

Modelamiento de la tostación (TSEG) del MoS_2 con CaO en función de la temperatura

Modeling of the roasting process of MOS_2 with CaO as a function of temperature

Daniel Lovera¹, Janet Quiñones², Carlos Landauro³, Vladimir Arias¹, José Castañeda³, Anselmo Sánchez¹, Jefferson Mendoza¹

RECIBIDO: 20/10/2015 - APROBADO:22/12/2015

RESUMEN

En el presente trabajo mostramos las investigaciones pirometalúrgicas desarrolladas en la Escuela de Ingeniería Metalúrgica de la UNMSM, con la finalidad de encontrar reacciones de tostación sólido – sólido sin emisión de gases (TSEG), para adecuarnos a las normas ambientales prevalecientes en el país. El Ministerio del Ambiente está implementando la metodología (RETC) para estimar las emisiones en la industria no ferrosa, para lo cual la tostación sin emisión gaseosa sería una de las estrategias para abatir el SO_2 . En ese sentido se ha logrado el modelamiento de las condiciones de tostación (TSEG), en función de la temperatura, lo cual nos permitirá hacer distintas simulaciones para minimizar las emisiones fugitivas del SO_2 .

Palabras clave: Tostación, simulación, tecnologías limpias.

ABSTRACT

This study shows the pyro-metallurgical findings developed at the Metallurgical engineering school of The San Marcos Major National University. The objective was to generate solid-to-solid roasting reactions with no emission of gases (TSEG) in order to comply with national environmental standards.

The Environmental Ministry is presently implementing the RETC methodology for estimating emissions of the non-ferrous industry. For these purpose non-gases emission roasting may be a strategy to overthrow SO_2 . Following this research line, we obtained modeling of the roasting (TSEG) as a function of temperature which will allow us to perform many simulations for minimizing fugitive SO_2 gases emissions.

Keywords: Roasting, simulation, clean technologies.

1 Profesor Principal Ingeniería Metalúrgica - Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Email: dloverad@unmsm.edu.pe, daniel_lovera@hotmail.com

I. INTRODUCCIÓN

En el ranking mundial de producción de molibdeno, el Perú ocupa el cuarto lugar, siendo este logro posible por las operaciones desarrolladas por las empresas mineras que mencionamos: Antamina, Cerro Verde, Southern Cooper, Las Bambas, Constancia, entre otros (Perumin, 2015).

En los procesos industriales, la producción de gases fugitivos de SO_2 y SO_3 se da a través de la tostación de minerales sulfurados. Dichos gases son aprovechados posteriormente en la producción de ácido sulfúrico, como es el caso de la Refinería Cajamarquilla (Cáceres, 1984), (Minero Perú, 1996), (Minería Perú, 2012), (Bazán et al, 2013).

Estudios efectuados para minerales sulfurados de molibdenita y calcopirita mediante la reducción carbotérmica, se produce CaS , el cual atrapa el azufre y no permite la formación de SO_2 (Padilla, 2002), (Lovera, 1999).

En ese sentido emprenderemos la presente investigación para encontrar condiciones favorables en la tostación de minerales sulfurados de cobre, zinc y molibdeno con CaO , de tal forma que obtengamos una calcina de calidad y un subproducto CaS , con lo cual se estaría evitando la producción de emisiones de SO_2 (Padilla, Sánchez, Ruiz, Chambi, Terry, entre otros).

A nivel de Naciones Unidas, a través de la Convención de Cambios Climáticos, hay una preocupación de los altos niveles del GEI, del cual el SO_2 es integrante.

A nivel nacional tenemos refinerías que producen SO_2 , naturalmente cuentan con un sistema de recuperación mediante la producción de ácido sulfúrico.

En la reunión anual del Banco Mundial, celebrado en Lima-Perú en el mes de octubre 2015, el Perú se ha comprometido a invertir S/. 1,200 millones de soles para reducir en 30% sus emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) al 2030, como parte de los compromisos que buscan delimitar en 2 grados centígrados el calentamiento de la tierra (El Comercio, 2015).

I.1. Reacciones de tostación

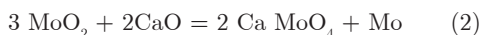
La presente investigación se enmarca en formar CaS en lugar de SO_2 , con lo cual estaríamos minimizando los niveles de los GEI en lo que respecta los gases de tostación.

Una alternativa es la tostación de sulfuros en presencia de un agente captador de azufre. En este trabajo se discute aspectos termodinámicos y cinéticos de la tostación sin emisión gaseosa (TSEG) de molibdeno en presencia de CaO (poderoso receptor de azufre). Se presenta también un diagrama conceptual de este método de tratamiento de concentrados de sulfuros metálicos sin contaminación ambiental con SO_2 (Padilla, 2002).

Basado en evidencias experimentales, se formuló el siguiente mecanismo de reducción para mezclas de MoS_2 - CaO (Padilla, 2002)



En presencia de un exceso de CaO



I.2. Termodinámica de las reacciones

Los resultados de los cálculos termodinámicos de las Reacciones (1) y (2) se muestran en la Tabla N° 1 y 2.

TABLA N° 1. PARÁMETROS TERMODINÁMICOS PARA LAS REACCIONES (1)

MoS ₂ + 2CaO = MoO ₂ + 2CaS					
T	delta H	Delta S	Delta G	K	Log(K)
C	kcal	cal/K	kcal		
0.000	2.776	4.893	1.439	7.051E-002	-1.152
100.000	2.800	4.977	0.943	2.804E-001	-0.552
200.000	2.769	4.905	0.449	6.205E-001	-0.207
300.000	2.747	4.861	-0.039	1.035E+000	0.015
400.000	2.759	4.880	-0.526	1.481E+000	0.171
500.000	2.819	4.962	-1.017	1.939E+000	0.288
600.000	2.933	5.100	-1.520	2.402E+000	0.380
700.000	3.105	5.285	-2.039	2.870E+000	0.458
800.000	3.335	5.511	-2.578	3.351E+000	0.525
900.000	3.627	5.770	-3.142	3.850E+000	0.585
1000.000	3.980	6.058	-3.733	4.374E+000	0.641

TABLA N° 2. PARÁMETROS TERMODINÁMICOS PARA LAS REACCIONES (2)

3 MoO ₂ + 2CaO = 2 Ca MoO ₄ + Mo					
T	Delta H	Delta S	Delta G	K	Log(K)
C	kcal	cal/K	kcal		
0.000	-12.219	13.705	-15.963	5.930E+012	12.773
100.000	-12.134	13.993	-17.355	1.464E+010	10.165
200.000	-12.185	13.874	-18.749	4.581E+008	8.661
300.000	-12.250	13.749	-20.130	4.746E+007	7.676
400.000	-12.288	13.686	-21.501	9.577E+006	6.981
500.000	-12.290	13.683	-22.869	2.917E+006	6.465
600.000	-12.258	13.721	-24.239	1.168E+006	6.067
700.000	-12.202	13.782	-25.614	5.660E+005	5.753
800.000	-12.133	13.849	-26.995	3.149E+005	5.498
900.000	-12.067	13.909	-28.383	1.941E+005	5.288
1000.000	-12.018	13.949	-29.777	1.294E+005	5.112

1.3. Cinética química de la tostación

En general, la ecuación que gobierna la cinética de tostación viene dada por:

$$-\ln(1-R) = (kt)^m \quad (1.0)$$

Dónde:

$$R = (W_o - W_t) / W_o \quad (2.0)$$

1.4. Mediciones de las emisiones de gases – metodología RETC

El Registro de Emisiones y Transferencias de Contaminantes (RETC) es un catálogo con las emisiones y transferencias de contaminantes químicos, con énfasis en aquellos considerados como peligrosos, incluyendo información de los riesgos que estos pueden tener para la salud del ambiente y de la población, la cantidad de emisiones y transferencias por el aire, agua y suelo, como resultado de las acciones de transformación de los recursos naturales (RETC, 2011). Ver Figura N°1.



Figura N° 1. Diagrama del Registro de Mediciones y Transferencias de Contaminantes (RETC). (RETC, 2011)

1.5. Producción de MoO₂

El óxido de molibdeno de grado técnico es el producto comercial primario que permite la obtención de la mayor parte de otros productos de aplicación industrial. Entre 30% y 40% es tratado térmicamente en presencia de hierro para producir ferromolibdeno, que contiene un 60%

a 75% de molibdeno. El resto del óxido de molibdeno técnico puede ser refinado para obtener trióxido de molibdeno puro. En el caso de la industria de lubricantes, el concentrado de molibdenita es refinado para obtener molibdenita pura (Cochilco, 2014).

1.6. Procesos de tostación con CaO

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° 2).

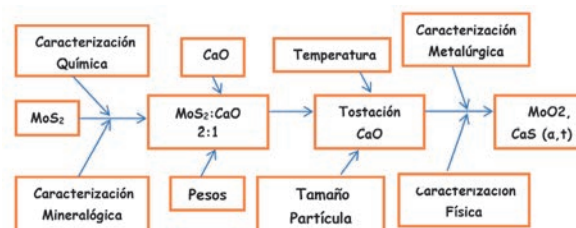


Figura N° 2. Diagrama de los procesos de tostación (TSEG) con CaO.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materiales

- Horno eléctrico con intercambiador de calor
- Crisoles
- Cal (CaO)
- Concentrado de molibdenita (MoS₂)
- Pinzas
- Espátulas
- Balanza

Concentrado de molibdenita de la minera Southern Corporation, a malla -45 +38 μ m (#325/400 Tylor). La preparación por mezclado, MoS₂, C y CaO en una relación molar; MoS₂: CaO =1:2

En un horno a 900 °C se coloca un crisol con la mezcla previamente preparada, por un tiempo de 100 minutos.

2.2. 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 esta se han determinado sus respectivos integrantes mineralógicos; es decir, se hizo su caracterización. A partir de esta se procedió a ejecutar el análisis modal.

2.3. 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).

2.4. Caracterización física

La determinación de las fases cristalinas (fases sólidas) presentes en las muestras obtenidas durante el proceso de tostación con CaO 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.

III. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1. Caracterización de la molibdenita

3.1.1. Mineralogía

La caracterización mineralógica del concentrado indica todos los minerales que han sido observados (véase la Tabla N° 3). Sin embargo, algunos de ellos no han intervenido en el análisis modal debido a que están en el orden de trazas.

Tabla N° 3. Minerales observados

Minerales	Fórmula	Abreviaturas
Molibdenita	MoS_2	Mo
Bornita	Cu_5FeS_4	Bn
Calcopirita	CuFeS_2	Cp
Calcosita	Cu_2S	Cc
Gangas	----	GGs

3.1.2. 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° 4.

Tabla N° 4. Distribución volumétrica de minerales

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

3.1.3. 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° 5.

Tabla N° 5. 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° 3 y 4, 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.

3.1.4. Micrografías

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



Figura N° 3. Partículas libres de molibdenita (mo) y partículas entrelazadas de molibdenita (mo) y calcosita (cc).
Magnificación: 200X



Figura N° 4. Partículas libres de molibdenita (mo).
Magnificación: 200X

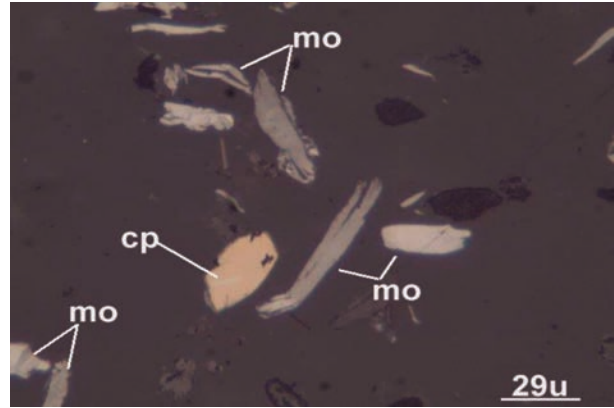


Figura N° 7. Partículas libres de molibdenita (mo) y calcopirita (cp).
Magnificación: 200X

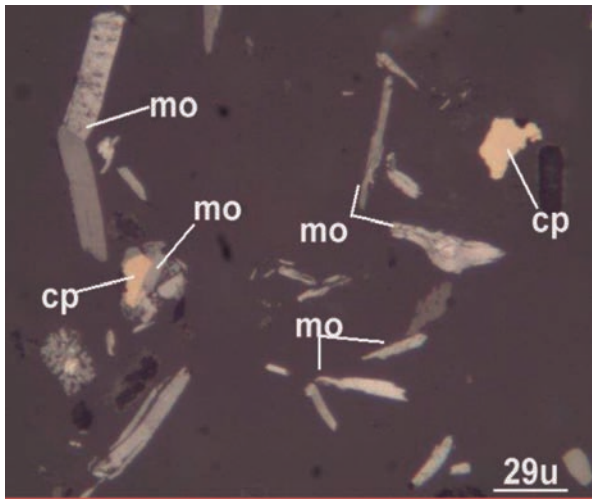


Figura N° 5. Partículas libres de molibdenita (mo), de calcopirita (cp) y partículas entrelazadas de molibdenita (mo) y calcopirita (cp).
Magnificación: 200X

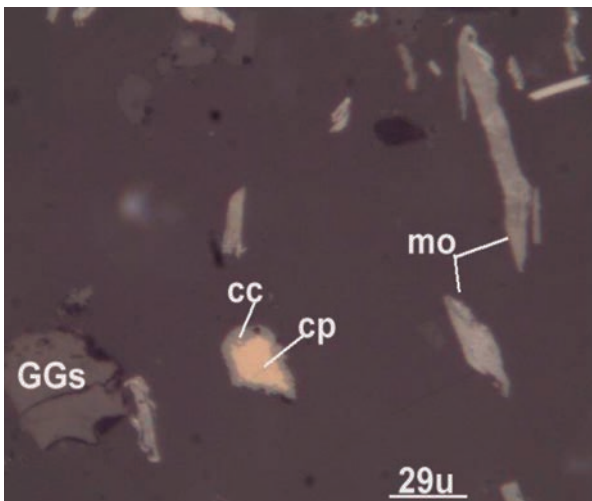


Figura N° 6. Partículas libres de molibdenita (mo) y partículas entrelazadas de molibdenita (mo) y calcosita (cc).
Magnificación: 200X

3.1.5. Composición química

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

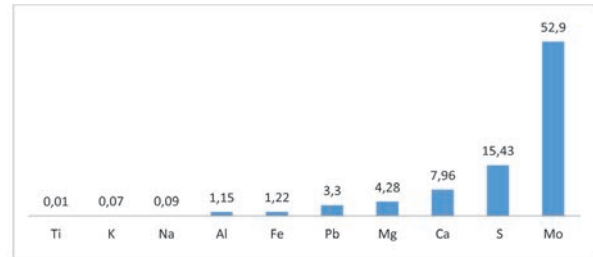


Figura N° 8. Composición química (%) de los elementos mayoritarios en la molibdenita obtenida por la técnica de ICP.

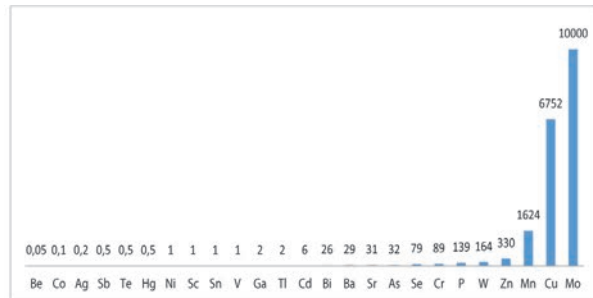


Figura N° 9. Composición química (ppm) de los elementos minoritarios en la molibdenita obtenida por la técnica de ICP.

3.2. Caracterización durante el proceso de tostación con CaO

3.2.1. Efecto de la temperatura

Pruebas experimentales desarrolladas en el Laboratorio de Pirometalurgia de Ingeniería Metalúrgica nos permitieron estudiar la cinética de la tostación con CaO, haciendo cambios mayores de 700 °C en la temperatura.

En la Figura N° 10 se indica el efecto de la temperatura en la constante cinética de la reacción TSEG de la molibdenita, de acuerdo al modelo cinético TSEG empleado.

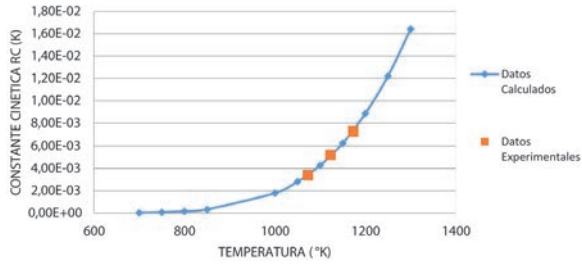


Figura N° 10. Efecto de la temperatura en la cinética TSEG de la molibdenita

3.2.3. Análisis estructural

En las Figuras N° 12 y 13 se reportan los patrones de difracción de la muestra precursora MoS₂, 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 señalados con líneas a lo largo de cada figura. Ver formación de MoS₂ en la Figura N° 11.

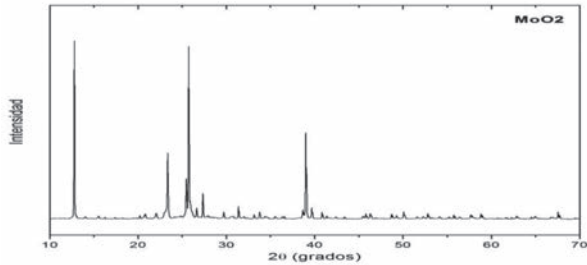


Figura N° 11. Patrón de difracción del MoS₂ tostados a 700 °C

Analizando los patrones de difracción de las muestras sometidas a 700 °C (véase la Figura N° 13), se observa que a los 10 minutos de calcinado hay muchas fases presentes: molibdato de calcio (CaMoO₄), sulfato de calcio (CaSO₄), carbonato de calcio (Ca(CO)₃), óxido de calcio (CaO) y sulfuro de calcio (CaS). A medida que aumenta el tiempo de calcinado la presencia de las fases CaMoO₄ y CaSO₄ se incrementa, mientras que la fase CaCO₃ disminuye. 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 aún 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 CaMoO₄ y CaSO₄ 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 (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.

3.3. Simulación de la tostación - TSEG

A base de las pruebas experimentales, podemos conseguir una data representativa que nos permita calcular las constantes del modelo cinético de tostación (TSEG), con lo cual podemos hacer una serie de simulaciones de tostación, en el rango de 700 a 1200 °C. Ver Figura N° 14

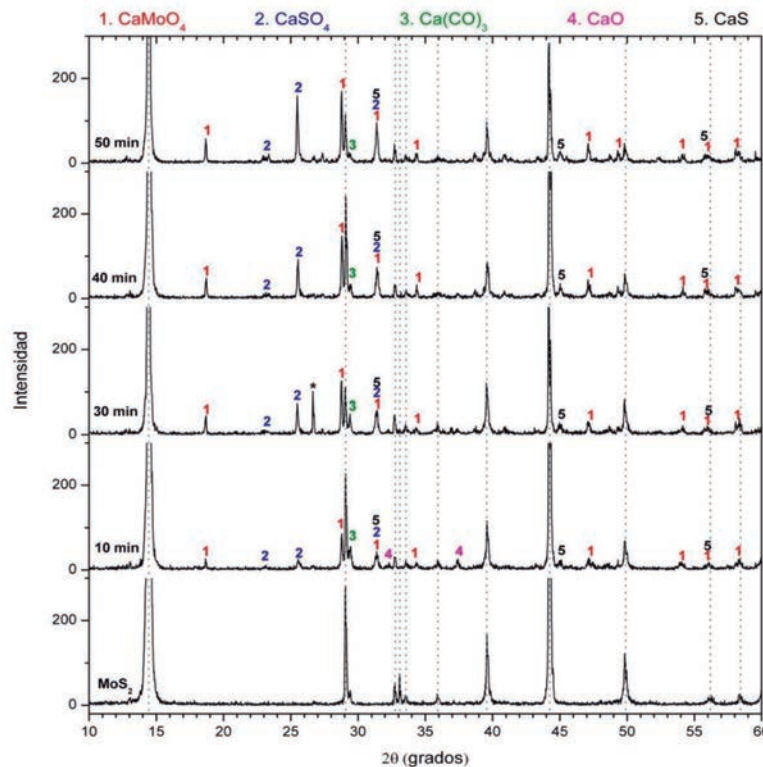


Figura 12. Patrón de difracción de la muestra precursora (MoS₂) y de las muestras calcinadas a 700°C.

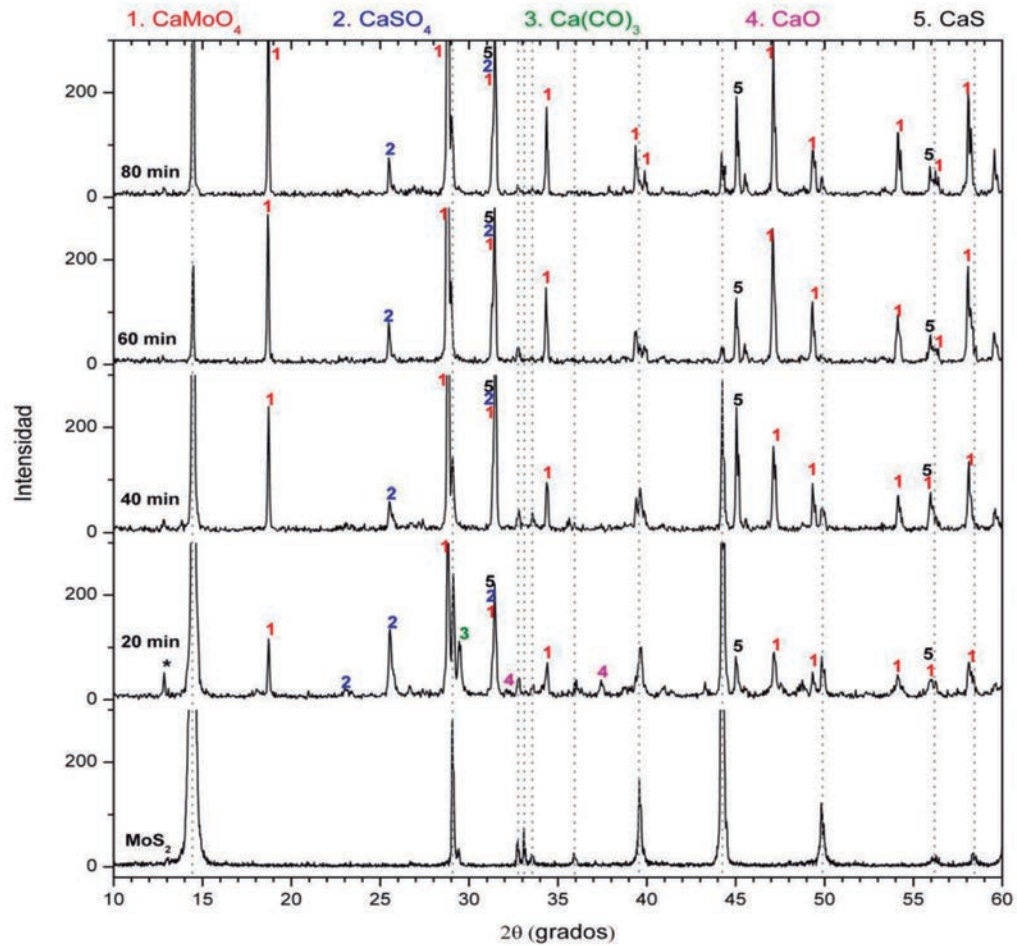


Figura N° 13. Patrón de difracción de la muestra precursora (MoS₂) y de las muestras calcinadas a 900°C.

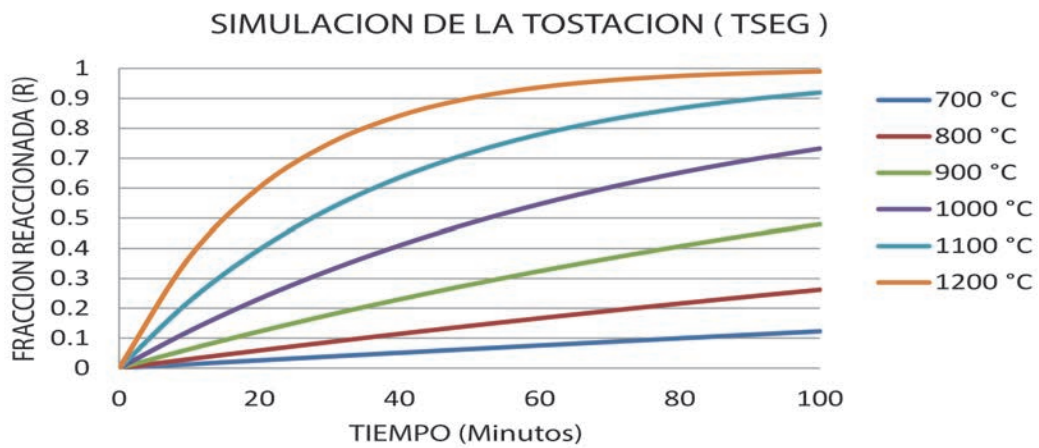


Figura N° 14. Simulaciones de curvas cinéticas de la tostación - TSEG en el rango de 700 - 1200 °C

3.4. Patrones de difracción a lo largo de la cinética de reacción

Se muestran los difractogramas de los productos obtenidos a diferentes tiempos, mostrándonos la cinética global de tostación (TSEG). Ver Figuras N° 15, 16, 17 y 18.

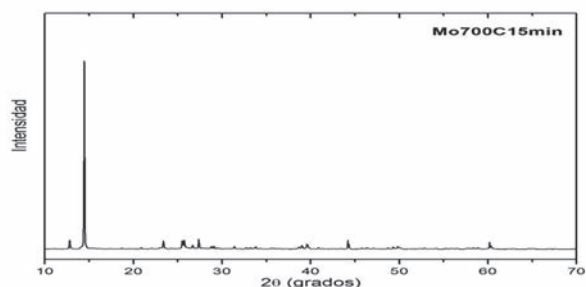


Figura N° 15. Patrón de difracción de la muestra precursora MoS_2 y del producto MoO_2 obtenido a 700 °C y 15 minutos.

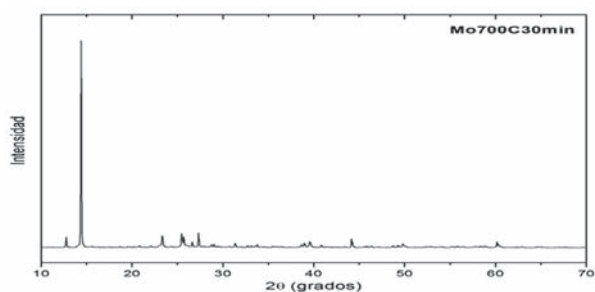


Figura N° 16. Patrón de difracción de la muestra precursora MoS_2 y del producto MoO_2 obtenido a 700 °C y 30 minutos.

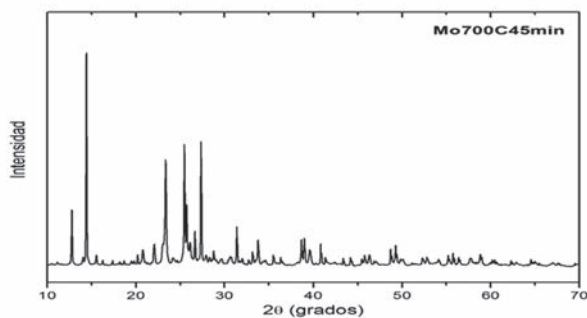


Figura N° 17. Patrón de difracción de la muestra precursora MoS_2 y del producto MoO_2 obtenido a 700 °C y 45 minutos.

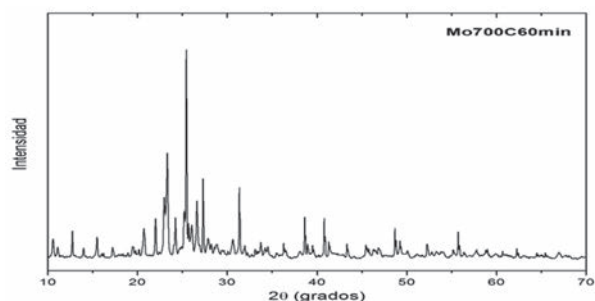


Figura N° 18. Patrón de difracción de la muestra precursora MoS_2 y del producto MoO_2 obtenido a 700 °C y 60 minutos.

IV. CONCLUSIONES

- La tostación (TSEG) de sulfuros metálicos nacionales en presencia de CaO (gran receptor de azufre) es factible desde el punto de vista de la termodinámica y cinética química.
- Los efectos de la variable de temperatura y la razón molar de CaO son relevantes para el progreso de la cinética de la tostación de la molibdenita.
- La tostación TSEG es una buena vía para procesar minerales sulfurados de molibdeno con una mitigación significativa de las emisiones gaseosas.
- Es una buena vía para producir los óxidos y metal molibdeno, los cuales tienen una buena cotización en el mercado internacional.

V. 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, 151601011 – 2015; al Instituto IIGEO-UNMSM; a la Escuela de Ingeniería Metalúrgica por el uso del Laboratorio de Pirometalurgia, a la Minera Southern Perú por las muestras de molibdenita e información brindada; a los docentes, egresados y alumnos de las Escuelas de Ingeniería Metalúrgica, Ciencias Físicas e Ingeniería Geológica - UNMSM por su participación en el proyecto.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Cáceres López, Óscar (1984). La producción y transporte de ácido sulfúrico proveniente de la Planta de Zinc de Cajamarquilla, Lima, Perú. Metepec, MX;
2. Bazán Vanesa et al. cinética de tostación de concentrados de baja ley de molibdenita. <http://www.scielo.org.co/pdf/dyna/v80n181/v80n181a16.pdf>
3. Padilla, Rafael. Reducción carbotérmica de sulfuros metálicos. Rev. Inst. investig. Fac. minas metal. cienc. geogr v.5 n.9 Lima ene./jun. 2002. http://revistas.concytec.gob.pe/scielo.php?pid=S1561-08882002000100009&script=sci_arttext
4. Padilla Rafael, Sánchez Mario, Ruiz María. Reducción carbotérmica de sulfuros de cobre en presencia de CaO http://revistas.concytec.gob.pe/scielo.php?pid=S1561-08882002000100009&script=sci_arttext
5. Chambi Luis, reducción carbotérmica de sulfuro de antimonio en presencia de óxido de calcio. http://repositoriudec.alerta.cl/jspui/bitstream/1919/1518/1/Tesis_Reducción_Carbotermica_de_Sulfuro.Image.Marked.pdf