contorno es determinada por los coeficientes q y g de acuerdo a la ecuación

$$n \cdot (c \nabla u + \alpha u - \gamma) + qu = g \quad (2.64)$$

La condición de Neumann estándar no incluye el término qu .

Las condiciones Dirichlet: especifica el valor de una función (variable dependiente) en un límite o frontera. Estas condiciones son algunas veces llamadas condiciones de frontera esencial o limitaciones. La ecuación de condición de contorno es

$$hu = r \quad (2.65)$$

u es especificada en el límite, h es el peso que normalmente es igual a 1. En un modelo con n variables dependientes, h es una matriz de $n \times n$ y r es un vector $n \times 1$. La condición Dirichlet

$$hu = r, \quad n \cdot (c \nabla u + \alpha u - \gamma) + qu = g - h^T u \quad (2.66)$$

también incluye una condición Neumann:

La condición de Neumann es activa para la solución de componentes donde la matriz h no impone una restricción.

Los modelos físicos contienen condiciones de contorno de aplicaciones específicas predefinidas de ambos tipos.

2.6 Simulación en Programa de Elementos finitos

En términos matemáticos, método de elementos finitos (MEF) es una técnica numérica para la resolución de problemas descritos como un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales. Utilizando los elementos finitos, se puede analizar cualquier forma, utilizar métodos diferentes para idealizar la geometría y obtener resultados con la precisión deseada.

Independientemente de la complejidad del proyecto o del campo de aplicación, los pasos fundamentales en cualquier proyecto MEF son siempre los mismos, ya sea un análisis estructural, térmico, acústico.

ANEXO 16

Nomenclatura diagramas Kellog-Basu

Nomenclatura Diagrama de fases a 673 K

+ Code	T Species	Data A/P/M	Cp_range
--------	-----------	------------	----------

Zn, Fe, Pb gases:

+ 1	Fe(g)	FACT 1.0000E+00	298 - 6000
+ 2	FeO(g)	FACT 1.0000E+00	298 - 6000
+ 3	FeS(g)	FACT 1.0000E+00	298 - 6000
+ 4	Zn(g)	FACT 1.0000E+00	298 - 6000
+ 5	ZnS(g)	FACT 1.0000E+00	298 - 2000
+ 6	Pb(g)	FACT 1.0000E+00	298 - 6000
+ 7	Pb2(g)	FACT 1.0000E+00	298 - 6000
+ 8	PbO(g)	FACT 1.0000E+00	298 - 2500
+ 9	PbS(g)	FACT 1.0000E+00	298 - 6000

Zn, Fe, Pb liquids:

10	Fe(l)	FACT 1.0000E+00	298 - 6000
11	FeO(l)	FACT 1.0000E+00	298 - 2000
12	Fe3O4(l)	FACT 1.0000E+00	298 - 2500
13	FeS(l)	FACT 1.0000E+00	298 - 3800
14	Zn(l)	FACT 1.0000E+00	298 - 2000
15	ZnO(l)	FACT 1.0000E+00	298 - 2500
16	Pb(l)	FACT 1.0000E+00	298 - 3000
17	PbO(l)	FACT 1.0000E+00	298 - 2000
18	PbS(l)	FACT 1.0000E+00	298 - 2000

Zn, Fe, Pb solids:

+ 19	Fe(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 1812
+ 20	Fe(s2)	FACT 1.0000E+00	298 - 1812
+ 21	FeO(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 2000
+ 22	Fe2O3(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 2500
+ 23	Fe2O3(s2)	FACT 1.0000E+00	298 - 1873
+ 24	Fe2O3(s3)	FACT 1.0000E+00	298 - 1873
+ 25	Fe3O4(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 1870
+ 26	Fe3O4(s2)	FACT 1.0000E+00	298 - 2500
+ 27	Fe3O4(s3)	FACT 1.0000E+00	298 - 1870
+ 28	Fe3O4(s4)	FACT 1.0000E+00	298 - 2500
+ 29	FeS(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 1463

+ 30	FeS(s2)	FACT 1.0000E+00	298 - 1463
+ 31	FeS(s3)	FACT 1.0000E+00	298 - 1901
+ 32	FeS2(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 1400
+ 33	FeS2(s2)	FACT 1.0000E+00	298 - 1400
+ 34	T Fe7S8(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 300
+ 35	FeSO4(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 2000
+ 36	Fe2(SO4)3(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 2000
+ 37	Zn(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 1001
+ 38	ZnO(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 2500
+ 39	ZnS(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 1293
+ 40	ZnS(s2)	FACT 1.0000E+00	298 - 1400
+ 41	T ZnSO4(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 540
+ 42	ZnSO4(s2)	FACT 1.0000E+00	298 - 1013
+ 43	ZnSO4(s3)	FACT 1.0000E+00	298 - 2000
+ 44	ZnO(ZnSO4)2(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 800
+ 45	ZnFe2O4(s)	FACT 1.0000E+00	148 - 2500
+ 46	Pb(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 1101
+ 47	PbO(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 2000
+ 48	PbO(s2)	FACT 1.0000E+00	298 - 2000
+ 49	PbO2(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 1200
+ 50	Pb3O4(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 1500
+ 51	PbS(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 1800
+ 52	T Pb2S2(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 310
+ 53	O3PbS(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 2001
+ 54	PbSO4(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 1139
+ 55	PbSO4(s2)	FACT 1.0000E+00	298 - 1363
+ 56	PbOPbSO4(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 1000
+ 57	(PbO)2(PbSO4)(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 1000
+ 58	(PbO)3(PbSO4)(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 800
+ 59	(PbO)4(PbSO4)(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 1000
+ 60	PbFe4O7(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 1500
+ 61	PbFe10O16(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 2000
+ 62	Pb2Fe2O5(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 1250

Other gases:

+ 63	O(g)	FACT	298 - 6000
X 64	O2(g)	FACT	298 - 6000
+ 65	O3(g)	FACT	298 - 6000
+ 66	S(g)	FACT	298 - 2300
+ 67	S2(g)	FACT	298 - 6000
+ 68	S3(g)	FACT	298 - 6000
+ 69	S4(g)	FACT	298 - 6000

+ 70	S5(g)	FACT	298 - 6000
+ 71	S6(g)	FACT	298 - 6000
+ 72	S7(g)	FACT	298 - 6000
+ 73	S8(g)	FACT	298 - 6000
+ 74	SO(g)	FACT	298 - 6000
Y 75	SO2(g)	FACT	298 - 6000
+ 76	SO3(g)	FACT	298 - 6000
+ 77	SSO(g)	FACT	298 - 6000
Other liquids:			
78	S(l)	FACT	298 - 1500
79	T SO3(l)	FACT	298 - 311
Other solids:			
+ 80	S(s)	FACT	298 - 801
+ 81	S(s2)	FACT	298 - 801
+ 82	T SO3(s)	FACT	298 - 301

Nomenclatura Diagrama de Fases a 873 K

+ Code	T Species	Data A/P/M	Cp_range
--------	-----------	------------	----------

Zn, Fe, Pb gases:			
+ 1	Fe(g)	FACT 1.0000E+00	298 - 6000
+ 2	FeO(g)	FACT 1.0000E+00	298 - 6000
+ 3	FeS(g)	FACT 1.0000E+00	298 - 6000
+ 4	Zn(g)	FACT 1.0000E+00	298 - 6000
+ 5	ZnS(g)	FACT 1.0000E+00	298 - 2000
+ 6	Pb(g)	FACT 1.0000E+00	298 - 6000
+ 7	Pb2(g)	FACT 1.0000E+00	298 - 6000
+ 8	PbO(g)	FACT 1.0000E+00	298 - 2500
+ 9	PbS(g)	FACT 1.0000E+00	298 - 6000
Zn, Fe, Pb liquids:			
10	Fe(l)	FACT 1.0000E+00	298 - 6000
11	FeO(l)	FACT 1.0000E+00	298 - 2000
12	Fe3O4(l)	FACT 1.0000E+00	298 - 2500
13	FeS(l)	FACT 1.0000E+00	298 - 3800
14	Zn(l)	FACT 1.0000E+00	298 - 2000
15	ZnO(l)	FACT 1.0000E+00	298 - 2500
16	Pb(l)	FACT 1.0000E+00	298 - 3000
17	PbO(l)	FACT 1.0000E+00	298 - 2000
18	PbS(l)	FACT 1.0000E+00	298 - 2000
Zn, Fe, Pb solids:			

+ 19	Fe(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 1812
+ 20	Fe(s2)	FACT 1.0000E+00 298 - 1812
+ 21	FeO(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 2000
+ 22	Fe2O3(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 2500
+ 23	Fe2O3(s2)	FACT 1.0000E+00 298 - 1873
+ 24	Fe2O3(s3)	FACT 1.0000E+00 298 - 1873
+ 25	Fe3O4(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 1870
+ 26	Fe3O4(s2)	FACT 1.0000E+00 298 - 2500
+ 27	Fe3O4(s3)	FACT 1.0000E+00 298 - 1870
+ 28	Fe3O4(s4)	FACT 1.0000E+00 298 - 2500
+ 29	FeS(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 1463
+ 30	FeS(s2)	FACT 1.0000E+00 298 - 1463
+ 31	FeS(s3)	FACT 1.0000E+00 298 - 1901
+ 32	FeS2(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 1400
+ 33	FeS2(s2)	FACT 1.0000E+00 298 - 1400
+ 34	T Fe7S8(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 300
+ 35	FeSO4(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 2000
+ 36	Fe2(SO4)3(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 2000
+ 37	Zn(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 1001
+ 38	ZnO(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 2500
+ 39	ZnS(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 1293
+ 40	ZnS(s2)	FACT 1.0000E+00 298 - 1400
+ 41	T ZnSO4(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 540
+ 42	ZnSO4(s2)	FACT 1.0000E+00 298 - 1013
+ 43	ZnSO4(s3)	FACT 1.0000E+00 298 - 2000
+ 44	T ZnO(ZnSO4)2(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 800
+ 45	ZnFe2O4(s)	FACT 1.0000E+00 148 - 2500
+ 46	Pb(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 1101
+ 47	PbO(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 2000
+ 48	PbO(s2)	FACT 1.0000E+00 298 - 2000
+ 49	PbO2(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 1200
+ 50	Pb3O4(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 1500
+ 51	PbS(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 1800
+ 52	T Pb2S2(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 310
+ 53	O3PbS(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 2001
+ 54	PbSO4(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 1139
+ 55	PbSO4(s2)	FACT 1.0000E+00 298 - 1363
+ 56	PbOPbSO4(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 1000
+ 57	(PbO)2(PbSO4)(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 1000
+ 58	T (PbO)3(PbSO4)(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 800
+ 59	(PbO)4(PbSO4)(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 1000
+ 60	PbFe4O7(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 1500
+ 61	PbFe10O16(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 2000

+ 62 Pb₂Fe₂O₅(s) FACT 1.0000E+00 298 - 1250

Other gases:

+ 63 O(g) FACT 298 - 6000
 X 64 O₂(g) FACT 298 - 6000
 + 65 O₃(g) FACT 298 - 6000
 + 66 S(g) FACT 298 - 2300
 + 67 S₂(g) FACT 298 - 6000
 + 68 S₃(g) FACT 298 - 6000
 + 69 S₄(g) FACT 298 - 6000
 + 70 S₅(g) FACT 298 - 6000
 + 71 S₆(g) FACT 298 - 6000
 + 72 S₇(g) FACT 298 - 6000
 + 73 S₈(g) FACT 298 - 6000
 + 74 SO(g) FACT 298 - 6000
 Y 75 SO₂(g) FACT 298 - 6000
 + 76 SO₃(g) FACT 298 - 6000
 + 77 SSO(g) FACT 298 - 6000

Other liquids:

78 S(l) FACT 298 - 1500
 79 T SO₃(l) FACT 298 - 311

Other solids:

+ 80 T S(s) FACT 298 - 801
 + 81 T S(s₂) FACT 298 - 801
 + 82 T SO₃(s) FACT 298 - 301

Nomenclatura Diagrama de Fases a 1073 K

+ Code T Species Data A/P/M Cp_range

Zn, Fe, Pb gases:

+ 1 Fe(g) FACT 1.0000E+00 298 - 6000
 + 2 FeO(g) FACT 1.0000E+00 298 - 6000
 + 3 FeS(g) FACT 1.0000E+00 298 - 6000
 + 4 Zn(g) FACT 1.0000E+00 298 - 6000
 + 5 ZnS(g) FACT 1.0000E+00 298 - 2000
 + 6 Pb(g) FACT 1.0000E+00 298 - 6000
 + 7 Pb₂(g) FACT 1.0000E+00 298 - 6000
 + 8 PbO(g) FACT 1.0000E+00 298 - 2500
 + 9 PbS(g) FACT 1.0000E+00 298 - 6000

Zn, Fe, Pb liquids:

10	Fe(l)	FACT 1.0000E+00 298 - 6000
11	FeO(l)	FACT 1.0000E+00 298 - 2000
12	Fe ₃ O ₄ (l)	FACT 1.0000E+00 298 - 2500
13	FeS(l)	FACT 1.0000E+00 298 - 3800
14	Zn(l)	FACT 1.0000E+00 298 - 2000
15	ZnO(l)	FACT 1.0000E+00 298 - 2500
16	Pb(l)	FACT 1.0000E+00 298 - 3000
17	PbO(l)	FACT 1.0000E+00 298 - 2000
18	PbS(l)	FACT 1.0000E+00 298 - 2000
Zn, Fe, Pb solids:		
+ 19	Fe(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 1812
+ 20	Fe(s ₂)	FACT 1.0000E+00 298 - 1812
+ 21	FeO(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 2000
+ 22	Fe ₂ O ₃ (s)	FACT 1.0000E+00 298 - 2500
+ 23	Fe ₂ O ₃ (s ₂)	FACT 1.0000E+00 298 - 1873
+ 24	Fe ₂ O ₃ (s ₃)	FACT 1.0000E+00 298 - 1873
+ 25	Fe ₃ O ₄ (s)	FACT 1.0000E+00 298 - 1870
+ 26	Fe ₃ O ₄ (s ₂)	FACT 1.0000E+00 298 - 2500
+ 27	Fe ₃ O ₄ (s ₃)	FACT 1.0000E+00 298 - 1870
+ 28	Fe ₃ O ₄ (s ₄)	FACT 1.0000E+00 298 - 2500
+ 29	FeS(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 1463
+ 30	FeS(s ₂)	FACT 1.0000E+00 298 - 1463
+ 31	FeS(s ₃)	FACT 1.0000E+00 298 - 1901
+ 32	FeS ₂ (s)	FACT 1.0000E+00 298 - 1400
+ 33	FeS ₂ (s ₂)	FACT 1.0000E+00 298 - 1400
+ 34	T Fe ₇ S ₈ (s)	FACT 1.0000E+00 298 - 300
+ 35	FeSO ₄ (s)	FACT 1.0000E+00 298 - 2000
+ 36	Fe ₂ (SO ₄) ₃ (s)	FACT 1.0000E+00 298 - 2000
+ 37	T Zn(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 1001
+ 38	ZnO(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 2500
+ 39	ZnS(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 1293
+ 40	ZnS(s ₂)	FACT 1.0000E+00 298 - 1400
+ 41	T ZnSO ₄ (s)	FACT 1.0000E+00 298 - 540
+ 42	T ZnSO ₄ (s ₂)	FACT 1.0000E+00 298 - 1013
+ 43	ZnSO ₄ (s ₃)	FACT 1.0000E+00 298 - 2000
+ 44	T ZnO(ZnSO ₄) ₂ (s)	FACT 1.0000E+00 298 - 800
+ 45	ZnFe ₂ O ₄ (s)	FACT 1.0000E+00 148 - 2500
+ 46	Pb(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 1101
+ 47	PbO(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 2000
+ 48	PbO(s ₂)	FACT 1.0000E+00 298 - 2000
+ 49	PbO ₂ (s)	FACT 1.0000E+00 298 - 1200
+ 50	Pb ₃ O ₄ (s)	FACT 1.0000E+00 298 - 1500
+ 51	PbS(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 1800

+ 52	T Pb ₂ S ₂ (s)	FACT 1.0000E+00	298 - 310
+ 53	O ₃ PbS(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 2001
+ 54	PbSO ₄ (s)	FACT 1.0000E+00	298 - 1139
+ 55	PbSO ₄ (s ₂)	FACT 1.0000E+00	298 - 1363
+ 56	T PbOPbSO ₄ (s)	FACT 1.0000E+00	298 - 1000
+ 57	T (PbO) ₂ (PbSO ₄)(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 1000
+ 58	T (PbO) ₃ (PbSO ₄)(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 800
+ 59	T (PbO) ₄ (PbSO ₄)(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 1000
+ 60	PbFe ₄ O ₇ (s)	FACT 1.0000E+00	298 - 1500
+ 61	PbFe ₁₀ O ₁₆ (s)	FACT 1.0000E+00	298 - 2000
+ 62	Pb ₂ Fe ₂ O ₅ (s)	FACT 1.0000E+00	298 - 1250

Other gases:

+ 63	O(g)	FACT	298 - 6000
X 64	O ₂ (g)	FACT	298 - 6000
+ 65	O ₃ (g)	FACT	298 - 6000
+ 66	S(g)	FACT	298 - 2300
+ 67	S ₂ (g)	FACT	298 - 6000
+ 68	S ₃ (g)	FACT	298 - 6000
+ 69	S ₄ (g)	FACT	298 - 6000
+ 70	S ₅ (g)	FACT	298 - 6000
+ 71	S ₆ (g)	FACT	298 - 6000
+ 72	S ₇ (g)	FACT	298 - 6000
+ 73	S ₈ (g)	FACT	298 - 6000
+ 74	SO(g)	FACT	298 - 6000
Y 75	SO ₂ (g)	FACT	298 - 6000
+ 76	SO ₃ (g)	FACT	298 - 6000
+ 77	SSO(g)	FACT	298 - 6000

Other liquids:

78	S(l)	FACT	298 - 1500
79	T SO ₃ (l)	FACT	298 - 311

Other solids:

+ 80	T S(s)	FACT	298 - 801
+ 81	T S(s ₂)	FACT	298 - 801
+ 82	T SO ₃ (s)	FACT	298 - 301

Nomenclatura Diagrama de Fases a 1173 K

+ Code	T Species	Data A/P/M	Cp_range
--------	-----------	------------	----------

Zn, Fe, Pb gases:

+ 1	Fe(g)	FACT 1.0000E+00 298 - 6000
+ 2	FeO(g)	FACT 1.0000E+00 298 - 6000
+ 3	FeS(g)	FACT 1.0000E+00 298 - 6000
+ 4	Zn(g)	FACT 1.0000E+00 298 - 6000
+ 5	ZnS(g)	FACT 1.0000E+00 298 - 2000
+ 6	Pb(g)	FACT 1.0000E+00 298 - 6000
+ 7	Pb2(g)	FACT 1.0000E+00 298 - 6000
+ 8	PbO(g)	FACT 1.0000E+00 298 - 2500
+ 9	PbS(g)	FACT 1.0000E+00 298 - 6000

Zn, Fe, Pb liquids:

10	Fe(l)	FACT 1.0000E+00 298 - 6000
11	FeO(l)	FACT 1.0000E+00 298 - 2000
12	Fe3O4(l)	FACT 1.0000E+00 298 - 2500
13	FeS(l)	FACT 1.0000E+00 298 - 3800
14	Zn(l)	FACT 1.0000E+00 298 - 2000
15	ZnO(l)	FACT 1.0000E+00 298 - 2500
16	Pb(l)	FACT 1.0000E+00 298 - 3000
17	PbO(l)	FACT 1.0000E+00 298 - 2000
18	PbS(l)	FACT 1.0000E+00 298 - 2000

Zn, Fe, Pb solids:

+ 19	Fe(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 1812
+ 20	Fe(s2)	FACT 1.0000E+00 298 - 1812
+ 21	FeO(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 2000
+ 22	Fe2O3(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 2500
+ 23	Fe2O3(s2)	FACT 1.0000E+00 298 - 1873
+ 24	Fe2O3(s3)	FACT 1.0000E+00 298 - 1873
+ 25	Fe3O4(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 1870
+ 26	Fe3O4(s2)	FACT 1.0000E+00 298 - 2500
+ 27	Fe3O4(s3)	FACT 1.0000E+00 298 - 1870
+ 28	Fe3O4(s4)	FACT 1.0000E+00 298 - 2500
+ 29	FeS(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 1463
+ 30	FeS(s2)	FACT 1.0000E+00 298 - 1463
+ 31	FeS(s3)	FACT 1.0000E+00 298 - 1901
+ 32	FeS2(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 1400
+ 33	FeS2(s2)	FACT 1.0000E+00 298 - 1400
+ 34	T Fe7S8(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 300
+ 35	FeSO4(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 2000
+ 36	Fe2(SO4)3(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 2000
+ 37	T Zn(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 1001
+ 38	ZnO(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 2500
+ 39	ZnS(s)	FACT 1.0000E+00 298 - 1293
+ 40	ZnS(s2)	FACT 1.0000E+00 298 - 1400

+ 41	T ZnSO4(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 540
+ 42	T ZnSO4(s2)	FACT 1.0000E+00	298 - 1013
+ 43	ZnSO4(s3)	FACT 1.0000E+00	298 - 2000
+ 44	T ZnO(ZnSO4)2(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 800
+ 45	ZnFe2O4(s)	FACT 1.0000E+00	148 - 2500
+ 46	T Pb(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 1101
+ 47	PbO(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 2000
+ 48	PbO(s2)	FACT 1.0000E+00	298 - 2000
+ 49	PbO2(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 1200
+ 50	Pb3O4(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 1500
+ 51	PbS(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 1800
+ 52	T Pb2S2(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 310
+ 53	O3PbS(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 2001
+ 54	T PbSO4(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 1139
+ 55	PbSO4(s2)	FACT 1.0000E+00	298 - 1363
+ 56	T PbOPbSO4(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 1000
+ 57	T (PbO)2(PbSO4)(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 1000
+ 58	T (PbO)3(PbSO4)(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 800
+ 59	T (PbO)4(PbSO4)(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 1000
+ 60	PbFe4O7(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 1500
+ 61	PbFe10O16(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 2000
+ 62	Pb2Fe2O5(s)	FACT 1.0000E+00	298 - 1250

Other gases:

+ 63	O(g)	FACT	298 - 6000
X 64	O2(g)	FACT	298 - 6000
+ 65	O3(g)	FACT	298 - 6000
+ 66	S(g)	FACT	298 - 2300
+ 67	S2(g)	FACT	298 - 6000
+ 68	S3(g)	FACT	298 - 6000
+ 69	S4(g)	FACT	298 - 6000
+ 70	S5(g)	FACT	298 - 6000
+ 71	S6(g)	FACT	298 - 6000
+ 72	S7(g)	FACT	298 - 6000
+ 73	S8(g)	FACT	298 - 6000
+ 74	SO(g)	FACT	298 - 6000
Y 75	SO2(g)	FACT	298 - 6000
+ 76	SO3(g)	FACT	298 - 6000
+ 77	SSO(g)	FACT	298 - 6000

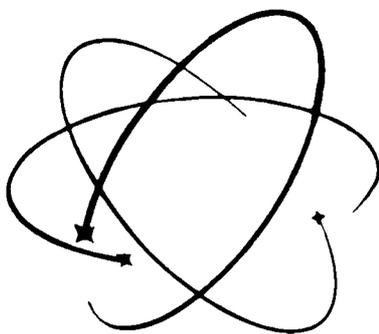
Other liquids:

78	S(l)	FACT	298 - 1500
79	T SO3(l)	FACT	298 - 311

Other solids:

+ 80	T S(s)	FACT	298 - 801
+ 81	T S(s2)	FACT	298 - 801
+ 82	T SO3(s)	FACT	298 - 301

DetECCIÓN de la suciedad y optimización del soplado en calderas de potencia de carbón



CRISTOBAL CORTÉS GRACIA y OSCAR BELLA FONTANA
Centro de Investigaciones del Rendimiento de Centrales Eléctricas (CIRCE)
LUIS I. ARRANZ RAMOS
Diseño e Ingeniería de Sistemas Electrónicos, S.A. (DISEL)
ALFREDO TOMAS TELLO
Empresa Nacional de Electricidad, S.A. (ENDESA)

RESUMEN

En este artículo se presenta el proyecto de investigación Sistema Inteligente de Soplado, cuyo objetivo es establecer las estrategias óptimas de operación de sopladores en una caldera de potencia de carbón. Con tal fin, se han utilizado técnicas para la monitorización de depósitos de ceniza y se han diseñado programas informáticos para el soplado asistido de las superficies de transferencia. Su implantación en la Central Térmica Teruel ha supuesto un aborro mínimo de 0,2% en el rendimiento térmico de la caldera. El concepto de frecuencia óptima de soplado es el siguiente paso en la definición de estrategias de operación. Su cálculo utiliza redes neurales como modelo de la eficacia variable de los sopladores.

ABSTRACT

The R&D projet Sistema Inteligente de Soplado is presented in this paper. Its objective is to find out optimun sootblowing strategies in coal-fired utility boilers. Ash fouling monitoring techniques have been applied, and computer programs for assisted sootblowing of heat transfer surfaces have been developed. Application at Teruel powerplant results in a minimum saving of 0,2% in boiler efficiency. The concept of optimum sootblowing frequency is the next step in defining operational strategies. Its calculations makes use of neural network models of the variable sootblowers effectiveness.

1. INTRODUCCION

Al considerar las posibilidades de mejora en la explotación de centrales termoeléctricas, la calidad del carbón procesado constituye el factor más importante. Además de su precio de mercado, también deben tenerse en cuenta los efectos que un determinado tipo de carbón tendrá sobre el funcionamiento de los equipos de planta. Debido a factores económicos y medioambientales, hoy en día es frecuente operar un grupo termoeléctrico con calidades de combustible variables y alejadas del punto de diseño. Esto quiere decir que las estrategias óptimas de operación y mantenimiento no pueden ser fijas, sino que han de adaptarse a la situación real. Las nuevas técnicas de monitorización en continuo son la respuesta a esta necesidad.

La calidad del carbón tiene un efecto directo sobre muchos de los equipos de una central. La erosión, la corrosión y el ensucia-

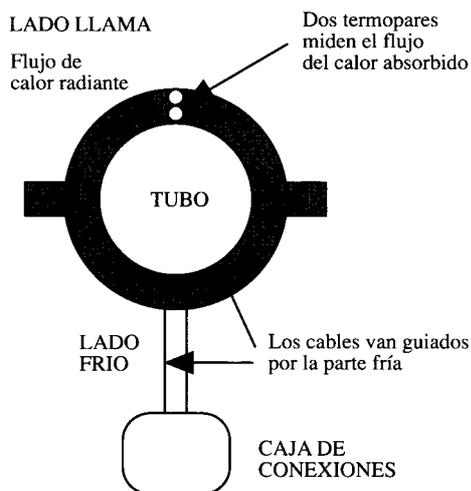
miento en caldera y los problemas de trasiego de combustible y cenizas son consecuencia de las características del carbón y su gravedad varía al cambiar éstas. Uno de los problemas principales es el ensuciamiento por ceniza de las superficies de transferencia del generador de vapor. Aunque este fenómeno ha sido objeto de numerosos estudios [1], no existe una solución universal. Si se tiene una mezcla variable compuesta de carbones de diverso origen, los métodos de predicción tradicionales no son de utilidad, lo que exige un enfoque diferente.

En la Central Térmica Teruel (tres grupos de 350 MWe), las pérdidas debidas a escorificación se estimaban entre 0,5 y 1% de rendimiento de caldera y unos 60.000 MWh de indisponibilidad anual a carga base. El proyecto de investigación electrotécnica Control de la Fusión de Escorias se llevó a cabo a fin de estudiar la detección de este problema y las estrategias de operación necesarias para atajarlo [2]. Se ensayaron nuevas técnicas de medida de la absorción térmica y se experimentó con el manejo de la unidad. Como subproducto, se obtuvo un sistema de monitorización continua de los depósitos en el hogar.

De entre las diversas maniobras de operación contra el ensuciamiento, la limpieza en carga con vapor ofrece las posibilidades más interesantes. Debido al aumento de las pérdidas por calor sensible y el estrangulamiento del vapor, un soplado puede costar entre 0,4 y 0,7% de rendimiento instantáneo de caldera [2]. Sin embargo, los sopladores se activan normalmente en secuencias predefinidas, establecidas en el diseño de la unidad y por la práctica tradicional y sólo ligeramente modificadas ante la respuesta térmica. Esta forma de proceder ignora las particularidades de las diferentes secciones de caldera y calidades de carbón y es, por tanto, susceptible de notables mejoras.

Los esfuerzos del sector eléctrico en este terreno se han materializado durante los años recientes en diversos proyectos de I+D coordinados por O.C.I.D.E. dentro del programa P.I.E. [3], [4]. Como ampliación de los trabajos antes mencionados, se ha emprendido el desarrollo de un Sistema Inteligente de

Fig. 1. Principios de la medida del flujo de calor en paredes de agua.



Soplado [4] en la Central Térmica Teruel. Los objetivos son: 1) extender la monitorización de la suciedad a todas las secciones del generador de vapor, 2) en función de los resultados de esta monitorización, definir sistemáticamente las estrategias óptimas de manejo de los sopladores, y 3) implementar ambos aspectos en un sistema informático integrado de aplicación general y futura disponibilidad comercial. El Centro de Investigación del Rendimiento de Centrales Eléctricas (CIRCE) participa en el campo térmico y de operación, y Diseño e Ingeniería de Sistemas Electrónicos, S.A. (DISEL) en la realización informática.

En este artículo, se revisa el diseño de un sistema de monitorización de depósitos, estableciendo los diversos criterios de aplicación a través de la experiencia acumulada en la Central Térmica Teruel. Se describen a continuación las mejoras inmediatas que pueden implantarse en el manejo de los sopladores y los resultados obtenidos. Finalmente, se define el concepto de un sistema optimizador de soplado, que incorpora técnicas avanzadas de inteligencia artificial.

2. DETECCIÓN CONTINUA DE LOS DEPOSITOS

Puesto que el soplado es más frecuente sobre las secciones más problemáticas, debería diseñarse un sistema de monitorización de depósitos en función de la gravedad del problema en las diferentes secciones. Dependiendo de que el ensuciamiento predomine en el hogar (escorificación), en otros bancos radiantes (escorificación) o en sobrecalentadores, recalentadores o economizadores convectivos más fríos (ensuciamiento), se dispone de diferentes conceptos y soluciones. Para cuantificar en continuo la deposición de ceniza sobre las superficies de transparencia de calor, lo que se intenta es medir el efecto del depósito como aislante térmico. El primer paso consiste en detectar la absorción de calor.

Fig. 2. Red de instrumentos utilizada en el grupo 1 de la C.T. Teruel. Grupo 1 C.T. Teruel. Proyecto fusión de escorias posición sensores qa en el hogar.

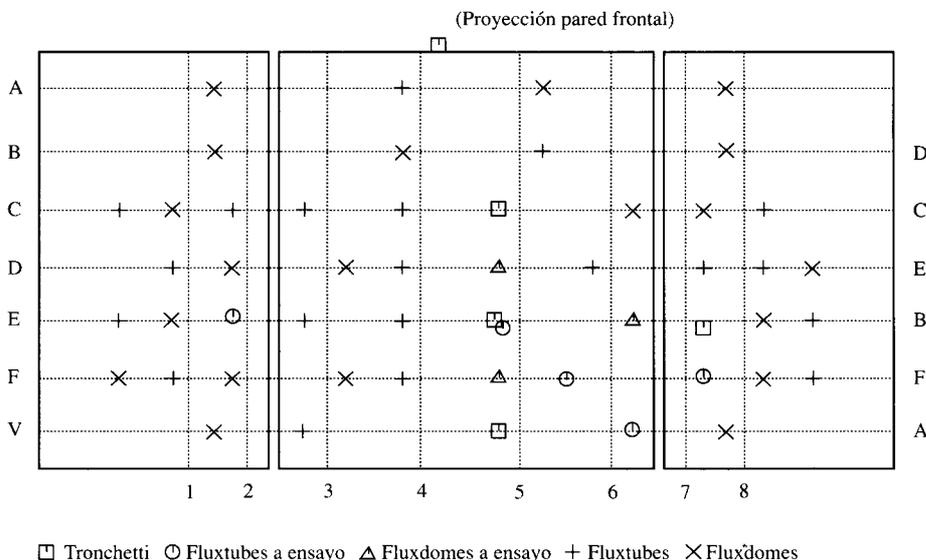
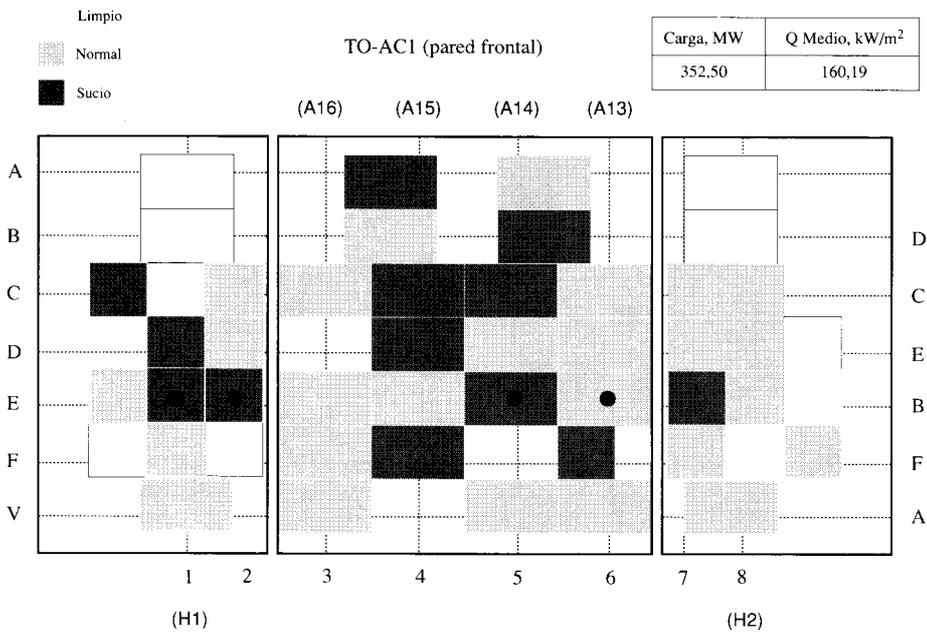


Fig.5. Representación al operador de la suciedad de hogar.



ga y del tipo genérico de mezcla utilizada. La figura 3 es un ejemplo de mapa de máximos obtenido a carga plena. Es necesario un mes de registro continuo para realizarlo con garantías de incluir situaciones limpias. Nótese la amplia dispersión, en la que no sólo influye la localización, sino también la calibración particular de cada instrumento. Hallada la correlación, puede construirse una señal continua de referencia a partir del vatímetro o del caudal de vapor principal. El gráfico de la figura 4 muestra la respuesta de un sensor de soplado, junto con la referencia continua correspondiente. Estas dos variables permiten una representación gráfica por clave de colores, (Fig. 5), que ha demostrado ser muy útil en operación.

2.3. Monitorización indirecta por secciones

Aunque ciertas aplicaciones comerciales aparentan ignorarlo, el medidor de flujo de calor de la figura 1 sólo es aplicable en paredes de hogar refrigeradas por agua en ebullición. En bancos o paneles sobrecalentadores, recalentadores o economizadores, la guía de los cables a la caja de terminales quedaría expuesta a flujo de gases, lo que acortaría la vida útil por temperatura y erosión de ceniza. Por ello, este uso del termopar diferencial es todavía una cuestión experimental [8].

Para secciones distintas del hogar, la única alternativa actual es el cálculo de su coeficiente de transferencia. La estimación de suciedad y optimización del soplado sólo pueden efectuarse en este caso de forma global para cada banco completo. El método es aplicable también al hogar. Se precisan las temperaturas del agua-vapor, lo que no supone normalmente ninguna complicación, pero también la de gases, cuestión más problemática. Dejando aparte los algoritmos [9], que pueden necesitar correlaciones de transferencia especializadas, existe la alternativa de usar o no instrumentación adicional. En el primer caso, pueden combinarse varias técnicas de medida y balance térmico [7]. La posibilidad menos costosa y precisa, que se recomienda con ensuciamiento convectivo poco tenaz, es utilizar las sondas de temperatura convencionales a la entrada de precalentadores de aire [9, 10].

Calculado el coeficiente, es preciso igualmente establecer una base de comparación para determinar la suciedad. El examen del registro histórico constituye de nuevo la mejor posibilidad. Los valores máximos del coeficiente de transferencia se convierten mediante cálculo a absorciones máximas y cabe una representación gráfica por clave de colores como la mostrada en la figura 6.

3. OPTIMIZACION DEL SOPLADO

3.1. Cálculo de la efectividad

Los mapas de absorción o suciedad relativa no informan instantáneamente sobre la tenacidad del depósito. Con objeto de monitorizar los efectos del soplado, se ha desarrollado un algoritmo para calcular en continuo su efectividad. Esta se define como el porcentaje que el pico de absorción tras soplado representa sobre la absorción máxima alcanzable. La figura 7 es un ejemplo de efectividades en las paredes de agua.

3.2. Soplado asistido

El primer paso hacia una operación de sopladores es racionalizar los criterios de operación. Un simple comparador entre el valor actual de absorción medido y el valor máximo estimado sirve para evitar las actuaciones innecesarias sobre zonas limpias. Además del ahorro de vapor, se reduce el daño a materiales. La implementación final puede ser un sistema consejero o bien un sistema automático con mando.

Pero es preciso definir también el intervalo de tiempo en que deben espaciarse dos soplados sucesivos de una misma sección. Aquí aparecen diversas dificultades. En la figura 8 se ha representado un ejemplo de la actuación tradicional sobre paredes de agua bajo escorificación severa. La respuesta del operador es el soplado continuo, aunque como se observa en la figura, la efectividad es prácticamente nula. Si el intervalo de tiempo entre soplados se eligiera sobre la base de la forma de operar habitual, se tendría el mismo esquema y ningún ahorro. En casos de deposición grave, se ha encontrado por contra que la evolución posterior del depósito no es peor si se evita soplar repetidamente, espaciando cierto tiempo a las maniobras. Hay ocasiones en que incluso mejora, lo que puede achacarse al mayor peso de escoria acumulada. El intervalo mínimo entre las actuaciones debe elegirse teniendo en cuenta estas consideraciones. Por otro lado, en las secciones en que la detección es global también existe un intervalo mínimo. Como no es posible discriminar zonas dentro de la sección,

no puede evitarse soplar sobre alguna parte del banco o panel que en realidad esté limpia. Ello resulta dañino para el material de los tubos, conociéndose por la experiencia la frecuencia máxima que admite cada sección sin excesivos pinchazos.

En nuestra aplicación, el algoritmo de soplado calcula un tiempo de actuación en función de la carga y del nivel actual de suciedad. Para el hogar el intervalo mínimo está entre dos y cuatro horas. En el resto de los bancos va desde medio turno en economizadores hasta cinco días para el recalentador. Cumplido el intervalo, la suciedad global de cada banco o local de cada zona de hogar determina si el grupo de sopladores asociado debe entrar o no en operación.

3.3. Soplado óptimo

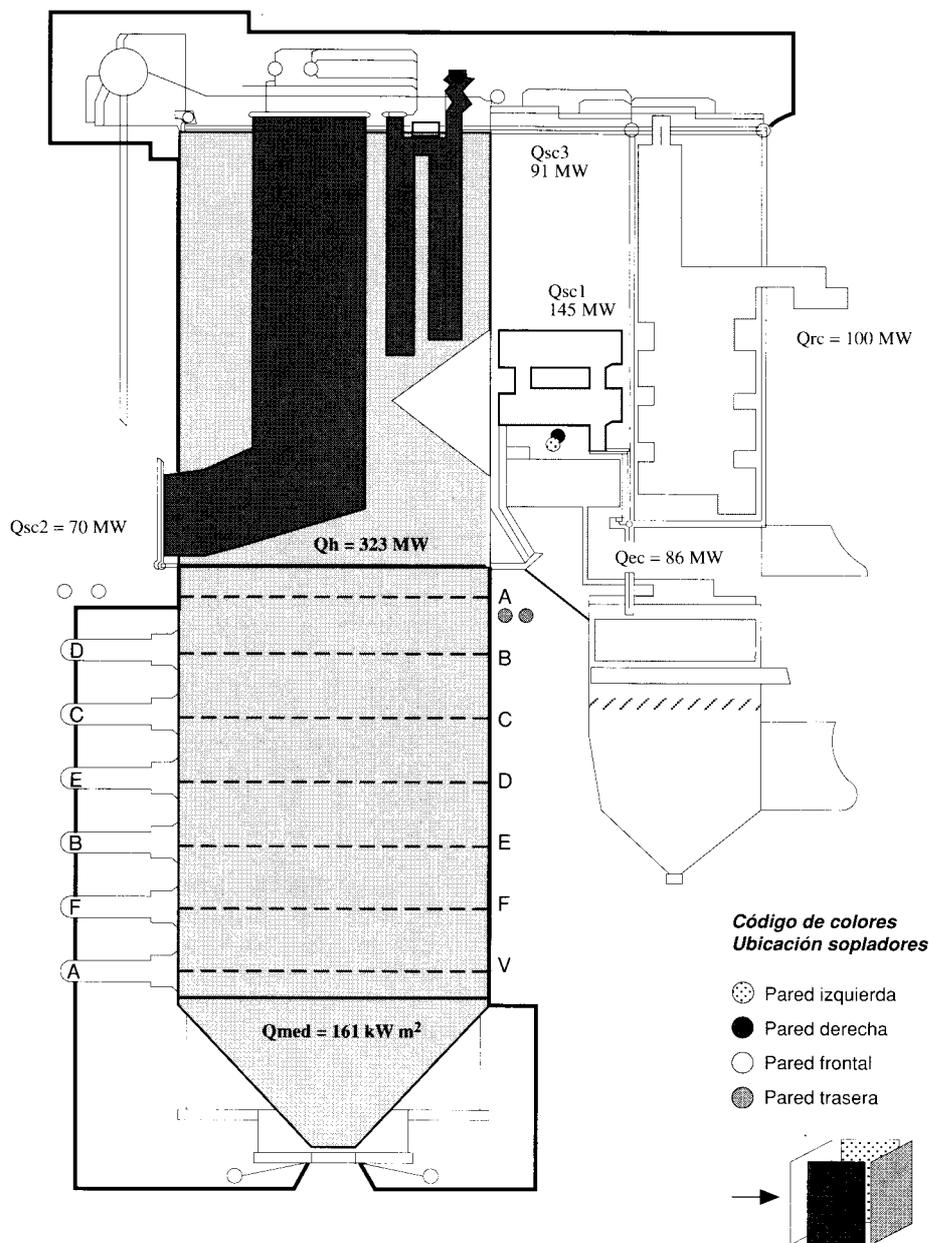
Como se habrá notado, este soplado asistido no constituye en realidad la forma óptima de manejar los sopladores. Nuestro concepto de soplado óptimo supone contemplar los siguientes cuatro pasos:

1. *Escenarios de suciedad.* Mediante el sistema de monitorización, establecer cuantitativamente cuáles son las ocurrencias más usuales de suciedad en secciones para una determinada mezcla de carbones. Con el combustible habitual, se ha determinado que la suciedad sólo es grave en hogar y sobrecalentador secundario, aislados o en combinación. En el resto de las secciones, la absorción llega a reducirse sólo un 10% respecto al máximo estimado.

2. *Coste del soplado.* Estudiando las variaciones en el registro continuo, se han calculado las reducciones instantáneas en el rendimiento de la caldera que supone el uso de sopladores de hogar y retráctiles.

3. *Beneficios por limpieza.* Dentro de los escenarios determinados en el primer paso, calcular el aumento del rendimiento instantáneo que significa limpiar las secciones. Este cálculo se efectúa mediante un modelo numérico de la transferencia térmica en la caldera, ya que, debido al gran número de efectos presentes en el funcionamiento real, los datos experimentales no permiten aislar el

Fig.6. Representación de la suciedad en secciones de caldera.



efecto de una determinada situación de limpieza.

4. *Predicción de la efectividad del soplado.* Una caldera sin deposición tenaz presentará una eficacia de soplado del 100% y una determinada velocidad de ensuciamiento. Los pasos anteriores permitirían entonces determinar en cada momento si debe efectuarse un soplado. Basta con integrar durante el período de tiempo entre soplados el beneficio neto que provocará la maniobra. Posteriormente, entran en juego consideraciones más arbitrarias, como el orden de preferencia de sopladores de ho-

gar o entre sopladores de distintas secciones.

Pero el beneficio neto se modifica continuamente, porque en general el soplado nunca es completamente eficaz y los ritmos de ensuciamiento cambian ampliamente. Ello exige la estimación continua de estas dos variables en función de los valores medidos y calculados. Dada la complejidad del fenómeno de deposición, los modelos analíticos no son de utilidad, por lo que se ha escogido la técnica conocida como redes neurales [11]. Una red neural es un algoritmo de cálculo que modifica

7. BIBLIOGRAFIA

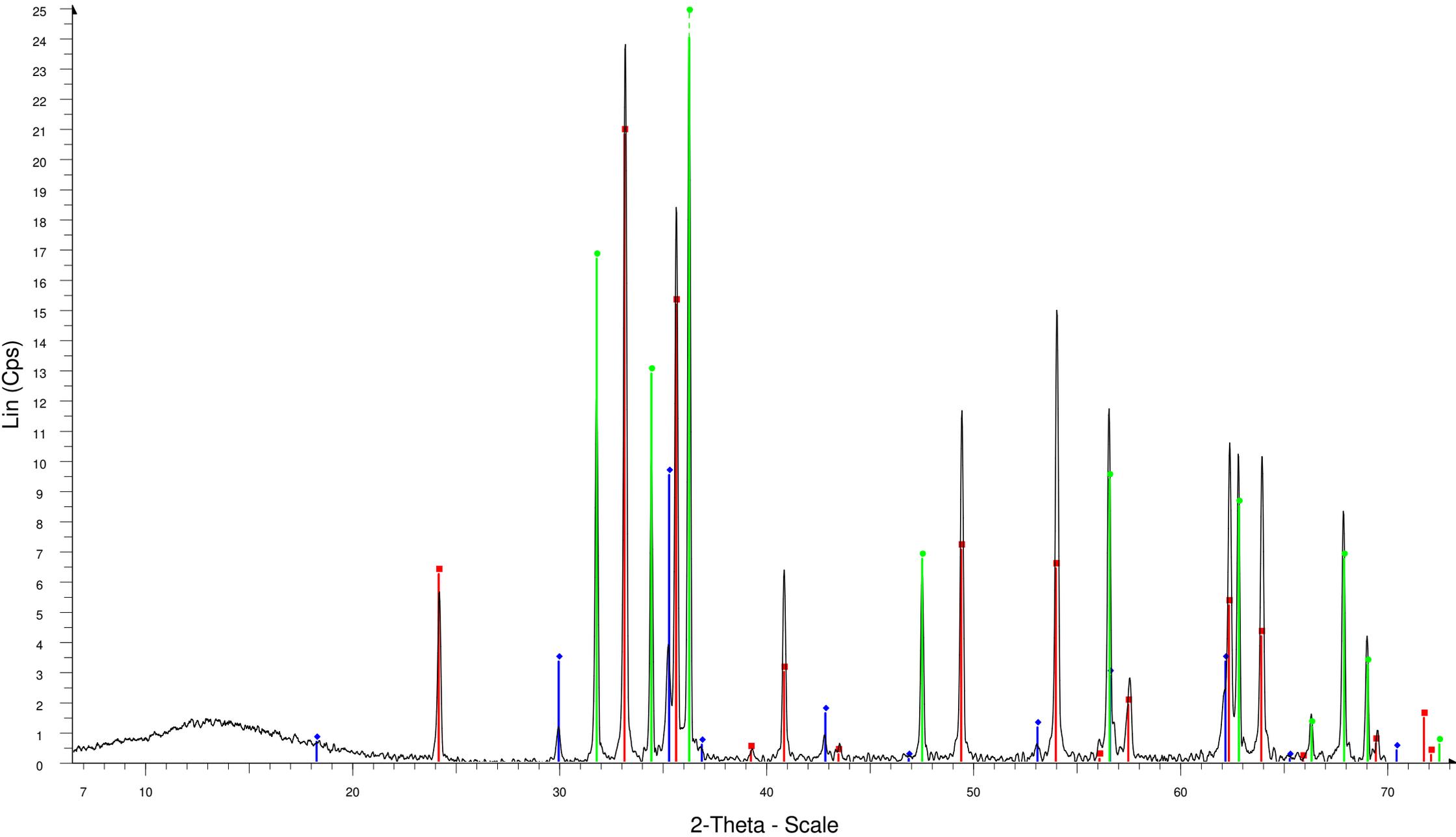
- [1] Raask, E. Mineral Impurities in Coal Combustion. Behavior, Problems and Remedial Measures. Hemisphere Publishing Corporation (1985).
- [2] Cortés, C. Fusión de escorias en caldera de potencia de carbón pulverizado. Análisis, diagnóstico y estrategias preventivas de operación. P.I.E. nº 131.049, Informe final. Empresa Nacional de Electricidad, S.A. (1992).
- [3] Ampliación de presupuesto P.I.E. nº 032.026 Simulación y optimización de la combustión en calderas de carbón pulverizado -Soplado selectivo C.T. Los Barrios. Compañía Sevillana de Electricidad, S.A.
- [4] Ampliación del presupuesto P.I.E. nº 131.049 Control de la fusión de escorias por medición del flujo de calor en el hogar- Sistema Inteligente de Soplado. C.T. Teruel. Empresa Nacional de Electricidad, S.A.
- [5] Anson, D.; Barret, R.E.; Litt, R.D. y Paisley, M.A. Slag Monitoring for Utility Boilers, CS-5692. EPRI Final Report RP 1893-5. The Electric Power Research Institute (1988).
- [6] CISE "Dispositivi per il monitoraggio delle temperature e flussi termici in un generatore di vapore" Descrizione Tecnica N. STD-DT-86-001 (1986).
- [7] Marr, R.; Rhodes, E.; Wynnycky, J.R. y Rolf, J. " An Instrument System to Monitor and Control Fouling and Slagging in Large Utility Boilers". Proceedings of the Third Engineering Foundation Conference on Slagging and Fouling Due to Impurities in Combustion Gases, pág. 118-138 (1984).
- [8] C.T. Puente Nuevo. Empresa Nacional de Electricidad de Córdoba, S.A. Comunicación personal (1992).
- [9] Cortés, C. Notas Técnicas SIS/DIMUZ/NT/015 Detección de la suciedad en circuito de evaporación, sobrecalentadores, recalentador y economizadores. Fundamento teórico, posibilidades y análisis estadístico y SIS/DIMUZ/NT/021 Correlaciones de limpieza para economizadores, recalentador y sobrecalentador convectivo. CIRCE (1993).
- [10] Carvalho, M.G.; Azevedo, J.L.T. y Coelho, P.J. Mathematical Modelling of Industrial Combustion Chambers. Application to Power Station Boilers". Modelling and Simulation of Coal-fired Furnaces in Power Plants. Santiago de Compostela, 13-15 enero (1993).
- [11] Rumelhart, D.E. y McClelland, J.L. Parallel Distributed Processing. Explorations in the Microstructure of Cognition. vol. 1 (Foundations). MIT Press (1986).

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean mostrar su agradecimiento a todas las personas que han colaborado en el proyecto, muy especialmente a OCIDE y ENDESA I+D, por haberlo hecho posible y al personal de la C.T. Teruel, por su interés y dedicación.



TOSTADO 600^a



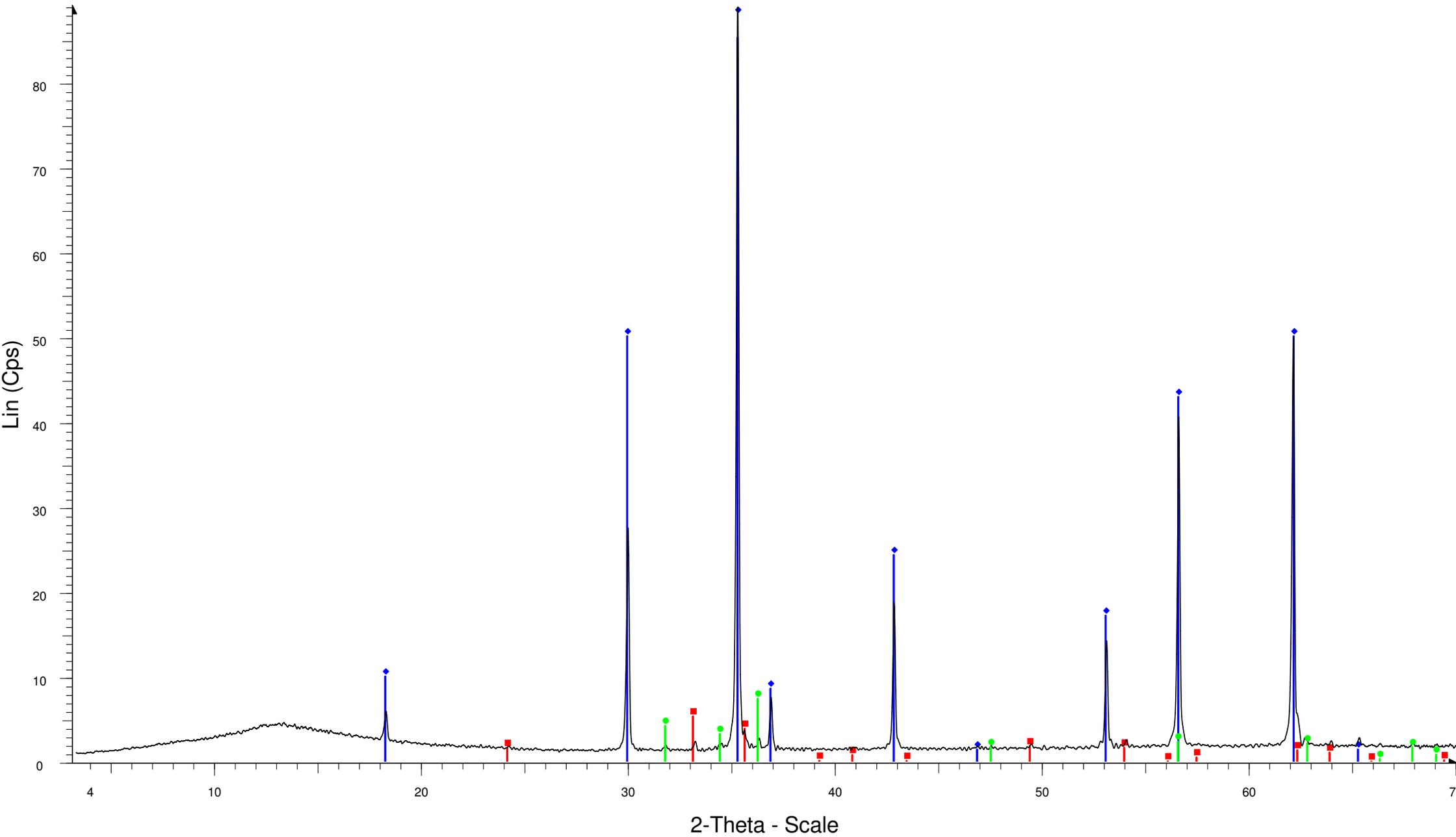
TOSTADO 600^a - File: TOSTADO 60^a.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.128 ° - End: 70.030 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 70.5 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 36 s - 2-Theta: 3.128 ° - Theta: 1.500 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.0

01-089-0597 (C) - Hematite, syn - Fe₂O₃ - Rhombo.H.axes - a 5.03900 - b 5.03900 - c 13.77000 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - R-3c (167) - 6

00-022-1012 (I) - Franklinite, syn - ZnFe₂O₄ - Cubic - a 8.44110 - b 8.44110 - c 8.44110 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fd-3m (227) - 8

00-036-1451 (*) - Zincite, syn - ZnO - Hexagonal - a 3.24982 - b 3.24982 - c 5.20661 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P63mc (186) - 2

TOSTADO 800^a



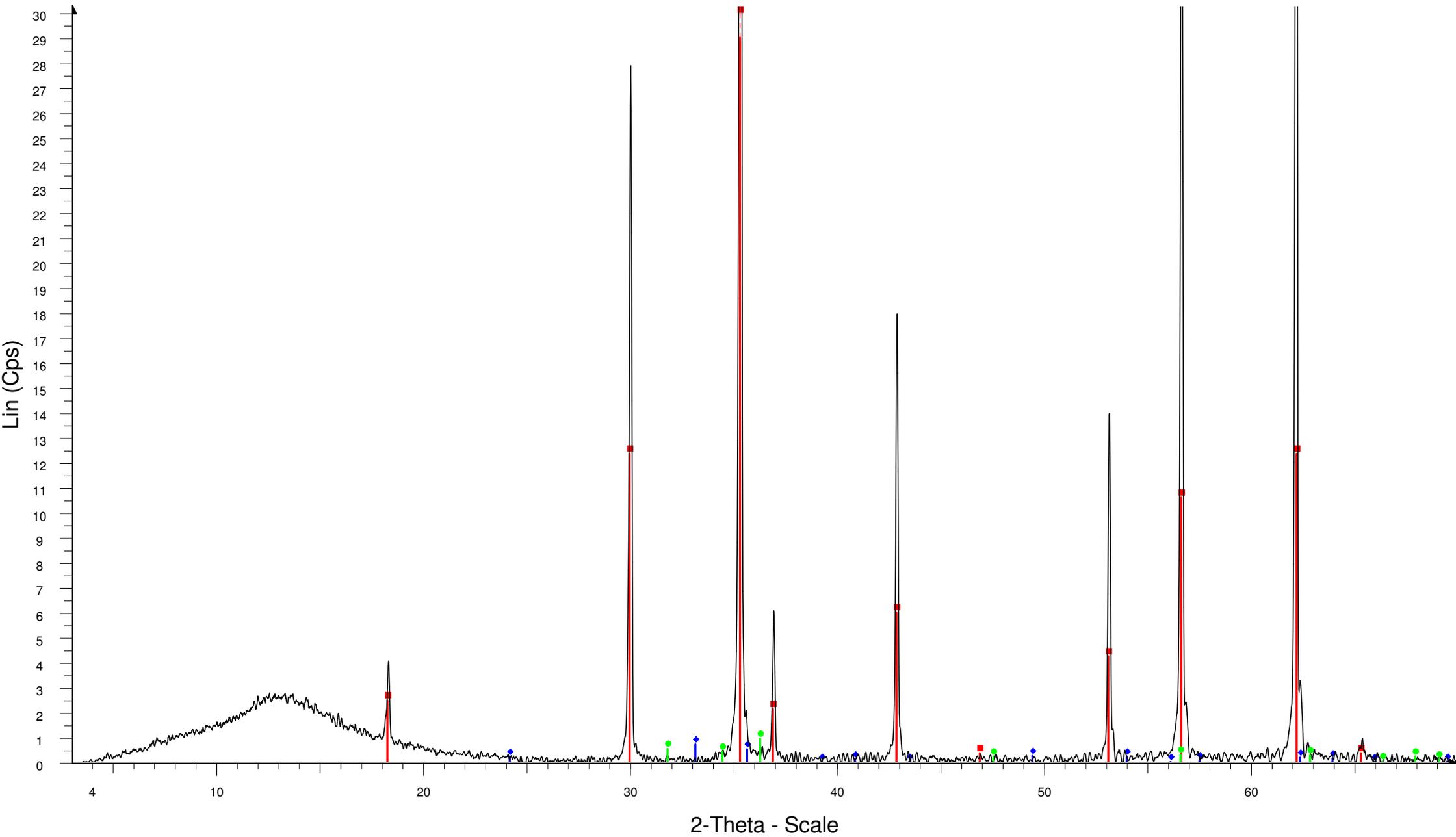
TOSTADO 800^a - File: TOSTADO 800^a.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.232 ° - End: 70.115 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 70.5 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 45 s - 2-Theta: 3.232 ° - Theta: 1.500 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.

00-022-1012 (I) - Franklinite, syn - ZnFe₂O₄ - Cubic - a 8.44110 - b 8.44110 - c 8.44110 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fd-3m (227) - 8

01-089-0597 (C) - Hematite, syn - Fe₂O₃ - Rhombo.H.axes - a 5.03900 - b 5.03900 - c 13.77000 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - R-3c (167) - 6

00-036-1451 (*) - Zincite, syn - ZnO - Hexagonal - a 3.24982 - b 3.24982 - c 5.20661 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P63mc (186) - 2

TOSTADO 1000^a



TOSTADO 1000^a - File: TOSTADO 1000^a.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.232 ° - End: 70.115 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 70.5 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 43 s - 2-Theta: 3.232 ° - Theta: 1.500 ° - Chi: 0.00 ° - Phi:

00-022-1012 (I) - Franklinite, syn - ZnFe₂O₄ - Cubic - a 8.44110 - b 8.44110 - c 8.44110 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fd-3m (227) - 8

01-089-0597 (C) - Hematite, syn - Fe₂O₃ - Rhombo.H.axes - a 5.03900 - b 5.03900 - c 13.77000 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - R-3c (167) - 6

00-036-1451 (*) - Zincite, syn - ZnO - Hexagonal - a 3.24982 - b 3.24982 - c 5.20661 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P63mc (186) - 2

----- Mensaje reenviado -----

De: "Chistian Goñi" <cgoni@udec.cl>

Fecha: mar 23, 2015 6:43 AM

Asunto: Estado actual artículo conjunto

Para: "Liliana Marcela Tamayo Escobar" <limataes@gmail.com>

Cc:



Estiamda Dra. Tamayo, le escribo para informarle acerca de los últimos avances del artículo científico, que he titulado :

" EFECTO DE LA FERRITA DE ZINC EN LA FORMACIÓN DE ACRECIONES EN UN LECHO FLUIDIZADO PARA LA TOSTACIÓN DE BLENDA"

Christian Goñi A., Liliana Tamayo E., Mauricio Sánchez, Luis Felipe Verdeja.

El trabajo se encuentra en estado pre-print, a la espera de la revisión de la traducción al inglés, y mejoramiento de la calidad de las figuras.

Se espera terminar dentro de marzo para enviarlo a una revista ISI , del área concerniente.

Esperando que tenga buenos días, me despido cordialmente.

--

Dr. Christian Goñi

56-41-2203188, cgoni@udec.cl

Profesor Departamento de Ingeniería Metalúrgica

Universidad de Concepción, CHILE.

CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE ACRECIONES PRESENTES EN UN HORNO DE LECHO FLUIDIZADO PARA LA TOSTACIÓN DE BLENDA.

PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF ACCRETIONS IN A FLUIDIZED BED FURNACE FOR THE ROASTING OF BLENDE.

LILIANA MARCELA TAMAYO

Edmundo Larenas 285, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Concepción Concepción, Chile. ltamayo@udec.cl

CHRISTIAN ALEJANDRO GOÑI,

Ph. D Edmundo Larenas 285, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Concepción, Concepción, Chile. cgoni@udec.cl

ÍÑIGO RUIZ-BUSTINZA

Ph. D Universidad de Oviedo - Unidad Asociada al CENIM-CSIC (España) irbustinza@cenim.csic.es

M^a FLORENTINA BARBÉS

Ph. D Universidad de Oviedo - Unidad Asociada al CENIM-CSIC (España) siderurgia@etsimo.uniovi.es

BEGOÑA FERNÁNDEZ

Ph. D, Universidad de Oviedo - Unidad Asociada al CENIM-CSIC (España) fernandezbegona@uniovi.es

ÉRIKA MARINAS

Universidad de Oviedo - Unidad Asociada al CENIM-CSIC (España) siderurgia@etsimo.uniovi.es

MIGUEL ANGEL BARBÉS

Ph. D Universidad de Oviedo - Unidad Asociada al CENIM-CSIC (España) siderurgia@etsimo.uniovi.es

JULIA AYALA

Ph. D Universidad de Oviedo - Unidad Asociada al CENIM-CSIC (España) jayala@uniovi.es

Recibido para revisar Abril 9 de 2012, aceptado Junio 12 de 2012, versión final Junio 13 de 2012

RESUMEN: El presente trabajo tiene como objetivo central, establecer las características fisicoquímicas de acreciones presentes en un horno industrial de tostación de Blenda (ZnS) que opera a 945°C, y que según observaciones en planta se forman preferentemente en superficies a baja temperatura tales como salida a caldera, tubos de refrigeración y tolvas de alimentación. El estudio por medio de análisis de Difracción de Rayos X, Absorción Atómica y Análisis de Imagen, reveló que los componentes principales de estos depósitos son sulfato de zinc, sulfato de plomo y ferrita de zinc. Un análisis termodinámico basado en la construcción de diagramas de estabilidad para el sistema Zn-Fe-Pb/SO₂(g)-O₂(g) con $X_{Zn} \geq 0,5$ (esto es, $X_{Fe} = 0,125$ $X_{Pb} = 0,015$) entre 300 y 900 °C, confirma la fuerte presencia de ZnSO₄, PbSO₄, Fe₂(SO₄)₃ y ZnFe₂O₄ bajo condiciones de operación del reactor de tostación, validándose este análisis con las observaciones experimentales.

PALABRAS CLAVE: Acreción, Diagrama Kellogg-Bassú, Sulfatos, Tostación de Blenda.

ABSTRACT: This study has of central aim to establish the physicochemical characteristics of the accretions present in an industrial furnace of sphalerite roasting (ZnS) operating at 945 ° C which, according to observations on plant, they are formed preferentially on surfaces at low temperature such as boiler output, cooling pipes and hoppers. The analysis by X-Ray Diffraction, Atomic Absorption, and Image Analysis showed that the main components of these deposits are zinc sulfate, lead sulfate and zinc ferrite. A thermodynamic analysis based on the construction of stability diagrams for the system Zn-Fe-Pb/SO₂(g)-O₂ (g) with $X_{Zn} \geq 0,5$ (this is, $X_{Fe} = 0,125$ $X_{Pb} = 0,015$) between 300 to 900 ° C, confirms the strong presence of ZnSO₄, Fe₂(SO₄)₃, PbSO₄ and ZnFe₂O₄ under reactor operating conditions of roasting, validating this analysis with experimental observations.

KEYWORDS: Accretion, Kellogg-Bassú diagram, Sulfates, Roasting of Blende.

1. INTRODUCCIÓN

Una de las etapas previas al proceso industrial de obtención de zinc electrolítico, es la tostación de concentrados de blenda en hornos de lecho fluido a temperaturas cercanas a 950 °C [1, 2, 3, 4]. Durante el proceso de tostación se ha observado la formación de acreciones preferentemente en la superficies frías al interior del horno tales como los haces de refrigeración, calderas, paredes, tolvas. Este proceso de formación de acreciones se ve fuertemente favorecido debido a la incorporación de agua de enfriamiento al interior del lecho de tostación. La presencia de acreciones representa un problema debido a que afecta al control térmico del lecho al cubrir los haces de refrigeración. Por otro lado, las acreciones son, en la práctica, difíciles de remover y su procedimiento de limpieza puede resultar peligroso [5, 6]. Todo esto redundando en pérdidas de eficiencia y productividad, por lo que se requiere un estudio sobre las condiciones de formación y control de las acreciones.

Las acreciones son depósitos de partículas finas en suspensión que interactúan con el calor disponible siendo capaces de formar una estructura densa por sinterización y otros fenómenos de aglomeración. La formación de las acreciones, se atribuye a una relación entre las características del concentrado sulfurado que se alimenta tales como el tamaño de partícula y mineralogía; los parámetros de operación: temperatura, niveles de oxígeno; la elutriación de las partículas desde el lecho fluido del horno y la relación entre las especies predominantes y la temperatura [5]. También, hay que tener en cuenta los parámetros de diseño del reactor: diámetro y altura del horno, además de la longitud, diámetro y ubicación de los haces de refrigeración. Con el fin de obtener información sobre formación de la acreción, en este trabajo se presentan resultados de la caracterización fisicoquímica realizada a muestras de acreción extraídas de haces de refrigeración de un horno de lecho fluido burbujeante para la tostación oxidante de blenda.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Caracterización de las muestras

Se analizaron muestras de alimentación y acreción formada en el horno de tostación industrial de lecho fluidizado. Se empleó la técnica de absorción atómica para la detección de Cu, Si, Ca, Al, Mg, Cd, Fe y Pb, para el Zn se realizó valoración con AEDT, y

para la determinación de sulfato (SO_4^{2-}) gravimetría por precipitación con Bario. Los resultados de las composiciones químicas se detallan en la tabla I.

En la identificación de fases cristalinas presentes en la acreción, se empleó la técnica de Difracción de Rayos X (DRX). La muestra se extrajo de la zona de alimentación del horno y de los haces de enfriamiento. La preparación de la muestra consistió en una pulverización hasta obtener polvo fino y homogéneo, lo que garantiza la orientación de los cristales en todas las direcciones posibles, figura 1.

Se observaron muestras de acreción en una lupa estereográfica Olympus S261 y las imágenes se analizaron con el programa *Motic Images Plus 2.0 ML*, permitiendo conocer la morfología y tamaño de partículas, figura 2.

Para identificar las fases presentes en la muestra de acreción, su morfología, y análisis elemental, se empleó el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), figura 3, tabla III.

2.2. Pruebas de lixiviación

Se realizaron pruebas por disolución de la acreción en H_2O pura y en solución ácida, que luego fueron filtradas y analizadas por absorción atómica. Los residuos sólidos fueron secados y pesados. Se llevaron a cabo 2 pruebas (A y B) a dos temperaturas diferentes, variando la concentración de ácido. La prueba A consistió en 4 ensayos de lixiviación a 55°C, en vaso de precipitados con 200 ml de solución y concentración de 0, 5, 10, y 20 % de H_2SO_4 , respectivamente. La agitación se mantuvo constante a 100 rpm durante 2 horas así como la temperatura, que se fijó mediante termostato. La prueba B se realizó en condiciones similares a la prueba A pero a temperatura ambiente, tabla IV.

2.3. Resultados

2.3.1 Análisis químico e identificación de fases.

Los resultados obtenidos en el análisis químico de la alimentación, según tabla I, mostraron que está compuesta de una mezcla mineral rica en zinc y azufre, con cantidades menos importantes de Pb, SiO_2 , Fe, y elementos traza.

El análisis químico de la muestra de acreción demuestra igualmente que está formada mayoritariamente por Zn y S, importante cantidad de Fe, SiO_2 y Pb, siendo

el contenido de estos dos últimos mayores que en la muestra de alimentación.

El Zn está presente en la muestra de acreción formando distintos compuestos, figura 1, óxido ZnO, sulfato hidratado ZnSO₄·H₂O, ferrita ZnOFe₂O₃ y silicatos Zn₂SiO₄. El Zn₂SiO₄ se podría haber formado por reacción de silicatos con el ZnO en fase vapor [7,8] o bien proveniente de la alimentación, ya que este compuesto se encuentra como mineral secundario en la zona de oxidación de los yacimientos de zinc [9]. Por otra parte, el Fe reacciona para formar ferritas de zinc o uniones con el oxígeno en diferentes estados de oxidación [10].

Además, se detectó una cantidad elevada de azufre como sulfato, que se comprobó mediante el análisis por DRX revelándose, según se muestra en figura 1, la presencia de sulfatos de zinc y sulfato de plomo. Este análisis también muestra otras fases presentes como óxidos de hierro y sulfuro de hierro.

presencia de sulfatos de zinc y sulfato de plomo. Este análisis también muestra otras fases presentes como óxidos de hierro y sulfuro de hierro.

2.3.2. Análisis de Imagen

*** Análisis Micrográfico**

En la figura 2, se muestran imágenes obtenidas a través del microscopio óptico que permiten observar la textura y algunos tamaños de partículas que conforman la acreción. El análisis de una pequeña porción de acreción (ver figuras 2 a) y 2 b)), muestra una superficie de aglomerados de color rojizo-amarillento, con disgregación de aglomerados de color más oscuro y partículas libres de color claro con textura de silicato.

Tabla I. Composición química de muestras de alimentación y acreción.

Composición	Alimentación % (peso)	Acreción % (peso)
Zn	52,52	37,04
S _{total}	31,44	-
SO ₄ ²⁻	-	50,15
Fe	7,06	4,55
SiO ₂	2,43	3,23
Pb	1,95	2,03
Cu	0,58	0,31
Ca	0,31	0,10
Mg	0,10	-
Al	0,17	-
Cd	0,18	-

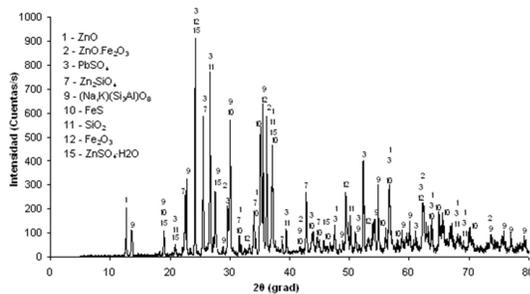


Figura 1. Difracción de Rayos X de una muestra de acreción formada en un horno de tostación de blenda.

Además, se detectó una cantidad elevada de azufre como sulfato, que se comprobó mediante el análisis por DRX revelándose, según se muestra en figura 1, la

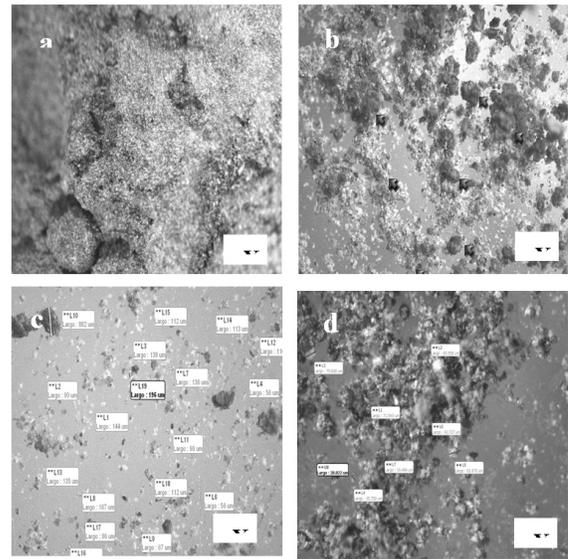


Figura 2. Micrografías de muestra de acreción: a) Superficie del aglomerado, b) disgregado y aglomerado, c) y d) tamaños de partícula

El tamaño de estos pequeños aglomerados varía en un amplio rango. Las partículas de menor tamaño van de 6 a 20 μm y aumentan a tamaños hasta 900 μm, como se muestra en la figura 2 c) y 2 d). Se trata de partículas pequeñas en el rango de tamaño de un aerosol, que se aglomeran, depositan y pasan a formar la acreción por algún mecanismo de deposición y crecimiento que favorece la acumulación de sulfatos.

*** Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)**

Con análisis de las imágenes de electrones retrodispersados de la muestra de acreción, se identificaron las fases

presentes y su morfología. Las observaciones se realizaron a muestras de acreción en trozos y disgregados. La figura 3a muestra que la acreción está formada por dos fases, una fase más homogénea en el centro de la imagen y otra fase más heterogénea formada por partículas de mayor tamaño aglomeradas. Esta segunda fase se observa mejor en la figura 3b.

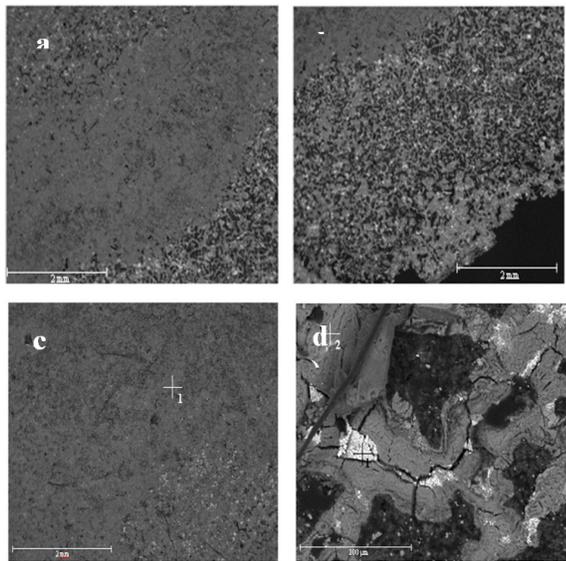


Figura 3. Imagen de electrones retrodispersados en muestra de acreción: a) y b) Fase en el borde de la muestra c) Detalle de la zona analizada en la muestra, d). Ampliación de la fase aglomerada con los puntos analizados

En las figuras 3 c) y 3 d) se ven los puntos 1 y 2 donde se realizaron los análisis, cuyos resultados se muestran en la tabla II. El análisis elemental de la fase más homogénea, figura 3c, confirma la presencia de sulfatos y óxidos de zinc y hierro fundamentalmente. En la fase más heterogénea, figura 3d se observan distintos aglomerados, el punto 1, de color más claro, está formado por sulfatos de calcio, zinc y plomo siendo este último el de mayor proporción. El punto 2 parece que está compuesto fundamentalmente de sulfato de zinc y sulfato de hierro en menor proporción.

Tabla II. Análisis del punto 1 indicado en la figura 3 c) y puntos 1 y 2 indicados en la figura 3 d)

Figura 3 d	Análisis en % atómico					
Punto	O	S	Ca	Fe	Zn	Pb
1	68,43	15,77	1,65	-	0,82	113,3
2	65,63	17,95	-	2,00	14,2	-
Figura 3 c						
Punto 1	70,09	11,36	-	0,41	18,13	-

El análisis elemental de la fase más homogénea, figura 3c, confirma la presencia de sulfatos y óxidos de zinc y hierro fundamentalmente. En la fase más heterogénea, figura 3d se observan distintos aglomerados, el punto 1, de color más claro, está formado por sulfatos de calcio, zinc y plomo siendo este último el de mayor proporción. El punto 2 parece que está compuesto fundamentalmente de sulfato de zinc y sulfato de hierro en menor proporción.

2.3.3. Pruebas de lixiviación de la acreción

En las pruebas de lixiviación con 100% H₂O se observó disgregación de partículas muy pequeñas de la muestra, las cuales quedaron en el agua dispersas. En la tabla III, se observa que la disolución de la acreción en agua no es completa ya que tan solo se logra disolver el 62,6% del zinc y el 18,6% del cobre de la acreción en el mejor de los casos.

La lixiviación de la acreción se mejora notablemente con la adición de pequeñas cantidades de ácido sulfúrico alcanzándose valores de zinc disueltos entorno al 80 ó 95% dependiendo de la temperatura de lixiviación. Cantidades mayores de ácido no mejoran la lixiviación de los compuestos de zinc.

Tabla III. Porcentajes de lixiviación de la muestra de acreción

Medio	T ^a	%			
		Zn	Cu	Fe	Pb
H ₂ O	Amb	58.8	10	1.3	1.3
H ₂ O	55°C	62.6	18.6	1.3	2.3
5%H ₂ SO ₄	Amb	80	92.6	1.9	3.5
5%H ₂ SO ₄	55°C	95	99	10.8	4.6
10%H ₂ SO ₄	Amb	78	87.3	1.6	4.2
10%H ₂ SO ₄	55°C	94.5	94.7	22.5	4.7
20%H ₂ SO ₄	Amb	79	74	5.8	4.2
20%H ₂ SO ₄	55°C	95	80	41.8	4.4

En general, para el resto de los metales analizados, se aprecia un notorio aumento de la disolución al aumentar la concentración de ácido y la temperatura.

3. ANÁLISIS FISICOQUIMICO

3.1. Termodinámica del sistema Zn – Fe – Pb / SO₂(g) – O₂(g)

La existencia de algunos elementos en presencia de una atmósfera oxidante compuesta de O₂(g) y SO₂(g),

genera para distintas temperaturas, diferentes especies estables. El caso de interés es la transformación de blenda ZnS, en acreciones.

Con el fin de obtener información sobre la estabilidad de las especies presentes en las condiciones de control operacional de un horno de tostación de ZnS, comprendida por %O₂ entre 17 - 21% y %SO₂ entre 4 - 8%, a una presión total de 18.800Pa (0,1855 atm), con el Software Factstage se trazaron diagramas Kellogg-Bassú Zn-Fe-Pb/SO₂(g)-O₂(g) con X_{Zn} ≥ 0,5 (esto es, X_{Fe} = 0,125 X_{Pb} = 0,015) entre 300 a 900 °C. Los diagramas más representativos se muestran en la figura 4 [2, 4].

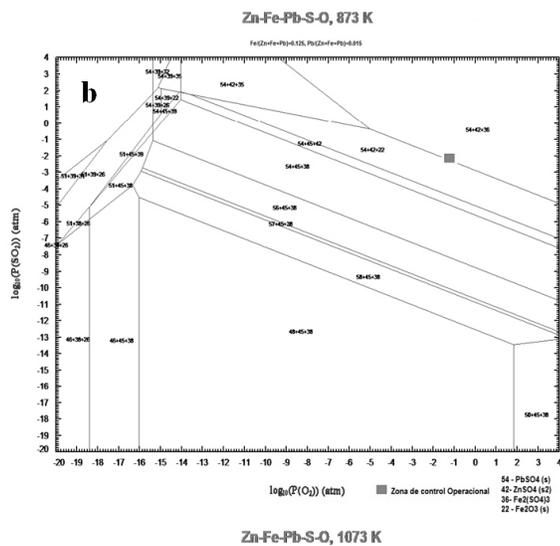
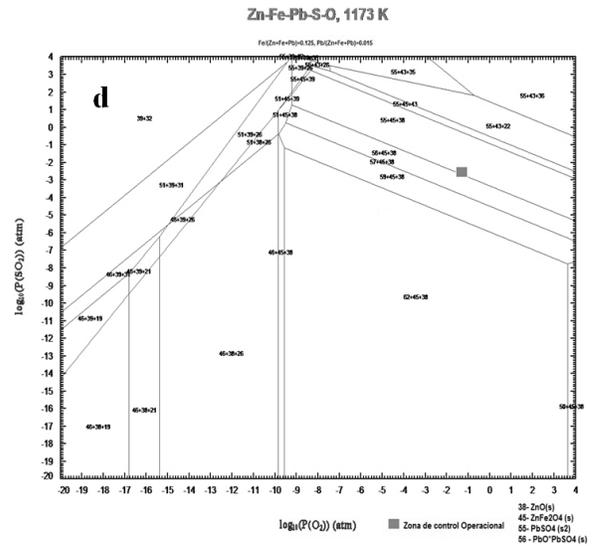
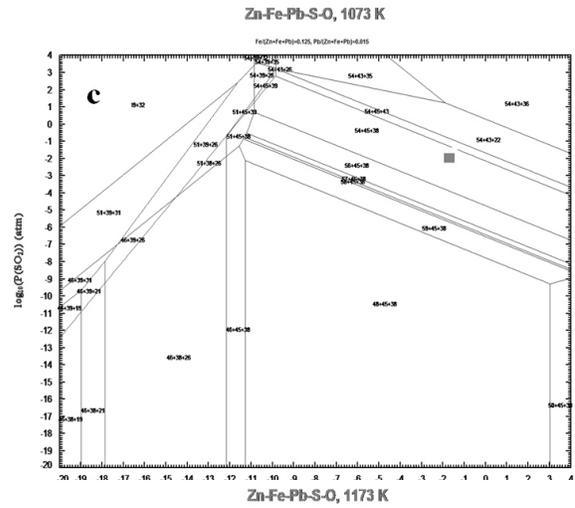
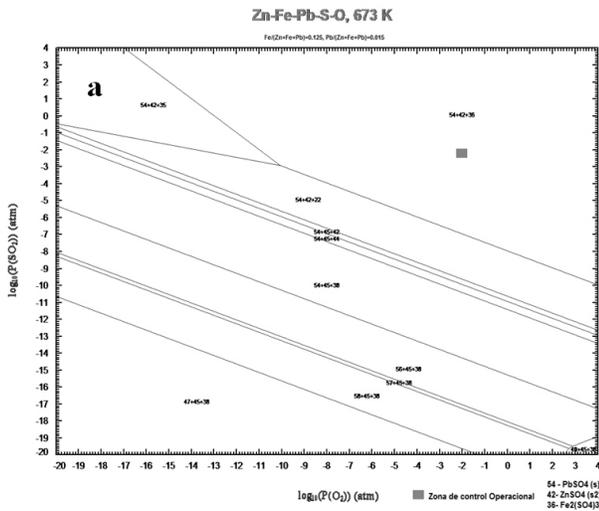


Figura 4. Diagramas de predominancia del sistema Zn-Fe-Pb/SO₂(g)-O₂(g) con X_{Zn} ≥ 0,5 (esto es, X_{Fe} = 0,125 X_{Pb} = 0,015) a P_T = 0,185 atm, %O₂ = 17 - 21% y %SO₂ = 4 - 8%: a) 400°C, b) 600°C, c) 800°C, d) 900°C

3.2. Temperatura nominal de tostación 900°C.

A partir de elevadas temperaturas de operación de tostación, la blenda ZnS reacciona con la atmósfera para formar óxido de zinc (ZnO). Lo mismo ocurre con el contenido de sulfuro de plomo (PbS) y hierro (FeS), transformándose en óxidos PbO y Fe₂O₃ respectivamente. Sin embargo, la existencia de estos óxidos permite la fuerte posibilidad de reaccionar entre ellos, dando lugar a la formación de óxidos dobles.

Concretamente, las combinaciones del ZnO con el Fe₂O₃ conducen a la ferrita de zinc ZnFe₂O₄ [11], de acuerdo a la siguiente reacción:



En consecuencia, a las temperaturas nominales de tostación alrededor de 900°C, el zinc se transforma mayoritariamente a ZnO y algo de ferrita ZnFe₂O₄ de acuerdo al balance de Fe₂O₃ disponible. La formación de ferrita presenta dificultades en la separación y eliminación de hierro y en la recuperación de zinc [5, 10, 12, 13, 14]. Experimentalmente, A. C. Orfelina [15], ha encontrado que su formación es menor si la tostación es rápida y a altas temperaturas, por otro lado, para tostación lenta y en bajas temperaturas aumenta la cantidad en el producto [11].

3.3. Temperatura intermedia 750°C

Esta situación cambia cuando va disminuyendo la temperatura. En torno a 750°C, comienza a aparecer zinc a la forma de sulfato ZnSO₄. Sin embargo, aún es posible la formación de un residual de ferrita de zinc por la presencia de Fe₂O₃.

3.4. Bajas temperaturas (formación de acreciones)

En los haces de refrigeración, es posible una disminución drástica de la temperatura en torno de 400°C e incluso valores menores. Bajo estas circunstancias, el zinc se estabiliza a la forma de sulfato ZnSO₄, casi en su totalidad. Lo mismo ocurre con el plomo e hierro a la forma de sulfatos PbSO₄ y Fe₂(SO₄)₃, respectivamente. En la tabla IV, se puede ver el resumen de especies estables en la acreción dependiendo de la temperatura.

Tabla IV. Especies termodinámicamente estables en la acreción de 450 a 900°C.

T°C			
450	600	750	900
ZnSO ₄	ZnSO ₄	ZnO	ZnO
PbSO ₄	PbSO ₄	ZnFe ₂ O ₄	ZnFe ₂ O ₄
Fe ₂ (SO ₄) ₃	Fe ₂ (SO ₄) ₃	PbSO ₄	PbSO ₄
	Fe ₂ O ₃		PbO*PbSO ₄

D.G Hodder [5], afirma que los niveles elevados de algunos elementos en las acreciones sugieren que un mecanismo

diferente al simple arrastre de sólidos en el lecho fluido, participa en la formación de la acreción. Además, que si los niveles de sulfato en la caldera, ciclones o electrofiltros aumentan, puede ser debido a que la formación a través de la reacción con SO₃, tiene lugar donde las temperaturas son más bajas y el SO₃ alcanza su concentración máxima. A partir del análisis químico mostrado en la tabla II y de los resultados anteriores, se puede afirmar que las aglomeraciones que se generan sobre los haces del horno, constituyen masas de gran dureza, densificadas por la presencia de sulfatos de zinc y condensación de elementos y compuestos como sulfatos de plomo, formados a partir de volatilización, reacción en fase gas con oxígeno y vapor de agua presentes en altas concentraciones, seguida de difusión, obteniéndose la morfología de la acreción vista en el análisis de imagen de la figuras 2 y 3 V. K. Codina et al. [16], muestran un precedente de que los sulfatos de plomo actúan como agentes aglomerantes, corroborando lo que se ha analizado. Para el caso del zinc, la reacción parece haberse desplazado hacia los sulfatos debido a altas presiones parciales de oxígeno, aunque D.G Holder [6] afirma que es posible un fenómeno de volatilización análogo al plomo.

5. CONCLUSIÓN

Sobre la base de la concordancia entre los resultados teóricos y los resultados experimentales, se puede concluir que la acreción es un aglomerado compacto de pequeñas partículas compuesto por elementos en gran cantidad como Zn, Fe, Pb y SO₄²⁻. Está integrada por sulfatos de zinc, sulfatos de plomo y ferrita de zinc cristalizadas. En menor cantidad hay óxidos de zinc, sulfatos de hierro y silicatos. Estas fases son estables a condiciones de control operacional en zonas vulnerables a temperaturas bajas o aumento de P_{O2}, como son las zonas cercanas a la tolva de alimentación y los haces de refrigeración próximos a ésta, donde hay incidencia de aire secundario del ambiente, agua de inyección directa o indirecta al horno. La acreción en contacto con agua libera calor, se disgrega, y al aumentar la concentración y temperatura de ácido sulfúrico su solubilidad aumenta. En fase gas, el vapor de agua y demás gases presentes al encontrarse con lugares fríos se condensan y reaccionan formando sulfatos con polvos de calcina (producto tostado). El sulfato de zinc hace de matriz de la costra de acreción y en él quedan atrapadas partículas aglomeradas por el sulfato de plomo formado.

AGRADECIMIENTOS

Los autores de este trabajo quieren agradecer a la Universidad de Concepción (Chile), a la Universidad de Oviedo-Unidad Asociada al CENIM-CSIC (España), al Gobierno del Principado de Asturias (FICYT) y a Asturiana de Zinc (Castrillón - Asturias) el apoyo prestado para la realización de este estudio.

REFERENCIAS

- [1] Sancho, J.P., Verdeja, L.F., Ballester, A., *Metalurgia Extractiva: Procesos de Obtención*, Ed. Síntesis, Madrid, pp. 320-375, 2000.
- [2] Ballester, A., Verdeja, L.F., Sancho, J.P., *Metalurgia Extractiva: Fundamentos*, Ed. Síntesis, Madrid, pp. 228-244, 2000.
- [3] Solano, A. M., Capítulo III: El Cinc y su Metalurgia, Universidad de Murcia, Facultad de Química, pp. 37 – 60, 2005.
- [4] Lelvin, E.M., *Phase Diagrams for Ceramists*. Ohio, The American Ceramic Society, 1964 and a supplement in 1969.
- [5] Hodder, D.G., *Lead & Zinc '05* vol. I, T. Fujisawa (ed), 17-19, Japón, pp. 279-301, 2005.
- [6] Piquín, M., *Memoria de Titulación*, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas, Universidad de Oviedo, España, 2006.
- [7] Chen, T.T., Dutrizac, J.E., *JOM-J Min. Met. Mat. S*,56, 12, pp.46-51, 2004.
- [8] Xiaoliang Xu, Pei Wang, Zemin Qi, Hai Ming, Jun Xu, Hongtu Liu, et al *J. Phys.: Condens. Matter* 15 No 40 , pp 607-613, 2003.
- [9] Klein, C., Hurlbut, C.S., *Manual de Mineralogía*, 4ta ed., Ed. Reverte, pp. 498, 1997.
- [10] Taskinen, P., Jyrkonem, S., Metsarinta, M., Nyberg, J., *Sulfide Smelting 2002*, Seattle, Washington, USA, R. L. Stephens and H. Y. Sohn (Eds), TMS, Warrendale Pa, pp. 393-404, 2002.
- [11] Beretka, J., Ridge, M.J., *Rev Nature* 216, pp. 473-474, 1967.
- [12] Graydon, J.W., Kirk, D.W., *Rev. Metall. Trans. B*, 19B, pp. 777-785, 1988.
- [13] Graydon, J.W., KIRK, D.W., *Rev. Metall. Trans. B*, 19B, pp. 141 -146, 1988.
- [14] Nyberg, J., *Characterisation and Control of the Zinc Roasting Process*, University of Oulu, Oulu, 2004.
- [15] Orfelinda, A. C., *Tesis maestría*, Pontificia Universidade católica do Rio de Janeiro, Brasil, 2002.
- [16] Condina, V.K., Jorgensen, F.R., Turner, T.M., *Rev. Metall. Trans. B*, 11B, pp. 637-638, 1970.