



TOSTACION CON REDUCCIÓN CARBOTÉRMICA APLICADO A LA MOLIBDENITA

Ivana Orozco^a, Vanesa Bazán^a, Rodolfo Lara^a

^aInstituto de Investigaciones Mineras - Universidad Nacional de San Juan, Av. Libertador Gral. San Martín 1109 Oeste, San Juan Argentina.

RESUMEN

En el marco de las tecnologías limpias no sólo es importante maximizar la producción y minimizar los costos, sino también evitar la contaminación del medio ambiente, es por tal razón que se deben desarrollar investigaciones con el objetivo de mitigar las emanaciones de gases que ocasionan serios problemas al medio ambiente [1]. Un ejemplo de tecnologías limpias en el uso de los métodos pirometalúrgicos convencionales es el proceso de reducción carbotérmica. La reducción directa de sulfuros permite realizar una tostación donde se logran concentrar metales como molibdeno, empleando un agente captador de azufre el CaO, junto a un agente reductor en este caso es el carbón (C), evitando la contaminación del aire con gases tóxicos como el SO₂ [2, 3, 4, 5, 6].

En este trabajo se estudian concentrados provenientes de minerales sulfurados ricos en cobre, hierro y molibdeno. Los mismos fueron obtenidos a través de distintos procesos de flotación, tales como: flotación Rougher y flotaciones diferenciales dando origen a diferentes leyes. Los concentrados se sometieron al proceso de reducción carbotérmica en donde se estudiaron los parámetros de trabajo. Se ajustaron los valores del agente captador y reductor para los cuales son capaces de retener las mayores concentraciones de azufre. Se fijó la temperatura y el tiempo óptimo de trabajo para alcanzar la mayor recuperación de metales como el Molibdeno.

ABSTRACT

The aim of the Clean Technologies also considers the environment protection, not only the production maximization and the costs minimization. For that reason, is necessary to increase the knowledge on the gases emission generated by pirometallurgy process that could cause serious environment problems [1]. In conventional pirometallurgy processes, the carbothermic reduction constitutes a good alternative. The sulphides direct reduction allows to carry out a roasting process which promotes the increase of metals concentration, such as molybdenum, using a CaO to capture sulphur, together with carbon (C) as a reductor agent. This process represent a good alternative to prevent air pollution with toxic gases emissions, for example SO₂ [2, 3, 4, 5, 6].

In this paper, concentrates of ores constituted by copper, iron and molybdenum sulphides were studied. The samples were obtained through various flotation processes, such as: Rougher flotation and differential flotation, giving different laws. The concentrates were subjected to carbothermal reduction process and the working parameters were studied. The better values of the sensor, reducing agent associated to a higher sulphur retention, temperature and working time, were established. This values were applied to the samples to achieve maximum recovery of metals such as Molybdenum.



Magister Ivana Marcela Orozco Santander

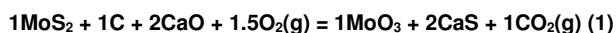
Se graduó como Ingeniera en Alimentos en 2005 en la Universidad Nacional de San Juan. Obtuvo el grado de Magister en Metalurgia Extractiva en el año 2013, actualmente realiza su Doctorado en Ingeniería de Procesamiento de Minerales en la misma universidad. Es Profesor Asociado Exclusivo en las Cátedras "Química" y "Química Analítica". Se desempeña en el Instituto de Investigaciones Mineras de la Universidad de San Juan y realiza trabajos de investigación y de transferencia de tecnologías en temas relacionados al análisis instrumental del tratamiento de minerales.

INTRODUCCIÓN

Diversos metales no ferrosos como el molibdeno, cobre, zinc, níquel, cobalto, antimonio, etc. Se obtienen principalmente a partir del tratamiento de concentrados de sulfurados metálicos utilizando métodos pirometalúrgicos convencionales. Durante el transcurso de una tostación se producen oxidaciones que generalmente no se llevan a cabo en una sola etapa, dando origen inevitablemente a importantes liberaciones de gases contaminantes como el SO₂, siendo muy tóxicos para la atmósfera circundante. Este inconveniente es analizado dentro del marco de las tecnologías limpias, donde no sólo es de importancia maximizar la producción y minimizar los costos, sino también no contaminar el medio ambiente. Es por tal razón, que se deben desarrollar investigaciones con el objetivo de mitigar las emanaciones de gases que ocasionan serios problemas al entorno [1]. A tal fin, se plantea efectuar un estudio aplicando reducción carbotérmica de sulfuros que permite realizar una tostación en donde se obtienen concentraciones mayores de metales como molibdeno, empleando un agente captador de azufre como el CaO, junto a un agente reductor como es el carbón C. De este modo se evita la contaminación del aire con gases tóxicos como el SO₂ [2, 3, 4, 5, 6].

El mecanismo de la reducción carbotérmica de sulfuros en presencia de CaO es complejo debido a que involucra reacciones sólido-sólido, y reacciones sólido-gas. Adicionalmente involucra la formación de compuestos intermediarios sólidos y gaseosos, muchos de los cuales no han sido identificados plenamente como se ha informado en la literatura [1, 2]. La ecuación

general (1) que gobierna el proceso de reducción carbotérmica para el molibdeno es:



Los concentrados se sometieron al proceso de reducción carbotérmica, en una primera etapa se estudiaron los parámetros del proceso, en donde se determinan las condiciones óptimas de operación. Se ajustan los valores del agente captador (CaO) y reductor (C), para los cuales se logran retener las mayores concentraciones de azufre en la muestra tostada, con una menor liberación de SO₂ a la atmósfera. Además, se establecen la temperatura y el tiempo óptimo de trabajo para alcanzar la mayor recuperación de los metales.

METODOLOGÍA Y RESULTADOS

En este trabajo se analizan concentrados provenientes de minerales sulfurados ricos en cobre, hierro y concentraciones bajas de molibdeno. Los mismos fueron obtenidos de distintos procesos de flotación: Rougher y diferenciales donde se obtuvieron muestras con diferentes leyes para ambos métodos. La composición química se determinó mediante técnicas volumétricas con ataque de digestión ácida y posterior lectura con espectrofotometría de absorción atómica en el equipo Perkin Elmen AA 100, la determinación de azufre total se realiza mediante la técnica ASTM C-25, para los elementos de Cu, Fe y Mo, se utilizaron técnicas específicas para cada uno. En las tablas N° 1 y N° 2 se presenta las composiciones químicas de los concentrados obtenidos.

Tabla 1. Composición química de los concentrados sulfurados provenientes de flotación Rougher

Muestras.	Mo (%)	Cu (%)	S (%)	Fe (%)	CaO (%)	MgO (%)	Otros (%)
R1	0,43	27,69	32,51	30,61	0,18	0,17	7,83
R2	0,50	26,81	31,30	28,01	0,18	0,08	12,52
R3	0,64	26,09	31,01	30,45	0,18	0,17	11,35
R4	0,83	25,77	31,01	31,89	0,18	0,10	9,40
R5	0,94	24,71	29,91	31,14	0,22	0,36	12,54

Tabla 2. Composición química de los concentrados sulfurados provenientes de flotación diferenciales

Muestras	Mo (%)	Cu (%)	S(%)	Fe(%)	CaO(%)	MgO(%)	Otros(%)
D1	1,22	9,54	33,57	17,00	7,59	5,89	24,34
D2	2,11	9,98	19,53	17,51	6,49	7,69	36,17
D3	2,89	10,5	25,06	11,35	7,75	6,45	35,25

Con el objetivo de estudiar la composición mineralógica de las muestras, se realiza difracción de rayos X (DRX) empleando el Difractómetro Philips WP 1011. Se determina en las muestras la presencia de minerales de cobre y hierro como calcopirita ($CuFeS_2$) y pirita (FeS_2), ésta última en menor proporción. Además, se verifica la presencia de otros minerales como la molibdenita (MoS_2). En base a la información obtenida se diseñan distintos ensayos:

- 1- Evaluar la influencia de la temperatura. Se consideran ensayos a: 500 °C, 600 °C, 700 °C y 800 °C.
- 2- Incidencia del tiempo. A tal fin se realizan ensayos sobre las muestras considerando distintos tiempos desde 15 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min hasta 180 min.
- 3- Variación de razones molares para el CaO con respecto al Mo y C (Mo:CaO:C). Las variaciones son: 1:1:1; 1:0,5:1; 1:2:1; 1:3:1.
- 4- Variación de razones molares para el C con respecto al Mo y CaO (Mo:CaO:C). Las relaciones son las siguientes: 1:0,5:1; 1:0,5:0,5; 1:0,5:2; 1:0,5:3.

Las muestras obtenidas, se caracterizaron y sometieron a ensayos a escala de laboratorio de tostación carbotérmica. Se procesaron muestras con una masa inicial 1,00 g, medidos en balanza de precisión de 4 dígitos. Se colocaron en crisoles de porcelana con el objetivo de no ingresar contaminantes y se trataron en hornos de mufla.

Ensayos sobre muestras de concentrados provenientes de Flotaciones Rouger

Variación de Temperatura - Variación de Tiempos

Los concentrados provenientes de este tipo de flotaciones se sometieron a diferentes condiciones de tostación mediante el método de reducción carbotérmica. Las muestras se introducen en el horno de mufla, se aplican condiciones de una temperatura fija (500 °C, 600 °C, 700 °C y 800 °C) y tiempos variables. Para cada temperatura se corrieron los mismos tiempos de tostación de 15 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min hasta 180 min. Cabe aclarar que los ensayos anteriores se realizaron dejando fijas las razones molares para el CaO y C con respecto al Mo, ellas son 1:1:1 (Mo:CaO:C). El producto obtenido se analizó mediante un ataque de digestión ácida, con posterior lectura en espectrofotometría de absorción atómica.

Variación de razones molares (Mo:CaO:C).

Una vez fijadas la temperatura de tostación, para la cual se obtuvo el máximo valor del molibdeno, se comenzó a trabajar con las variaciones molares. Inicialmente se varió el CaO con respecto al Mo, dejando fija la concentración del C. Luego se fija la relación molar del CaO y se varía la relación estequiométrica del C con respecto al Mo.

Ensayos sobre muestras de concentrados provenientes de Flotaciones Diferenciales

Variación de Temperatura -Variación de Tiempos y Variación de razones molares (Mo:CaO:C)

Para los concentrados provenientes de flotaciones diferenciales, se contemplaron las mismas condiciones de las muestras provenientes de flotaciones rougers.

Las muestras se introdujeron en un horno de mufla a una temperatura fija y tiempos variables. Cabe aclarar que los

ensayos se realizaron dejando fijas las razones molares para el CaO y C con respecto al Mo (Mo:CaO:C). Se aplicaron las condiciones óptimas de trabajo encontradas para las muestras obtenidas mediante flotaciones rougers, 1:0,5:1 (Mo:CaO:C).

El tratamiento de las muestras fue realizado a temperaturas: 500 °C, 600 °C, 700 °C y 800 °C. Para cada temperatura se corrieron los tiempos de tostación desde: 15 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min y 180 min.

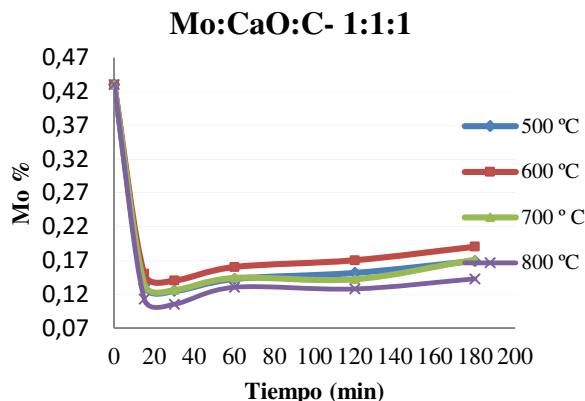


Figura 1. Efecto de la temperatura en la muestra R1 - Flotaciones Rougers.

La figura 1, permite comprobar que las condiciones más favorables se obtienen a 600 °C, debido a que se obtuvo una mejor recuperación de Mo, aunque se destaca una disminución considerable del elemento durante los primeros 15 min. A partir de este tiempo, las curvas de tostación presentan un comportamiento levemente ascendente. Esto se debe a que la muestra enfrenta en los primeros 15 minutos un gran choque térmico produciendo la liberación al ambiente de un cierto porcentaje de molibdeno arrastrado por las altas concentraciones de hierro que presentan. En la figura 2 se puede observar que a los 600 °C el comportamiento es en forma ascendente desde el principio, en cambio el resto de las temperaturas descienden considerablemente.

DISCUSIÓN

Se correlacionan los resultados de los ensayos realizados sobre concentrados procedentes de flotaciones rouger y diferenciales contemplando la influencia de la temperatura y los tiempos. En la figura 1 y 2, se muestra la comparación de los resultados de la tostación carbotérmica para ambos tipos de muestra, tomando como base el comportamiento de R1 y D1. Se han tomado estas muestras a modo de ejemplo ya que las demás (R2 a R3 y D2 a D3) manifiestan el mismo comportamiento.

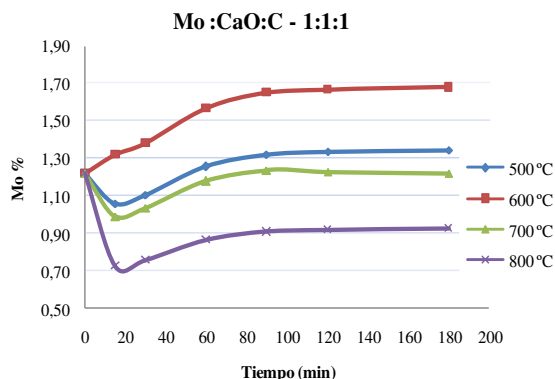
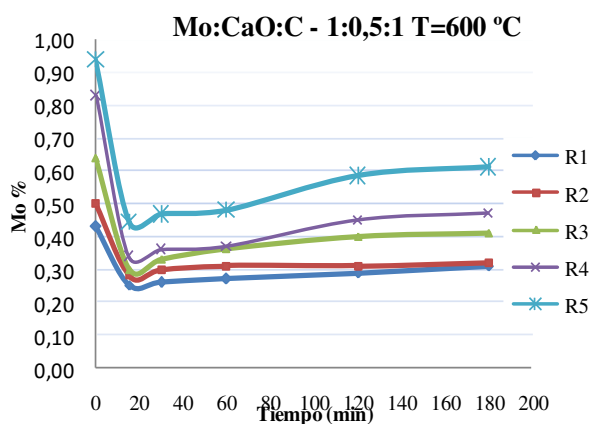


Figura 2. Efecto de la temperatura en la muestra D1. Flotaciones Diferenciales.

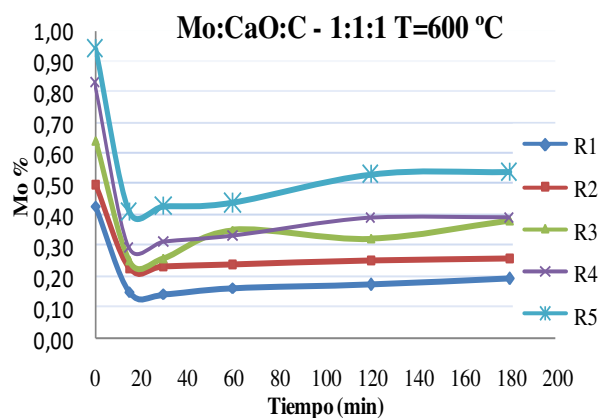
Una justificación termodinámica de la elección de los 600 °C es que en la ec. (1) se obtiene el MoO₃. Donde la tostación carbotérmica se realiza normalmente entre 500 y 600 °C. Pero a 600 °C y de acuerdo a las concentraciones de SO₂ y O₂ existentes en la atmósfera de tostación (muy bajas en SO₂ y altas en O₂), la fase más estable es el MoO₃. Cabe destacar que la temperatura de sublimación del MoO₃ es de 700 °C este valor es determinante en la elección de la temperatura de trabajo.

Variación de razones molares (Mo:CaO:C)

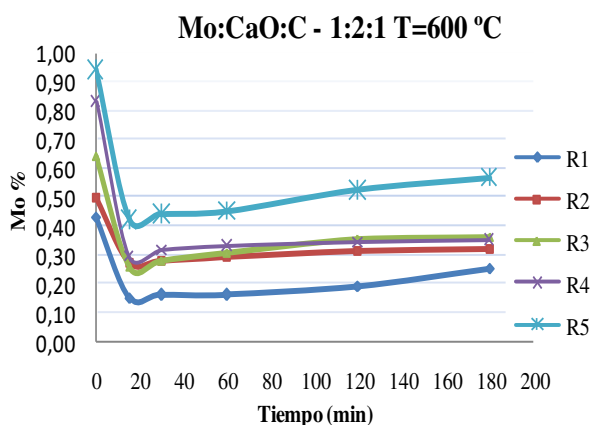
Las condiciones seleccionadas fueron: 600 °C y diferentes variaciones molares del agente captador de azufre CaO, las variaciones planteadas se encuentran plasmadas en la figura 3 a 6.



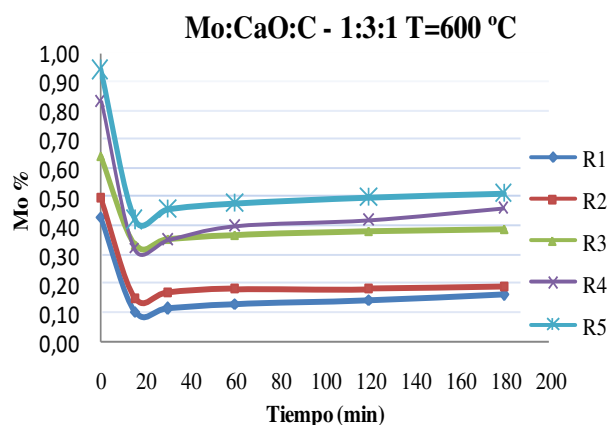
Figuras 3 .Efecto de las variaciones de las razones molares 1:0,5:1 para el CaO a 600 °C.



Figuras 4 . Efecto de las variaciones de las razones molares 1:1:1 para el CaO a 600 °C.



Figuras 5 . Efecto de las variaciones de las razones molares 1:2:1 para el CaO a 600 °C.



Figuras 6 . Efecto de las variaciones de las razones molares 1:3:1 para el CaO a 600 °C.

De todos los ensayos realizados se observa que existe un gran disminución del %Mo durante los 15 minutos iniciales, a partir de ese tiempo las curvas cinéticas aumentan lentamente, sin embargo el valor del % Mo no es el esperado. Sin embargo, la relación molar más favorable para las variaciones del agente captador de azufre, es la obtenida a 1:0,5:1 Mo:CaO:C , en la figura 3, se observa la obtención de mayores % de Mo.

Puede destacarse que el tiempo de tostación para el cual se ha alcanzado la estabilidad de las distintas curvas es de 90

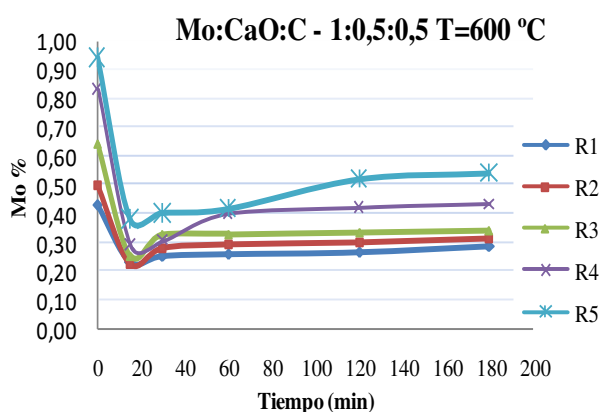
min, por lo tanto no es justificable continuar tostando hasta los 180 min.

Cuando se analiza el agente reductor (C), se trabaja de la misma manera que el CaO los resultados se vuelcan en las figuras 7 a 10. En ellas puede analizarse que el comportamiento de las distintas gráficas es muy similar a las analizadas para el CaO. Las condiciones más favorables para el C son las planteadas en la figura 8 para las relaciones molares de 1:0,5:1, debido a la mayor recuperación del % Mo.

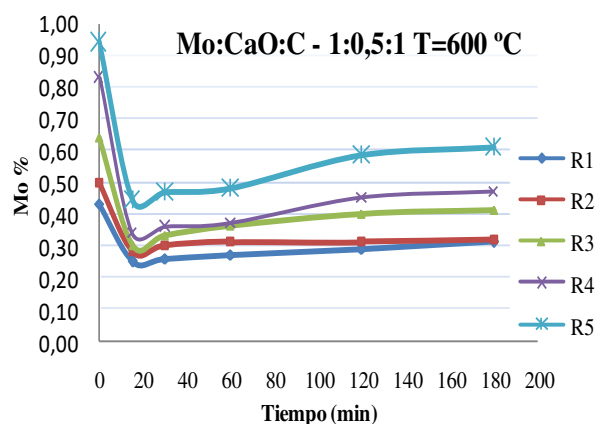
Ambas corridas de análisis indican que las variaciones de las relaciones

olares para el CaO no son tan importantes respecto al agente reductor como el C, por lo cual ambos reactivos resultan influenciados por la mineralogía, la granulometría, las temperaturas, tiempos y relaciones molares de las respectivas tostaciones. Esto es destacable ya que

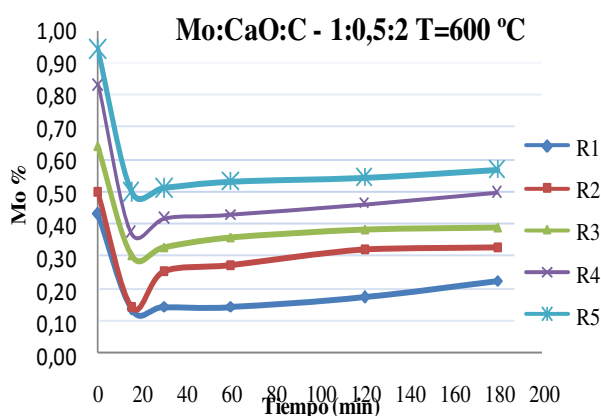
tanto el CaO como el C presentan distintas funciones en la ec. 1, pese a esto el mayormente influenciado en el proceso de tostación carbotérmica es el carbón debido a la función reductora preponderante del mismo.



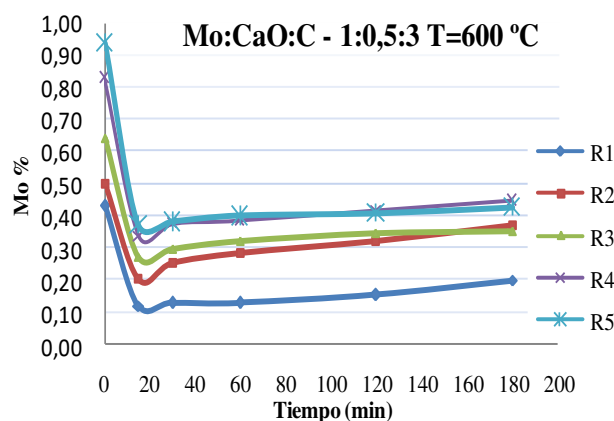
Figuras 7 .Efecto de las variaciones de las razones molares 1:0,5:0,5 para el C a 600 °C.



Figuras 8 . Efecto de las variaciones de las razones molares 1: 0,5:1 para el C a 600 °C.



Figuras 9 . Efecto de las variaciones de las razones molares 1: 0,5:2 para el C a 600 °C.



Figuras 10 . Efecto de las variaciones de las razones molares 1: 0,5:3 para el C a 600 °C.

Ensayos realizados sobre concentrados provenientes de flotaciones diferenciales

Para los concentrados de las flotaciones diferenciales se aplicaron las mismas condiciones óptimas encontradas para las flotaciones rougers. Ellas son temperatura

600 °C y relación molar de 1:0,5:1 y un tiempo óptimo de 90 minutos.

La respuesta de las tostaciones aplicadas a las flotaciones diferenciales son muy diferentes a las de flotaciones rougers, obteniendo muy buenas recuperaciones. Esto

indica que la separación del molibdeno de altas concentraciones en cobre y hierro dan origen a obtener mejores resultados en la obtención del MoO_3 . Los ensayos están

expuestos en la figura 11 para las muestras de flotaciones diferenciales y en la figura 12 para las muestras de flotaciones roughers.

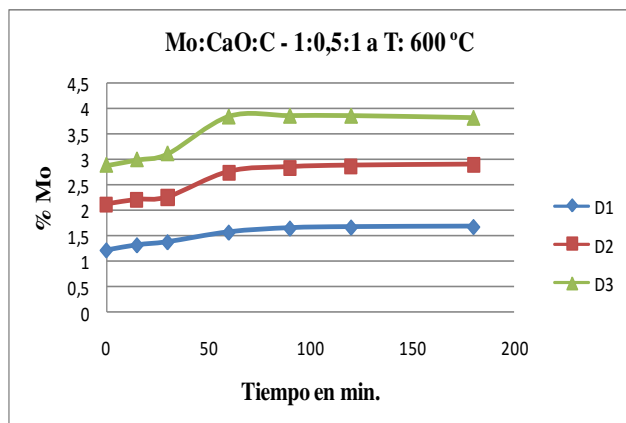


Figura 11. Porcentaje de Mo vs Tiempo para flotaciones diferenciales.

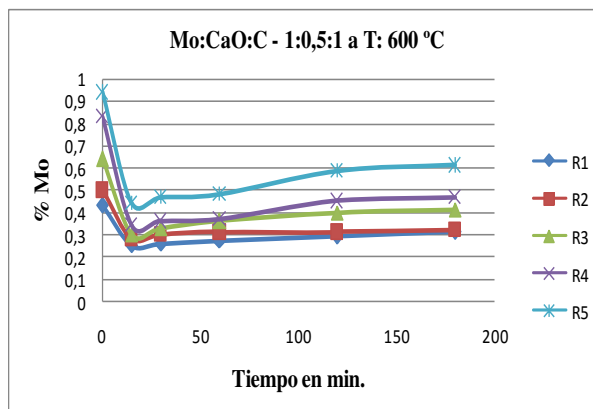


Figura 12. Porcentaje de Mo vs Tiempo para flotaciones rougher

Los resultados obtenidos muestran que los concentrados provenientes de flotaciones simples no aumentan la productividad (R1 a R5), mientras que los tratados por flotación diferencial (D1 a D3) muestran un aumento > 35 % con respecto al Mo, ver Tabla 3.

correspondiente a los 600 °C y un tiempo óptimo de 90 minutos. El CaO no interviene en la reacción expuesta en la ec (1) mientras que el C se considera un importante componente de la reacción para la obtención del MoO_3 . Otra variable a tener en cuenta muy importante es de separar el molibdeno del cobre y hierro previo al proceso de tostación para poder obtener la recuperación deseada.

Tabla 3. Valores de Recuperación de Molibdeno para las condiciones operacionales de 600 °C, 90 min y 1:0,5:1.

Muestra	Rec.(90min)
D1	35,25
D2	33,64
D3	32,67

CONCLUSIONES

En base a los resultados se puede concluir que de acuerdo a las variaciones corridas se obtuvieron ternas de datos conformadas por: relación molar; temperatura y tiempo, con los que se trazaron curvas de test cinéticos obteniendo la máxima recuperación de molibdeno, se determinó una relaciones molar estipulada para CaO y el C en: 1:0,5:1. La temperatura de trabajo

REFERENCIAS

1. Lovera D, Nuñez P, Zegarra J, Puente L, Reducción carbotérmica de la calcopirita sin emisión contaminante, *Rev. Inst. investig. Fac. minas metal cienc. geogr.*, vol.3, no.5, ISSN 1561-0888. 2000.
2. Padilla R. Reducción carbotérmica de sulfuros metálicos, *Rev. Inst. investig. Fac. minas metal cienc. geogr.*, vol.5, no.9, ISSN 1561-0888. 2002.
3. Kar. B. Carbothermic reduction of hydro-refining spent catalyst to extract molybdenum. *Int. J. Miner. Process.* 75, 2005.
4. M. C. Bronson and H. Y. Sohn. "The carbothermal reduction of nickel sulfide in the presence of lime". *Metall Trans.*, 14B: 605-615. 1983.



5. U. O. Igiehon, B. S. Terry and P. Grieveson. Carbothermic reduction of antimony sulfide". Trans, Inst. Min. and Metall, Sect. C, 101, C144C154. 1992.
6. R. Padilla, M. C. Ruiz and H. Y. Sohn. "Reduction of molybdenite with carbon in the presence of lime" Metall Mater. Trans., 28B: 265-274. 1997