

# REDUCCION CARBOTERMICA DE LA CALCOPIRITA SIN EMISION CONTAMINANTE

Daniel F. Lovera D.\* , Pablo Nuñez J.\* , J. Zegarra N.\*\* , Luis Puente S\*.

## **RESUMEN :**

En el marco de las tecnologías limpias no sólo es de importancia maximizar la producción, minimizar los costos, sino también no contaminar el ambiente, es por tal razón se debe desarrollar investigaciones básicas que conduzcan a mitigar el SO<sub>2</sub> para evitar la contaminación atmosférica.

La reducción directa de sulfuros es de interés en el campo metalúrgico para obtener metal base, empleando un agente desulfurizador (CaO, CaCO<sub>3</sub> y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), siendo esta una ruta amigable para la producción de metales.

En este trabajo, mostramos los resultados de la investigación en la reducción directa de la calcopirita con carbón en presencia de cal, como una posibilidad de producir cobre a partir de un sulfuro evitando la contaminación atmosférica.

Se estudiaron el efecto de las variables involucradas en la reducción carbotérmica: temperatura, tiempo de reacción, razones molares de los reactantes; además su incidencia sobre la fracción reaccionada y la velocidad de reacción.

Además se muestra la modelación de la cinética de reducción de la calcopirita describiendo muy bien los datos experimentales en el rango de temperatura de 800 \_ 1100°C.

Palabras clave: Pirometalurgia, medio ambiente, tecnología limpia.

## **ABSTRACT :**

In clean technology affairs, its not only very important to maximize production, minimize costs, but also not to contaminate environment, thus it's necessary to develop basic investigations which will lead to mitigate SO<sub>2</sub> in order to avoid pollution of the environment.

Direct sulphide reduction is of interesting matter in metalurgical field to obtain metal base, employing a disulfidizing agent (CaO, CaCO<sub>3</sub> or Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) being this a friendly way to the production of metal.

This work, displays the results of the investigation in direct reduction of chalcopirite with coal in presence of lime as a possibility of producing cooper from a sulphide, without polluting the environment.

This work also display the effects of the variables involved carbothermic reduction: Temperature and time of reaction, molar ratios of reactants; also its incidence on the reacted fraction and velocity of reaction moreover, the kinetic modelation of the redution of chalcopirite is showed, describing very good the experimental data in the range of temperature 800-1100°C.

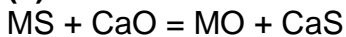
Key Words : Pirometallurgy, Environment, Clean Technology

## Introducción

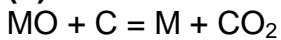
Los métodos pirometalúrgicos convencionales de tratamiento de concentrados incluyen uno o más etapas de oxidación para la obtención del metal. Por lo general estas operaciones involucran la formación de  $\text{SO}_2$  el cual ocasiona problemas de contaminación atmosférica. Un método alternativo para el tratamiento de concentrados sulfurados, que evita la contaminación del aire con  $\text{SO}_2$ , es la reducción directa de los sulfuros con agentes reductores apropiados en presencia de un agente desulfurizador como  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$  o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Según B.S. Terry et al, la reducción carbotérmica de un metal sulfurado en presencia de cal ha sido propuesto como ruta ambiental amigable para el tratamiento de metales sulfurados. Esencialmente la reducción carbotérmica procede vía de las siguientes reacciones:

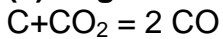
### (a) Reacción de Intercambio



### (b) Reacción de Reducción

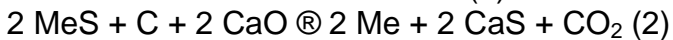


### (c) Regeneración del CO



La formación de sulfuro de calcio previene la emisión de sulfuros. Siendo aplicado en la producción del Ni, Fe, Zn, Pb, Cu, y Sb desde sus sulfuros a temperaturas cercanas a  $1000^\circ\text{C}$ , utilizando la reducción carbotérmica.

Así, la reducción carbotérmica de sulfuros en presencia de suficiente  $\text{CaO}$ , se puede representar por las siguientes reacciones globales:



Dependiendo de las condiciones de temperatura a que se efectúe la reducción cambiará la importancia relativa de estas reacciones.

Termodinámica del Proceso de Reducción

Las reacciones de la reducción carbotérmica de sulfuros de cobre en presencia de cal se muestran en la Tabla N° I

TABLA 1	
REACCIONES CARBOTERMICAS EN PRESENCIA DE CAL DESULFURDOS DE COBRE	
$\text{CuS} + \text{C} + \text{CaO}$	$\rightarrow \text{Cu} + \text{CaS} + \text{CO}$
$\text{Cu}_2\text{S} + \text{C} + \text{CaO}$	$\rightarrow 2\text{Cu} + \text{CaS} + \text{CO}$
$\text{CuFeS}_2 + 2\text{C} + 2\text{CaO}$	$\rightarrow \text{Cu} + \text{Fe} + 2 \text{CaS} + 2\text{CO}$

En la figura 1 se muestra la evolución de la constante de equilibrio con la temperatura en la reacción carbotérmica de los sulfuros de cobre en presencia de cal. La presencia de  $\text{CaO}$  mejora sustancialmente la termodinámica de reducción de sulfuros con respecto a solo emplear carbón. En efecto las constantes de equilibrio son mayores que aquellas en ausencia de cal.

Una ventaja adicional es que la cal captura el contenido de azufre del sulfuro a la forma de un producto sólido descartable ( $\text{CaS}$ ) y evitando la emisión de gases.

La reducción de la calcopirita se muestra en la figura 2 , se puede apreciar que al realizar la reducción con cantidades estequiométricas de C y CaO a 1200°C, es posible obtener un 80 % de cobre y 83 % de Fierro del sulfuro a la forma metal.

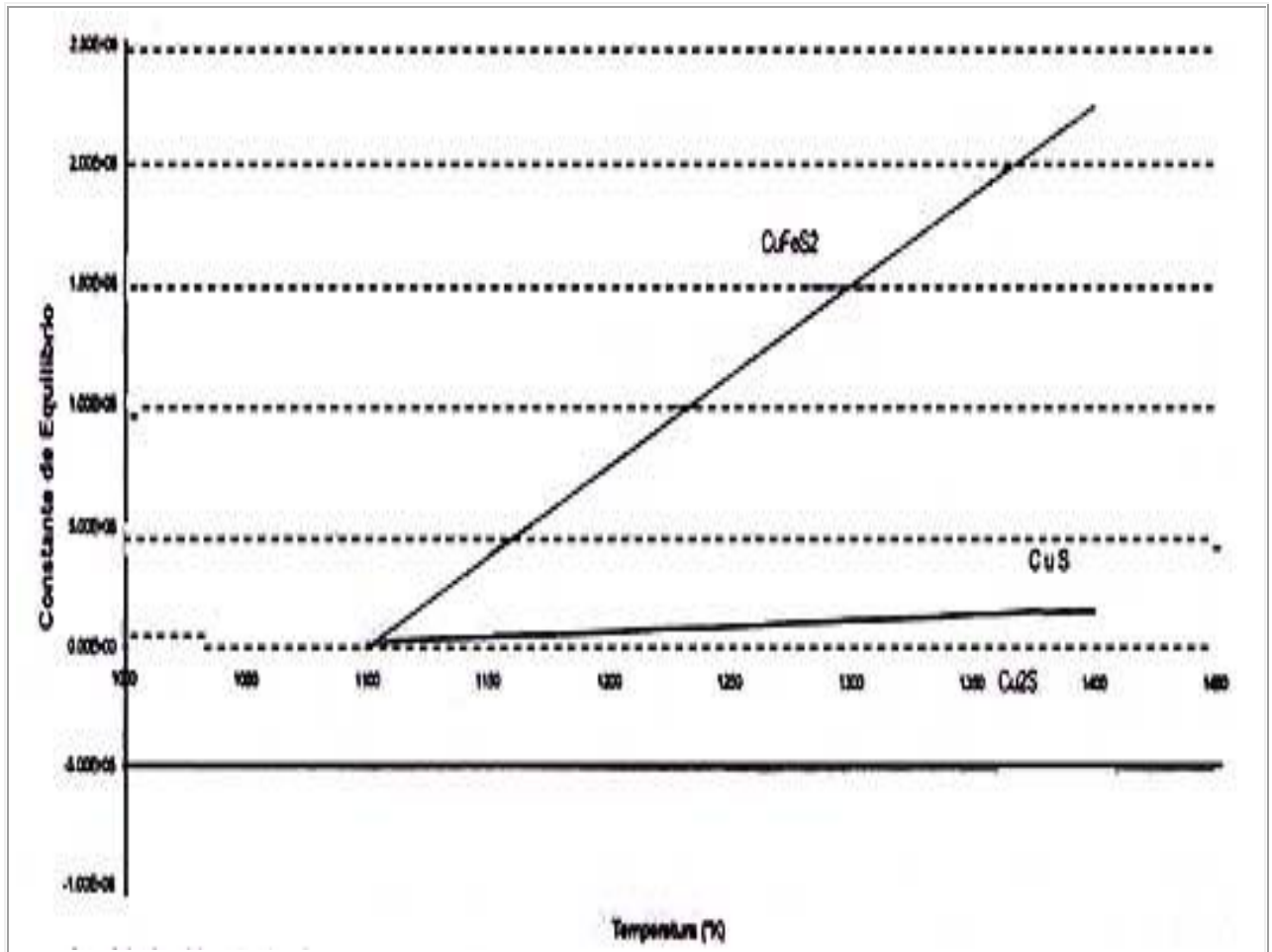


Figura 1. Variación de la constante de equilibrio con la temperatura Reacción Carbotérmica con cal de Sulfurados de Cobre.

## Experimental

### Material

El concentrado de calcopirita empleado Se trabajo con un concentrado de calcopirita del centro del país .El análisis químico del concentrado se muestran a continuación en la tabla II:  
 TABLA II

% Cu	% Fe	% S
22.40	20.6	29.56

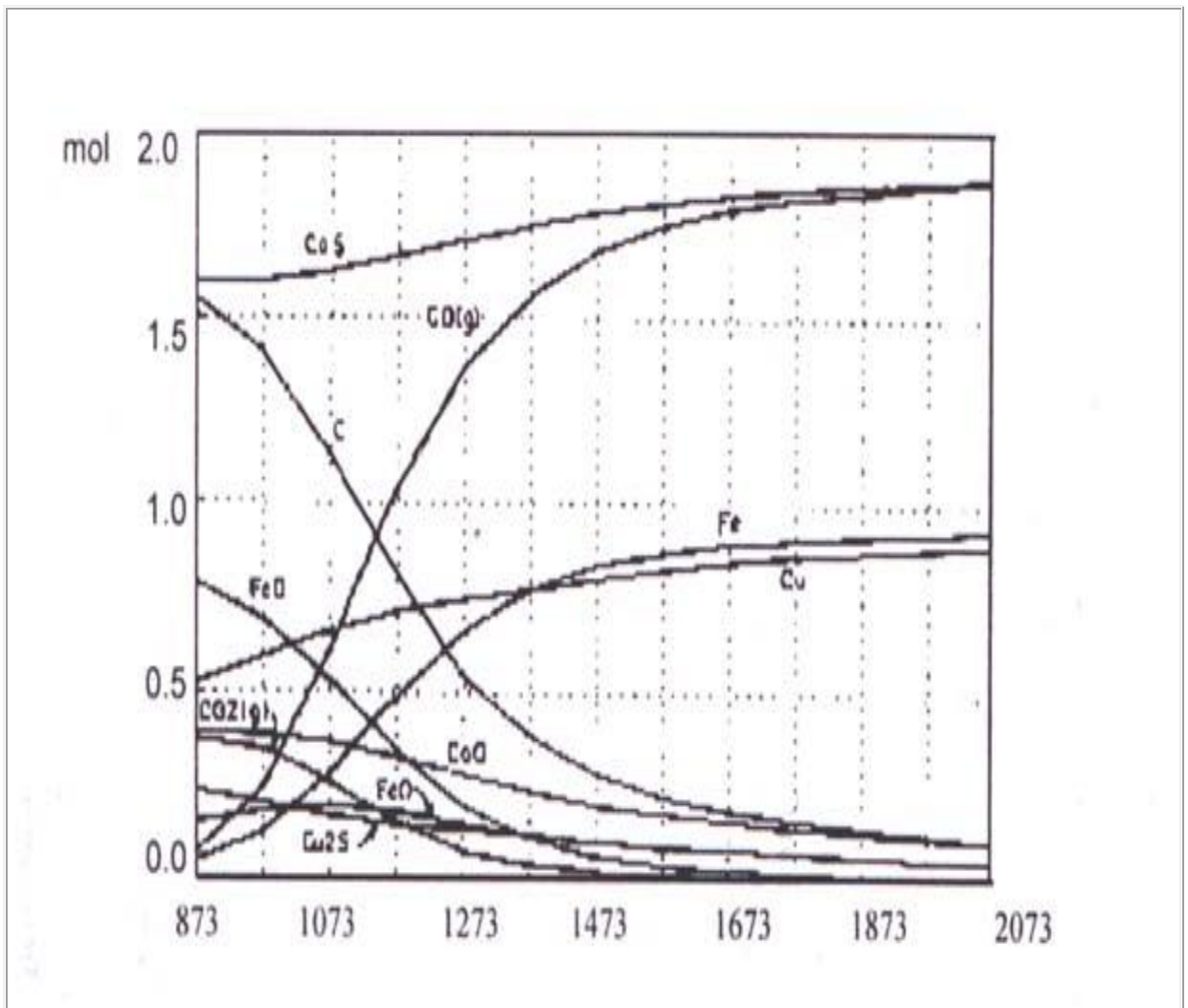


Figura 2. Reducción de calcopirita con Carbón en presencia de CaO. Razones molares

El análisis mineralógico del concentrado muestra que el mineral de cobre es la calcopirita, la cual se encuentra en gran porcentaje como partículas libres, así mismo esta entrelazada con otros minerales que se encuentran en menor porcentaje. Como minerales de cobre también se tienen bornita, covelita y tetraedrita. Entre los minerales que contienen zinc tenemos la esfalerita.

El agente reductor fue el carbón activado de partícula fina, con aproximadamente de 80% de carbón fijo. El óxido de calcio usado fue el grado para análisis.

### Experimento

Los experimentos fueron corridos en un horno mufla del laboratorio de pirometalurgia de la Escuela de Ingeniería metalurgia. Las mezclas fueron preparadas previo pesada en balanza de precisión, y se elaboraron pellets cilíndricos para todas las muestras que luego fueron colocadas en una copela las cuales fueron introducidas en la mufla para sacarlas bajo condiciones de tiempo, temperatura, razón molar de mezclado.

Al sacarlas de la mufla se las enfriaba , para luego ponerlas en un desecador, para su posterior estudio de pérdida de peso, análisis químico, de difracción de rayos X, estudios con microscopio electrónica.

## **Resultados y Discusión**

Las variables más relevantes para la reducción carbotérmica de la calcopirita son : La temperatura, la concentración de los reactantes ( Razón Molar  $\text{CuFeS}_2 : \text{C}:\text{CaO}$  ) y el tiempo. La figura 3 nos muestra una curva típica de reducción de la calcopirita con carbón en presencia de  $\text{CaO}$ . Podemos precisar que la fracción de pérdida de peso  $(W_o - W_t) / W_o$  ; es función del tiempo donde  $W_o$  es el peso inicial de concentrado y  $W_t$  es la pérdida de peso al tiempo  $t$ .

### **Efecto de la Temperatura**

La figura 4 muestra la pérdida de peso de la muestra en función de la temperatura para un grupo de muestras con razones molares ( $\text{CuFeS}_2:\text{C}:\text{CaO} = 1:2:2$ ) y considerando un tiempo de reacción de 60 minutos. Podemos apreciar que la temperatura favorece la cinética de la reacción.

En la figura 5 se aprecia el efecto de la temperatura en la reducción carbotérmica de la calcopirita en presencia de la cal. Las temperaturas fueron desde  $700^\circ\text{C}$  hasta  $1000^\circ\text{C}$

### **Efecto de la Cantidad de $\text{CaO}$**

En la figura 6 se objetiza el efecto de la concentración de  $\text{CaO}$  en la reacción Carbotérmica de la Calcopirita para experimentos realizados a  $1000^\circ\text{K}$ . Se puede apreciar que la fracción reaccionada en ausencia de  $\text{CaO}$  varía livianamente con la adición de cal.

### **Cinética de la Reducción Carbotérmica**

Los datos experimentales de la fracción reaccionada como una función del tiempo fueron correlacionados usando el modelo cinético de nucleación y de crecimiento. La ecuación del modelo es de la siguiente forma:

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

Donde  $R$  es la fracción reaccionada,  $k$  es la constante de reacción y  $m$  es el parámetro que depende en parte de la geometría del sistema y el número de núcleos presentes.

De acuerdo a este modelo la gráfica del  $\ln(-\ln(1-R))$  versus  $\ln t$  es una línea recta. La figura 7 muestra el ploteo de mezclas estequiométricas a varias temperaturas.

Podemos construir el ploteo de Arrhenius basado en la siguiente ecuación:

Donde  $E_a$  es la energía de Activación en  $\text{Kcal/mol}$

La figura 8 nos indica que no hay cambio en la etapa de control del proceso en el rango de temperatura estudiada entre  $700$  a  $1000^\circ\text{C}$ . La Energía de Activación aparente calculada a partir de la pendiente de la línea recta fue de  $42.670 \text{ Kcal/mol}$

## CONCLUSIONES

Los resultados de la reducción carbotérmica de la Calcopirita en presencia de cal nos muestran la formación de cobre metálico.

De las variables estudiadas, la temperatura ha sido el efecto más relevante en obtener una alta fracción reaccionada y como también con la velocidad de reducción. Fig. 9

El análisis de la difracción de rayos x de los pellets indican la presencia de Cobre y CaS en los productos sólidos reaccionados, dependiendo de la temperatura de reducción. Figuras 10 a y 10 b

El modelo de nucleación y crecimiento con  $m = 0.6152$  describe los datos experimentales en el rango de temperatura de 700 \_ 1000°C. El Valor de la Energía de Activación aparente fue de 42.670 Kcal / mol.

## AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Superior de Investigaciones de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el apoyo financiero al proyecto N° 91601061 ,a la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y a los miembros del equipo de investigación.

Ver figuras

## Bibliografía

- 1-Padilla R, M.C Ruiz and A. Sánchez. "Reduction of Molybdenite with carbon in the presence of Lime" A. Sutulov Vol III , 1996
- 2-Sanchez A. "Reducción Carbotérmica de la Molibdenita en presencia de CaO" Universidad de Concepción, Chile , 1993
- 3-B.S.Terry et al "Carbothermic Reduction of Antimony Sulfide". Trans of the Institution of Mining and Metallurgical Transactions Section vol 101, c144-c154.
- 4-P.W. Jacobs et al "Classification and Theory of solid Reactions" in Chemistry in the solid state" 184-212. 1955.
- 5-O.K Mehra et al "Molibdenum metal by the aluminothermic Reduction of Calcium Molibdate". Metallurgical Transactions. Vol 4, 691-694
- 6-Mohan.N et al "Lime \_ Enhanced Carbon Monoxide Reduction of Cuprous Sulfide Met.Trans B, 18B, 719-25 (1987)
- 7-Mukherjee and Gupta C.K " Molybdenum Extraction from Molysulfide" Metallurgical Transactions, Vol 5, 707 \_ 713

## FIGURAS Y CUADROS

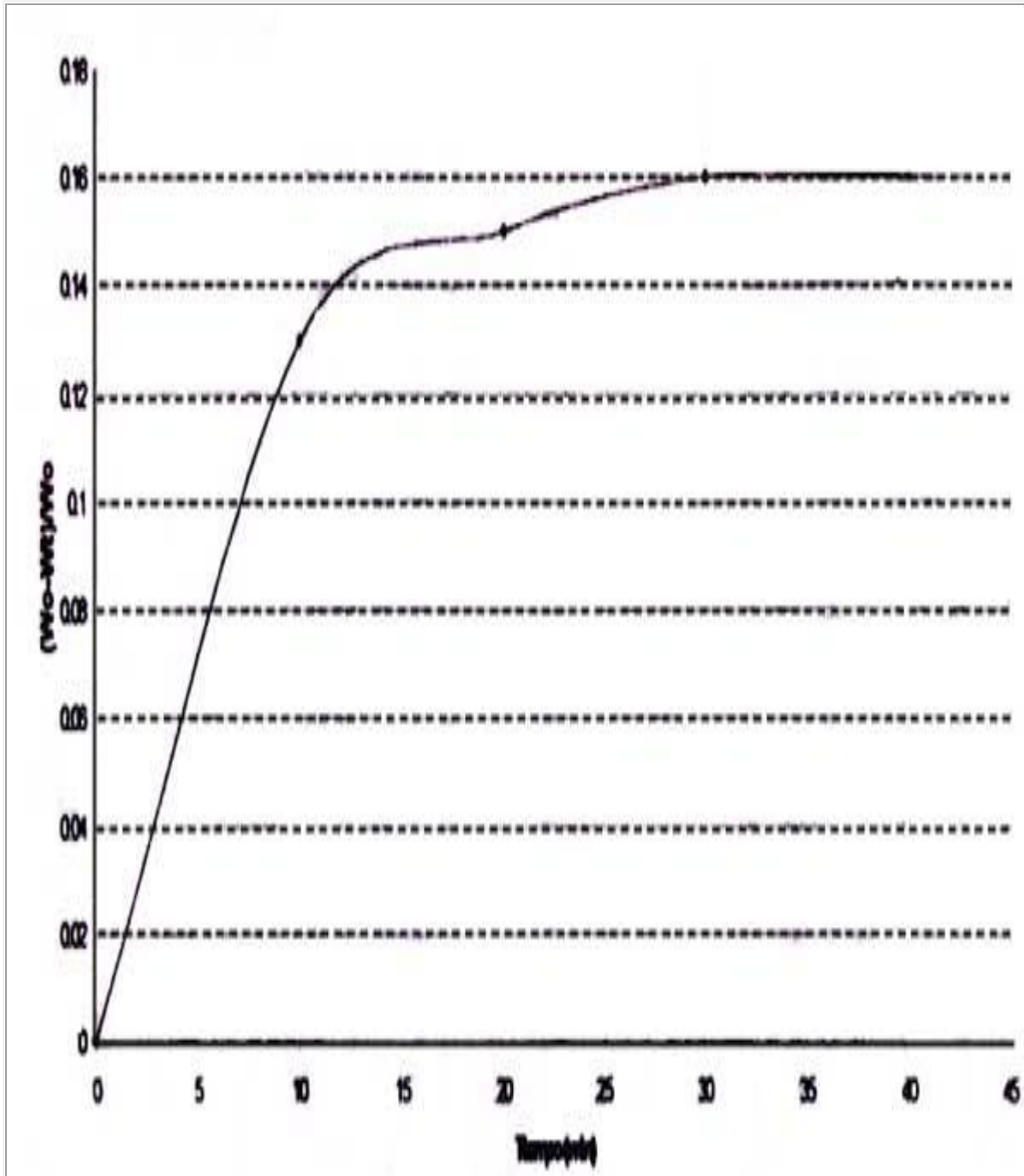


Figura 3. Curva de la reducción de la calcopirita con Carbón en presencia del CaO. Temperatura 800 °C, CuFeS<sub>2</sub>: C: CaO= 1: 2: 2

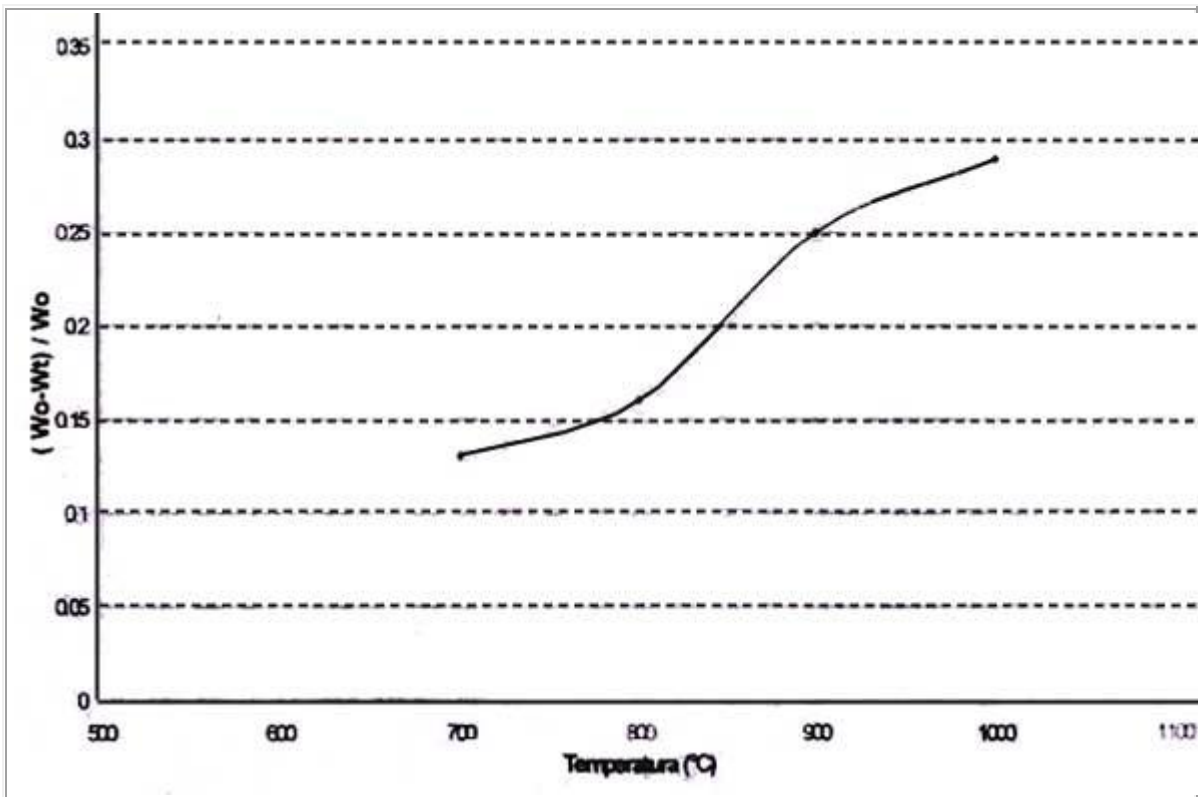


Figura 4. Efecto de la temperatura en la Reducción Carbotérmica de la Calcopirita en presencia de CaO

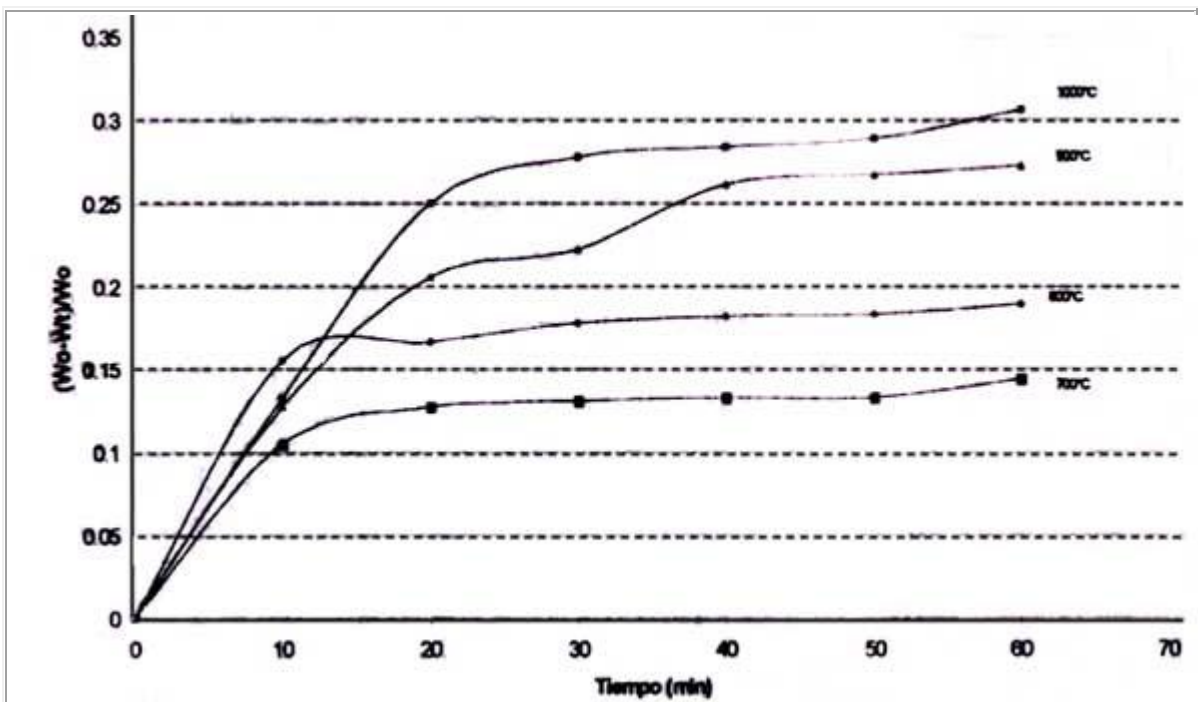


Figura 5. Efecto del tiempo en la Reducción Carbotérmica de la calcopirita a varias temperaturas. CuFeS<sub>2</sub>: C: CaO= 1: 2: 2



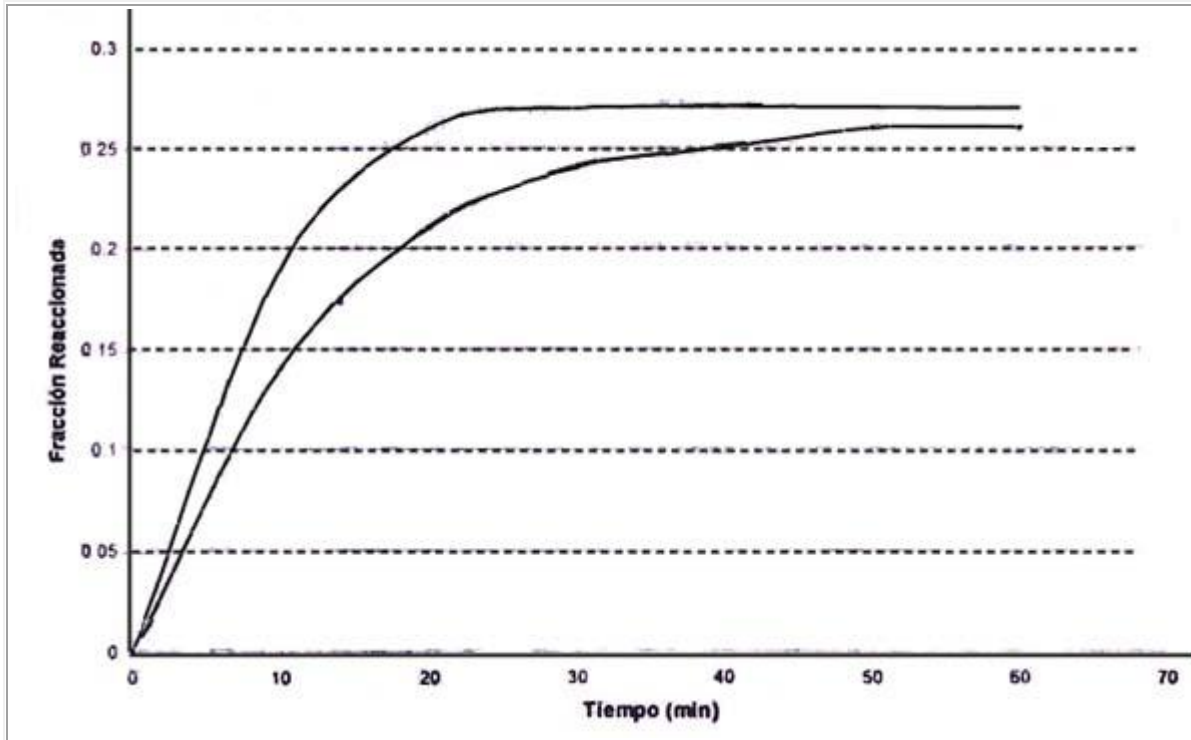


Figura 6. efecto de la cantidad de CaO adicionada en la reacción de reducción carbotérmica de la Calcopirita a 1000° C

Gráficos de las páginas 11 y 13

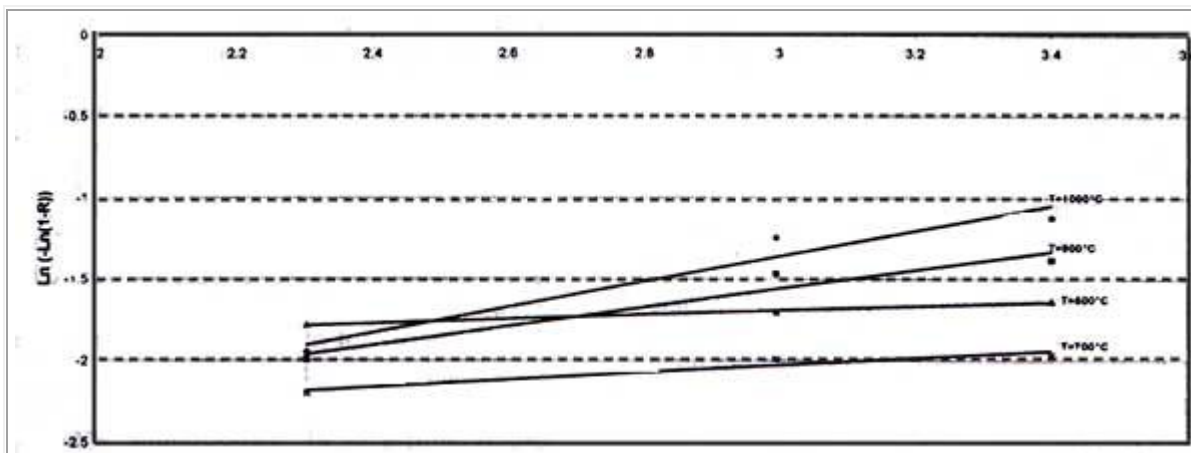


Figura 7. El  $\ln(-\ln(1-R))$  versus  $\ln t$  en la Reducción Carbotérmica de la Calcopirita en presencia de CaO. Razón Molar  $\text{CuFeS}_2$ : C: CaO= 1: 2: 2

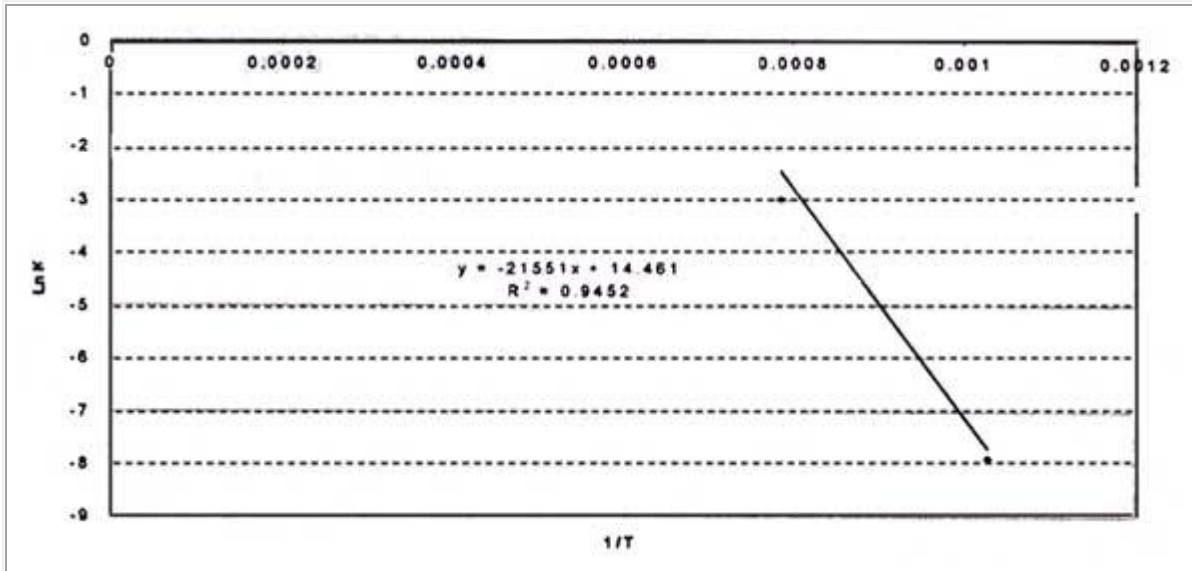


Figura 8. Gráfico de Arrhenius para una mezcla estequiométrica

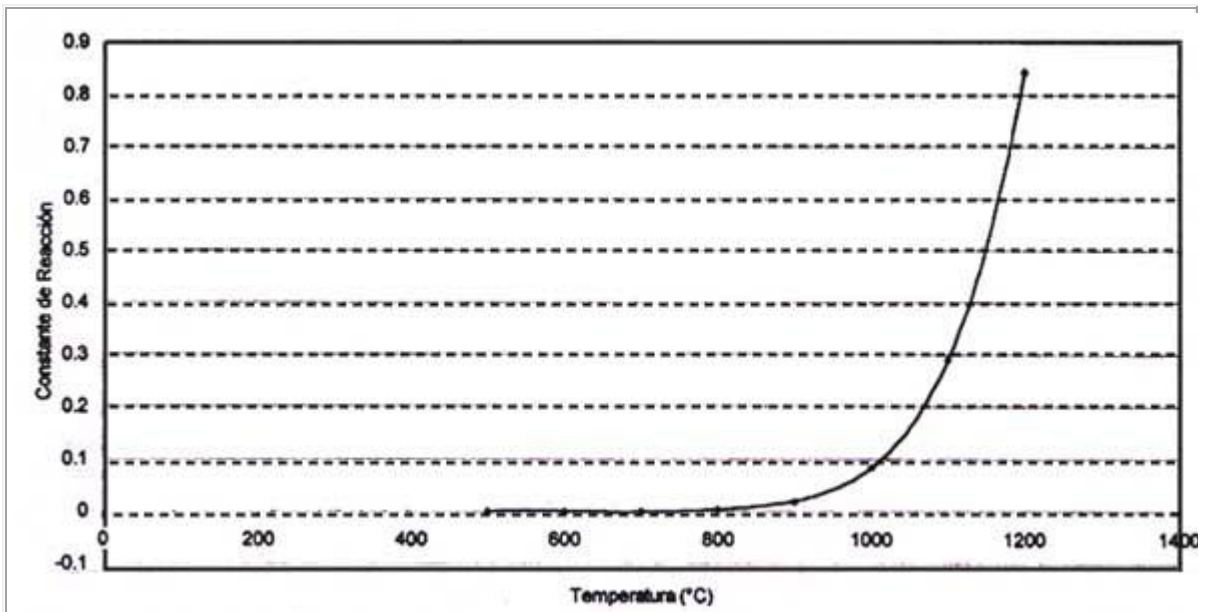


Figura 9. Contribución de la temperatura con la cinética del proceso

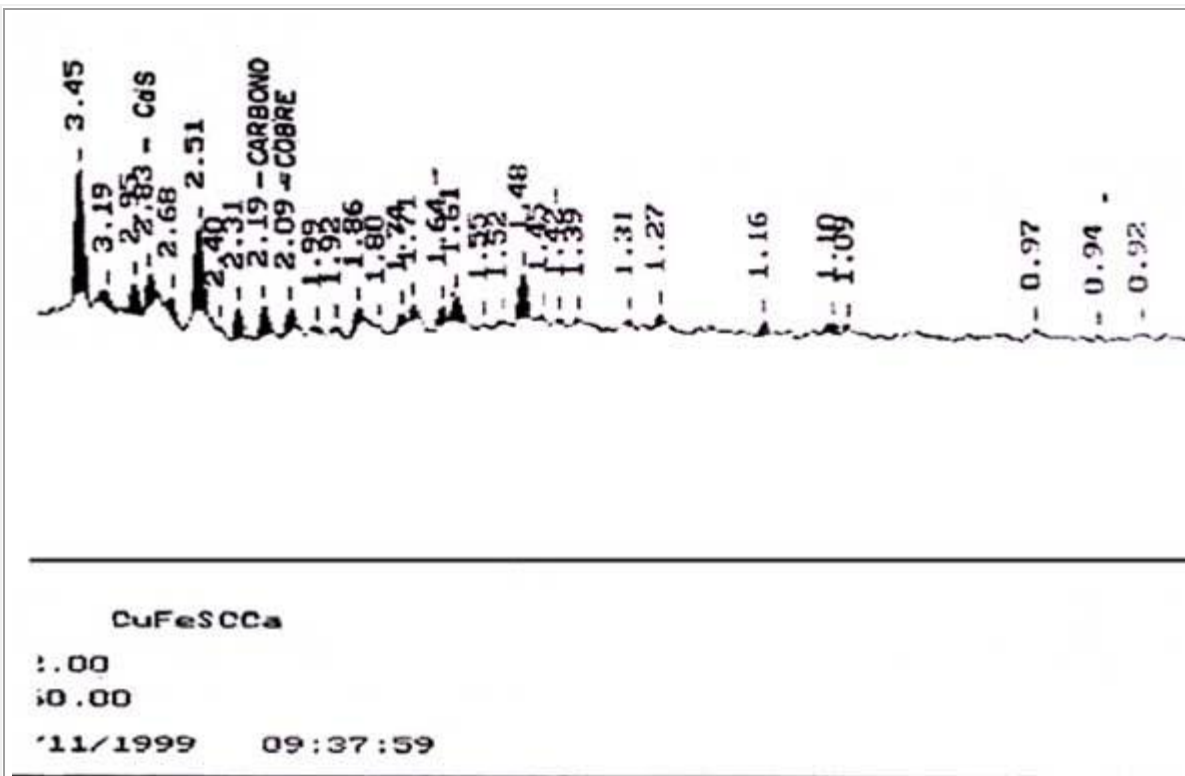


Fig 10a. Productos formados

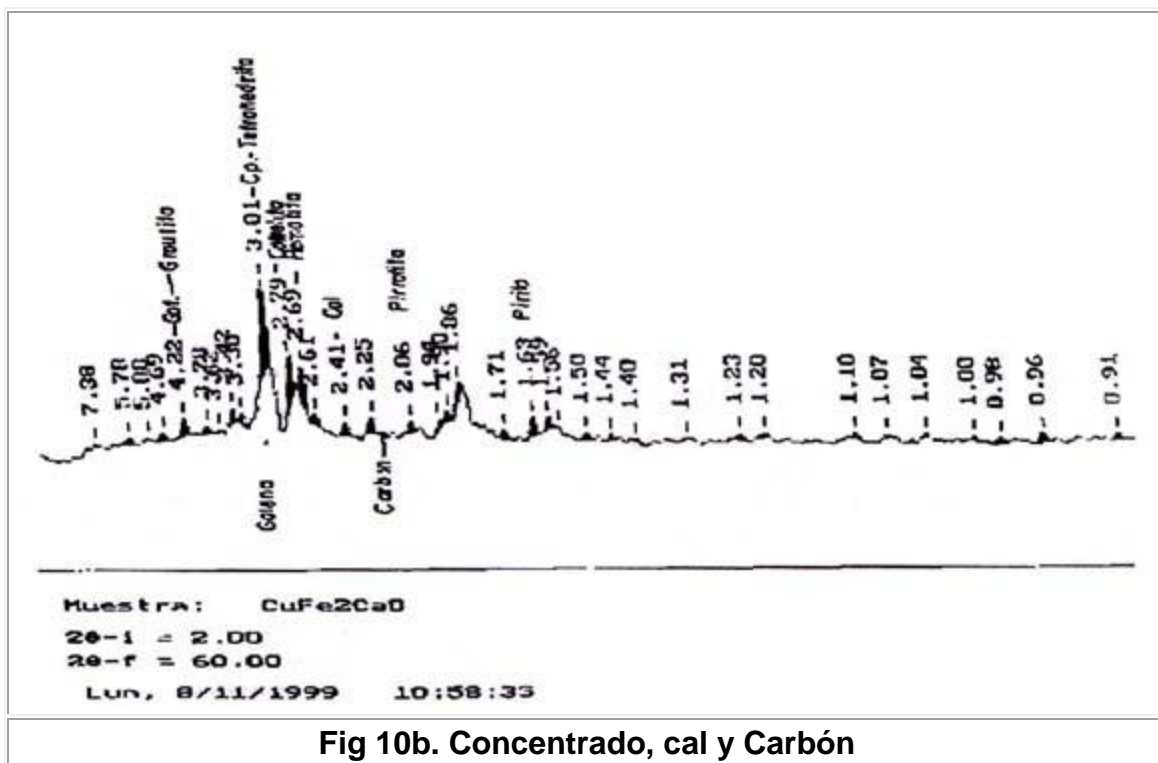


Fig 10b. Concentrado, cal y Carbón

