



**UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE MINAS**

**MEDICIÓN DE CINÉTICA DE TOSTACIÓN DE CONCENTRADOS DE  
MOLIBDENITA**

**MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL DE MINAS**

**CARLOS ALBERTO HERNÁNDEZ IBÁÑEZ**

**PROFESOR GUÍA:  
LUIS CIFUENTES SEVES**

**MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
JESUS MANUEL CASAS DE PRADA  
GABRIEL RIVEROS URZÚA**

**SANTIAGO DE CHILE  
MARZO 2008**

## RESUMEN

El molibdeno es un metal, cuyas características físicas y químicas, lo hacen atractivo para la fabricación de aleaciones ferrosas más resistentes a la corrosión y altas temperaturas. Esto ha provocado un aumento considerable en la demanda de los productos de molibdeno, mercado en el cual Chile posee una participación cercana al 23%.

El molibdeno se encuentra presente en varios minerales, pero para su extracción comercial, solo es factible obtenerlo de la molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ), la cual, en Chile se encuentra principalmente en los grandes yacimientos tipo pórfido cuprífero, convirtiéndolo en un subproducto del procesamiento de sulfuros de cobre.

El presente estudio pretende analizar dos concentrados específicos de molibdenita, con composiciones levemente distintas, que registran una gran diferencia en los resultados operacionales de tostación. Esta diferencia será enfocada desde el punto de vista de los mecanismos de reacción involucrados y las impurezas del concentrado, con la finalidad de determinar las razones que expliquen tal diferencia. Debido a que el componente que presenta diferencias y cantidades significativas entre los concentrados, es el cobre, este estudio se enfocará en determinar la influencia de este elemento sobre la tostación.

En base a los resultados obtenidos experimentalmente, se propone que ambos concentrados reaccionan según un mecanismo de oxidación indirecto, es decir, la molibdenita se oxida a un óxido intermedio,  $\text{MoO}_2$ , para luego formar  $\text{MoO}_3$ . Esto se concluye a partir de los análisis de difracción de rayos-x, que muestran la evolución de la transformación de las especies principales durante el proceso de tostación.

El modelo postulado para el concentrado 1 del estudio, se ajusta de buena forma a los resultados experimentales. En cambio para el concentrado 2, es necesario realizar algunas suposiciones para lograr un modelo que se ajuste a lo que ocurre con las reacciones en lugar del resultado global, que se encuentra por sobre lo esperado.

Con la información obtenida de los análisis químicos, de difracción de rayos-x como también de los modelos cinéticos planteados, se puede concluir que la presencia de elementos menores como el cobre, no afecta significativamente a la cinética de tostación de los concentrados de molibdenita estudiados, ya que se demostró que la diferencia entre la pérdida de masa no corresponde a compuestos intermedios formados por este elemento y el molibdeno, sino más bien a la reacción de compuestos no caracterizados. Además los productos de las reacciones no varían de un concentrado a otro, a pesar de la diferencia en el contenido inicial de cobre y la forma en que este se encuentra, pudiendo asumirse que las especies que contienen cobre reaccionan independientemente de la molibdenita y no con ella.

## ABSTRACT

Molibdenum is a metal, which physical and chemical characteristics make it attractive for fabrication of better corrosion and high temperatures resistant steels. This has led to a significant increase in demand for molybdenum products, a market in which Chile has turnout of around 23 %.

Molibdenum form several minerals, but its commercial extraction, its only possible from molybdenite ( $\text{MoS}_2$ ), which in Chile, is mainly seen in large type copper porphyry deposits, making it a sub product of copper flotation process.

This study seeks to explore two specific molybdenite concentrates, with slightly different compositions, which recorded a big difference in the operational results of roasting. This difference will be focused from the standpoint of the reaction mechanisms involved and impurities from concentrates, in order to determine the reasons that explain this difference. Because the component that presents significant amounts and differences between concentrates is the copper, this study will focus on determining the influence of this element on roasting.

Based on the results obtained experimentally, it is proposed that both concentrated react according to an indirect oxidation mechanism, namely molybdenite is oxidized to an intermediate oxide,  $\text{MoO}_2$  and then form  $\text{MoO}_3$ . This is concluded from the x-ray diffraction analysis, which shows the evolution of the transformation of the main species during the roasting process.

The model postulated to concentrate 1 of this study, it fits in good shape to the experimental results. In contrast to the concentrate 2, where it is necessary to make some assumptions to achieve a model that fits what happens to the reactions instead of the overall result, which is above expectations.

With the information obtained from the chemical analysis, x-ray diffraction as well as the kinetic models postulated, it can be concluded that the presence of minor elements such as copper, does not significantly affect the kinetics of roasting of the two concentrates of molybdenite studied, as it was proved that the difference between the weight loss does not correspond to intermediate compounds formed by this element and molybdenum, but rather to the reaction of compounds not characterized. Besides the products of the reactions do not vary from one to another concentrated, despite the difference in the initial copper contents and how it is, being able to assume that the species containing copper react parallel to the molybdenite and not as a whole.

# INDICE

## Índice General de Contenidos

RESUMEN .....	i
ABSTRACT .....	ii
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Introducción.....	1
1.2 Objetivos.....	2
1.2.2 Objetivos generales.....	2
1.2.2 Objetivos específicos.....	2
1.3 Alcances.....	3
2. ANTECEDENTES.....	4
2.1 Antecedentes Termodinámicos.....	4
2.1.1 Propiedades del Molibdeno.....	4
2.1.2 Tostación de Molibdenita.....	5
2.1.3 Mecanismo de reacción de tostación de Molibdenita.....	6
2.1.4 Cinética de las reacciones.....	8
2.2 Antecedentes económicos del mercado del Molibdeno.....	11
2.2.1 Demanda de Molibdeno.....	11
2.2.2 Evolución del precio del Molibdeno.....	12
2.2.3 Reservas de Molibdeno.....	13
2.2.4 Producción Mundial de Molibdeno.....	14
2.4 Metodología de trabajo.....	15
3. ANTECEDENTES EXPERIMENTALES.....	16
3.1 Descripción preliminar de Concentrados.....	16
3.1.1 Composición Química.....	17
3.1.2 Difracción de Rayos-X.....	17
3.1.3 Caracterización Mineralógica.....	19
3.2 Metodología Experimental.....	20
3.2.1 Preparación de muestras.....	20
3.2.2 Preparación de Crisoles.....	21
3.2.3 Procedimiento Experimental.....	21

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	23
4.1 Parámetros experimentales.....	23
4.2 Pérdida de Masa.....	24
4.3 Análisis de Difracción de Rayos-X.....	27
4.4 Análisis Químicos.....	29
5. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	31
5.1 Proceso de Tostación.....	32
5.2 Cinética de Tostación.....	35
6. DISCUSIÓN.....	44
7. CONCLUSIONES.....	47
8. REFERENCIAS.....	49
ANEXOS.....	50
A. Antecedentes.....	51
B. Antecedentes Experimentales.....	53
B.1 Caracterización Concentrado 1.....	53
B.2 Caracterización Concentrado 2.....	54
C. Resultados Experimentales.....	55
C.1 Resultados Concentrado 1.....	55
C.2 Resultados Concentrado 2.....	57
C.3 Cálculo de Humedad de los Concentrados.....	58
C.4 Cálculo de la Densidad Aparente de los Concentrados.....	58
C.5 Error de Arrastre.....	59
D. Análisis de Resultados.....	60
D.1 Cálculo de Concentración de $\text{MoS}_2$ , Concentrado 1.....	60
D.2 Cálculo de Concentración de $\text{MoS}_2$ , Concentrado 2.....	61
D.3 Cálculo de las Regresiones Logarítmicas.....	62
D.4 Estimación de la Pérdida de Masa.....	63

## Índice de Figuras

Fig. 1: Diagrama de Estabilidad, Sistema Mo - S - O. ....	6
Fig. 2: Diferencia de Energía libre de Gibbs para las reacciones en estudio. ....	7
Fig. 3: Representación esquemática de un modelo con núcleo no reactivo, para partículas con tamaño fijo.....	9
Fig. 4: Consumo estimado de Molibdeno por su uso final, año 2007. ....	11
Fig. 5: Evolución del precio del Molibdeno, últimos 4 años.....	12
Fig. 6: Reservas y Reservas Bases de Molibdeno a nivel mundial. ....	14
Fig. 7: Fotografía SEM de los Concentrados 1 (Izq.) y 2 (Der.).....	16
Fig. 8: Patrón de difracción de rayos-x, Concentrado 1. ....	18
Fig. 9: Patrón de difracción de rayos-x, Concentrado 2. ....	18
Fig. 10: Gráfica de resultados, Concentrado 2. ....	24
Fig. 11: Gráfica de resultados útiles, Concentrado 2.....	25
Fig. 12: Gráfica de resultados, Concentrado 1. ....	26
Fig. 13: Gráfica de resultados útiles, Concentrado 1.....	27
Fig. 14: Difracción de Rayos-x, Concentrado 1 tostado a 600 °C. ....	28
Fig. 15: Difracción de Rayos-x, Concentrado 2 tostado a 600 °C. ....	29
Fig. 16: Contenido de Azufre, Calcinados a 600°C. ....	30
Fig. 17: Pérdida de masa de Concentrados Tostados. En Rojo C1, en Negro C2.....	32
Fig. 18: Difracción de Rayos-x, Concentrado 1 600 °C.....	33
Fig. 19: Difracción de Rayos-x, Concentrado 2 600 °C.....	33
Fig. 20: Difracción de Rayos-x, Concentrado 1 600 °C, 45 minutos.....	34
Fig. 21: Difracción de Rayos-x, Concentrado 2 600 °C, 45 minutos.....	34
Fig. 22: Pérdida de masa total y de Azufre, Concentrados tostados 600 °C.....	36
Fig. 23: Concentración de MoS <sub>2</sub> , Concentrado 1. ....	38
Fig. 24: Concentración de MoS <sub>2</sub> , Concentrado 2. ....	38
Fig. 25: Gráfico de Regresión logarítmica de Concentraciones de MoS <sub>2</sub> .....	39
Fig. 26: Pérdida de masa Estimada y Real, Concentrado 1.....	40
Fig. 27: Evolución de la concentración de las especies, Concentrado 1. ....	41
Fig. 28: Pérdida de masa Estimada y Real, Concentrado 2.....	42
Fig. 29: Pérdida de masa Estimada útil y Real, Concentrado 2.....	43
Fig. 30: Evolución de la concentración de las especies, Concentrado 2. ....	43

## Índice de Tablas

Tabla 1: Propiedades termodinámicas de los principales compuestos en estudio.....	4
Tabla 2: Densidad Aparente de los concentrados.....	16
Tabla 3: Composición Química de los Concentrados.....	17
Tabla 4: Resultados de tostación, Concentrado 2.....	24
Tabla 5: Resultados de tostación, Concentrado 1.....	26
Tabla 6: Contenido de Azufre de los calcinados de cada concentrado a 600 °C.....	30
Tabla 7: Balance de especies Concentrado 2.....	31
Tabla 8: Humedad de Concentrados.....	35
Tabla 9: Constante de Velocidad de Reacción, $k_f$ .....	39
Tabla 10: Parámetros Cinéticos óptimos, Concentrado 1.....	40
Tabla 11: Parámetros Cinéticos óptimos, Concentrado 2.....	41
Tabla 12: Parámetros Cinéticos útiles, Concentrado 2.....	42
Tabla 13: Resultados experimentales, Concentrado 1, 444 a 540 °C.....	55
Tabla 14: Resultados experimentales, Concentrado 1, 580 a 640 °C.....	56
Tabla 15: Resultados experimentales, Concentrado 2, 444 a 540 °C.....	57
Tabla 16: Resultados experimentales, Concentrado 2, 580 a 640 °C.....	58
Tabla 17: Cálculo de Humedad de los Concentrados.....	58
Tabla 18: Cálculo de la Densidad Aparente de los Concentrados.....	58
Tabla 19: Ejemplo de cálculo de error de arrastre debido a la precisión de la balanza.....	59
Tabla 20: Cálculo de la Concentración de Azufre, Concentrado 1.....	60
Tabla 21: Cálculo de la Concentración de Molibdenita, Concentrado 1.....	60
Tabla 22: Cálculo de la Concentración de Azufre, Concentrado 2.....	61
Tabla 23: Cálculo de la Concentración de Molibdenita, Concentrado 2.....	61
Tabla 24: Regresión Logarítmica Concentrado 1.....	62
Tabla 25: Estadísticas de la Regresión Logarítmica, Concentrado 1.....	62
Tabla 26: Regresión Logarítmica Concentrado 2.....	62
Tabla 27: Estadísticas de la Regresión Logarítmica, Concentrado 2.....	62
Tabla 28: Concentraciones estimadas, Concentrado 1.....	63
Tabla 29: Pérdida de Masa estimada, Concentrado 1.....	63
Tabla 30: Pérdida de Masa real y estimada y error total, Concentrado 1.....	63
Tabla 31: Concentraciones estimadas, Concentrado 2.....	64
Tabla 32: Pérdida de Masa estimada, Concentrado 2.....	64
Tabla 33: Pérdida de Masa real y estimada y error total, Concentrado 2.....	64

# 1. INTRODUCCIÓN.

## 1.1 Introducción.

El molibdeno (Mo) en la actualidad posee una creciente importancia para la minería nacional, dada su incidencia en los resultados operacionales de la minería chilena durante los últimos años. Este metal puede ser encontrado en varios minerales, pero para su uso comercial, solo es factible su extracción desde la molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ) [1].

La recuperación de molibdenita, como subproducto de la extracción de minerales de cobre, se realiza por medio de una flotación colectiva de sulfuros, seguida de una flotación diferencial y una etapa de purificación del concentrado. El concentrado final, con una ley de molibdenita, que oscila entre el 90 y 97 %, es generalmente sometido a una serie de transformaciones físico-químicas, para obtener los productos de calidad que satisfagan la demanda del mercado.

La tostación de concentrados de molibdenita es una etapa importante en la producción de trióxido de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ), principal compuesto para la fabricación del 98 % de los productos de molibdeno, por lo que la correcta determinación de la cinética de tostación de tales concentrados toma gran relevancia ante el aumento de la demanda de productos de molibdeno, tales como los aceros especiales.

El proceso de tostación ha demostrado ser sensible a la presencia de ciertos elementos menores en los concentrados, como por ejemplo el cobre, el cual forma compuestos con los óxidos de molibdeno, que presentan puntos de fusión cercanos a los rangos de operación del proceso, lo que produce problemas de sinterización de la mezcla. La determinación del efecto de tales elementos es de gran importancia en el proceso, ya que permitiría aumentar el conocimiento sobre el mecanismo de las reacciones que están involucradas, pudiendo así mejorar la eficiencia energética y la calidad del producto [2].

## **1.2 Objetivos.**

### ***1.2.2 Objetivos generales.***

Medir la cinética de tostación de concentrados de molibdenita en función de la temperatura para 2 concentrados distintos.

Determinar la influencia de elementos menores, presentes en los concentrados, en la cinética de tostación, así como también en la velocidad y extensión de la reacción.

Establecer las bases, en término de ecuaciones cinéticas, para el desarrollo de un simulador computacional del proceso.

### ***1.2.2 Objetivos específicos.***

Caracterizar mineralógicamente los dos concentrados de molibdenita, a través de análisis microscópico, químico y difracción de rayos-x.

Implementar una metodología de análisis para la medición de la cinética de tostación, usando balances másicos y análisis químicos.

### **1.3 Alcances.**

El presente estudio pretende generar el conocimiento acerca de la cinética de tostación de dos concentrados de molibdenita, complementando los conocimientos adquiridos previamente por el grupo de piro metalurgia en un estudio realizado durante el año 2005 [2], en el cual solo fue posible obtener información de un concentrado específico.

Se realizaron los análisis sobre dos tipos de concentrados, cuyas muestras se encontraban en el laboratorio de piro metalurgia. Además se estudiaron los efectos de elementos menores en las diferencias observadas en la cinética de tostación de las diferentes muestras [2].

## 2. ANTECEDENTES.

### 2.1 Antecedentes Termodinámicos.

#### 2.1.1 Propiedades del Molibdeno.

Desde el punto de vista de sus propiedades físicas, el molibdeno es un metal blanco, plateado, duro y maleable. Este metal arde a temperaturas por encima de los 600 °C formando óxido de molibdeno. Las propiedades físicas y químicas de este metal y de los principales compuestos de este estudio se presentan en la Tabla 1 [3].

Tabla 1: Propiedades termodinámicas de los principales compuestos en estudio.

Propiedad	Unidades	Mo	MoS <sub>2</sub>	MoO <sub>2</sub>	MoO <sub>3</sub>
Punto de Fusión	°C	2623	2375	1927	802
Punto de Ebullición	°C	4639	-	-	1155
Densidad Relativa	kg/l	10,2	5,06	6,47	4,69
Masa Atómica/Molecular	kg/kmol	95,94	160,06	127,94	143,94

Estas propiedades explican por qué el molibdeno ha sido usado para mejorar las propiedades de los aceros, ya que aumenta su resistencia a la corrosión y altas temperaturas.

Como un elemento de transición del Grupo VI de la tabla periódica, el molibdeno es metálico. En compuestos en los que exhibe sus valencias mayores, es ácido.

El molibdeno forma dos óxidos de composición definida, MoO<sub>2</sub> y MoO<sub>3</sub>. Formas hidratadas de MoO y Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son también encontradas; otros óxidos, tales como Mo<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, son óxidos mezclados [4].

El trióxido de molibdeno, MoO<sub>3</sub>, es el óxido estable. Este es formado por ignición del metal, los sulfuros, óxidos de bajo grado y ácidos molíbdicos. Este es un sólido blanco con una estructura rómbica. Funde a 802 °C, pero su presión de vapor es alta y su sublimación comienza a 700 °C [4].

El MoO<sub>3</sub> es poco soluble en agua, 1 o 2 g/l, formando una solución con un pH de 4 a 4,5. La presencia de ácidos, incluyendo ácidos débiles como el carbónico, incrementan la solubilidad [4].

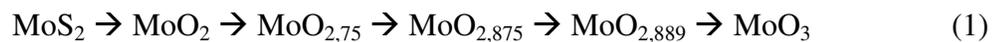
El dióxido de molibdeno,  $\text{MoO}_2$ , es un polvo gris cristalino, puede tener una estructura tetragonal o monoclinica. Está formado por la reducción con hidrógeno del  $\text{MoO}_3$  bajo los  $470^\circ\text{C}$ . Es químicamente inerte; los ácidos y álcalis reaccionan muy lentamente en la ausencia de oxígeno [4].

El sulfuro mas importante de molibdeno es la molibdenita,  $\text{MoS}_2$ . Este es un sólido negro con una estructura hexagonal o trigonal. En la celda unitaria, cada átomo de molibdeno está rodeado por seis átomos de azufre en las esquinas de un prisma triangular. Los débiles contactos azufre-azufre son los responsables de su textura grasosa y sus propiedades lubricantes [4].

### **2.1.2 Tostación de Molibdenita.**

La tostación de molibdenita se realiza normalmente entre  $500$  y  $650^\circ\text{C}$ . A estas temperaturas y de acuerdo a las concentraciones de  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$  existentes en la atmósfera de tostación (bajas en  $\text{SO}_2$  y altas en  $\text{O}_2$ ), la fase más estable es el  $\text{MoO}_3$  (Fig. 1) [3]. A pesar de lo anterior, normalmente en la calcina el  $\text{MoO}_3$  aparece acompañado de  $\text{MoO}_2$ , lo que representa una ineficiencia en la tostación producida favorablemente para cantidades de oxígeno limitadas.

Como puede ser observado en la Fig. 1, se prevé la aparición de óxidos intermedios en la tostación de la molibdenita lo que nos dice que un posible mecanismo de reacción para la atmósfera de trabajo, es el siguiente:



Investigaciones de laboratorio y pruebas industriales [5, 6, 7, 8, 9], muestran que el principal óxido intermedio en la oxidación es  $\text{MoO}_2$ , por lo que el mecanismo mostrado en la ecuación 1 puede ser simplificado a:



El trióxido de molibdeno, debido a su alta presión de vapor, volatiliza fácilmente a las condiciones de tostación, sublimación que a presiones normales comienza aproximadamente a los  $620^\circ\text{C}$ , haciendo necesario un apropiado control de la temperatura de tostación.

La presencia de tres fases sólidas ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoO}_2$  y  $\text{MoO}_3$ ), indica que no se trabajará en equilibrio termodinámico de fases, puesto que según la Fig. 1, se requeriría una presión de  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$  Fijas, las cuales son imposibles de alcanzar en un reactor normal ( $p_{\text{SO}_2} \sim 10^8 \text{ atm}$ ).

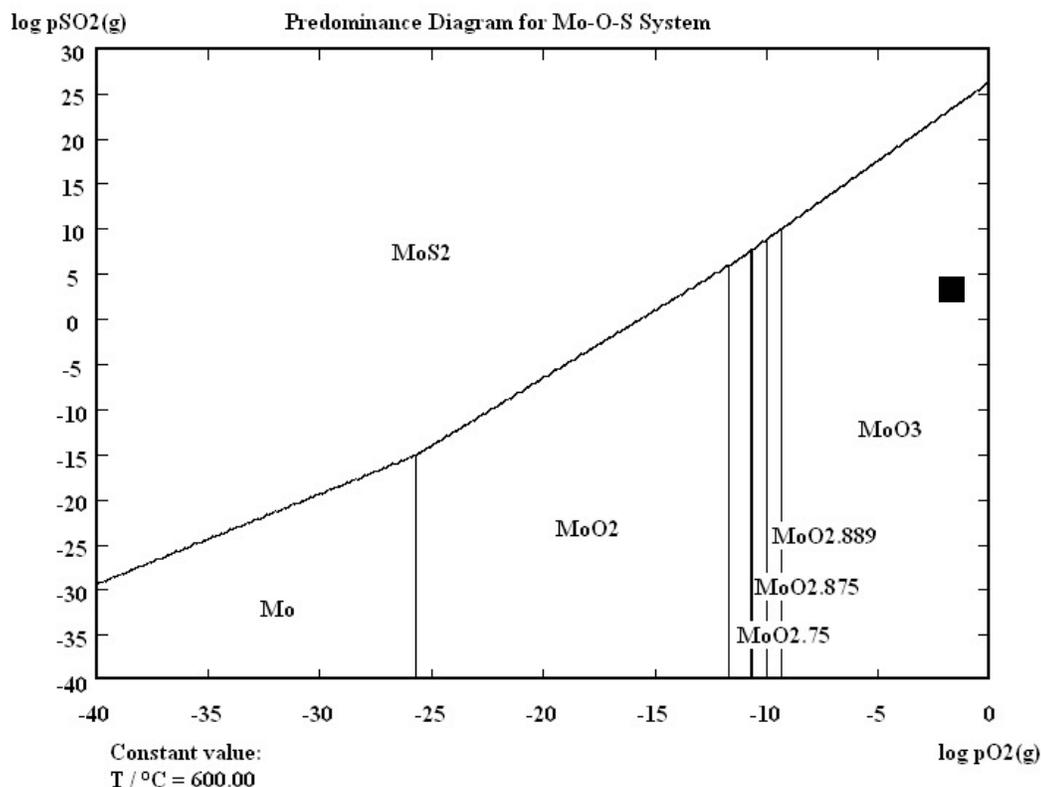
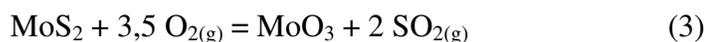


Fig. 1: Diagrama de Estabilidad, Sistema Mo - S - O.

### 2.1.3 Mecanismo de reacción de tostación de Molibdenita.

Para el proceso de tostación de molibdenita existen diversos mecanismos de reacción propuestos. A modo de simplificación, en el presente estudio se analizan 2 mecanismos de reacción para la formación, directa o indirecta, de MoO<sub>3</sub> [2, 5, 6].

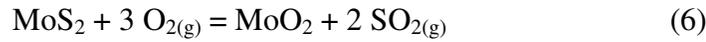
La molibdenita se oxida directamente a MoO<sub>3</sub> de acuerdo a la siguiente reacción [3]:



$$\Delta H^\circ_{298\text{K}} = -1062,1 \text{ kJ/mol} \quad (4)$$

$$\Delta G^\circ_{298\text{K}} = -1000,5 \text{ kJ/mol} \quad (5)$$

El mecanismo indirecto de reacción se concluye de estudios relacionados con la tostación de molibdenita [5, 6], los cuales muestran que el dióxido de molibdeno tiene gran relevancia en el proceso de tostación, por lo que es preciso considerar su formación, la cual ocurre según la siguiente reacción [3]:



$$\Delta H^\circ_{298\text{K}} = -906,8 \text{ kJ/mol} \quad (7)$$

$$\Delta G^\circ_{298\text{K}} = -866,5 \text{ kJ/mol} \quad (8)$$

Esta reacción requiere una segunda etapa en la cual se forma el  $\text{MoO}_3$ , el cual está dado por la siguiente reacción [3]:



$$\Delta H^\circ_{298\text{K}} = -155,3 \text{ kJ/mol} \quad (10)$$

$$\Delta G^\circ_{298\text{K}} = -134,0 \text{ kJ/mol} \quad (11)$$

Estas reacciones (3, 6 y 9) representan la principal vía de tostación de concentrados de molibdenita por lo que en adelante, serán consideradas como la base termodinámica para la determinación de la cinética de reacción. Cabe destacar que todas estas reacciones son exotérmicas, siendo algunas más favorables que otras. La Fig. 2 [3] muestra la relación termodinámica de estas reacciones, mediante un gráfico de diferencia de Energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) en base a un mol de oxígeno. De acuerdo con dicha información, la formación de  $\text{MoO}_2$  a partir de la molibdenita, es levemente más favorable que la formación directa de  $\text{MoO}_3$ , esto nos permite proponer un mecanismo de reacción para el estudio, el cual va a estar sujeto a una validación con los resultados experimentales obtenidos.

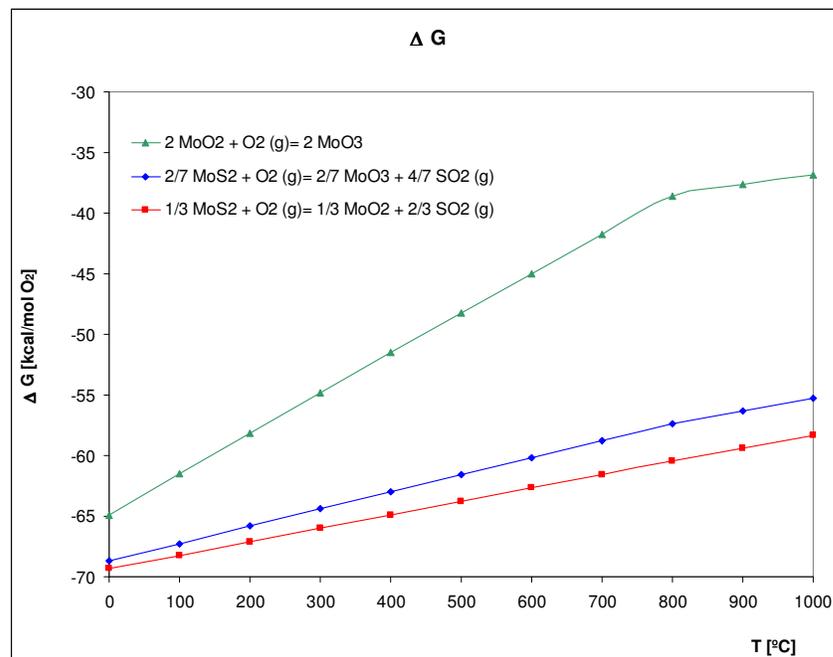


Fig. 2: Diferencia de Energía libre de Gibbs para las reacciones en estudio.

### 2.1.4 Cinética de las reacciones. [10]

La velocidad de reacción se define como la cantidad de un componente seleccionado, A, que se convierte o produce por unidad de tiempo, por cantidad unitaria de una variable de referencia,  $y$ , en un sistema que reacciona químicamente. Esto se puede expresar como:

$$r_A = \frac{1}{y} \frac{dN_A}{d\theta} \quad (12)$$

Donde  $y$  representa un cambio fraccional en el volumen de la mezcla reaccionante,  $\theta$  el tiempo y  $N_A$  el componente de interés.

Por definición,  $r_A$  es negativa, si  $A$  se refiere a un reactivo, en cambio si  $A$  se refiere a un producto de la reacción,  $r_A$  se considerará positiva. Aunque siempre se utilizan unidades molares para medir las cantidades convertidas de  $N_A$ , también se aceptan las unidades de masa.

Existe una gran cantidad de modelos matemáticos propuestos para describir las reacciones fluido-sólido (la mayor parte para reacciones gas-sólido) una versión simplificada, conocida como **modelo de núcleo sin reaccionar** (o cubierta progresiva) ha demostrado ser el que representa con más fidelidad el comportamiento real. Dadas las características del proceso estudiado se consideró éste modelo como el que describe la forma en que los concentrados de molibdenita reaccionan. Este modelo considera que el reactivo fluido A inicia la reacción en la capa externa de la partícula sólida (reactivo B), convirtiéndola en fluido y/o productos sólidos y material inerte (cenizas). La reacción se desarrolla entonces en forma sucesiva hacia adentro, reduciendo constantemente el tamaño del núcleo del material que no ha reaccionado. Se pueden considerar dos casos diferentes en relación con este modelo. El primero supone que la formación continua de producto sólido y material inerte sin desprendimiento de escamas mantendría invariable el tamaño de la partícula (Fig. 3). En el segundo el tamaño de la partícula varía en función del desarrollo de la reacción. Para los propósitos de este estudio se considerará que el volumen de las partículas individuales no varía a medida que la reacción se desarrolla, con esto será posible hacer las restricciones de volumen constante en los cálculos posteriores.

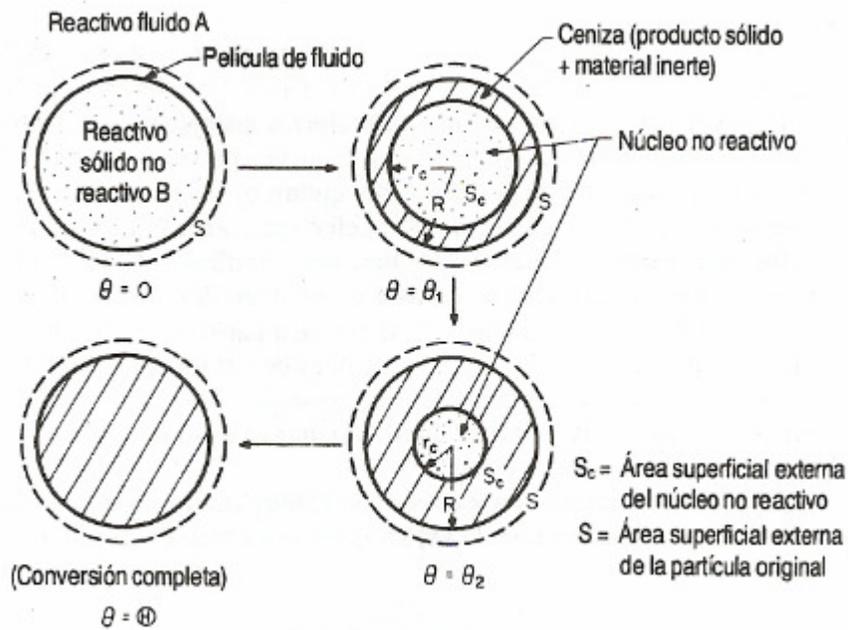


Fig. 3: Representación esquemática de un modelo con núcleo no reactivo, para partículas con tamaño fijo.

Cuando el volumen del sistema reaccionante se mantiene constante, la ecuación (12) se simplifica a:

$$r_A = dC_A/d\theta \quad (13)$$

Donde  $C_A$  es la concentración del componente A.

Se puede escribir una expresión general de velocidad para un componente A, como sigue:

$$r_A = f(C, T, P, m) \quad (14)$$

Donde, C representa las concentraciones de los reactivos, T es la temperatura, P es la presión total y m incluye otros parámetros no relacionados con los anteriores. En lo que respecta a las concentraciones de los reactivos A, B, C, ..... E, la expresión de velocidad para una reacción irreversible simple es:

$$-r_A = kC_A^a C_B^b C_C^c \cdots C_E^e \quad (15)$$

La constante de proporcionalidad  $k$  de la ecuación (15) se denomina **constante de velocidad** y su valor depende enormemente de la temperatura. La presión y la presencia de catalizadores también afectan a  $k$ . Los exponentes corresponden al coeficiente estequiométrico de las especies en la reacción que se quiere modelar.

En los procesos industriales, casi todas las reacciones importantes tienen una naturaleza muy compleja, debido a que sus mecanismos difieren de las ecuaciones estequiométricas. Por lo tanto es necesario determinar empíricamente los mecanismos reacción, ajustándolos a los resultados experimentales.

Las etapas de reacción de un mecanismo complejo pueden desarrollarse en forma reversible, simultánea y/o consecutiva, determinándose la velocidad neta de la reacción como la suma de las velocidades de todas las etapas individuales. Para nuestro caso, consideraremos solo el caso de reacciones consecutivas, o en serie, que elimina el factor reversible de las reacciones (3, 6, 9) principalmente debido a que las reacciones son altamente exotérmicas y espontáneas en el rango de temperaturas de trabajo.

Un caso sencillo de este tipo de reacciones se puede ilustrar en la ecuación 16. Para este estudio se tiene que A corresponde a MoS<sub>2</sub>, B a MoO<sub>2</sub> y C a MoO<sub>3</sub>:



Si se supone una reacción elemental para cada etapa, y considerando que las reacciones ocurren en condiciones de volumen constante, se obtiene:

$$-r_A = -dC_A/d\theta = k_1 C_A \quad (17)$$

$$r_C = dC_C/d\theta = k_2 C_B \quad (18)$$

$$r_B = dC_B/d\theta = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (19)$$

Estas ecuaciones (17, 18 y 19) pueden resolverse utilizando métodos matemáticos de integración o derivación, siendo el más apropiado en nuestro caso el de integración. Cabe destacar que en estas ecuaciones no se considera las presiones parciales de los elementos gaseosos (O<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>) debido a que se asume que el oxígeno se encuentra saturando el sistema y el SO<sub>2</sub> no presenta una concentración significativa. La solución al problema presentado en este estudio, se muestra en el Anexo A.1 Pág. 52.

Se ha demostrado que las reacciones heterogéneas manifiestan un comportamiento más complejo que las homogéneas, debido a la interacción que existe entre los procesos físicos y químicos. Considerando las reacciones que se llevan a cabo en este estudio son del tipo fluido-sólido, se puede decir que si el coeficiente de transferencia de masa es mucho mayor que la constante de

velocidad de la reacción, la reacción química está controlando el proceso global y en el caso contrario, el proceso estaría controlado por la transferencia de masa. En este estudio se asumirá que el proceso está controlado por la reacción química, siendo posible descartar las componentes de transferencia de masa de los cálculos.

## 2.2 Antecedentes económicos del mercado del Molibdeno.

La importante demanda de aceros y aleaciones especiales ha hecho que el molibdeno, hoy en día, presente una alta demanda, debido a que sus propiedades físicas y químicas, resistencia a las altas temperaturas y la corrosión, permiten obtener aceros con mejoras en dichas características. Por lo que generar conocimiento en los procesos que involucren producción de molibdeno, será de gran utilidad para mejorar los procesos productivos de este metal.

### 2.2.1 Demanda de Molibdeno.

La alta demanda de los últimos años se explica principalmente por el crecimiento en el consumo de molibdeno de los países asiáticos y en menor medida Europa y EE.UU. En estos países se concentra la mayor producción de acero.

Se estima que el consumo mundial de molibdeno en el año 2007 se concentró en la industria de los aceros especiales, la cual representó un 71,2% de la demanda total. Esta demanda se subdivide principalmente en aceros inoxidable (37,4%), aceros de baja aleación y alta resistencia (27,9%) y aceros para herramientas (5,9%). Se destacan además el uso de molibdeno metálico en la fabricación de superaleaciones y el uso de compuestos químicos de molibdeno en la industria de los catalizadores. La Fig. 4 [1] muestra el consumo de molibdeno por uso final.

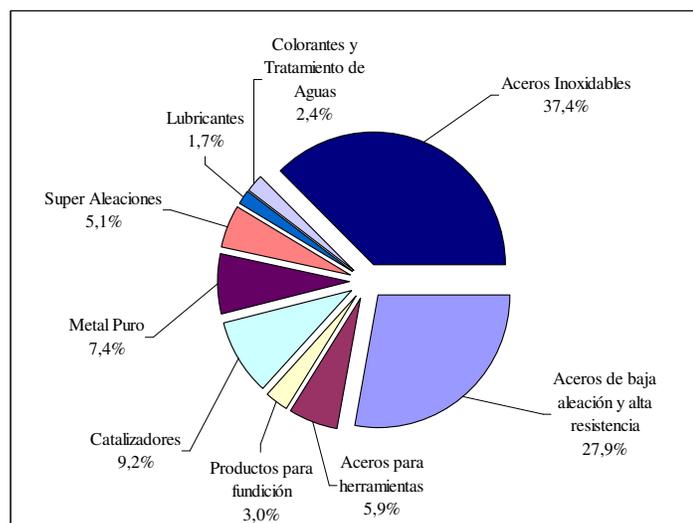


Fig. 4: Consumo estimado de Molibdeno por su uso final, año 2007.

### 2.2.2 Evolución del precio del Molibdeno.

Como consecuencia del importante aumento en la demanda que ha presentado el molibdeno los últimos años, el precio también ha sufrido cambios significativos, que lo han mantenido por sobre los 25 US\$/lb, en contraste con lo visto anterior al año 2003, donde este metal solo alcanzaba un promedio anual cercano a los 5 US\$/lb. La Fig. 5 muestra la evolución del precio del molibdeno a partir de año 2003 hasta el año 2007, destacándose el año 2005, donde el metal superó los 31 US\$/lb en promedio. El pasado año se registro un promedio de 30,16 US\$/lb siendo también un registro histórico [1].

Los principales motivos por los cuales ocurre este aumento en el precio son los siguientes:

- Restricción de la oferta: en 2005, minas productoras de China cerraron por problemas de seguridad.
- Mayor demanda: Recuperación de la industria de los aceros especiales y la producción de catalizadores que contienen Molibdeno.
- Restricción de la capacidad de tostación del mundo occidental: La capacidad instalada en occidente no permite procesar la totalidad de los concentrados producidos en EE.UU., Chile, Canadá, Perú y México.

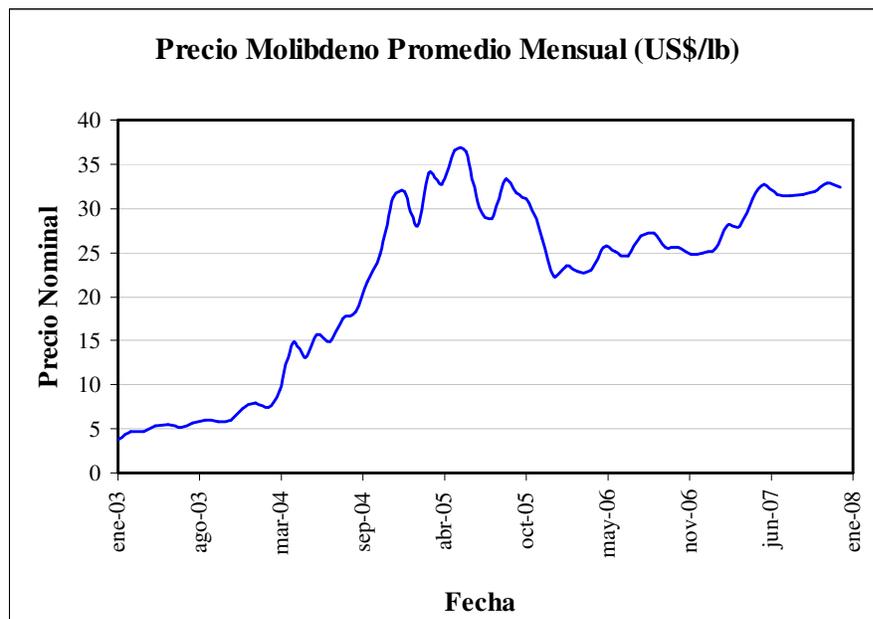


Fig. 5: Evolución del precio del Molibdeno, últimos 4 años.

Durante el año 2007 una nueva alza de los precios sorprendió a los agentes del mercado que esperaban precios en torno a los 25 US\$/lb. Entre las posibles causas que explican esta situación se cuentan:

- Crecimiento casi nulo de la producción de molibdeno en minas occidentales, tomando en cuenta que las minas cupríferas minimizaron su flexibilidad operacional como habían hecho en años previos para privilegiar la explotación de zonas enriquecidas de Molibdeno.
- La incertidumbre generada por la implementación progresiva de tasas arancelarias y fijación de cuotas sobre las exportaciones por parte del gobierno chino. Estas políticas han diferido la reapertura de las minas de Huludao, cerradas en el año 2005, más allá de lo esperado.
- La fuerte demanda en China y los países de la comunidad de Estados Independientes compensan en parte una moderada demanda de Europa, Japón y Estados Unidos observada la segunda mitad del año 2007. Para el año 2007 se proyectó un crecimiento en la producción de acero inoxidable de 0,4%, lo que contrasta con el 16,9% registrado el año 2006. Esta baja se explica a partir del alto precio de los insumos como el níquel, cromo y molibdeno, que ha impulsado a la industria siderúrgica a reducir los inventarios de productos de acero para satisfacer la demanda de los consumidores.

### ***2.2.3 Reservas de Molibdeno.***

De acuerdo a USGS (United States Geological Survey) las reservas de molibdeno en el mundo ascienden a 8,6 millones de toneladas métricas. De este total, China cuenta con 3,3 millones de toneladas (38%), Estados Unidos con 2,7(31%) y Chile con 1,1 (13%).

En términos de reserva base<sup>1</sup>, éstas ascienden a 19 millones de toneladas métricas de molibdeno de las cuales China cuenta con 8,3 millones (44%), Estados Unidos con 5,4 (28%) y Chile con 2,5 (13%) (Fig. 6). Cabe señalar que estas cifras consideran la evaluación de recursos de molibdeno con precios de largo plazo, los que son sustancialmente más bajos que los precios actuales [1].

---

<sup>1</sup> Reserva base: Abarca los conceptos de reserva más aquellos recursos identificados de menor "calidad geológica", que podrían ser extraídos en el futuro dependiendo de factores ingenieriles, económicos y medioambientales.

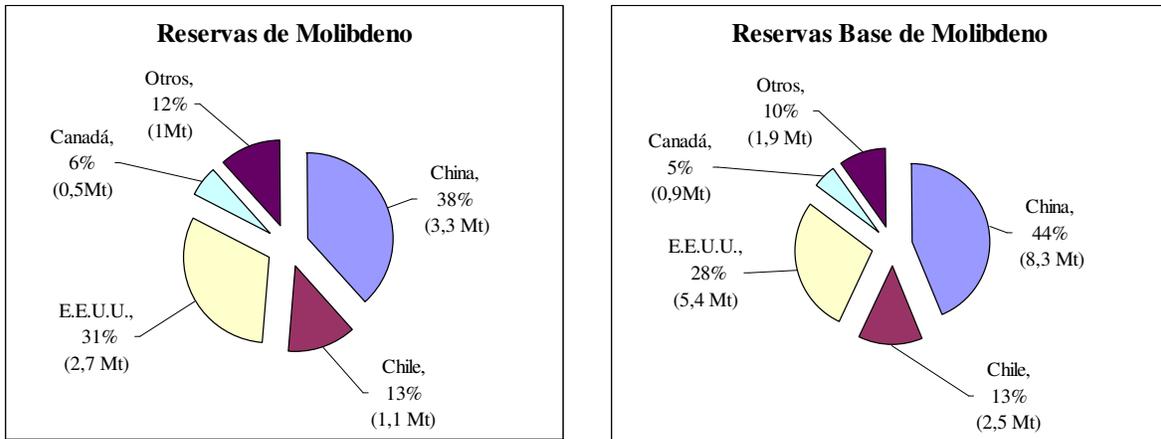


Fig. 6: Reservas y Reservas Bases de Molibdeno a nivel mundial.

### 2.2.4 Producción Mundial de Molibdeno.

El molibdeno es obtenido de minas primarias, que producen cerca del 44% de la producción mundial de mina, y como subproducto de minas productoras de cobre (56%). Durante el año 2007 [1] se produjeron 255.241 toneladas de molibdeno fino, donde Estados Unidos fue el primer productor mundial de molibdeno de mina con el 32,2 % de la producción desplazando a China (23,1 %) al segundo lugar seguido de Chile (22,8%). Esto da cuenta de un mercado con un alto grado de concentración, en el cual Chile tiene una gran participación [1].

## **2.4 Metodología de trabajo.**

Con el fin de determinar la cinética de tostación de los concentrados a partir de balances másicos, obtenidos experimentalmente, es preciso definir una metodología global de trabajo que entregue una guía de desarrollo, para contar con la información suficiente en cada etapa. Por lo que los pasos para el desarrollo de este estudio se definen como sigue:

1. Caracterización de los concentrados mediante distintos tipos de análisis, con el fin de contar con la mayor cantidad de información de ellos.
2. Definir una metodología experimental, para llevar a cabo las distintas pruebas en la que se determinarán los parámetros de operación.
3. A medida que se realicen las experiencias, se enviaron muestras de cada concentrado obtenidas a distintos tiempos de tostación, para su análisis.
4. A partir de los resultados de los análisis se calculó la cinética de reacción para cada concentrado, además de identificar los componentes principales.
5. Contando con los resultados de la cinética, se modeló la tostación con la finalidad de encontrar las ecuaciones cinéticas, considerando el efecto de los componentes menores dentro de los concentrados.

### 3. ANTECEDENTES EXPERIMENTALES.

En este capítulo se muestran las características de los concentrados, obtenidas mediante análisis. Por otro lado también se detalla la metodología que se llevará a cabo en la realización de las pruebas experimentales de laboratorio

#### 3.1 Descripción preliminar de Concentrados.

Como se ha dicho anteriormente, para la determinación de la cinética se utilizarán dos concentrados, uno proveniente de la planta concentradora de Chuquicamata (concentrado 1) y el otro proveniente de la planta concentradora de Andina (concentrado 2). Previo a los desarrollos experimentales, es necesario contar con la mayor información posible de estos concentrados, por lo que se analizarán por tres medios: químico, de rayos-x y microscópico.

Los concentrados de molibdenita parecen tienen la apariencia de un polvo negro grisáceo, con un tamaño menor a 150  $\mu\text{m}$  y con una textura grasosa como se muestra en la Fig. 7.

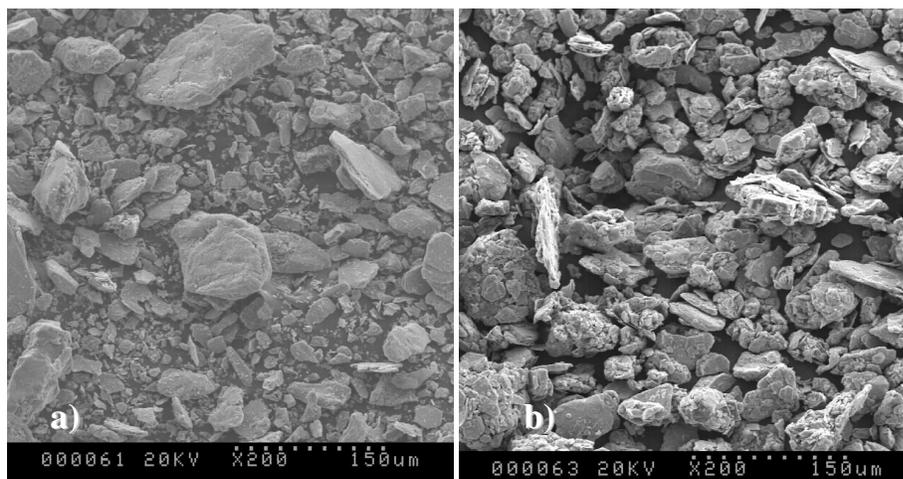


Fig. 7: Fotografía SEM de los Concentrados 1 (Izq.) y 2 (Der.).

Otra característica importante de los concentrados del estudio, es su Densidad Aparente (Tabla 2). Se puede observar que esta varía significativamente, siendo el concentrado 1 más denso que el concentrado 2.

Tabla 2: Densidad Aparente de los concentrados.

	Densidad Aparente [ $\text{t}/\text{m}^3$ ]
Concentrado 1	1,68
Concentrado 2	1,46

### 3.1.1 Composición Química.

Los concentrados poseen una composición química similar, salvo la cantidad de cobre (Cu) (Tabla 3), que es considerablemente mayor en el caso del concentrado 1 (C1) que en el concentrado 2 (C2), por lo que se considerará a este como el único elemento diferenciador, de los mostrados en el análisis químico, a la hora de realizar los análisis de los resultados experimentales.

Tabla 3: Composición Química de los Concentrados.

<b>Elemento</b>	<b>C1 wt%</b>	<b>C2 wt%</b>
Mo	51,30%	50,10%
S	36%	36,30%
Cu	1,80%	0,51%
Fe	0,96%	0,99%
Pb	0,03%	0,01%
As	0,01%	0,01%
<b>Suma</b>	<b>90,10%</b>	<b>87,91%</b>

La composición total resultante de los análisis químicos, muestra que existe una cantidad importante de materiales que no se encuentran dentro de los elementos clasificados. Esto nos muestra una característica importante de los concentrados, que debe ser considerada al definir las diferencias que presente la cinética de los concentrados.

### 3.1.2 Difracción de Rayos-X.

Los rayos-x son radiaciones electromagnéticas, al igual que la luz visible, y lo único que la distingue de las demás radiaciones es su longitud de onda. Hacer incidir rayos-x sobre un cristal permite reconstruir la molécula que forma dicho cristal. De esta forma también es posible identificar cualitativamente la composición de una muestra cristalina, al obtener un patrón de difracción, el cual se puede comparar con los patrones cristalográficos conocidos.

Para los concentrados tratados en el presente estudio, se obtuvieron los patrones de difracción mostrados en la Fig. 8 para el concentrado 1 y Fig. 9 para el concentrado 2.

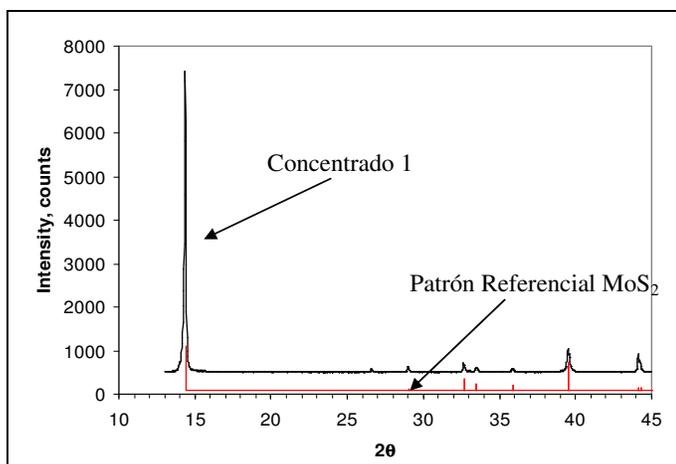


Fig. 8: Patrón de difracción de rayos-x, Concentrado 1.

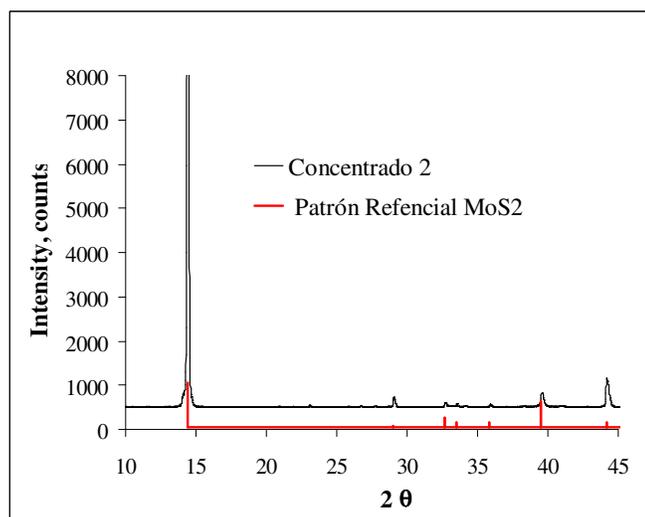


Fig. 9: Patrón de difracción de rayos-x, Concentrado 2.

Cabe destacar que los peaks de las curvas en las figuras, corresponden a los ángulos donde se difracta mayor cantidad de haces de rayos-x, definiendo a su vez, las caras cristalinas que permiten su identificación con los patrones mineralógicos.

Se puede observar una gran coordinación entre los peaks del patrón de los concentrados y los peaks del patrón referencial de  $\text{MoS}_2$ , esto nos dice que los concentrados están compuestos principalmente por Molibdenita, no siendo posible reconocer otra especie dada la gran inexactitud del método para cantidades pequeñas.

### **3.1.3 Caracterización Mineralógica.**

La finalidad de la caracterización mineralógica de los concentrados, es encontrar de manera más precisa los compuestos principales presentes en estos.

Esta herramienta nos entrega una imagen en la que es posible distinguir los compuestos minerales de acuerdo a sus propiedades ópticas, como lo son el color, pleocroismo<sup>1</sup> y anisotropía<sup>2</sup>. Por otra parte, es posible estimar cuantitativamente las cantidades de las especies, mediante el uso de técnicas avanzadas en muestreo y análisis de imágenes, que a raíz de la granulometría fina de los concentrados, son muy complejas y no fueron consideradas en este estudio, dejando esta herramienta solo como una caracterización cualitativa de los concentrados.

#### **3.1.3.1 Caracterización Concentrado 1.**

El Concentrado 1 posee un alto contenido de Cobre, por lo que se espera encontrar una gran cantidad relativa de sulfuros de este metal. El análisis microscópico de este concentrado, nos muestra que efectivamente existe una gran variedad de especies sulfuradas de Cobre, siendo las especies identificadas, las siguientes.

- Molibdenita,  $\text{MoS}_2$
- Calcopirita,  $\text{CuFeS}_2$
- Covelina,  $\text{CuS}$
- Calcosina,  $\text{CuS}_2$
- Bornita,  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$

Las imágenes correspondientes a tales minerales, pueden ser vistas en el Capítulo de Anexos punto B.1, Pág. 53.

---

<sup>1</sup> *Pleocroismo: Característica óptica de cristalografía, que se define por una variación de la reflectividad ante un giro de la muestra.*

<sup>2</sup> *Anisotropía: Característica óptica de cristalografía, que se define por una variación de la reflectividad ante un giro de la muestra en un haz de luz polarizada.*

### *3.1.3.2 Caracterización Concentrado 2.*

El análisis microscópico del Concentrado 2, nos muestra una baja cantidad de especies, siendo las especies identificadas, las siguientes.

- Molibdenita,  $\text{MoS}_2$
- Calcopirita,  $\text{CuFeS}_2$
- Pirita,  $\text{FeS}_2$

Las imágenes correspondientes a tales minerales, pueden ser vistas en el Capítulo de Anexos punto B.2, Pág. 54.

## **3.2 Metodología Experimental.**

La obtención de la información necesaria para realizar los cálculos de cinética, requiere de la realización de experiencias de laboratorio, las cuales deben estar estandarizadas para evitar que el error operacional sea grande. Es así como se presenta el siguiente procedimiento experimental, considerando todas las etapas del desarrollo de cada prueba experimental.

### ***3.2.1 Preparación de muestras.***

En el laboratorio se cuenta con una cantidad aproximada de 8 kg de cada concentrado, por lo que es preciso reducir esta cantidad hasta una muestra manejable y representativa. Para esto se utilizó un cortador rotatorio de 10 recipientes. En una primera etapa se cortó la muestra a la mitad, rescatando recipientes intercaladamente. En la segunda etapa, se cortó la muestra hasta aproximadamente 800 g, (10% de la muestra inicial) rescatando 2 recipientes opuestos. Como medida de seguridad a la mitad “descartada” en la primera etapa, también se le realizó este procedimiento, para así contar con una contra-muestra representativa. El concentrado descartado fue almacenado para usos posteriores.

### ***3.2.2 Preparación de Crisoles.***

Para realizar los experimentos se utilizaron crisoles de arcilla, a los cuales se les cortaba el fondo, formando discos sobre los que se dispondría el mineral, con la finalidad de trabajar con una delgada capa de éste para facilitar la remoción de SO<sub>2</sub> y la adsorción de O<sub>2</sub>. Estos discos al ser muy porosos, fueron tratados con un material desmoldante para poder llenar los vacíos y poder retirar más fácilmente el mineral calcinado una vez usados. Antes de cada uso, los discos, eran limpiados y de ser necesario, se repetía el proceso de “pintado y secado” con material desmoldante.

### ***3.2.3 Procedimiento Experimental.***

Para la realización de los experimentos es necesario contar con un procedimiento detallado de las etapas, con la finalidad de minimizar el error operacional y hacer que los resultados sean comparables entre sí.

Para definir el procedimiento experimental se llevó a cabo una prueba piloto, con el fin de identificar posibles problemas operacionales, estableciéndose materiales necesarios, etapas y metodologías, como sigue:

Materiales:

- Balanza con precisión de 0,0001 g.
- Tamiz malla Tyler 150 (106 µm de abertura).
- Horno Mufla.
- Cronómetro.
- Brochas.
- Regla.
- Cuchara de Laboratorio.
- Mesón de Trabajo amplio.
- Tenazas.
- Guantes de cuero.

Procedimiento:

- 1.- Limpiar elementos y espacios de trabajo.
- 2.- Tamizar el concentrado usando malla Tyler 150, con la finalidad de disolver aglomeraciones. El sobre tamaño debe ser mezclado con el bajo tamaño.
- 3.- Pesar los discos solos.
- 4.- Con la cuchara, agregar concentrado sobre los discos y con la regla esparcir sin presionar, para obtener una superficie uniforme.
- 5.- Pesar los discos con el concentrado.
- 6.- Preparar, de la forma descrita en el punto anterior, 5 discos para cada tiempo de prueba.
- 7.- Encender y programar la temperatura del Horno Mufla.
- 8.- Cuando el horno esté a la temperatura deseada, ubicar los discos en su interior, usando guantes y tenazas, siguiendo el siguiente arreglo: 2 al fondo, 1 al centro y los 2 restantes al inicio. Cerrar la puerta del horno y marcar inicio en el cronómetro.
- 9.- Una vez transcurrido el tiempo de la prueba, retirar los 5 discos, usando guantes y tenazas, y ubicarlos en una zona segura para su enfriamiento.
- 10.- Dejar enfriar los discos durante 1 hora.
- 11.- Pesar los discos calcinados.
- 12.- Preparar sobres de papel, rotulados debidamente, y retirar el calcinado de los discos, poniéndolo dentro de los sobres, según corresponda, y un sobre para cada tiempo.
- 13.- Limpiar elementos y espacios de trabajo.

## **4. RESULTADOS EXPERIMENTALES.**

La información obtenida a través de pruebas experimentales, nos da información relevante en cuanto al comportamiento de las reacciones. Además nos ayuda a estimar las concentraciones de la molibdenita, cuando se cuenta con información química de las calcinas resultantes.

Se realizaron las pruebas de laboratorio para ambos concentrados, obteniéndose lo que en adelante se muestra.

Inicialmente se trabajó con el concentrado 2, debido principalmente a que se poseía menos información de éste, permitiéndonos disminuir el número de tiempos de tostación para el concentrado 1.

### **4.1 Parámetros experimentales.**

Para obtener la información necesaria para el cálculo de la cinética, es necesario definir los rangos de temperaturas sobre los que se va a trabajar, además de los tiempos que se considerarán en los cálculos. Así es como se estableció un rango de temperaturas que va desde los 444 °C a los 640 °C, más específicamente, se establecieron las siguientes temperaturas de trabajo: 444, 480, 520, 540, 580, 600, 640 °C.

Una vez establecidas las temperaturas, se definen los tiempos para los cuales se van a realizar las pruebas, formándose una distribución de tiempos como sigue: 5, 10, 15, 20, 25, 35, 45, 60, 120, 240 y 360 minutos.

Se consideran 5 discos debido a la restricción de espacio dentro del horno y la posición de los elementos calefactores, ubicados en las paredes laterales interiores del horno. La razón principal de colocar el mayor número de discos posibles, es la necesidad de contar con una cantidad mínima de calcina de aproximadamente 10 gramos, cantidad requerida para realizar los análisis químicos. Esto trae consigo una mejora en los resultados, ya que un mayor número de datos aumenta la confianza de los valores obtenidos.

Para el proceso de tostación de la molibdenita, se considera una atmósfera natural, es decir, el oxígeno presente en las reacciones será el ambiental. Cabe destacar que el horno tipo Mufla utilizado, no es un horno herméticamente sellado, por lo que en los cálculos no se considera una atmósfera controlada.

El detalle de los datos obtenidos se puede encontrar en Anexos, punto C, Pág. 55.

## 4.2 Pérdida de Masa.

Como se dijo anteriormente, se inició la etapa experimental con el concentrado 2. La Tabla 4 muestra la reducción porcentual de masa para cada temperatura y tiempo. Se puede notar que no se trabajó con todos los tiempos para algunas temperaturas, esto se debe a que, a partir de cierto tiempo, se obtuvo una tendencia estable en los resultados. La Fig. 10 muestra la gráfica de tal situación, en donde se puede observar a simple vista una tendencia estable en el tiempo.

Tabla 4: Resultados de tostación, Concentrado 2.

Temperatura [°C]	Pérdida relativa de Masa [%]						
	444	480	520	540	580	600	640
Tiempo [min]							
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	11,97	10,71	11,50	11,90	12,67	13,12	12,84
10	11,31	13,04	14,34	14,59	16,15	16,30	15,87
15	11,30	15,92	15,69	15,88	17,32	18,63	17,86
20	15,20	16,39	16,74	17,48	18,46	19,56	19,10
25	13,57	17,80	17,57	18,24	18,80	19,45	18,90
35	16,90	17,68	18,29	18,57	18,87	19,73	18,24
45	13,92	21,20	18,47	18,91	19,28	20,04	19,27
60	13,09	21,29	18,40	19,02	18,75	20,47	19,71
120	15,47	18,28	18,90	18,77			
240	15,48	18,65	19,04				
360	15,60	18,15					

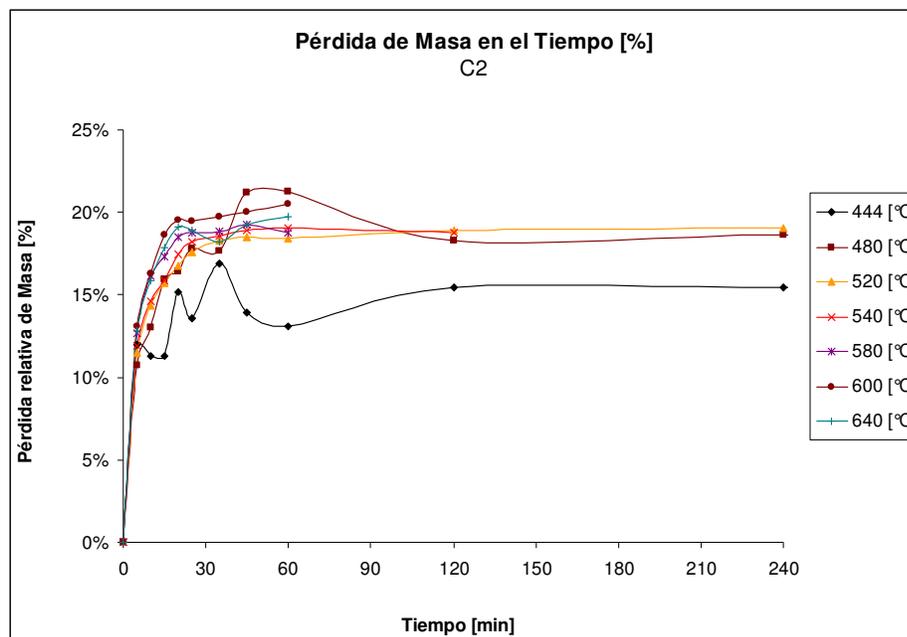


Fig. 10: Gráfica de resultados, Concentrado 2.

Como se puede observar en la gráfica anterior, para las temperaturas menores a 500 °C, las reacciones son bastante erráticas y están lejos de ser útiles para el cálculo. Por lo que no deben ser consideradas en adelante. Para el resto de las curvas, se puede observar que a partir de los 60 minutos, la pérdida de masa se estabiliza, siendo posible descartarla de los análisis posteriores, debido a que no aportan información relevante para la cinética. Con esto la información útil es la representada en la Fig. 11, donde se observa un comportamiento similar de todas las curvas.

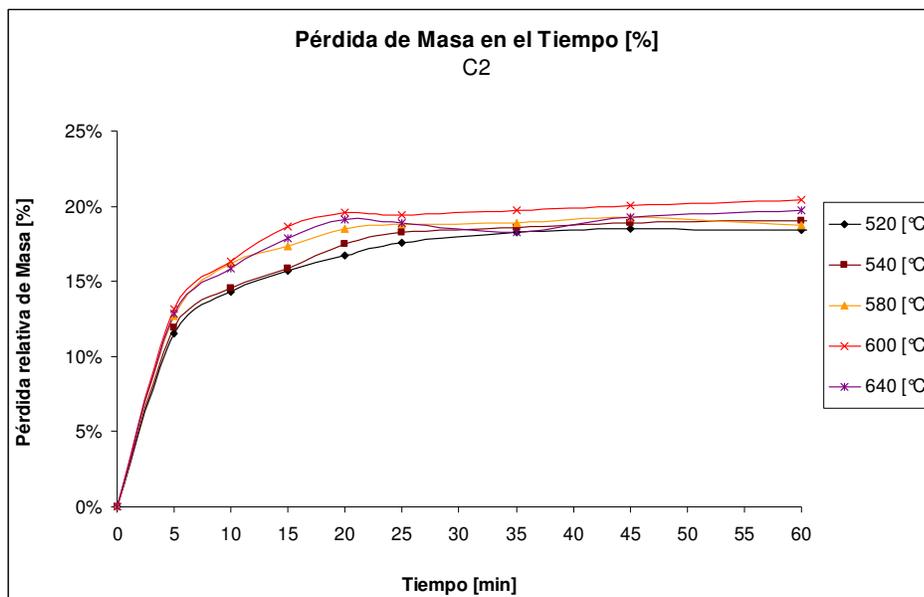


Fig. 11: Gráfica de resultados útiles, Concentrado 2.

Una vez realizadas las pruebas al concentrado 2, se procedió con el concentrado 1. La Tabla 5 muestra la reducción porcentual de masa para cada temperatura y tiempo. Se puede notar que no se trabajó con todos los tiempos para algunas temperaturas, esto se debe a que para las temperaturas bajas se observaba un comportamiento diferente al resto de las temperaturas, por lo que no era necesario continuar con tales pruebas. Por otra parte, se obtuvo una tendencia estable en los resultados en las temperaturas mayores que hacían prescindir del resto de las pruebas. La Fig. 12 muestra la gráfica de los resultados, en donde se puede observar a simple vista una tendencia estable en el tiempo.

Tabla 5: Resultados de tostación, Concentrado 1.

Temperatura [°C]	Pérdida relativa de Masa [%]						
	444	480	520	540	580	600	640
Tiempo [min]							
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	1,14	1,63	2,66	3,21	3,62	3,82	4,57
10	1,65	3,53	5,04	6,11	6,23	6,66	7,55
15	2,61	5,39	6,75	7,33	8,12	8,30	9,77
20	3,43	6,35	7,67	8,44	9,51	9,00	10,88
25	4,60	7,37	8,57	9,17	10,43	10,22	11,42
35	5,47	8,46	9,49	9,54	10,34	10,42	11,76
45	5,82	8,77	9,57	9,77	10,56	10,57	12,16
60	4,78	8,53	9,71	9,70	10,28	10,54	12,75
120			9,65	9,69			
240			9,53				

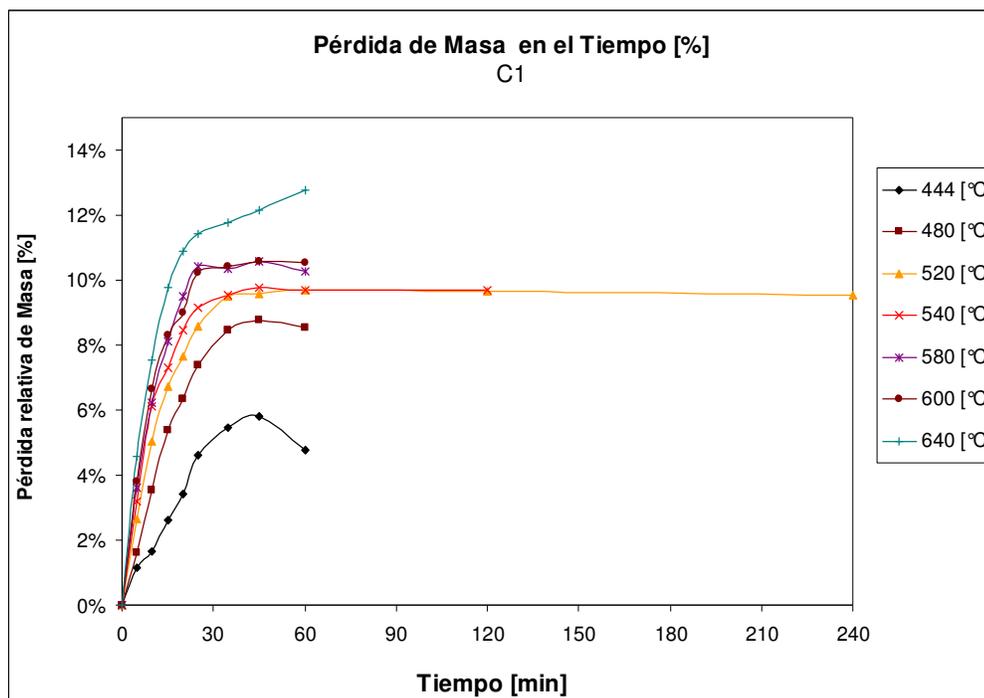


Fig. 12: Gráfica de resultados, Concentrado 1.

Siguiendo la misma metodología usada con el concentrado 2, existen datos que pueden ser descartados de los análisis, debido a que aportan conocimiento de características no relevantes para el cálculo, como por ejemplo la tendencia estable para largos tiempos de tostación. La Fig. 13 muestra los resultados filtrados con dicho criterio, y serán considerados los útiles para el cálculo de la cinética.

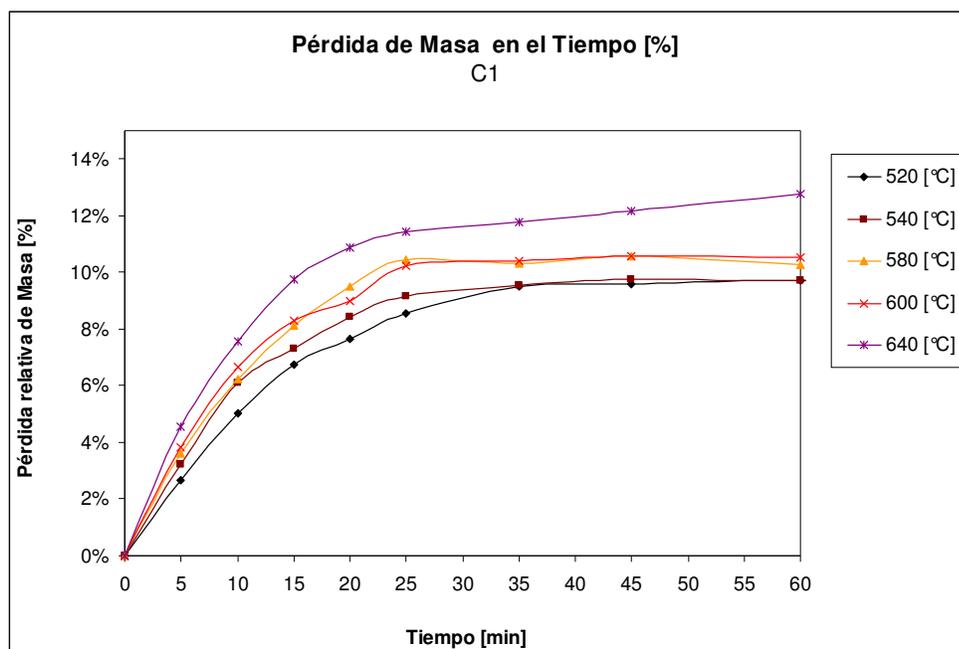


Fig. 13: Gráfica de resultados útiles, Concentrado 1.

### 4.3 Análisis de Difracción de Rayos-X.

La difracción de rayos-x nos da una visión cualitativa de la composición de los calcinados, pudiendo identificarse solo las especies significativas en cuanto a su peso. También nos permite observar el comportamiento de las reacciones y estimar un mecanismo de reacción, a través del conocimiento que aporta cada curva, relacionada con el tiempo a la que fue considerada.

El análisis fue desarrollado para 4 muestras de cada concentrado, tostadas a 600 °C, para los tiempos de exposición de: 5, 10, 20, 45 minutos. Para una mejor visualización de los resultados, se graficarán las intensidades relativas al máximo entre todos los datos, esto nos permite comparar las curvas de una manera más adecuada que al hacerlo con respecto al máximo local, esto porque resultan curvas similares en intensidades.

Se puede ver en la Fig. 14 que para el concentrado 1, existe una clara transformación de la molibdenita, la cual pasa a formar  $\text{MoO}_3$  casi en su totalidad a los 45 minutos, donde es difícil descartar la presencia de  $\text{MoO}_2$ , debido principalmente a que el análisis de rayos-x no es capaz de detectar cantidades menores a un 3%.

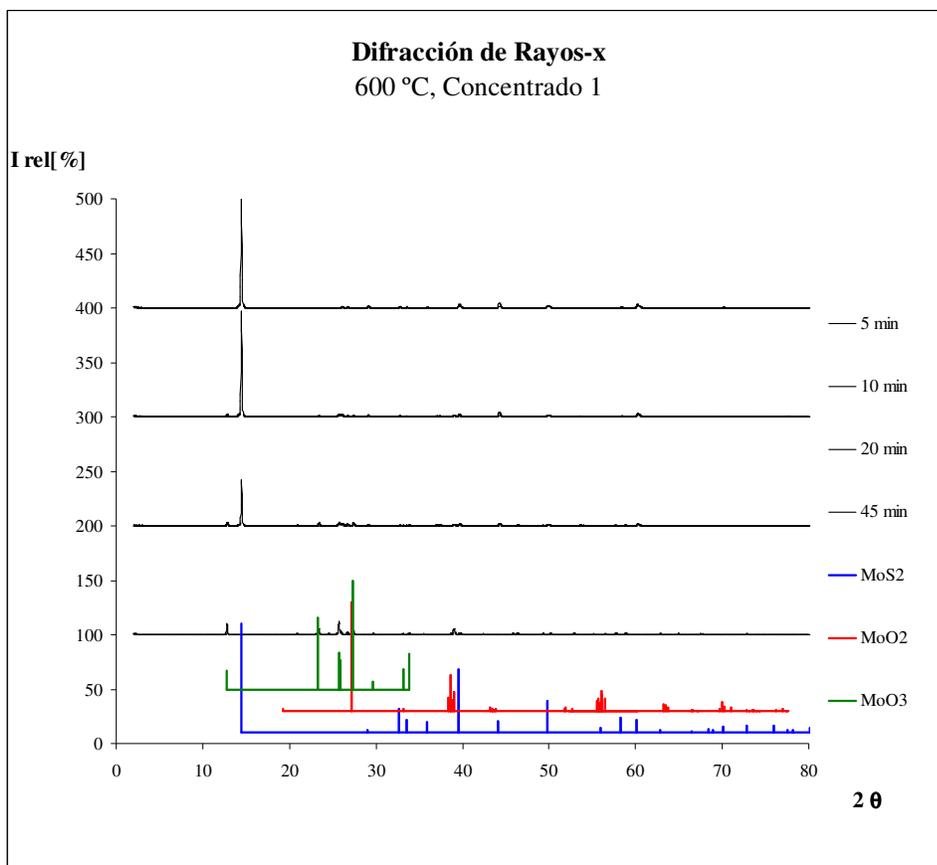


Fig. 14: Difracción de Rayos-x, Concentrado 1 tostado a 600 °C.

En el caso del concentrado 2, Fig. 15, se puede observar la misma tendencia que en el concentrado 1, salvo la disminución más rápida de las intensidades máximas de cada curva. Por otra parte no es correcto descartar la formación de  $\text{MoO}_2$ , por las mismas que en el caso anterior.

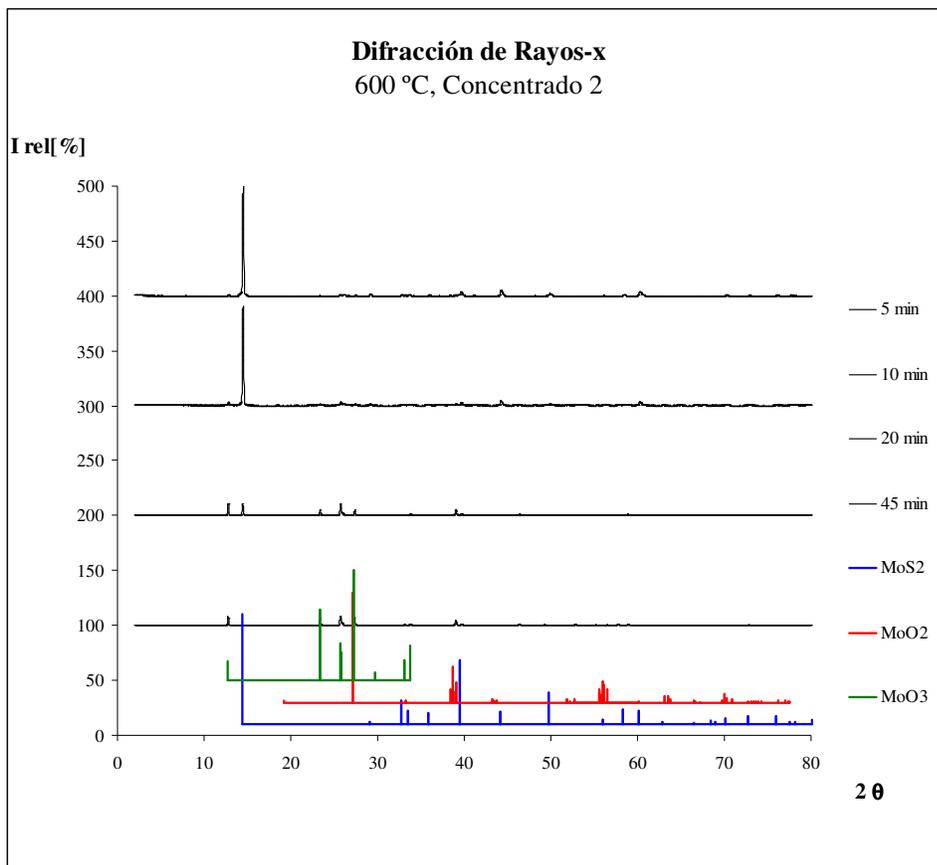


Fig. 15: Difracción de Rayos-x, Concentrado 2 tostado a 600 °C.

#### 4.4 Análisis Químicos.

Los análisis químicos nos permiten estimar cuantitativamente la composición de los calcinados a través del conocimiento de un (os) elemento (s) específico (s). El elemento a estudiar debe ser capaz de permitir una cuantificación de la transformación química, es por esto que para el presente estudio se analizó el azufre, debido a que este elemento se volatiliza a medida que ocurren las reacciones, siendo un buen parámetro para calcular la conversión de la molibdenita, principal fuente de azufre del concentrado, a óxidos de molibdeno.

Para el caso de los óxidos de molibdeno se puede decir que los métodos experimentales para diferenciarlos no son lo suficientemente eficientes por lo que no se llevaron a cabo en este estudio.

Para el caso de los concentrados en estudio, se analizaron muestras de los calcinados correspondientes a los 5, 10, 20, 45 minutos, de la prueba realizada a 600 °C. La Tabla 6 muestra el descenso en la cantidad de azufre en las muestras, lo que se observa más claramente en la Fig. 16.

Tabla 6: Contenido de Azufre de los calcinados de cada concentrado a 600 °C.

Tiempo	S [%]	
	C1	C2
0	36,0	36,3
5	29,2	30,6
10	17,2	22,8
20	9,4	4,1
45	1,5	0,7

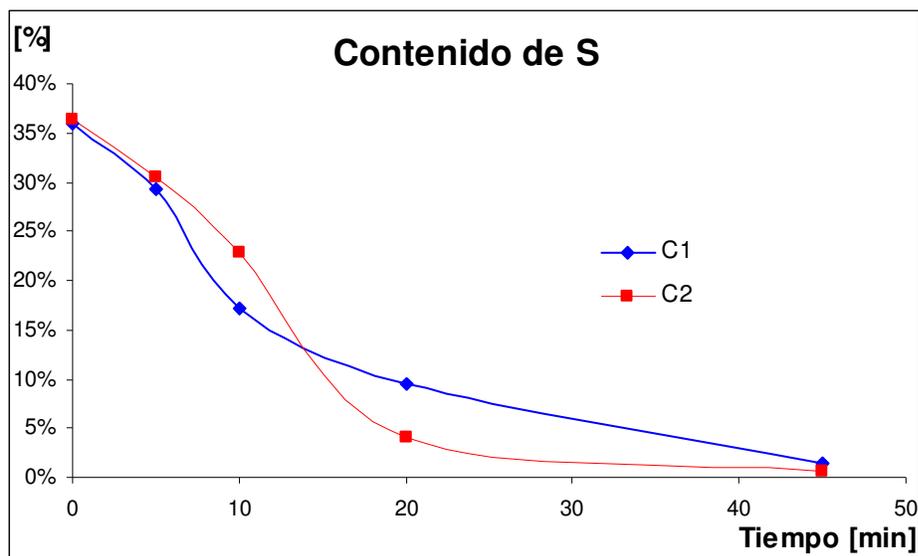


Fig. 16: Contenido de Azufre, Calcinados a 600°C.

De las curvas se puede deducir una gran conversión de la molibdenita, lo que concuerda con la ocurrencia de las reacciones vistas anteriormente. Para el concentrado 2 se puede observar una pérdida de azufre más rápida, con respecto al concentrado 1, a partir de los 10 minutos.

## 5. ANÁLISIS DE RESULTADOS.

El capítulo anterior nos muestra los resultados experimentales y de los análisis realizados a las muestras, por consiguiente es necesario establecer las bases para el cálculo de cinética de tostación.

La composición mineralogía de los concentrados es una variable relevante a la hora de establecer diferencias en los mecanismos de oxidación u otra variable que afecte el resultado de la pérdida de masa en el proceso de tostación. Como se vio en el capítulo 3.1.3, Caracterización de Minerales, el concentrado 1 posee una gran cantidad de sulfuros de cobre que impiden llevar a cabo un balance a partir de los análisis químicos de los concentrados. Asimismo tampoco es posible llevar a cabo una simplificación asumiendo que el cobre se encuentra como calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), debido a que aparecen discordancias con el contenido de Hierro. Para el concentrado 2, en cambio, si es posible realizar este balance, ya que posee 3 especies mineralógicas principales. Como consecuencia de la realización de este balance se produce una subestimación de la cantidad de azufre un poco mayor a un 1%, el que puede estar formando compuestos con las especies del concentrado que no se encuentran incluidas en el análisis químico. La Tabla 7 muestra el resultado de tal balance de especies en el concentrado 2, donde se puede observar el predominio de la molibdenita, siendo las otras especies indetectables mediante un análisis de difracción de rayos-x.

Tabla 7: Balance de especies Concentrado 2.

Especies	[%]	Mo [%]	Cu [%]	Fe [%]	S [%]
$\text{MoS}_2$	83,59	50,10	-	-	33,49
$\text{CuFeS}_2$	1,47	-	0,51	0,45	0,51
$\text{FeS}_2$	1,16	-	-	0,54	0,62
<b>Total</b>	<b>86,23</b>	<b>50,10</b>	<b>0,51</b>	<b>0,99</b>	<b>34,63</b>
<b>Dif.</b>	<b>-1,68</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>-1,67</b>

Esto nos da una base para determinar más específicamente el comportamiento de las reacciones, además de comprobar lo visto en el análisis de difracción de rayos-x del concentrado 2.

Considerando un mecanismo de oxidación directo a  $\text{MoO}_3$  (ecuación 3), la pérdida de masa total esperada termodinámicamente corresponde a un 10,4%, asumiendo una reacción total de la molibdenita.

Ahora si consideramos un mecanismo de reacción indirecto, la pérdida de masa está determinada por la primera etapa de este mecanismo, donde la molibdenita se transforma a  $\text{MoO}_2$  (ecuación 6). Solo si consideramos esta reacción la pérdida de masa alcanza un valor de 20,1%, calculado termodinámicamente y asumiendo una transformación completa. Para poder alcanzar un nivel de 10,4 % obtenido cuando el molibdeno está formando  $\text{MoO}_3$ , es necesaria una ganancia de masa,

que en este mecanismo está explicada por la adsorción química de oxígeno en una segunda etapa (ecuación 9).

### 5.1 Proceso de Tostación.

Si nos enfocamos en los resultados obtenidos experimentalmente podemos decir que la tostación presenta una gran dependencia de la temperatura en ambos concentrados. También es posible notar una gran diferencia en la pérdida de masa entre los concentrados 1 y 2 (Fig. 17), donde el concentrado 2 registra una pérdida cercana al 19% en peso, con respecto al 10% perdido por el concentrado 1.

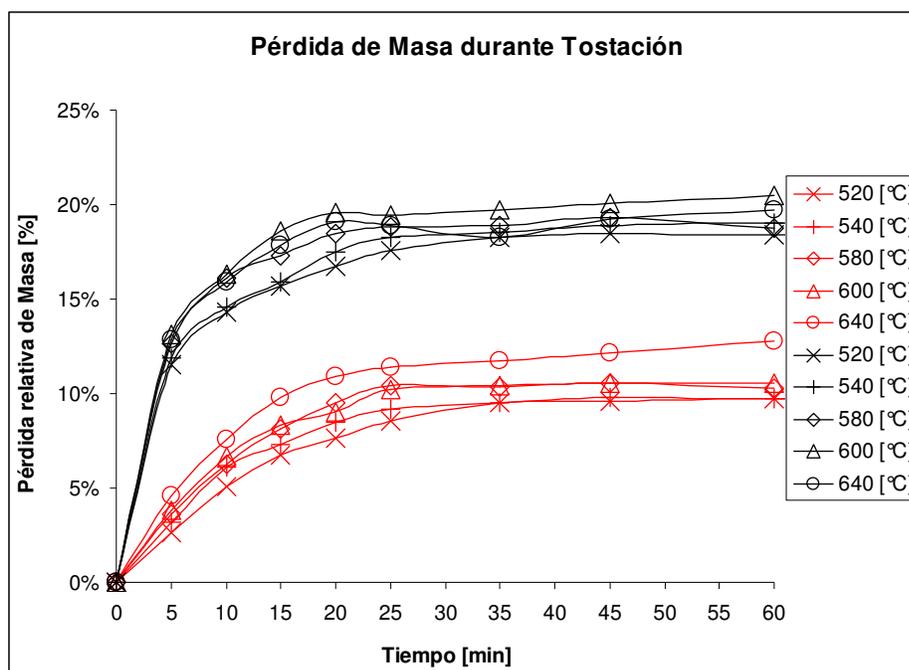


Fig. 17: Pérdida de masa de Concentrados Tostados. En Rojo C1, en Negro C2.

La notoria diferencia en la cantidad de masa perdida durante la tostación de los concentrados, nos sugiere que el concentrado 1 se transforma completamente a  $\text{MoO}_3$  y el concentrado 2 sigue solo la primera etapa del mecanismo indirecto de oxidación. Los análisis de difracción de rayos-x (Fig. 14 y Fig. 15), nos muestran que ambos concentrados logran transformarse casi completamente a  $\text{MoO}_3$  al mayor tiempo en que se consideraron los análisis (45 minutos), demostrando que el concentrado 2 si realiza la transformación de la segunda etapa del mecanismo indirecto de oxidación. En las figuras Fig. 18 y Fig. 19, se muestra la evolución la tostación de la molibdenita, enfocándose en el área donde los peaks de los patrones referenciales son mayores y distintivos. Esto hace evidente la transformación desde la molibdenita hacia el  $\text{MoO}_3$ . Por otro lado la formación de  $\text{MoO}_2$  no es tan evidente como la del  $\text{MoO}_3$ , sin embargo no es posible descartar su formación, debido principalmente a que es un compuesto de transición entre la molibdenita y el  $\text{MoO}_3$ , según el mecanismo indirecto de oxidación, contando siempre con un bajo contenido dentro del sistema. Las Fig. 20 y Fig. 21, muestran el resultado de los análisis de

difracción de rayos-x para un tiempo de 45 minutos y 600 °C, donde se puede observar que el patrón del MoO<sub>2</sub> también se ajusta a las curvas, aunque de una forma menos notoria que para el patrón del MoO<sub>3</sub>.

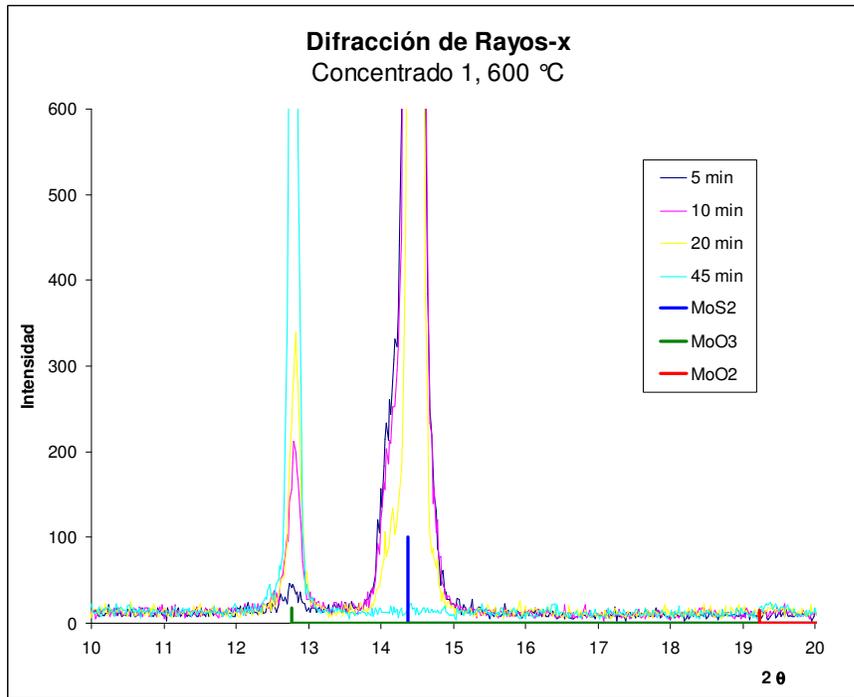


Fig. 18: Difracción de Rayos-x, Concentrado 1 600 °C.

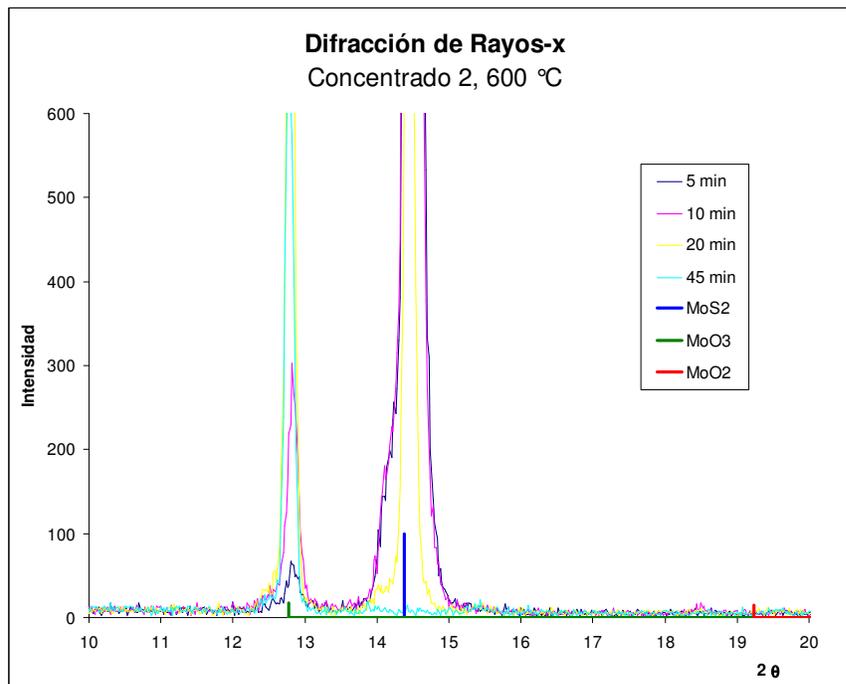


Fig. 19: Difracción de Rayos-x, Concentrado 2 600 °C.

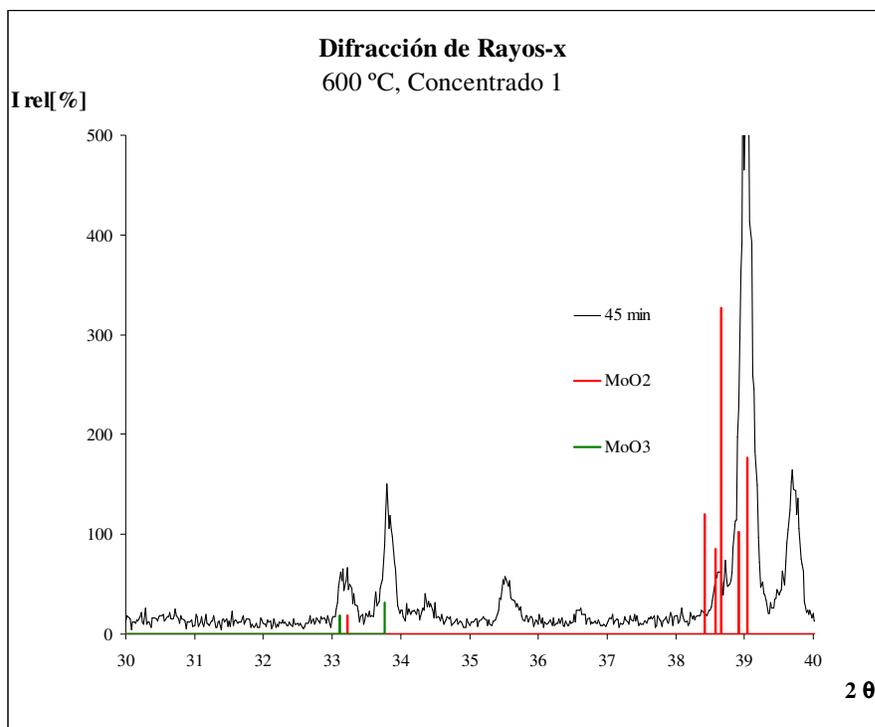


Fig. 20: Difracción de Rayos-x, Concentrado 1 600 °C, 45 minutos.

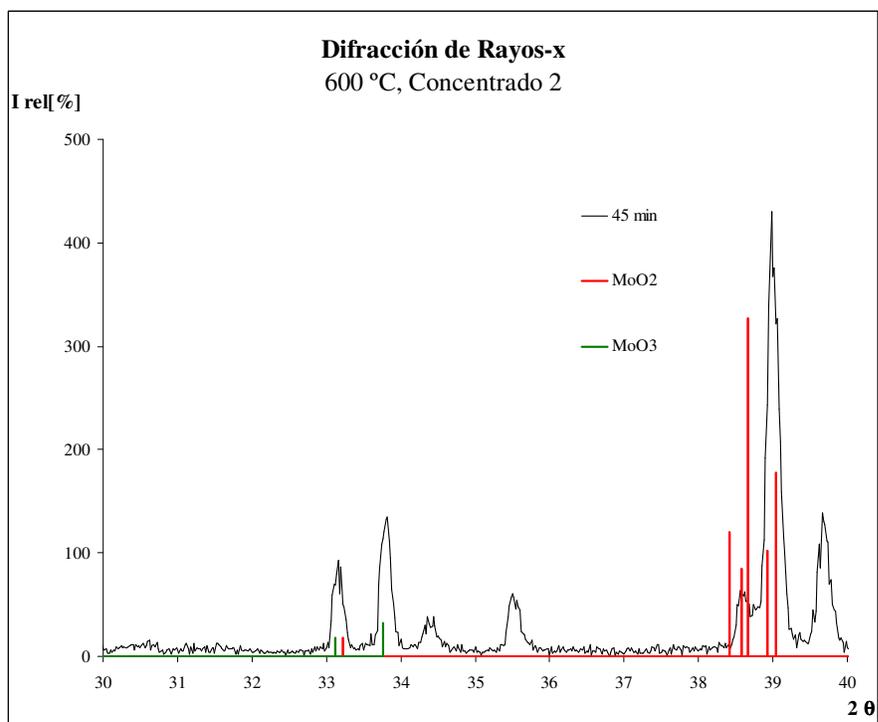


Fig. 21: Difracción de Rayos-x, Concentrado 2 600 °C, 45 minutos.

Considerando estos resultados se midió la humedad de los concentrados, con el fin de determinar si esta es la causa que explica la diferencia de pérdida de masa durante la tostación. La Tabla 8 muestra los resultados de esta medición, donde se consideraron aproximadamente 5 gramos de mineral y se le expuso a una temperatura de 60 °C durante 4 horas (detalles en Anexos punto C.3 Pág. 58). La razón de escoger una temperatura relativamente baja, es que la molibdenita es altamente oxidable bajo condiciones normales y las reacciones se ven favorecidas con el aumento de la temperatura.

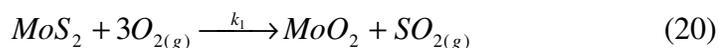
Tabla 8: Humedad de Concentrados.

	Pérdida [%]
C1	0,18
C2	0,53

Como se puede ver, la disminución del peso, producto de la pérdida de humedad (detalles en Anexos punto C.4 Pág. 58), no puede explicar en forma total la gran diferencia que existe entre los concentrados, pero si nos muestra que el concentrado 2 posee una mayor humedad que el concentrado 1, lo que nos permite explicar una parte de la diferencia si se considerando que a mayores temperaturas la humedad y los productos remanentes de la concentración de los concentrados son más susceptibles de volatilizarse.

## 5.2 Cinética de Tostación.

Lo mostrado en los puntos anteriores, nos dice que el mecanismo de oxidación indirecto es el más indicado para explicar el proceso de tostación de estos concentrados (ecuaciones 20 y 21), debido a que no se puede descartar la formación de  $MoO_2$  y existe una transformación efectiva hacia  $MoO_3$ .



Donde  $k_1$  y  $k_2$  representan la constante de velocidad de reacción directa de las reacciones 20 y 21, respectivamente. A partir de lo anterior se puede proponer un modelo el cual considera los siguientes supuestos:

- Las temperaturas de tostación hacen que las reacciones 20 y 21 sean espontáneas, por lo que solo se considerará que las reacciones ocurren en un sentido, es decir, la constante de velocidad de reacción indirecta es insignificante, por lo que no será considerada en los cálculos.

- Los experimentos representan la situación en la cual el ingreso de oxígeno y remoción de  $\text{SO}_{2(g)}$  no son un paso limitante debido a la delgada capa de mineral en los crisoles, por lo que solo las especies sólidas son las de interés. Esto también permite asumir que la reacción no estará limitada por la transferencia de masa en la fase gaseosa.
- El pequeño tamaño del concentrado permite suponer que la difusión de  $\text{O}_2$  y  $\text{SO}_2$  en el sólido no es el paso limitante en la evolución de las reacciones.
- La cinética de reacción se considerará de primer orden con respecto de los reactantes.
- Para el cálculo de la concentración de molibdenita en el concentrado y en los calcinados, se considerará constante la proporción inicial de la cantidad de azufre contenida en la molibdenita con respecto a la total, es decir, la cantidad porcentual del azufre contenido en la molibdenita con respecto al total es constante durante todo el proceso, el azufre remanente se considerará participe de las otras especies presentes en el concentrado, incluyendo las no caracterizadas. Esto hace indiferente el cálculo de  $k_1$  a través de la concentración de azufre o la concentración de molibdenita.

Los análisis químicos nos muestran el descenso en la cantidad de azufre en los calcinados, descenso que se puede relacionar con la pérdida de masa relativa al total de  $\text{MoS}_2$  del sistema, dándonos una idea del comportamiento de las reacciones del mecanismo indirecto con respecto al comportamiento global del sistema. Es así como se puede decir que la pérdida de masa total en el concentrado 1 siempre es menor que la cantidad de masa de azufre perdida durante el proceso de tostación (Fig. 22 a), siendo claro que las reacciones ocurren en el sentido de pérdida y ganancia de masa, respectivamente. En cambio para el concentrado 2, se puede observar un comportamiento bastante distinto, donde durante los primeros 10 minutos de tostación, este concentrado pierde una mayor cantidad de masa que la masa de azufre perdida por las reacciones de oxidación (Fig. 22 b). Esto nos revela que el concentrado 2 posee compuestos que se volatilizan fácilmente en todo el rango de temperaturas para los cuales se realizaron pruebas, incluyendo las pruebas consideradas como no útiles (realizadas a 444 y 480 °C), siendo una característica de gran importancia a la hora de explicar las diferencias vistas en la oxidación de los concentrados.

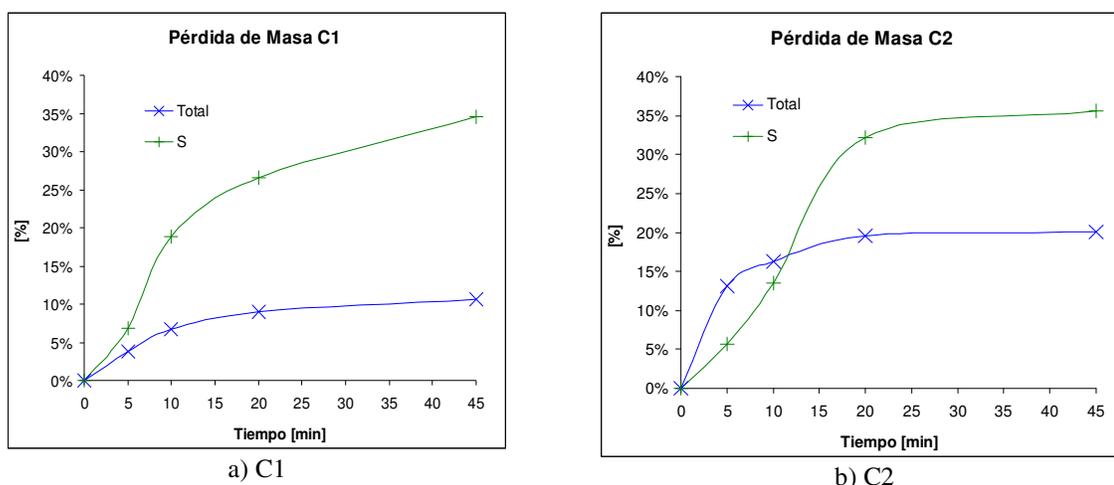


Fig. 22: Pérdida de masa total y de Azufre, Concentrados tostados 600 °C.

Con esta información es posible calcular la concentración de molibdenita en el tiempo para el proceso de tostación, siendo las especies de interés en este estudio, la molibdenita,  $\text{MoS}_2$ , el  $\text{MoO}_2$  y el  $\text{MoO}_3$ , cuyas concentraciones son  $C_A$ ,  $C_B$  y  $C_C$ , respectivamente, expresadas en unidades de  $\text{mol/m}^3$ . La tasa de consumo o generación de estas especies está determinada por las ecuaciones 17, 18 y 19 del punto 2.1.4 del presente estudio. La solución a este sistema de ecuaciones es la siguiente:

$$C_A = C_{A0} \cdot e^{-k_1 t} \quad (22)$$

$$C_B = C_{A0} \cdot \left[ \frac{e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + \frac{e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \right] \cdot k_1 \quad (23)$$

$$C_C = C_{A0} \cdot \left[ 1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} \cdot e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_2 t} \right] \quad (24)$$

Donde  $C_{A0}$  es la concentración inicial de molibdenita y  $t$  el tiempo.

Como se puede observar, la concentración de  $\text{MoO}_2$  y  $\text{MoO}_3$ , ecuaciones 23 y 24, depende de la constante de velocidad de reacción de la segunda etapa del mecanismo indirecto,  $k_2$ , esto hace que la solución numérica a este problema no pueda ser planteada considerando solo la información de los análisis realizados. Para encontrar la solución al problema es preciso ajustar los valores con los resultados experimentales de tostación (pérdida de masa), mediante el siguiente procedimiento:

- 1.- Calcular la concentración de  $\text{MoS}_2$  en el tiempo, a partir de la información de los análisis químicos.
- 2.- Calcular  $k_1$ , usando la concentración de  $\text{MoS}_2$ .
- 3.- Asumir un valor para  $k_2$ .
- 4.- Calcular  $C_A$ ,  $C_B$  y  $C_C$ .
- 5.- Calcular el peso v/s el tiempo, a partir de las concentraciones de las especies.
- 6.- Comparar con el resultado experimental de las pruebas de pérdida de masa.
- 7.- Calcular el error absoluto e iterar hasta encontrar un valor adecuado para  $k_2$ .

La concentración de  $\text{MoS}_2$  para ambos concentrados, mostrada en las Fig. 23 y Fig. 24, muestra una tendencia decreciente en el tiempo, la cual puede ser modelada como una curva exponencial en función del tiempo y de la constante  $k_1$ .

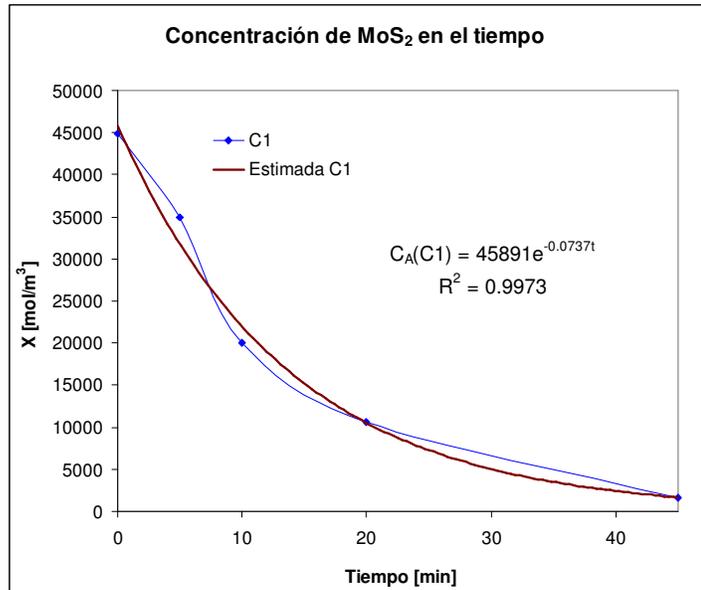


Fig. 23: Concentración de MoS<sub>2</sub>, Concentrado 1.

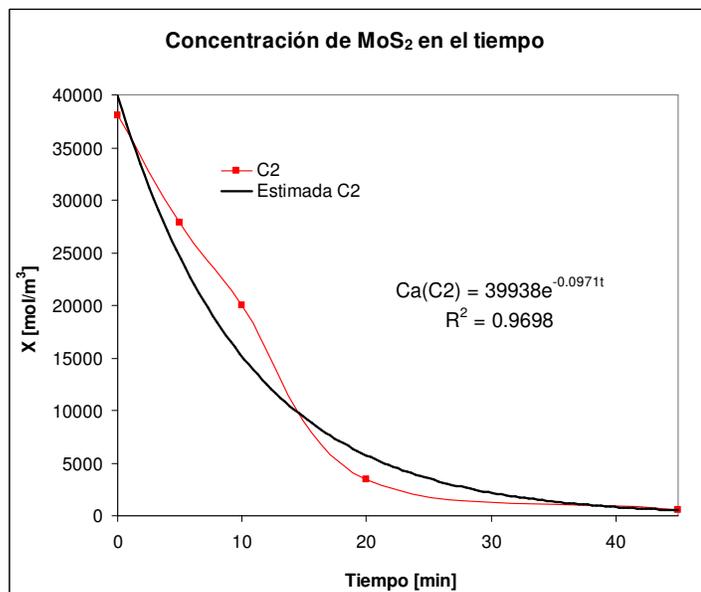
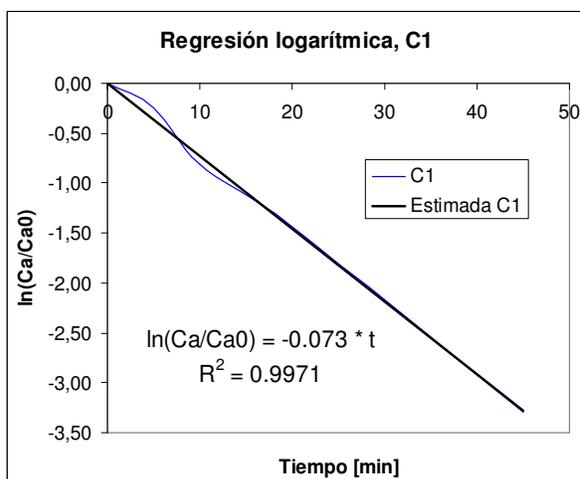
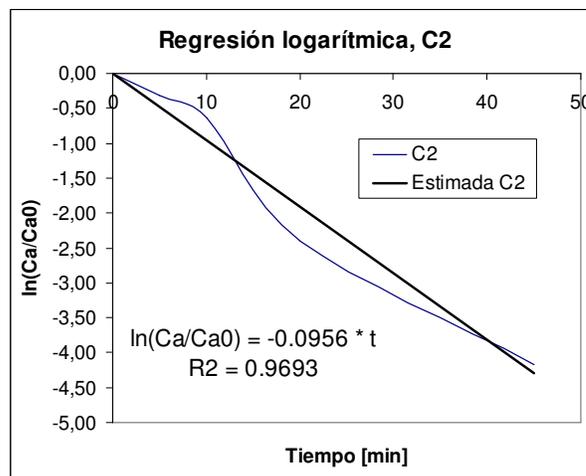


Fig. 24: Concentración de MoS<sub>2</sub>, Concentrado 2.

Para ambos concentrados, la correlación de los datos con la curva estimada representa una buena aproximación de la constante de velocidad de reacción. Sin embargo, esta escapa de representar fielmente los resultados, ya que los valores conocidos (iniciales) no coinciden con los valores estimados, siendo necesario encontrar una mejor estimación. La estimación debe considerar coincidir con los valores conocidos, por lo que para calcularlos es necesario usar una regresión logarítmica de los valores (Fig. 25). El detalle de los cálculos realizados se encuentra en el capítulo de Anexos, punto D, Pág. 60.



a) C1



b) C2

Fig. 25: Gráfico de Regresión logarítmica de Concentraciones de MoS<sub>2</sub>.

Con la corrección realizada se obtuvo una leve disminución del coeficiente de correlación en ambos casos, lo que no significa que no sean buenas aproximaciones. Es por esto que se asume, en adelante, que las constantes de velocidad para la primera etapa del mecanismo son las mostradas en la Tabla 9.

Tabla 9: Constante de Velocidad de Reacción,  $k_1$ .

Concentrado	$k_1$ [1/min]
C1	0,073
C2	0,0956

Para poder estimar el valor de  $k_2$ , es necesario establecer un valor arbitrario, con la finalidad de calcular el error absoluto y luego minimizarlo usando alguna herramienta de cálculo, en nuestro caso, el complemento de MS Excel SOLVER.

Usando la información vista anteriormente (Densidad, Concentración inicial ( $C_{A0}$ ),  $k_1$  y  $k_2$  arbitrario) de cada concentrado, es posible estimar la cantidad de masa perdida estimada a partir de estos valores, si comparamos esta cantidad con la real, podemos corregir el valor de  $k_2$ , hasta minimizar el error absoluto.

Para el Concentrado1, la Fig. 26 muestra la curva de pérdida de masa estimada, obtenida al minimizar el error absoluto. Se puede decir que la estimación realizada representa de manera aceptable los resultados experimentales, por lo que los parámetros usados (Tabla 10), serán considerados como los reales para el cálculo de la evolución del sistema. Como resultado de la aplicación de este método se obtuvo un error absoluto de un 1,2%.

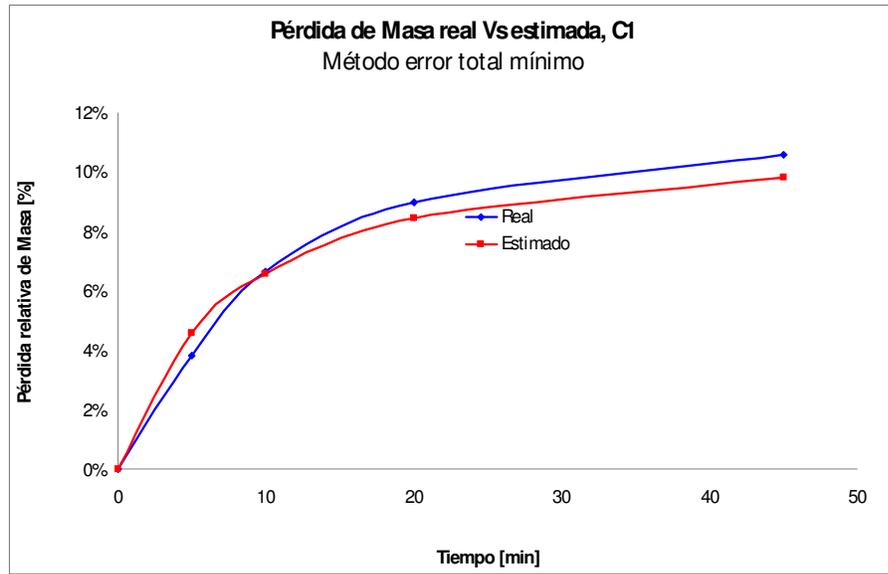


Fig. 26: Pérdida de masa Estimada y Real, Concentrado 1.

Tabla 10: Parámetros Cinéticos óptimos, Concentrado 1.

$k_1$ [1/min]	0,073
$k_2$ [1/min]	0,305
Densidad [ $t/m^3$ ]	$1,68 \cdot 10^6$
$C_{A0}$ [ $mol/m^3$ ]	44.876
$C_{B0}$ [ $mol/m^3$ ]	0
$C_{C0}$ [ $mol/m^3$ ]	0

Haciendo uso de estos parámetros cinéticos, y de un balance dinámico, se puede modelar la evolución del sistema de tostación, graficando las concentraciones de las tres especies del estudio con respecto del tiempo. Es así como se obtuvo lo que se muestra en la Fig. 27, donde se puede observar que los componentes predominantes durante el proceso son la Molibdenita y  $MoO_3$ , formándose una pequeña cantidad de  $MoO_2$  durante los primeros minutos de tostación, lo que concuerda con la información entregada en los análisis de difracción de rayos-x. También cabe destacar que el  $MoO_3$ , se convierte en la especie predominante a partir de los 10 minutos de tostación.

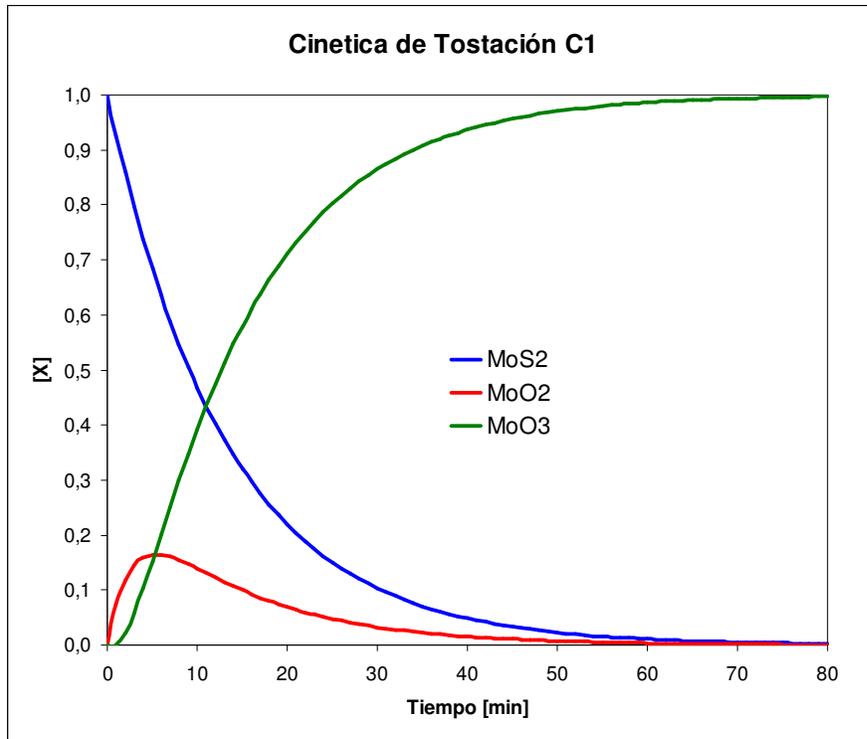


Fig. 27: Evolución de la concentración de las especies, Concentrado 1.

Para el Concentrado 2, la Fig. 28 muestra la curva de pérdida de masa estimada, obtenida al minimizar el error absoluto. Como se puede observar la correlación es deficiente contemplando, también una error absoluto muy elevado, 7,2%. Por otro lado los parámetros obtenidos de esta optimización (Tabla 11), no consideran la formación de  $\text{MoO}_3$ , es decir  $k_2=0$ , lo que claramente contradice la información de los análisis de difracción de rayos-x para este concentrado, donde es claro que el  $\text{MoO}_3$  es la especie predominante al cabo de 45 minutos de tostación. Por esto es necesario establecer otro orden de valores para  $k_2$ , con el fin de hacer más representativos los resultados estimados.

Tabla 11: Parámetros Cinéticos óptimos, Concentrado 2.

$k_1$ [1/min]	0,0956
$k_2$ [1/min]	0
Densidad [ $\text{T}/\text{m}^3$ ]	$1,46 \cdot 10^6$
$C_{A0}$ [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ]	38.051
$C_{B0}$ [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ]	0
$C_{C0}$ [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ]	0

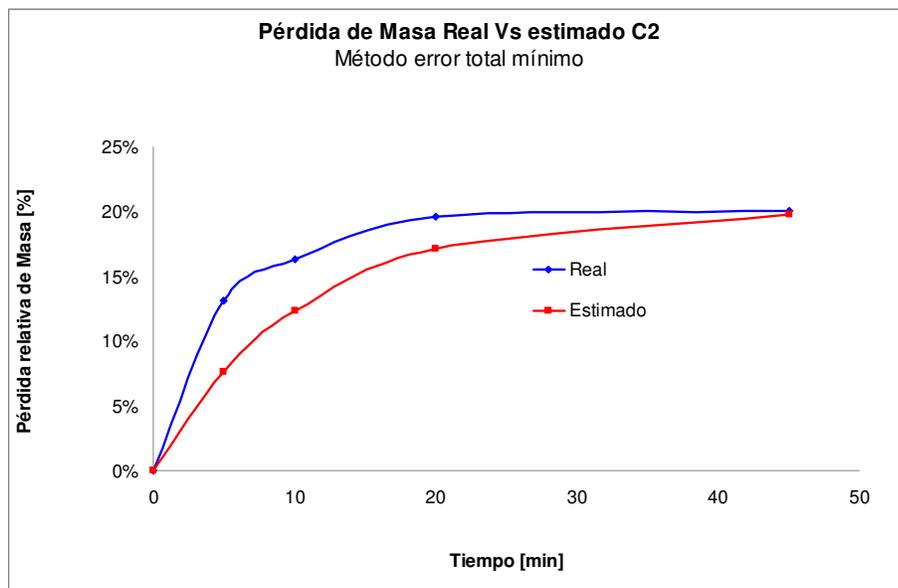


Fig. 28: Pérdida de masa Estimada y Real, Concentrado 2.

Considerando que no es posible modelar el sistema sin incorporar la formación de  $\text{MoO}_3$ , se debe establecer un criterio para asignar un valor a  $k_2$ , que haga que la estimación sea representativa de las reacciones, en lugar del sistema global. Así se definió como criterio que la curva estimada debe conservar una diferencia aproximadamente constante con la real, esto basándose en la comparación de pérdida de masa de azufre con la total, vista en la Fig. 22 b, donde es claro que una gran parte de la masa perdida no corresponde a la parte caracterizada del concentrado 2.

El valor propuesto para  $k_2$  es tal que la diferencia entre los valores estimados y reales es de aproximadamente 10 %. Con esto se logra alcanzar un valor que representa la formación de  $\text{MoO}_3$ , asumiendo que el 10 % de diferencia, no forma parte de las especies caracterizadas del concentrado. La Tabla 12 muestra los nuevos parámetros considerados útiles, para el cálculo de un balance dinámico de especies en el concentrado 2, el cual se muestra en la Fig. 29.

Tabla 12: Parámetros Cinéticos útiles, Concentrado 2.

$k_1$ [1/min]	0,0956
$k_2$ [1/min]	0,3
Densidad [ $\text{T/m}^3$ ]	$1,46 \cdot 10^6$
$C_{A0}$ [ $\text{mol/m}^3$ ]	38.051
$C_{B0}$ [ $\text{mol/m}^3$ ]	0
$C_{C0}$ [ $\text{mol/m}^3$ ]	0

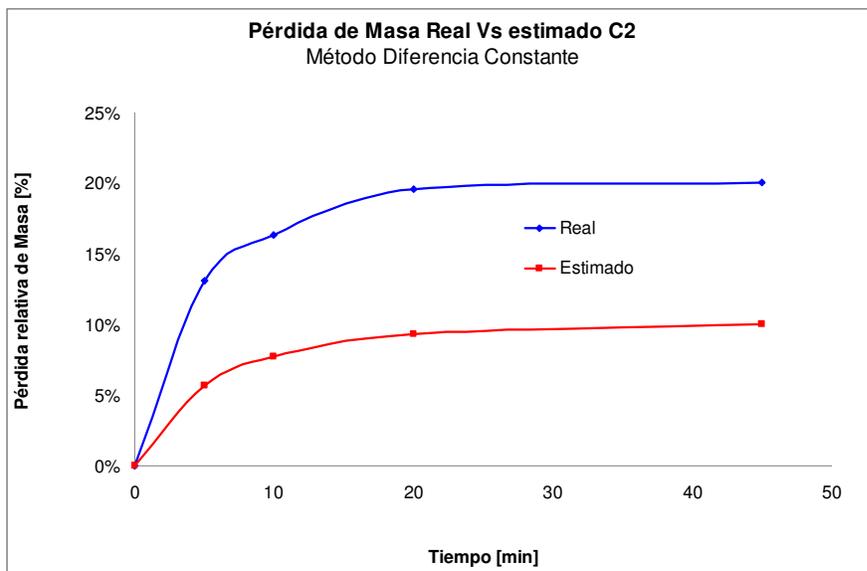


Fig. 29: Pérdida de masa Estimada útil y Real, Concentrado 2.

Con esta información y análogamente al desarrollo realizado al concentrado 1, se puede calcular la evolución de las especies, mediante un balance dinámico, el que se muestra en la Fig. 30. Es posible observar que, al igual que el concentrado 1, las especies predominantes durante todo el proceso son la molibdenita y el  $\text{MoO}_3$ , siendo también formado  $\text{MoO}_2$  en los primeros 10 minutos de tostación principalmente. Después de este tiempo, la  $\text{MoO}_3$  pasa a ser la especie predominante. Toda esta información concuerda con lo visto anteriormente en los análisis de difracción de rayos-x.

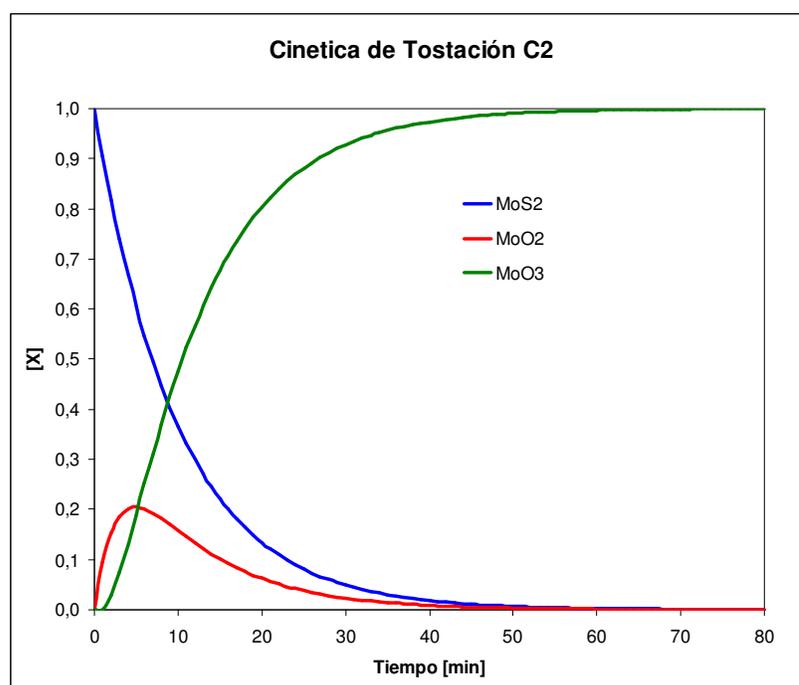


Fig. 30: Evolución de la concentración de las especies, Concentrado 2.

## 6. DISCUSIÓN.

La mayor parte del conocimiento actual sobre los procesos de tostación de molibdenita es relativamente antiguo con respecto a los avances que ha tenido la tecnología. Por lo mismo, crear conocimiento en esta área de la piro metalurgia es de gran importancia para los procesos de tostación actuales, debido a la gran importancia que posee el  $\text{MoO}_3$  en la actualidad.

Los análisis de difracción de rayos-x poseen una sensibilidad limitada que les impide detectar composiciones menores a un 3% en peso, esto es relevante ya que en los concentrados estudiados, la cantidad de cobre es menor a esa cantidad, siendo solo capaz de reconocer exactamente las especies que contienen molibdeno y azufre en los concentrados, que en este caso componen molibdenita,  $\text{MoS}_2$ .

Ante tal límite técnico, surge la opción de la caracterización de minerales, usando un microscopio de reflexión. Con esta herramienta, la identificación de minerales puede hacerse a niveles inferiores a un 3%, siendo una herramienta útil para identificar las especies presentes en el concentrado. Esta herramienta también es útil en la cuantificación de especies solo cuando se trabaja con materiales uniformemente distribuidos, lo que no es el caso de un polvo de concentrado, en el cual la dispersión de especies menores no asegura que las imágenes susceptibles de análisis sean representativas de la muestra del concentrado. Otro factor importante de destacar en este punto, es el tamaño de las partículas, que en ningún caso es mayor a  $150\ \mu\text{m}$ , siendo un tamaño bastante pequeño, lo que aumenta el error en las mediciones a través de imágenes obtenidas en un microscopio. Esto hace a esta herramienta una buena opción de identificar cualitativamente los componentes minerales del concentrado.

El deslame requerido para preparar la briqueta de concentrado para ser visto al microscopio, representa un sesgo en la identificación de los componentes del concentrado, ya que este proceso se lleva a cabo diluyendo el concentrado en alcohol desnaturalizado, el cual puede reaccionar con algunos compuestos, limpiando las partículas del concentrado que no reaccionan y eliminando las partículas con un tamaño menor a los  $10\ \mu\text{m}$ .

Para el cálculo del error absoluto, es necesario considerar la precisión de los equipos utilizados para la medición de masas, el arrastre a través de los cálculos realizados con esos datos y el más significativo, el error experimental. Si nos enfocamos en las dos primeras fuentes de error, el error no supera un 0,03% lo que es insignificante. En cambio si consideramos el error experimental, este alcanza un valor significativo cercano a un 1% en ambos concentrados, si se descartan los valores anómalos, obtenidos con las temperaturas de 444 y 480 °C. El resultado más detallado de los errores experimentales se encuentra junto a las tablas de datos en Anexos, punto C Pág. 55.

La baja disponibilidad de crisoles de alúmina en el laboratorio, junto al alto costo de éstos, condicionaron este estudio utilizar crisoles de arcilla, los cuales poseen mayor porosidad. Para mejorar tal condición fue necesario tratar los crisoles con un material desmoldante, rellenando así los poros y facilitando la extracción de las calcinas. Por otro lado usando éstos crisoles no es posible medir el error ocasionado por el desprendimiento progresivo de granos de arcilla.

Con el aumento de la temperatura, la ocurrencia de sinterización de minerales se hacía más recurrente, representando problemas técnicos para la remoción del calcinado desde los crisoles. Tal efecto cobraba mayor relevancia cuando los tiempos de tostación aumentaban, formándose cúmulos sinterizados en las capas inferiores de los calcinados. La principal razón de la sinterización de los minerales, es la alta temperatura que se genera entre las partículas, debido a las reacciones exotérmicas que ocurren durante la tostación. Esto funde parcialmente las partículas circundantes a los núcleos reactivos, provocando que estas mezclen sus superficies formando una partícula de mayor tamaño.

La diferencia observada en la pérdida de masa de azufre con respecto a la total, dió un indicio de que en el concentrado 2, existen otros elementos que se volatilizan más favorablemente que el azufre de la molibdenita y que no se encuentran descritos en los análisis previos.

La restricción de la información de los análisis químicos, se debe principalmente a las propiedades químicas de las especies de interés de este estudio. La solubilidad del  $\text{MoO}_3$  es solo parcial, haciendo muy ineficiente una determinación de su cantidad mediante la disolución de los calcinados y su posterior análisis químico de molibdeno.

La elección del mecanismo de reacción indirecto, se sugiere a partir de los análisis de difracción de rayos-x, en donde no se puede descartar la formación de  $\text{MoO}_2$ , debido a los límites de la metodología, antes planteados, y a lo discreto de los tiempos en los que se realizaron los análisis. En caso de escoger un mecanismo directo, la solución del problema cinético planteado es más simple y el valor de la constante de velocidad de reacción sería equivalente a la constante de velocidad de reacción de la primera etapa del mecanismo de reacción indirecto. Cabe notar que en ambos casos la concentración de  $\text{MoS}_2$  depende exclusivamente de la constante de velocidad de reacción,  $k_1$ .

La concentración de  $\text{MoS}_2$  en el proceso de tostación, debe representar al menos los valores conocidos, con la finalidad de realizar una estimación basada en los datos obtenidos experimentalmente. Por esto la realización de una regresión logarítmica es necesaria ajustando el valor inicial al valor conocido.

El concentrado 2, presenta una dificultad particular en la determinación de las constantes cinéticas de velocidad, debido a que la información experimental no representa totalmente las reacciones de oxidación de la molibdenita, al mostrar una pérdida de masa mayor a la que se puede alcanzar en la formación de  $\text{MoO}_3$ . Establecer un criterio adecuado para la determinación de la constante cinética, de la segunda etapa del mecanismo de reacción indirecto, podría ser más estricto si se conociera mayor cantidad de información de los calcinados.

El criterio de minimizar el error absoluto, utilizado para la determinación de la constante cinética,  $k_2$ , en el concentrado 1, dió un buen acercamiento a la conducta esperada de las reacciones, siendo una herramienta que nos permite modelar el proceso de tostación a partir de un balance dinámico. Para el caso del concentrados 2, el criterio pretende mostrar un comportamiento de las reacciones similar al encontrado en el concentrado 1, esto debido a que analíticamente, no se encontraron diferencias significativas originadas por los elementos menores, como el cobre.

## 7. CONCLUSIONES.

Los resultados experimentales mostraron que las reacciones involucradas en el proceso de tostación de concentrados de molibdenita, presentan una gran dependencia de la temperatura. Es así como para temperaturas menores a los 500 °C, las reacciones son más lentas y con un menor alcance que para temperaturas mayores, en cuyo caso la velocidad se mantiene aproximadamente constante hasta los 600 °C.

El uso de crisoles de arcilla para la tostación de un polvo concentrado no es aconsejable debido a la alta porosidad y fácil desprendimiento de partículas desde el crisol, a medida que se reutilizan. Esto conforma una fuente de error que es difícil de cuantificar, debido a lo poco notorio del desprendimiento progresivo. Como solución se propone el uso de crisoles de alúmina, material mucho más resistente a las temperaturas y más compacto, no considerado en este estudio por su disponibilidad limitada en el laboratorio, lo que disminuye el desprendimiento de partículas.

La densidad aparente del concentrado 1 es significativamente mayor que la del concentrado 2, esto afecta la transferencia con el fluido gaseoso al poseer una menor cantidad de espacios vacíos por donde el gas pueda fluir.

La diferencia en la pérdida de masa resultante de los experimentos, no representa a un cambio en el mecanismo de oxidación, un error experimental ni la pérdida de humedad, sino más bien a la volatilización de especies no caracterizadas en los análisis realizados a los concentrados.

El comportamiento de las reacciones corresponde a la transformación de molibdenita a  $\text{MoO}_3$ , donde la formación de  $\text{MoO}_2$  no se puede descartar. Es por esto que el mecanismo de reacción indirecto, representa una buena aproximación al proceso real de tostación, siendo útil en la determinación de un modelo cinético para la tostación de la molibdenita.

La remoción de azufre durante el proceso de tostación se lleva a cabo principalmente por la oxidación de la molibdenita. Los modelos de reacción obtenidos a 600 °C, aseguran un contenido de azufre menor a un 1 % a partir de los 60 minutos para el concentrado 1 y de 45 minutos para el concentrado 2.

La presencia de elementos menores como el cobre, no afecta mayormente a la cinética de tostación de los concentrados de molibdenita, ya que se demostró que la diferencia entre la pérdida de masa no corresponde a compuestos intermedios formados por estos elementos y el molibdeno, sino mas bien a la reacción de compuestos no caracterizados. Además los productos de las reacciones no varían de un concentrado a otro, a pesar de la diferencia en el contenido inicial de cobre y la forma en que este se encuentra, pudiendo asumirse que las especies que contienen cobre reaccionan paralelamente a la molibdenita y no en conjunto como se pensaba en el comienzo de este estudio.

El proceso requiere un gran control de la temperatura para evitar la sublimación del  $\text{MoO}_3$ , hecho que toma relevancia por sobre los  $650\text{ }^\circ\text{C}$ . Si bien las pruebas se realizaron a temperaturas menores a esta, las reacciones altamente exotérmicas elevan la temperatura por sobre estos niveles en zonas cercanas a los núcleos reactivos, produciendo sublimación del trióxido en éstas zonas, hecho que fue despreciado en éste estudio.

Una característica limitante del procedimiento experimental, es no renovar la superficie de exposición del concentrado durante la tostación, como en los hornos utilizados industrialmente, donde el concentrado pasa por etapas que lo mueven y mezclan, favoreciendo que el mineral que no ha reaccionado se ponga en contacto con el gas que lo oxidará. Para suplir esta deficiencia del sistema se trabajó con una capa de mineral no mayor a  $2\text{ mm}$  de espesor, asegurándose que el fluido tenga fácil acceso a las capas inferiores del concentrado en el crisol.

## 8. REFERENCIAS.

- [1] G. Olivares Q., Comisión Chilena del Cobre, “*Mercado Internacional y Minería del Molibdeno en Chile*” Registro de Propiedad Intelectual© N°168.474; 2007.
- [2] T. Marin, G. Riveros, A. Warczok., “*Roasting Kinetics of molybdenite concentrates*”, 6<sup>th</sup> Copper Conference, Toronto Canadá, 2007, pp 201 - 217.
- [3] A. Roine, “*HSC Chemistry for Windows*”. Outokumpu Research Oy, Pori, Finland, Versión 5.1, 2002
- [4] Leonard F. Yntema, Allan L. Percy, “*Molibdenum*” En: CLIFFORD A. HAMPEL, “*Rare Metals Handbook*”, Reinhold Publishing Corporation, 1979, pp. 271 – 289.
- [5] L. Coudurier, I. Wirkomirsky and, G. Morizot, “*Molybdenite Roasting and Rhenium Volatilization in a Multiple-Hearth Furnace*”, Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Vol. 79, 1970, C34 – C40.
- [6] I.A. Wirkomirsky, A.P. Watkinson and J.K. Brimacombe, “*Kinetics of Oxidation of Molybdenite*”, Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Vol. 87, 1977, C16 – C22.
- [7] D.G. Lindsay, “*Endako Roasting Practice*”, Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 16, pp. 32 – 36, 1977.
- [8] G.R. Grimes and G. Witkamp, “*Climax Conversion Practice II*”, Journals of Metals, No 2, pp. 17 – 24, 1971.
- [9] L.F. McHugh, J. Godshalk and M. Kuzior, “*Climax Conversion Practice III*”, Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 16, pp. 21 – 24, 1977.
- [10] Hendrick C. Van Ness, Michael M. Abbott, “*Cinética de las reacciones, diseño de reactores y termodinámica*” En: ROBERT H. PERRY, “*Perry's Chemical Engineers' Handbook*”, 6<sup>a</sup> edición en español, McGraw Hill Interamericana, 1992, Sección 4.

## **ANEXOS**

## A. Antecedentes

### A.1 Solución del Sistema de ecuaciones químicas.

El sistema planteado es el siguiente:

$$-r_A = -dC_A/dt = k_1 C_A \quad (25)$$

$$r_D = dC_D/dt = k_2 C_B \quad (26)$$

$$r_B = dC_B/dt = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (27)$$

Donde  $r_i$  es la velocidad de reacción del componente  $i$ ,  $C_i$  la concentración del componente  $i$  y  $t$  el tiempo.

Considerando las siguientes condiciones iniciales se puede calcular los valores de las concentraciones en función de los valores de  $k_1$  y  $k_2$ .

$$C_A(0) = C_{A0} \quad (28)$$

$$C_B(0) = 0 \quad (29)$$

$$C_C(0) = 0 \quad (30)$$

En 25 resulta:

$$\begin{aligned} \frac{dC_A}{dt} &= -k_1 * C_A \\ \Rightarrow \frac{dC_A}{C_A} &= -k_1 * dt \quad / \int \\ \Rightarrow \ln(C_A) &= -k_1 * t + c \\ \Rightarrow \ln\left(\frac{c}{C_A}\right) &= k_1 * t \\ \Rightarrow \frac{c}{C_A} &= e^{k_1 * t} \Big|_0 \\ \Rightarrow c &= C_{A0} \end{aligned}$$

$$\boxed{\Rightarrow C_A = C_{A0} * e^{-k_1 * t}} \quad (31)$$

Si ahora nos enfocamos en 26:

$$\frac{dC_B}{dt} + k_2 C_B = k_1 C_{A0} e^{-k_1 t}$$

Factor integrante :

$$u(x) = \exp \int k_2 dt = e^{k_2 t}$$

$$\Rightarrow e^{k_2 t} \frac{dC_B}{dt} + e^{k_2 t} k_2 C_B = k_1 C_{A0} e^{-k_1 t} e^{k_2 t}$$

$$\Rightarrow (e^{k_2 t} C_B)' = k_1 C_{A0} e^{(k_2 - k_1)t}$$

$$\Rightarrow e^{k_2 t} C_B = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1)t} + c$$

$$\Rightarrow C_B = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + c e^{-k_2 t} \Big|_0$$

$$\Rightarrow c = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1}$$

$$\Rightarrow C_B = k_1 C_{A0} \left( \frac{e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + \frac{e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \right) \quad (32)$$

Finalmente si resolvemos 27:

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_C$$

$$\Rightarrow \frac{dC_C}{dt} = k_2 k_1 C_{A0} \left( \frac{e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + \frac{e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \right) / \int$$

$$\Rightarrow C_C = \frac{k_2 k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} \left( \frac{1}{k_1} e^{-k_1 t} + \frac{1}{k_2} e^{-k_2 t} \right) + c \Big|_0$$

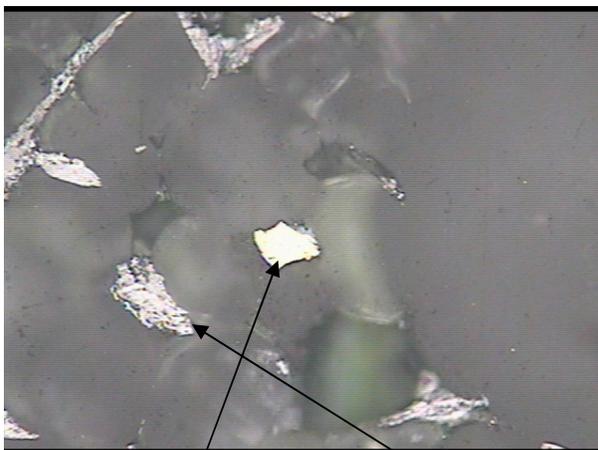
$$\Rightarrow c = C_{A0}$$

$$\Rightarrow C_C = C_{A0} \left[ 1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right] \quad (33)$$

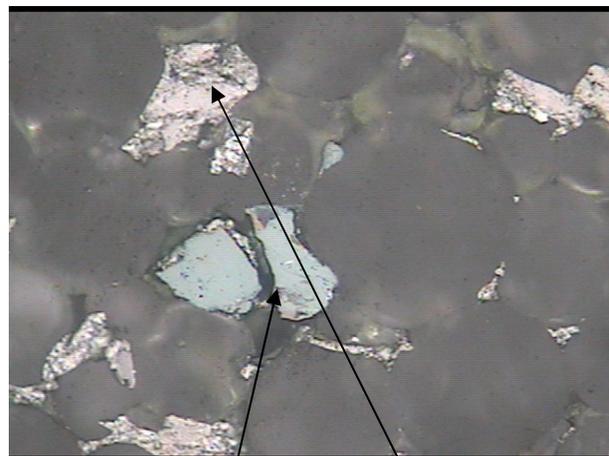
Las ecuaciones 31, 32 y 33 representan la solución al sistema propuesto.

## B. Antecedentes Experimentales.

### B.1 Caracterización Concentrado 1.



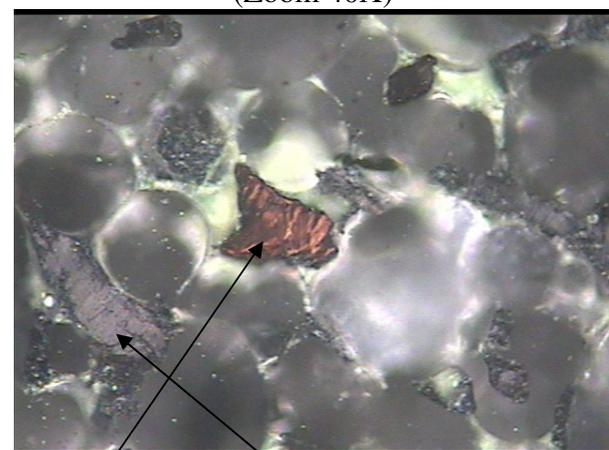
Calcopirita y Molibdenita  
(Zoom 40X)



Calcosina y Molibdenita  
(Zoom 40X)



Covelina y Molibdenita  
(Zoom 40X)

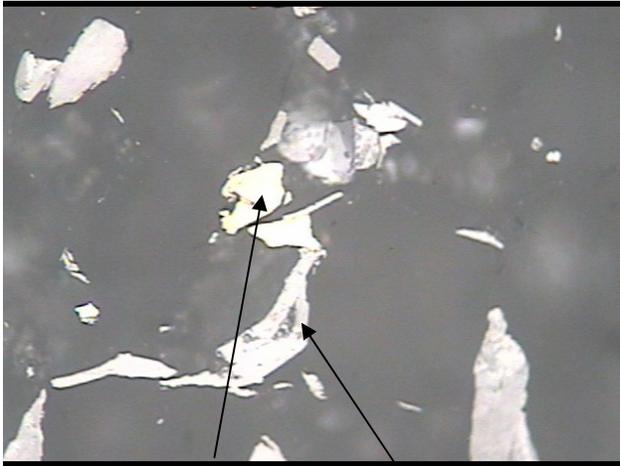


Covelina y Molibdenita (Nikol Cruzado)  
(Zoom 40X)

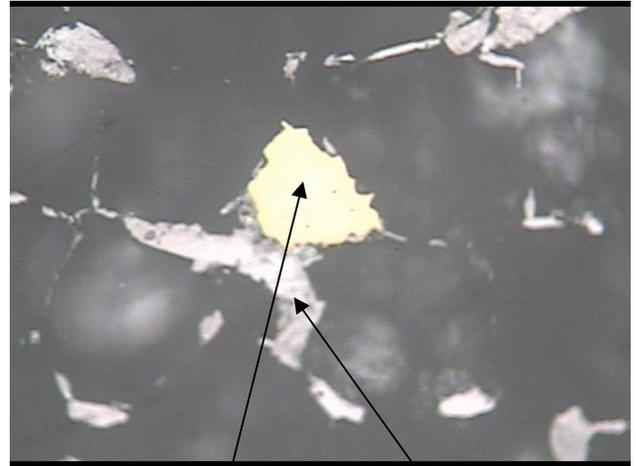


Calcopirita, Bornita y Molibdenita  
(Zoom 40X)

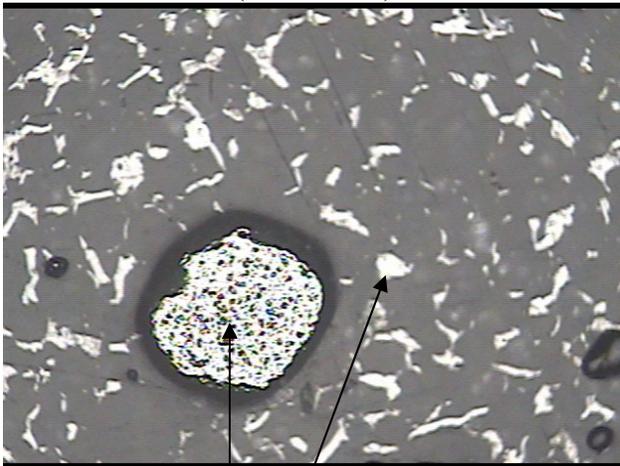
**B.2 Caracterización Concentrado 2.**



Calcopirita y Molibdenita  
(Zoom 40X)



Calcopirita y Molibdenita  
(Zoom 40X)



Pirita y Molibdenita  
(Zoom 20X)

## C. Resultados Experimentales.

### C.1 Resultados Concentrado 1.

Tabla 13: Resultados experimentales, Concentrado 1, 444 a 540 °C.

T° [C]	Tiempo [min]	M inicial [g]	M final [g]	W loss	Error
444	5	11,9533	11,8176	1,14%	0,03%
444	10	12,4659	12,2598	1,65%	0,13%
444	15	12,2893	11,9683	2,61%	0,26%
444	20	12,5453	12,1144	3,43%	0,16%
444	25	12,3257	11,7589	4,60%	0,13%
444	35	12,5761	11,8880	5,47%	0,58%
444	45	12,0005	11,3026	5,82%	0,54%
444	60	12,1816	11,5988	4,78%	1,16%
480	5	12,0599	11,8631	1,63%	0,09%
480	10	12,5526	12,1092	3,53%	0,26%
480	15	12,0642	11,4141	5,39%	0,41%
480	20	12,0824	11,3154	6,35%	0,33%
480	25	11,5393	10,6884	7,37%	0,33%
480	35	11,8402	10,8389	8,46%	0,19%
480	45	11,6369	10,6168	8,77%	0,09%
480	60	12,2343	11,1908	8,53%	0,10%
520	5	11,9784	11,6599	2,66%	0,19%
520	10	12,0823	11,4730	5,04%	0,33%
520	15	11,9052	11,1019	6,75%	0,47%
520	20	12,3740	11,4253	7,67%	0,30%
520	25	12,2446	11,1951	8,57%	0,29%
520	35	12,2567	11,0939	9,49%	0,13%
520	45	12,1909	11,0241	9,57%	0,09%
520	60	11,8134	10,6665	9,71%	0,06%
520	120	12,5409	11,3309	9,65%	0,08%
520	240	11,8147	10,6890	9,53%	0,14%
540	5	12,2596	11,8665	3,21%	0,36%
540	10	12,4382	11,6787	6,11%	0,98%
540	15	12,2665	11,3679	7,33%	0,36%
540	20	12,2003	11,1700	8,44%	0,35%
540	25	12,3467	11,2147	9,17%	0,22%
540	35	12,7339	11,5190	9,54%	0,06%
540	45	12,4101	11,1980	9,77%	0,06%
540	60	12,2576	11,0680	9,70%	0,03%
540	120	11,7068	10,5729	9,69%	0,14%

Tabla 14: Resultados experimentales, Concentrado 1, 580 a 640 °C.

<b>T° [C]</b>	<b>Tiempo [min]</b>	<b>M inicial [g]</b>	<b>M final [g]</b>	<b>W loss</b>	<b>Error</b>
580	5	12,3810	11,9333	3,62%	0,27%
580	10	12,8851	12,0825	6,23%	0,36%
580	15	12,6043	11,5805	8,12%	0,42%
580	20	12,2077	11,0468	9,51%	0,23%
580	25	12,1419	10,8758	10,43%	0,20%
580	35	12,5204	11,2264	10,34%	0,08%
580	45	12,4432	11,1293	10,56%	0,06%
580	60	12,7208	11,4134	10,28%	0,08%
600	5	11,7569	11,3079	3,82%	0,35%
600	10	12,4045	11,5779	6,66%	0,55%
600	15	12,2808	11,2614	8,30%	0,31%
600	20	11,9616	10,8854	9,00%	0,41%
600	25	12,1203	10,8817	10,22%	0,14%
600	35	12,5318	11,2259	10,42%	0,06%
600	45	12,2744	10,9765	10,57%	0,11%
600	60	12,0317	10,7634	10,54%	0,34%
640	5	12,1580	11,6022	4,57%	0,33%
640	10	12,3939	11,4586	7,55%	0,54%
640	15	11,7148	10,5697	9,77%	0,39%
640	20	11,6284	10,3637	10,88%	0,35%
640	25	11,5077	10,1934	11,42%	0,19%
640	35	12,2560	10,8150	11,76%	0,12%
640	45	11,8449	10,4045	12,16%	0,05%
640	60	12,3249	10,7531	12,75%	0,22%

## C.2 Resultados Concentrado 2.

Tabla 15: Resultados experimentales, Concentrado 2, 444 a 540 °C.

T° [C]	Tiempo [min]	M inicial [g]	M final [g]	W loss	Error
444	5	8,1680	7,1901	11,97%	0,65%
444	10	7,0400	6,2439	11,31%	0,32%
444	15	7,6750	6,8081	11,30%	0,12%
444	20	9,3540	7,9323	15,20%	1,40%
444	25	10,0269	8,6665	13,57%	1,29%
444	35	10,1523	8,4364	16,90%	2,47%
444	45	8,3248	7,1664	13,92%	2,66%
444	60	8,4636	7,3553	13,09%	0,24%
444	120	8,2012	6,9326	15,47%	1,96%
444	240	9,9889	8,4430	15,48%	0,62%
444	360	10,1966	8,6060	15,60%	0,36%
480	5	8,4191	7,5170	10,71%	0,17%
480	10	8,2455	7,1699	13,04%	0,57%
480	15	8,3569	7,0266	15,92%	0,56%
480	20	8,6254	7,2116	16,39%	0,21%
480	25	8,7743	7,2121	17,80%	0,18%
480	35	8,6049	7,0835	17,68%	0,23%
480	45	8,7999	6,9346	21,20%	1,00%
480	60	8,9944	7,0799	21,29%	0,76%
480	120	9,1317	7,4622	18,28%	0,37%
480	240	9,7265	7,9126	18,65%	0,09%
480	360	10,4970	8,5917	18,15%	0,13%
520	5	9,9213	8,7801	11,50%	0,13%
520	10	9,3040	7,9699	14,34%	0,53%
520	15	9,5287	8,0339	15,69%	0,57%
520	20	9,6049	7,9971	16,74%	0,57%
520	25	9,2261	7,6055	17,57%	0,22%
520	35	8,9065	7,2772	18,29%	0,09%
520	45	9,1789	7,4832	18,47%	0,18%
520	60	9,6932	7,9101	18,40%	0,11%
520	120	9,7392	7,8989	18,90%	0,05%
520	240	9,4502	7,6510	19,04%	0,09%
540	5	9,5326	8,3986	11,90%	0,24%
540	10	9,8466	8,4104	14,59%	0,54%
540	15	10,0174	8,4269	15,88%	0,72%
540	20	9,4873	7,8288	17,48%	0,62%
540	25	9,6996	7,9304	18,24%	0,39%
540	35	9,5261	7,7572	18,57%	0,05%
540	45	9,8559	7,9926	18,91%	0,09%
540	60	9,6738	7,8335	19,02%	0,15%
540	120	10,3608	8,4163	18,77%	0,15%

Tabla 16: Resultados experimentales, Concentrado 2, 580 a 640 °C.

T° [C]	Tiempo [min]	M inicial [g]	M final [g]	W loss	Error
580	5	9,7052	8,4753	12,67%	0,28%
580	10	10,1018	8,4708	16,15%	1,13%
580	15	10,3034	8,5185	17,32%	0,60%
580	20	10,0873	8,2248	18,46%	0,33%
580	25	9,8833	8,0251	18,80%	0,20%
580	35	10,0813	8,1793	18,87%	0,17%
580	45	9,9789	8,0546	19,28%	0,04%
580	60	10,0258	8,1464	18,75%	0,34%
600	5	9,5487	8,2956	13,12%	0,23%
600	10	9,7707	8,1781	16,30%	0,55%
600	15	9,7284	7,9158	18,63%	0,65%
600	20	7,4348	5,9807	19,56%	0,27%
600	25	10,3883	8,3681	19,45%	0,39%
600	35	10,2237	8,2066	19,73%	0,12%
600	45	10,0722	8,0537	20,04%	0,36%
600	60	9,9140	7,8850	20,47%	0,45%
640	5	9,9141	8,6412	12,84%	0,34%
640	10	10,1821	8,5657	15,87%	0,50%
640	15	9,8858	8,1204	17,86%	0,34%
640	20	9,4921	7,6789	19,10%	0,50%
640	25	10,1766	8,2531	18,90%	0,22%
640	35	10,7053	8,7522	18,24%	1,80%
640	45	10,1068	8,1594	19,27%	0,14%
640	60	10,0164	8,0418	19,71%	0,15%

### C.3 Cálculo de Humedad de los Concentrados.

Tabla 17: Cálculo de Humedad de los Concentrados.

	Peso Inicial [g]	Peso Final [g]	Pérdida [%]
C1	4,9997	4,9909	0,18
C2	4,4	4,3765	0,53

### C.4 Cálculo de la Densidad Aparente de los Concentrados.

Tabla 18: Cálculo de la Densidad Aparente de los Concentrados.

Densidades	Peso [g]	Vol. [ml]	Densidad [g/cm3]
C1	7,9019	4,7	1,68
C2	7,1521	4,9	1,46

### C.5 Error de Arrastre

Fórmulas:

$$q = \frac{x}{y} \Rightarrow \frac{\delta q}{|q|} \approx \frac{\delta x}{|x|} + \frac{\delta y}{|y|}$$

$$q = x \pm y \Rightarrow \delta q \approx \delta x + \delta y$$

Tabla 19: Ejemplo de cálculo de error de arrastre debido a la precisión de la balanza.

<b>D</b> <b>[g]</b>	<b>+/-</b>	<b>D+M</b> <b>[g]</b>	<b>+/-</b>	<b>D+M final</b> <b>[g]</b>	<b>+/-</b>	<b>M inicial</b> <b>[g]</b>	<b>+/-</b>	<b>M final</b> <b>[g]</b>	<b>+/-</b>	<b>Dif</b>	<b>+/-</b>	<b>W loss</b> <b>[%]</b>	<b>+/-</b>
44,6463	0,0001	46,4590	0,0001	46,2358	0,0001	1,8127	0,0002	1,5895	0,0002	0,2232	0,0004	12,31	0,02%
46,2380	0,0001	48,2570	0,0001	48,0229	0,0001	2,0190	0,0002	1,7849	0,0002	0,2341	0,0004	11,59	0,02%
40,8381	0,0001	42,3836	0,0001	42,2036	0,0001	1,5455	0,0002	1,3655	0,0002	0,1800	0,0004	11,65	0,03%
44,4206	0,0001	45,8037	0,0001	45,6241	0,0001	1,3831	0,0002	1,2035	0,0002	0,1796	0,0004	12,99	0,03%
41,5647	0,0001	42,9724	0,0001	42,8114	0,0001	1,4077	0,0002	1,2467	0,0002	0,1610	0,0004	11,44	0,03%
217,7077	0,0005	225,8757	0,0005	224,8978	0,0005	8,1680	0,0010	7,1901	0,0010	0,9779	0,0020	11,97	0,03%

## D. Análisis de Resultados.

### D.1 Cálculo de Concentración de MoS<sub>2</sub>, Concentrado 1.

Tabla 20: Cálculo de la Concentración de Azufre, Concentrado 1.

Tiempo [min]	Pérdida %	Volumen [m <sup>3</sup> ]	Densidad [g/m <sup>3</sup> ]	%S	Moles Inicial	Moles Final	[S] [mol/m <sup>3</sup> ]
0	0,00	5,9E-07	1,68E+06	36,0	0,01	0,01	18875,78
5	3,82	5,9E-07	1,62E+06	29,2	0,01	0,01	14725,65
10	6,66	5,9E-07	1,57E+06	17,2	0,01	0,01	8417,47
20	9,00	5,9E-07	1,53E+06	9,4	0,01	0,00	4485,24
45	10,57	5,9E-07	1,50E+06	1,5	0,01	0,00	703,33

Tabla 21: Cálculo de la Concentración de Molibdenita, Concentrado 1.

Tiempo [min]	%S MoS <sub>2</sub>	%MoS <sub>2</sub>	Moles Inicial	Moles Final	[MoS <sub>2</sub> ] [mol/m <sup>3</sup> ]
0	34,29	85,59	0,03	0,03	44876,46
5	27,81	69,42	0,03	0,02	35009,68
10	16,38	40,89	0,03	0,01	20012,21
20	8,95	22,35	0,03	0,01	10663,48
45	1,43	3,57	0,03	0,00	1672,13

## D.2 Cálculo de Concentración de MoS<sub>2</sub>, Concentrado 2.

Tabla 22: Cálculo de la Concentración de Azufre, Concentrado 2.

Tiempo [min]	Pérdida %	Volumen [m <sup>3</sup> ]	Densidad [g/m <sup>3</sup> ]	%S	Moles Inicial	Moles Final	[S] [mol/m <sup>3</sup> ]
0	0,00	6,9E-07	1,46E+06	36,3	0,01	0,01	16523,91
5	13,12	6,9E-07	1,27E+06	30,6	0,01	0,01	12101,28
10	16,30	6,9E-07	1,22E+06	22,8	0,01	0,01	8686,96
20	19,56	6,9E-07	1,17E+06	4,1	0,01	0,00	1501,32
45	20,04	6,9E-07	1,17E+06	0,7	0,01	0,00	254,79

Tabla 23: Cálculo de la Concentración de Molibdenita, Concentrado 2.

Tiempo [min]	%S MoS <sub>2</sub>	% MoS <sub>2</sub>	Moles Inicial	Moles Final	[MoS <sub>2</sub> ] [mol/m <sup>3</sup> ]
0	33,49	83,59	0,03	0,03	38051,35
5	28,23	70,47	0,03	0,02	27866,89
10	21,04	52,50	0,03	0,01	20004,38
20	3,78	9,44	0,03	0,00	3457,24
45	0,65	1,61	0,03	0,00	586,72

### D.3 Cálculo de las Regresiones Logarítmicas.

Tabla 24: Regresión Logarítmica Concentrado 1.

t	Ln(Ca/Ca0)	k
0	0,00	0
5	-0,25	0,0497
10	-0,81	0,0808
20	-1,44	0,0719
45	-3,29	0,0731

Tabla 25: Estadísticas de la Regresión Logarítmica, Concentrado 1.

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coeficiente de correlación múltiple	0,9986
<b>Coeficiente de determinación R<sup>2</sup></b>	<b>0,9973</b>
R <sup>2</sup> ajustado	0,9963
Error típico	0,0795
Observaciones	5

Tabla 26: Regresión Logarítmica Concentrado 2.

t	Ln(Ca/Ca0)	k
0	0,00	0
5	-0,31	0,0623
10	-0,64	0,0643
20	-2,40	0,1199
45	-4,17	0,0927

Tabla 27: Estadísticas de la Regresión Logarítmica, Concentrado 2.

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coeficiente de correlación múltiple	0,9848
<b>Coeficiente de determinación R<sup>2</sup></b>	<b>0,9698</b>
R <sup>2</sup> ajustado	0,9597
Error típico	0,3528
Observaciones	5

#### D.4 Estimación de la Pérdida de Masa.

Tabla 28: Concentraciones estimadas, Concentrado 1.

t	Ca	Cb	Cc	Moles		
				a	b	c
0	44876,46	0,00	0,00	0,0267	0,0000	0,0000
5	31153,09	6728,89	6994,48	0,0185	0,0040	0,0042
10	21626,37	6135,17	17114,92	0,0129	0,0036	0,0102
20	10421,94	3247,01	31207,51	0,0062	0,0019	0,0186
45	1680,20	528,56	42667,70	0,0010	0,0003	0,0254

Tabla 29: Pérdida de Masa estimada, Concentrado 1.

Masa			Total	Wloss
a	b	c		
4,2726	0,0000	0,0000	4,2726	0,00%
2,9660	0,5120	0,5988	4,0769	4,58%
2,0590	0,4669	1,4653	3,9912	6,59%
0,9923	0,2471	2,6718	3,9111	8,46%
0,1600	0,0402	3,6529	3,8531	9,82%

Tabla 30: Pérdida de Masa real y estimada y error total, Concentrado 1.

Wloss			
Tiempo	Real	Estimado	Error
0	0,00%	0,00%	0
5	3,82%	4,58%	5,8E-05
10	6,66%	6,59%	5,77E-07
20	9,00%	8,46%	2,88E-05
45	10,57%	9,82%	5,71E-05
Error Total			1,20%

Tabla 31: Concentraciones estimadas, Concentrado 2.

t	Ca	Cb	Cc	Moles		
				a	b	c
0	38051,35	0,00	0,00	0,0226	0,0000	0,0000
5	23592,68	7063,49	7395,18	0,0140	0,0042	0,0044
10	14627,99	5955,60	17467,77	0,0087	0,0035	0,0104
20	5623,40	2586,01	29841,94	0,0033	0,0015	0,0177
45	515,27	240,97	37295,11	0,0003	0,0001	0,0222

Tabla 32: Pérdida de Masa estimada, Concentrado 2.

Masa			Total	Wloss
a	b	c		
3,6228	0,0000	0,0000	3,6228	0,00%
2,2462	0,5375	0,6331	3,4169	5,68%
1,3927	0,4532	1,4955	3,3414	7,77%
0,5354	0,1968	2,5549	3,2871	9,27%
0,0491	0,0183	3,1930	3,2604	10,00%

Tabla 33: Pérdida de Masa real y estimada y error total, Concentrado 2.

Wloss			
Tiempo	Real	Estimado	Error
0	0,00%	0,00%	0
5	13,12%	5,68%	0,005
10	16,30%	7,77%	0,007
20	19,56%	9,27%	0,011
45	20,04%	10,00%	0,01
Error Total			18,30%