

Caracterización mineralógica y física en el monitoreo de la cinética de reducción carbotérmica de la molibdenita

MINERALOGICAL AND PHYSICAL CHARACTERIZATION IN MONITORING THE KINETICS OF CARBOTHERMIC REDUCTION OF MOLYBDENITE

Daniel Lovera*, M. Pillaca**, V. Arias*, C.V. Landauro**, J. Quiñones*, M. Terrel*, L. Puente*, J. Diego*, L. Sánchez*

RECIBIDO: 10/11/2014 - APROBADO: 25/11/2014

RESUMEN

El estudio muestra la caracterización mineralógica y física de los productos obtenidos durante el proceso de Reducción Carbotérmica (RC) de la molibdenita (MoS_2). Los resultados mineralógicos del concentrado de molibdenita indican también la presencia de bornita, calcopirita y calcosita. El grado de liberación de la molibdenita resulta ser tan solo de 87.3%, mientras que el restante (12.7%) se encuentra entrelazado. Se encontró que a 900°C se produce mejor reacción con la relación molar MoS_2 : C: CaO formándose otras fases cristalinas como CaMoO_4 , CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{CO})_3$ y CaO aparte de la fase CaS , que se esperaba. Además, se observó que el incremento de la temperatura y disminución del tamaño de la partícula mejoran la cinética de reducción carbotérmica de la molibdenita.

Palabras clave: Reducción carbotérmica, Molibdenita, Grado de liberación.

ABSTRACT

This paper shows the mineralogical and physical characterization of the products obtained during the carbothermal reduction (CR) of molybdenite (MoS_2). Mineralogical molybdenite concentrate results also indicate the presence of bornite, chalcopyrite and chalcocite. The release rate of molybdenite proved to be only 87.3%, while the remaining (12.7%) are interlaced. We found that at 900 ° C produces a better reaction molar ratio MoS_2 : C: CaO forming other crystal phases as CaMoO_4 , CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{CO})_3$ and CaO apart from the phase CaS , which is expected. Furthermore, it was observed that the increase in temperature and decrease in the particle size, improves the kinetics of carbothermic reduction of molybdenite.

Keywords: Carbothermal reduction, Molybdenite, Degree of liberation.

* Instituto de Investigación (IIGEO) Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica - UNMSM.
E-mail: dloverad@unmsm.edu.pe

** Instituto de Investigación de la Facultad de Ciencias Físicas - UNMSM.
E-mail: angelbd1@gmail.com

I. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el uso del molibdeno (Mo) en la industria del acero ha alcanzado niveles por encima del 8% anual [Instituto Moa y SNMPE, 2013]. Esto es debido a su capacidad de brindar mayor resistencia corrosiva a los aceros convencionales [Bazan, Brandaleze, Colque, 2013] y aleaciones ferrosas [Olivares, 2007]; además de su capacidad para ablandar las aleaciones de tungsteno. Sin embargo, la no existencia de Mo puro en la naturaleza y su asociación con otros elementos, particularmente con minerales sulfurados como la molibdenita (MoS_2), ha conllevado al uso de diversas técnicas piro-metalúrgicas para su obtención. Por lo general estas técnicas piro-metalúrgicas convencionales incluyen etapas de oxidación con liberación del SO_2 . En este sentido, numerosos métodos alternativos, dentro de los cuales la Reducción Carbotérmica (RC) de la combinación de sulfuros metálicos con CaO y C , son utilizados como solución para así evitar la emisión de SO_2 durante el proceso metalúrgico. Por esta razón, diversos metales como el cobre, cobalto, níquel, entre otros, han sido obtenidos mediante esta vía [Lebukchova, Karpovich, 2008], [Lovera, et al., 2000], [Padilla, 1994], [Padilla, et al., 1994], [Lovera, et al., 2010]. Más aún, estos estudios han demostrado que el éxito de la RC de un mineral sulfurado en particular depende drásticamente de la temperatura. Dentro de este contexto, el objetivo principal de este trabajo es estudiar el efecto de la temperatura y el tamaño de partícula en la cinética de reducción carbotérmica de la molibdenita.

II. MARCO CONCEPTUAL

2.1. Reducción carbotérmica (RC)

El mecanismo de la reducción carbotérmica de sulfuros en presencia de C y CaO es complejo debido a que involucra reacciones sólido-sólido y reacciones sólido-gas [7], como se observa en la siguiente reacción para una relación MoS_2 : C : CaO = 1:2:2;



De acuerdo a la temperatura a la cual se realice la RC de la ecuación (1.0) se puede generar compuestos intermedios sólidos y gaseosos [Padilla, 1994]. En particular, para la molibdenita, por encima de 800°C la reacción se desarrolla como principal frente a las otras reacciones competitivas.

2.2. Cinética de reducción carbotérmica (RC)

En general, la ecuación que gobierna la cinética de Reducción Carbotérmica (RC) viene dada por

$$\ln(1-R) = (kt)^m \quad (2.0)$$

donde:

$$R = (W_o - W_t)/W_o \quad (3.0)$$

III. EXPERIMENTACIÓN

3.1. Materias primas

El concentrado de molibdenita MoS_2 (muestra precursora) fue proporcionada por la Minera SOUTHERN PERU. Las muestras tienen un tamaño de partícula de $-45 +38 \mu\text{m}$ (#325/400 Tyler). Se empleó Carbón activado y CaO en grado técnico. Además, la preparación por mezclado de MoS_2 , C y CaO bajo la siguiente relación molar:

$$\text{MoS}_2:\text{C}:\text{CaO} = 1:2:2$$

3.2. Procesos de reducción carbotérmica

El proceso de RC fue desarrollado en el Laboratorio de Pirometalurgia de la UNMSM, de acuerdo al diagrama en el que mostramos las principales operaciones y procesos integrados (véase la Figura N.º 1).

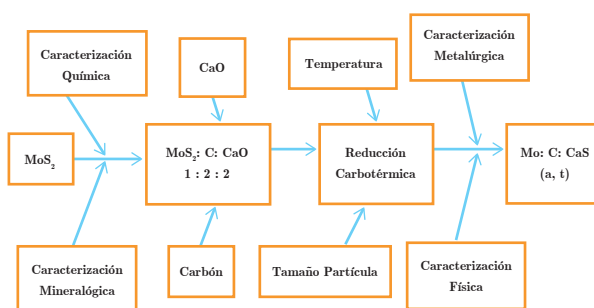


Figura N.º 1. Diagrama de los procesos de reducción carbotérmica.

3.3. Efecto de la temperatura en el proceso RC

Con el fin de estudiar el efecto de la temperatura durante el proceso de RC la mezcla previamente preparada (1:2:2) es colocada en crisoles y llevada al horno (véase la Figura N.º 2a). Posteriormente, luego de cada periodo de tiempo se extrae la muestra del horno eléctrico para su caracterización física y metalúrgica (véase la Figura N.º 2b).



Figura N.º 2 a y b. Proceso de RC.

3.4. Caracterización mineralógica

La muestra correspondiente a este proyecto se ha estudiado mediante el microscopio marca LEITZ ORTHOLUX II de luz polarizada por el método de reflexión, para lo cual previamente se ha preparado la sección pulida y sobre la base de ésta se han determinado sus respectivos integrantes mineralógicos; es decir, se hizo su caracterización, a partir de ésta se procedió a ejecutar el análisis modal.

3.5. Caracterización química

La composición química de los concentrados de molibdenita de la empresa minera SOUTHERN PERU se analizó por medio de la técnica de ICP (Espectrometría de Masas) y por Absorción Atómica se analizó el Molibdeno y el Cobre (%Mo=56.90 y %Cu= 1.38).

3.6. Caracterización física

La determinación de las fases cristalinas (fases sólidas) presentes en las muestras obtenidas durante el proceso de reducción carbotérmica se realizó mediante la técnica de difracción de rayos-X. Para ello se utilizó un difractómetro marca Bruker modelo D8 Focus, con ánodo de cobre ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). El voltaje y la corriente de registro fueron 40 kV y 40 mA, respectivamente. Las mediciones se realizaron en un rango angular 2θ de 10° a 60° , con un paso de 0.04° por 2 segundos.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización de la molibdenita

4.1.1. Mineralogía

La caracterización mineralógica del concentrado indica todos los minerales que han sido observados (véase la Tabla N.º 1). Sin embargo, algunos de ellos no han intervenido en el análisis modal debido a que están en el orden de trazas.

Tabla N.º 1. Minerales observados.

Minerales	Fórmula	Abreviaturas
molibdenita MoS_2		mo
bornita	Cu_5FeS_4	bn
calcopirita	CuFeS_2	cp
calcosita	Cu_2S	cc
gangas	----	GGs

4.1.2. Distribución volumétrica

La distribución volumétrica realizada en esta muestra (concentrado) se ha hecho sobre la base de los minerales que han intervenido en el análisis modal. Los resultados se muestran en la Tabla N.º 2.

Tabla N.º 2. Distribución volumétrica de minerales.

Minerales	Volumen (%)
molibdenita	97,00
calcopirita	1,50
calcosita	0,20
bornita	0,30
gangas	1,00

4.1.3. Grados de liberación

Los grados de liberación que presentan los minerales que han intervenido en el análisis modal de la muestra, nos indican las diferentes dificultades que han encontrado durante la etapa de la molienda. Dichos grados de liberación son proporcionados en porcentajes (%). Los resultados son indicados en la Tabla N.º 3.

Tabla N.º 3. Grado de liberación de los minerales.

Minerales	Grados de liberación porcentual (%)
molibdenita	90,00
calcopirita	62,00
bornita	50,00
calcosita	40,95
gangas	100,00

De acuerdo a los datos indicados en las Tablas N.º 2 y 3, la interpretación de los grados de liberación es como sigue: la molibdenita ocupa el 97,00% del volumen total de la muestra, de este volumen el 90,00% se halla libre, mientras que el 10,00% restante se encuentra aún entrelazada. Análogamente, la calcopirita ocupa el 1,50 % del volumen total de la muestra, de este volumen el 62,00% se halla libre, mientras que el 38,005% restante se encuentra aún entrelazado. Respecto a la bornita, esta ocupa el 0,30% del volumen total de la muestra, del cual el 50,00% del volumen se halla libre, mientras que el 50,00% restante se encuentra aún entrelazado. En forma similar, la calcosita ocupa el 0,20 % del volumen total de la muestra, de este volumen el 50,00% se halla libre, mientras que el 50.00% restante se encuentra aún entrelazada.

4.1.4. Micrografías

En las figuras N.º 3, 4, 5, 6 y 7 se muestran las micrografías de la muestra precursora (molibdenita) tomadas durante el estudio. Allí se puede indicar las fases indicadas en la Tabla N.º 1

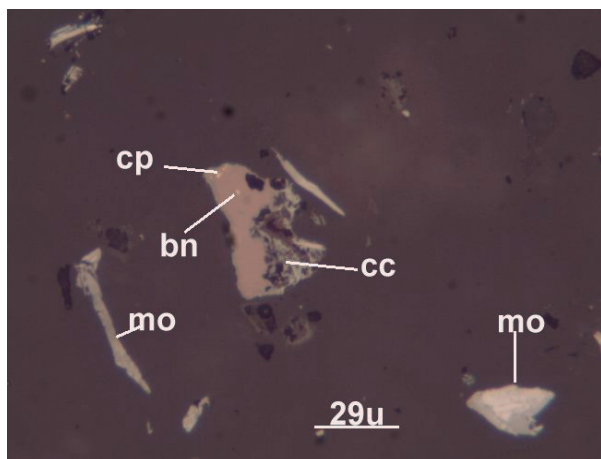


Figura N.º 3. Partículas libres de molibdenita (mo) y partículas entrelazadas de Molibdenita (mo) y Calcosita (cc).
Magnificación: 200X

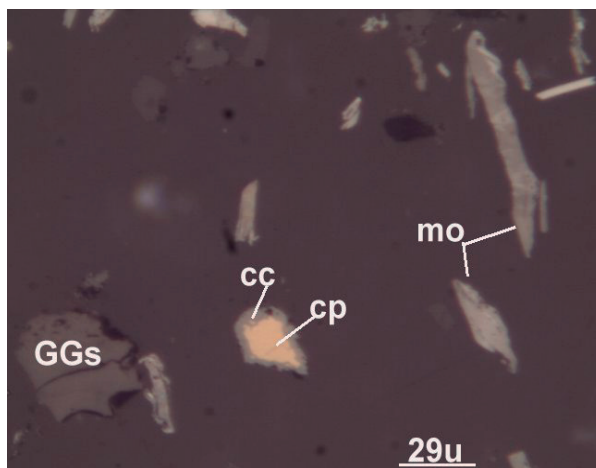


Figura N.º 6. Partículas libres de molibdenita (mo) y partículas entrelazadas de molibdenita (mo) y calcosita (cc).
Magnificación: 200X

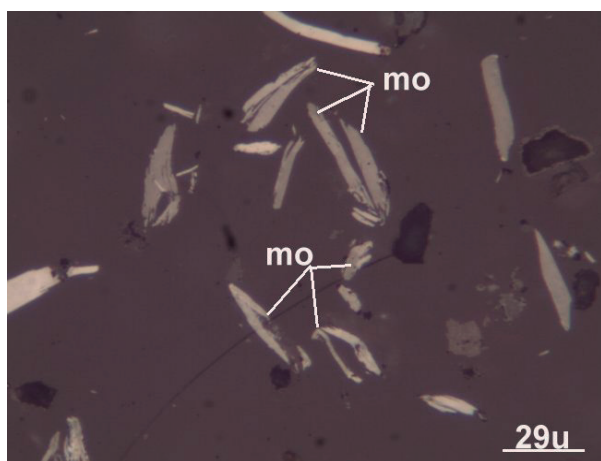


Figura N.º 4. Partículas libres de Molibdenita (mo).
Magnificación: 200X

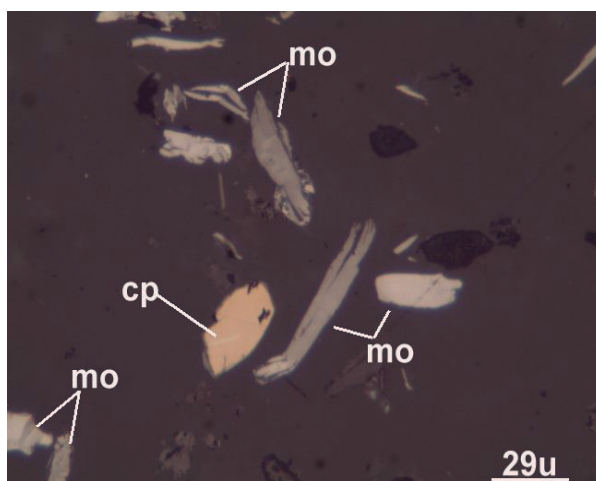


Figura N.º 7. Partículas libres de Molibdenita (mo) y de Calcopirita (cp).
Magnificación: 200X

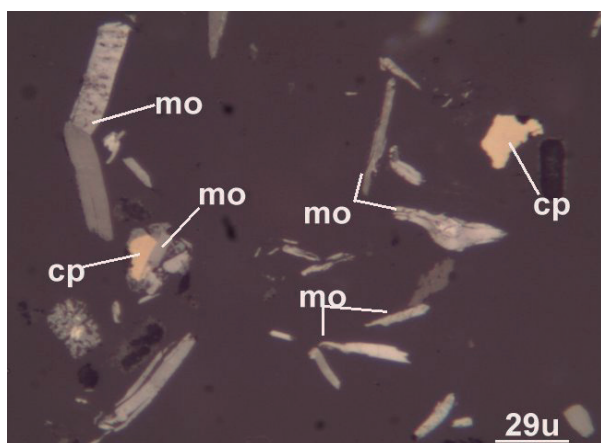


Figura N.º 5. Partículas libres de Molibdenita (mo), de calcopirita (cp) y partículas entrelazadas de molibdenita (mo) y calcopirita (cp).
Magnificación: 200X

4.1.4. Composición química

Los elementos mayoritarios y minoritarios en el concentrado de molibdenita se muestran indicados en las Figuras N.º 8 y 9. Allí, se puede notar la presencia mayoritaria de Mo.

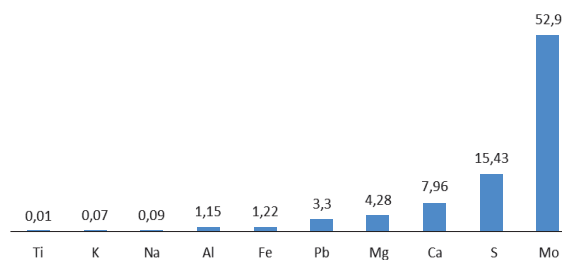


Figura N.º 8. Composición química (%) de los elementos mayoritarios en la Molibdenita obtenida por la Técnica de ICP.

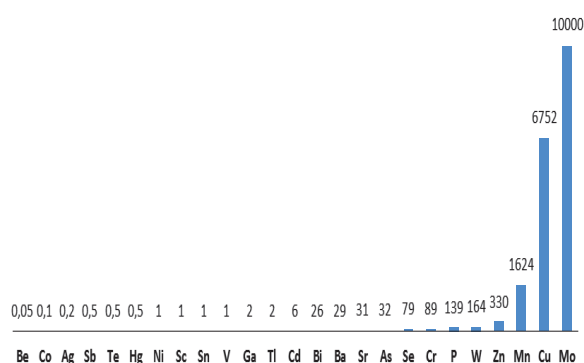


Figura N.º 9. Composición química (ppm) de los elementos minoritarios en la Molibdenita obtenida por la Técnica de ICP.

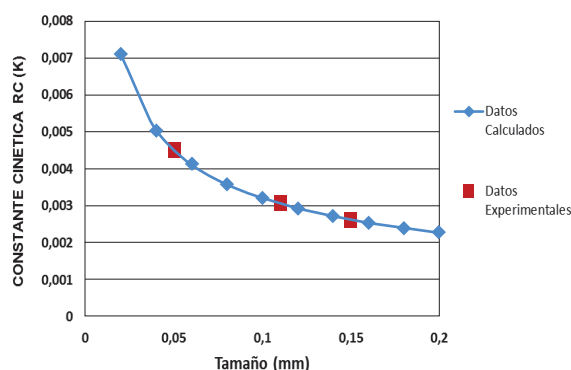


Figura N.º 11. Efecto del tamaño de partícula en la Cinética RC de la Molibdenita

4.2. Caracterización durante el proceso de reducción carbotérmica

4.2.1. Efecto de la temperatura

Pruebas experimentales desarrolladas en el Laboratorio de Piro metalurgia de Ingeniería Metalúrgica nos permitieron estudiar la Cinética de la Reacción RC haciendo cambios en la temperatura mayores a 700 °C.

En la figura N.º 10 se indica el efecto de la Temperatura en la constante cinética de la reacción RC de la Molibdenita de acuerdo al Modelo Cinético RC empleado.

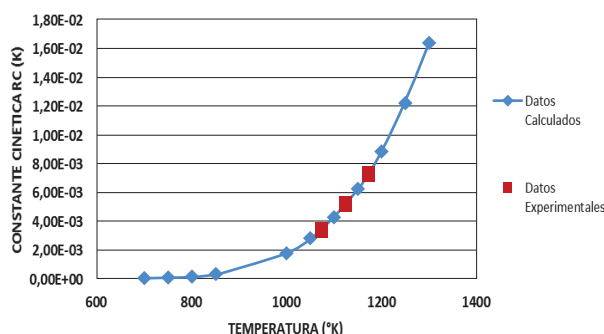


Figura N.º 10. Efecto de la Temperatura en la Cinética RC de la Molibdenita

4.2.2. Efecto del tamaño

Pruebas experimentales desarrolladas en el Laboratorio de Piro metalurgia de Ingeniería Metalúrgica nos permitieron estudiar la Cinética de Reacción RC en términos del Tamaño de la Molibdenita empleada. El efecto del Tamaño de la muestra de Molibdenita en la constante Cinética de la R, calculado con el Modelo Cinético RC se observa en la Figura N.º 11.

4.2.3. Análisis estructural

En las Figuras 12 y 13 se reportan los patrones de difracción de la muestra precursora MoS_2 así como de las muestras tratadas a diferente tiempo de calcinado a 700° C y 900 °C, respectivamente. Por fines comparativos los picos característicos de la molibdenita son señaladas con líneas a lo largo de cada figura.

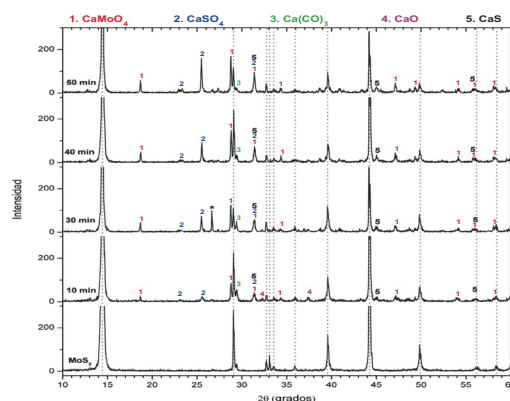


Figura N.º 12. Patrón de Difracción de la muestra precursora (MoS_2) y de las muestras calcinadas a 700°C.

Analizando los patrones de difracción de las muestras sometidas a 700 °C (véase la figura 13) se observa que a los 10 minutos de calcinado hay muchas fases presentes: Molibdato de Calcio (CaMoO_4), Sulfato de Calcio (CaSO_4), Carbonato de Calcio (Ca(CO)_3), Oxido de Calcio (CaO) y Sulfuro de Calcio (CaS). A medida que aumenta el tiempo de calcinado la presencia de las fases CaMoO_4 y CaSO_4 se incrementa, mientras que la fase CaCO_3 dismi-

nuye. La presencia de la fase CaS se mantiene estable en todo el rango de tiempo de calcinado. Lo contrario sucede con la fase CaO que desaparece completamente. Adicionalmente, es muy importante señalar que en todas las muestras sometidas a 700°C aun se observa la presencia de la molibdenita (véase las líneas correspondientes) lo cual indica la reacción incompleta de la muestra precursora con las componentes iniciales.

Para las muestras sometidas a 900°C se observa las mismas fases encontradas a 700°C. Sin embargo, el aumento de las fases CaMoO_4 y CaSO_4 con el tiempo de calcinado es mucho mayor. Además, esta vez la presencia de la fase CaS incrementa notablemente lo cual indica que hay una mayor reacción de las componentes iniciales (C, CaO) con la muestra precursora.

En efecto, la disminución del ancho a media altura de los picos característicos de la molibdenita a medida que aumenta el tiempo de calcinado, corrobora ello.

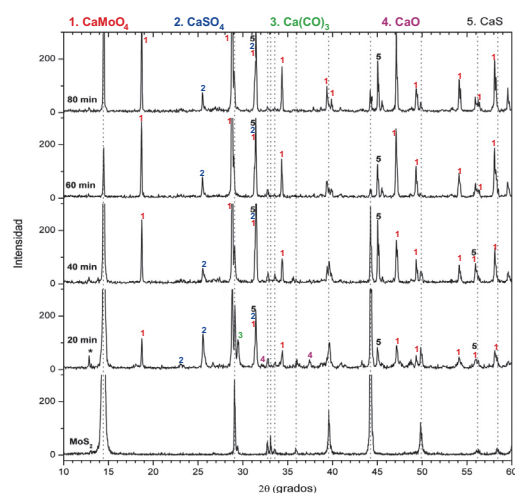


Figura N.º 13. Patrón de difracción de la muestra precursora (MoS_2) y de las muestras calcinadas a 900°C.

V. CONCLUSIONES

1. La Reducción Carbotérmica de sulfuros metálicos nacionales en presencia de Carbón y CaO (gran receptor de azufre) es factible desde el punto de vista de la termodinámica y cinética química.
2. Se pudo comprobar que la variable en el tamaño de partícula de la muestra en estudio es de vital importancia para la Reducción Carbotérmica de la Molibdenita. Es por esto que tamaños menores nos permiten obtener altas constantes cinéticas de reducción.
3. Los efectos de la variable de temperatura, en las razones molares de Carbón y de CaO, son relevantes para el progreso de la cinética de la Reducción Carbotérmica de la Molibdenita.
4. La formación de fases cristalinas intermedias como CaMoO_4 , CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{CO})_3$ y CaO, aparte de CaS que es esperado durante el proceso de Reducción Carbotérmica puede estar relacionado principalmente a dos factores. Primero, bajo grado de liberación de la Molibdenita (87.3%), lo cual no permitió una completa reacción de los componentes iniciales; y la presencia de otros elementos como Mg, Pb, Al, Fe, entre otros.

VI. AGRADECIMIENTOS

Al Vicerrectorado de Investigaciones de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el financiamiento del Proyecto de Investigación N.º 111601021 - 2011, N.º 131601011- 2013 - 2014; al Instituto IIGEO-UNMSM; a la Escuela de Ingeniería Metalúrgica por el uso del Laboratorio de Piro Metalúrgica, a la Minera SOUTHERN PERU por las muestras de Molibdenita e información brindada; y al Gabinete de Petromineralogía EAP Ingeniería Geológica y a los docentes, egresados y alumnos de las Escuelas de Ingeniería Metalúrgica, Ciencias Físicas e Ingeniería Geológica - UNMSM por su participación en el proyecto.

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 <http://www.imoa.info/>
- 2 Informe quincenal de la SNMPE, Sociedad Nacional de Minería Petróleo y Energía (enero-2013).
- 3 V. Bazán, E. Brandaleze, E. Colque, Dyna 181, 146-152 (2013).
- 4 G. Olivares Q., Comisión Chilena del Cobre, “Mercado Internacional y Minería del Molibdeno en Chile” Registro de Propiedad Intelectual© N.º168.474; 2007.
- 5 N.V. Lebukhova and N.F. Karpovich (2008), Inorg. Mater. 44, 890-893.
- 6 Daniel F. Lovera D., Pablo Nuñez J., J. Zegarra N., Luis Puente S. (2000), Revista del Instituto de Investigación IIGEO - FIGMMG-UNMSM. Vol. 3 N.º 5. Lima - Perú, Enero - Junio.
- 7 Rafael Padilla, “Reducción Carbotérmica de sulfuros metálicos”, Revista del Instituto de Investigación IIGEO -FIGMMG-UNMSM. Vol. 5 N.º 09 (2002) Lima - Perú. Enero - Junio.
- 8 R. Padilla, M.C Ruiz and A. Sanchez “Reduction of Molybdenite with Carbon in the presence of Lime”, Chemical Metallurgy. Vol. 4 (1994). University of Concepcion - Chile.
- 9 Daniel Lovera, Vladimir Arias, Ángel Bustamante, Luis Puente, Janet Quiñones, Rosa Amelia Coronado, Jorge Diego, Ronald Valencia, Lia Concepción. “Cinética de la Reducción Carbotérmica de la Calcopirita del Complejo Marañón”, Revista del Instituto de Investigación IIGEO -FIGMMG-UNMSM. Vol. 13, N.º 25, 20-24 (2010) Lima - Perú.