

# Cinética de la reducción carbotérmica de la calcopirita del complejo Marañón

Carbotermica reduction kinetics of the chalcopyrite of complex Marañón

**Daniel Lovera, Vladimir Arias, Ángel Bustamante, Luis Puente, Janet Quiñones, Rosa Amelia Coronado, Jorge Diego, Ronald Valencia, Lia Concepción<sup>1</sup>**

## RESUMEN

Teniendo el Perú un liderazgo en la producción de metales en el mundo, el mayor productor mundial de plata, el segundo de cobre y zinc, y el sexto en oro, es preciso desarrollar intensivas investigaciones metalúrgicas para dar mayor valor tecnológico a nuestros concentrados. En el marco de las tecnologías limpias la reducción directa de sulfuros es de interés en los procesos metalúrgicos para la obtención de metal base.

En la presente investigación se muestra resultados de la cinética de reducción directa de la calcopirita del complejo marañón con carbón en presencia de dolomita 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, razones molares de los reactantes, encontrándose modelos cinéticos que nos describen la fenomenología del proceso de reducción de la calcopirita.

**Palabras clave:** Pirometalurgia, reducción, modelo cinético, cobre metálico.

## ABSTRACT

Taking the Peru a leadership in the production of metals in the world, the world's largest producer of silver, the second of copper and zinc, and the sixth in gold, it is necessary to develop intensive metallurgical research to give greater technological value to our concentrates. In the framework of clean technologies direct reduction of sulphides is of interest in metallurgical processes for obtaining base metal.

In this investigation shows results of the kinetics of direct reduction of the chalcopyrite of complex marañón with coal in the presence of dolomite as an opportunity to produce copper from a sulphide avoiding air pollution. We studied the effect of the variables involved in the reduction carbotermica: Temperature, reasons molars of reactants, being kinetic model that we describe the phenomenology of reduction process of the chalcopyrite.

**Keywords:** Pirometallurgy, Reduction, Kinetic Model, Metallic Copper.

<sup>1</sup> Docentes de la EAP de Ingeniería Metalúrgica - FIGMM de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. E mails: dlovera@unmsm.edu.pe, variasa@unmsm.edu.pe, lpuentes@unmsm.edu.pe.

## I. INTRODUCCIÓN

El Complejo del Marañón consiste en una potente secuencia de rocas metamórficas que afloran ampliamente en la parte central y en la región oriental del Perú. En general, los afloramientos se encuentran en ambas márgenes del río Marañón, y consisten de esquistos micáceos, cloritosos de coloración gris y verde, los cuales están cortados por vetas de cuarzo lechoso de diferente grosor.

El resto del Complejo del Marañón consiste generalmente en filitas y pizarras de color gris; presentando, además, una unidad meta volcánica que se presenta a manera de grandes lentes que se siguen a través de cientos de metros.

Las observaciones geológicas realizadas sobre el Complejo del Marañón permiten definir en la región tres fases tectónicas principales comparables a las definidas por Dalmayrac B. (1978) y Rivera (1992) (Ver Figura N.º 1).

La zona de estudio está enmarcada en una región que es materia de una intensa actividad prospectiva por oro y polimetálicos (Pb, Zn, Cu, Ag, Mn, Co), caso de los cuadrángulos de Pataz, Tayabamba, Pomabamba, Huari, La Unión, Huánuco; bajo esta perspectiva es obvia la importancia económica del área por encontrarse dentro del alineamiento tectónico regional (Jacay, 1996; Lovera 2009).

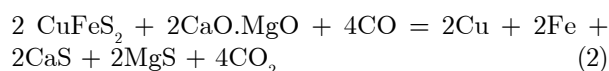
Los métodos pirometalúrgicos convencionales de tratamiento de concentrados incluyen uno o más etapas de oxidación para la obtención del metal. Por

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. 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.

Padilla *et al.* menciona que el mecanismo de la reducción carbotérmica de sulfuros en presencia de  $\text{CaO}$  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 (Lovera, 2000; Padilla, 2002).

Por otra parte, la reducción carbotérmica[3,4] de sulfuros de cobre en el caso de la calcopirita en presencia de  $\text{CaO.MgO}$  a altas temperaturas se puede representar por las siguientes reacciones:



## II. EXPERIMENTO

Los experimentos fueron corridos en un horno mufla del Laboratorio de Pirometalurgia de la Escuela de Ingeniería Metalurgia. Las mezclas fueron preparadas previa pesada en balanza de precisión, 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 su posterior estudio de pérdida de peso, análisis químico, de difracción de rayos X y estudios con microscopio electrónico.

### Material

Se trabajó con un mineral de calcopirita sulfurada del Complejo Marañón. El análisis químico del mineral se muestra a continuación en la Tabla N.º 1.

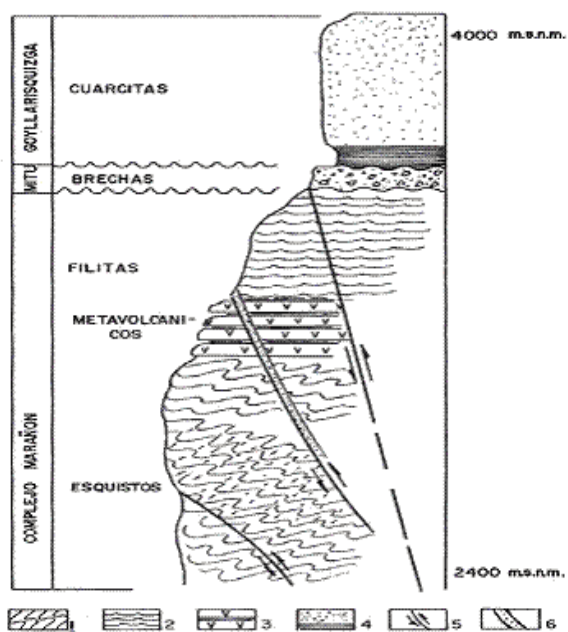


Figura N.º 1. Columna esquemática de la parte oeste del Valle de río Marañón, Área Huacchis-Arancay. (1) Esquistos; (2) Filitas; (3) Metavolcánicos; (4) Fm. Goyllarisquizga; (5) Fallas y (6) Vetas de cuarzo. Fuente: Jacay *et al.* (1990).

Tabla N.º 1. Análisis químico.

% Cu	Ag (Oz/TM)	Au (g/TM)
4.27	13.16	0.19

El análisis mineralógico del concentrado muestra que el mineral de cobre es la calcopirita, la cual se encuentra en gran porcentaje como partículas libres, asimismo, está entrelazada con otros minerales que se encuentran en menor porcentaje. Los minerales encontrados son: Calcopirita, Limonita, Clorita, Pirita, Plagioclasa, Escalerita, Pirrotita, Marmatita y Magnetita (Quiñones, 2005; Lovera 2005).

El agente reductor fue el carbón activado de partícula fina, con aproximadamente de 80% de carbón fijo. El agente desulfurizador fue el CaO.MgO obtenido de la Dolomita proveniente de la zona central del país comercializado por Agregados Calcáreos.

### III. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El objetivo principal de la reducción directa de sulfuros es explotar la habilidad que tiene el CaO y MgO para fijar el azufre del sulfuro en el estado sólido y de esta manera eliminar la contaminación de la atmósfera con SO<sub>2</sub>, que es un gas producto de los procesos pirometalúrgicos que tratan sulfuros metálicos.

#### 3.1. Efecto de la temperatura

La temperatura tiene un papel importante en la velocidad de calcinación de la Dolomita, así como también en la reacción de reducción Carbotérmica de la calcopirita mezclados íntimamente con carbón y CaO.MgO

##### A. Contribución de la Temperatura en la Cinética de Calcinación de la Dolomita

Pruebas experimentales de calcinación de la Dolomita proveniente de la Empresa Agregados Calcáreos en el rango de temperatura de 400 a 900 °C, nos permiten mostrar la cinética de Calcinación para obtener un producto de Dolomita activada. Ver Figura 2.

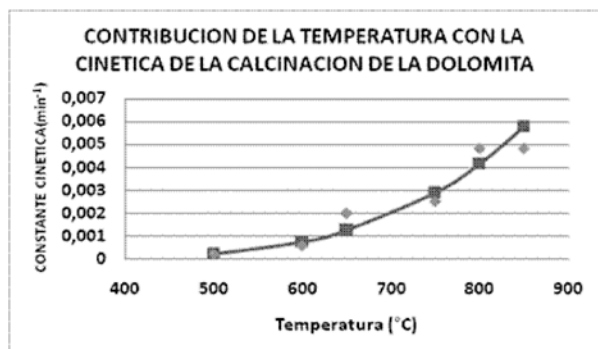


Figura N.º 2. Efecto de la constante cinética con la temperatura en la calcinación de la dolomita.

##### B. Contribución de la Temperatura en la Reducción Carbotérmica de la calcopirita

Pruebas desarrolladas según las reacciones 1 y 2 nos muestran el comportamiento de la temperatura en la Cinética de Reducción Carbotérmica de la Calcopirita. Ver Figura N.º 3.

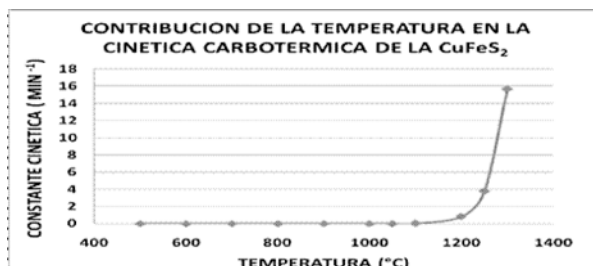


Figura N.º 3. Efecto de la Constante Cinética con la Temperatura en la Reducción Carbotérmica de la Calcopirita.

#### 3.2. Efecto de la cantidad de CaO.MgO y carbón

La adición de una cantidad estequiométrica de CaO. MgO y C aumenta no sólo la fracción reaccionada sino también la velocidad de reacción. Este efecto se puede ilustrar en las Figuras N.º 4 y N.º 5 para el caso de reducción carbotérmica de la calcopirita.

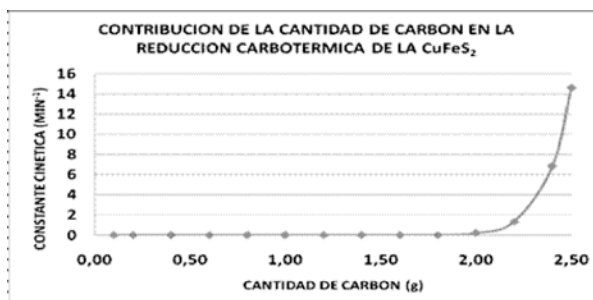


Figura 4. Efecto de la Constante Cinética con la adición de Carbón Activado en la Reducción Carbotérmica de la Calcopirita.

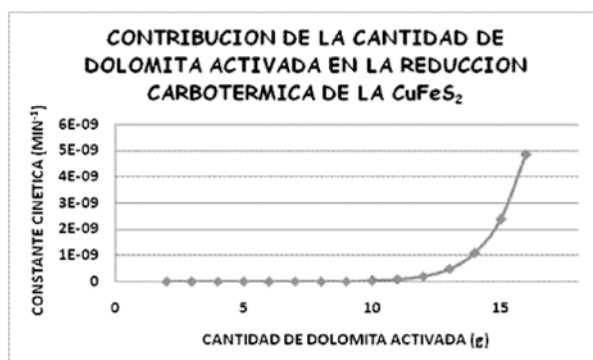


Figura 5. Efecto de la Constante Cinética con la adición de la Dolomita Activada en la Reducción Carbotérmica de la Calcopirita.

#### 3.3. Modelo Cinético

Durante las reacciones de mezclas de CuFeS<sub>2</sub> - CaO. MgO - C, suponiendo que la reacción de reducción ocurre uniformemente dentro de la mezcla, la velocidad global de reducción puede representarse por

un modelo simplificado controlado por reacción química. La siguiente ecuación de primer orden con respecto a la fracción de conversión representa muy bien la reducción de sulfuros en presencia de CaO, MgO y Carbón.

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

La constante cinética de Reducción carbotérmica es una función de la temperatura, adición molar de la Dolomita y Carbón Activado. A través de la ecuación (1.0) podemos encontrar las distintas contribuciones de las variables a la cinética de Calcinación de la Dolomita y de la Reducción Carbotérmica de la calcopirita.

El modelo cinético encontrado para la Calcinación de la Dolomita en función de la temperatura tiene la forma matemática (ecuación 2.0) y puede apreciarse su gráfica (alfa, tiempo) en la Figura N.º 6, contrastándose los datos experimentales con los calculados.

$$-\ln(1-\alpha) = \frac{(\exp [(-8000/(t+273,1))+1,971]*t)}{0,9664} \quad (2.0)$$

El modelo cinético encontrado para la Reducción carbotérmica de la Calcopirita en función de la temperatura tiene la forma matemática (ecuación 3.0) y puede apreciarse su gráfica (alfa, tiempo) en la Figura N.º 7, contrastándose los datos experimentales con los calculados.

$$-\ln(1-\alpha) = \frac{(\exp [(-68536/(t+273,1))+46,32]*t)}{0,144} \quad (3.0)$$

IV. SIMULACIÓN

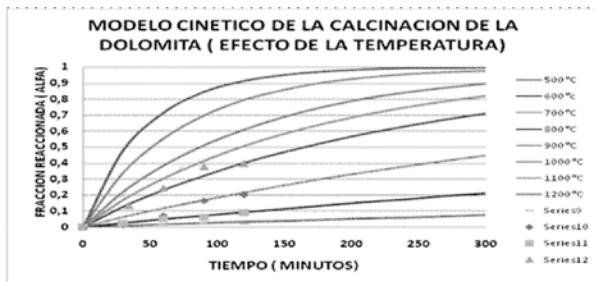


Figura 6. Modelo Cinético de la Calcinación de la Dolomita Activada.

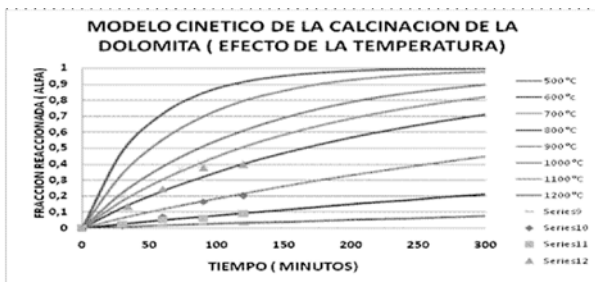


Figura 7. Modelo Cinético de la Reducción Carbotérmica de la Calcopirita.

La contribución de la temperatura y la dosificación de carbón pueden estar considerados en el siguiente modelo matemático (Ecuación 4.0). Ver Figura N.º 8.

$$-\ln(1-\alpha) = (\exp [(-68536/(t+273,1))+46,32]*\exp(-14,37+(18,61*\ln(Wc))*1.00x10^{72}*t)^{0,144} \quad (4.0)$$

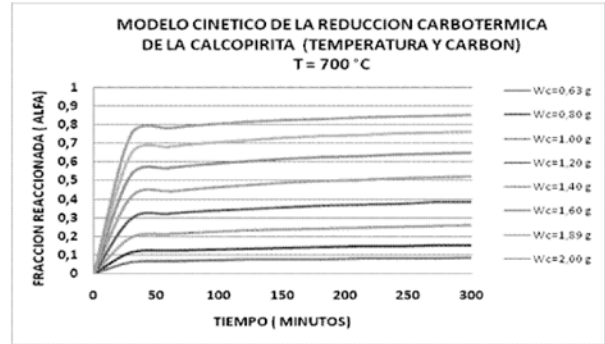


Figura 8. Modelo Cinético de la Reducción Carbotérmica de la Calcopirita como función de la temperatura y la dosificación de Carbón activado.

La cinética de la Reducción Carbotérmica es influenciada por la temperatura y la dosificación de la Dolomita Activada y el Carbón, lo cual puede ser modelado y simulado por la siguiente expresión matemática (Ecuación 5.0):

$$-\ln(1-\alpha) = (\exp [(-68536/(t+273,1))+46,32]*\exp(-14,37+(18,61*\ln(Wc))*\exp(-45,42+(11,14*\ln(WDC))*1.0x10^{72}*t)^{0,144} \quad (5.0)$$

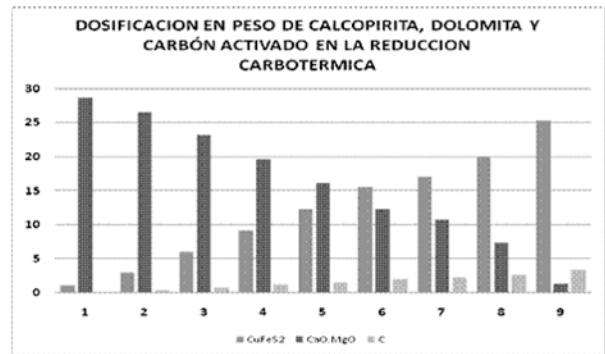


Figura N.º 9. Dosificación en peso de la Calcopirita, Dolomita y Carbón activado en las Simulaciones Desarrolladas.

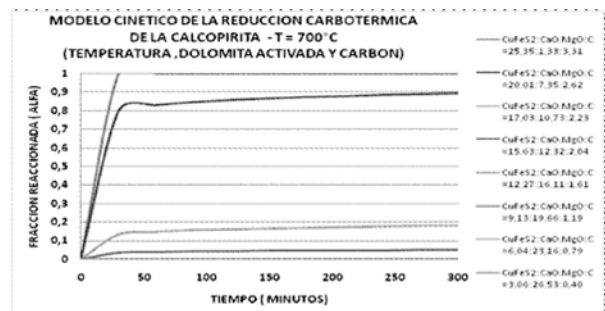


Figura N.º 10. Modelo Cinético de la Reducción Carbotérmica de la Calcopirita como función de la temperatura y la dosificación de Dolomita y Carbón activado.

La Figura N.º 10 nos muestra los perfiles cinéticos simulados a la temperatura de 700 °C y con la variación de las dosificaciones de dolomita y carbón activado. (Ver Figura 9).

## V. CONCLUSIONES

- Los resultados de la reducción carbotérmica de la Calcopirita en presencia de dolomita y carbón activado muestran condiciones favorables para la formación de cobre metálico.
- De las variables estudiadas, la temperatura ha sido el efecto más relevante en obtener una alta fracción reaccionada para la calcinación de la dolomita.
- El modelo de nucleación y crecimiento con  $m = 0.9664$  para la reacción de calcinación de la dolomita y  $m = 0.144$  para la reducción carbotérmica de la calcopirita permiten describir simulaciones en el rango de temperatura de 700 - 1500 °C.
- Se obtienen modelos cinéticos que describen la fenomenología de la Calcinación de la Dolomita y la Reducción Carbotérmica de la Calcopirita. Ecuaciones 2, 3, 4 y 5.

## VI. AGRADECIMIENTOS

Al Vicerrectorado de Investigaciones de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el financiamiento del proyecto de Investigación N.º 091601011 - 2009; al Instituto IIGEO-UNMSM; a la Escuela de Ingeniería Metalúrgica por el uso del Laboratorio de Piro Metalúrgica, a la Minera CHAVINITA por las muestras e información brindada, a H&F Laboratorios S.A.C; y a los profesores de las Escuelas de Ingeniería Metalúrgica, Ciencias Físicas e Ingeniería Geológica - UNMSM por su participación en el proyecto

## VII. REFERENCIAS

- [1] Jacay, J. *et al.* (1996). Geología del Cuadrángulo SINGA. INGEMMET, Lima- Perú.
- [2] Quiñones, J. 2005. Descripción Macroscópica Informes Interno. FIGMMG - IIGEO.
- [3] Daniel F. Lovera D., Pablo Nuñez J., J. Zegarra N., Luis Puente S. (2000). Reducción carbotérmica de la calcopirita sin emisión contaminante. *Revista del Instituto de Investigación IIGEO -FIGMMG-UNMSM*. Vol. 3 N.º 5, Lima - Perú, Enero - Junio.
- [4] Rafael Padilla, (2002) "Reducción carbotérmica de sulfuros metálicos", *Revista del Instituto de Investigación IIGEO -FIGMMG-UNMSM*. Vol. 5 N.º 09 Lima - Perú. Enero - Junio.
- [5] Daniel Lovera, Ángel Bustamante, Pedro Gagliuffi, Janet Quiñones, Luis Puente, Laureano Gaudencio, Jorge Diego, Alfonso Romero. (2005). *Caracterización fisicoquímica y pruebas metalúrgicas en la prospección de minerales polimetálicos en el complejo Marañón - Perú*. Vol. 8 N.º16, Lima, Perú, Enero - Junio.
- [6] Lovera, D. (2009). *Proyecto Minero Metalúrgico Chavinita*. Lima, Perú.