

REDUCCIÓN CARBOTÉRMICA DE SULFUROS METÁLICOS

Rafael Padilla*

I. INTRODUCCIÓN

Diversos metales no ferrosos como el cobre, zinc, plomo, molibdeno, níquel, cobalto, antimonio, etc. se producen principalmente a partir de sulfuros metálicos. Los métodos pirometalúrgicos convencionales de tratamiento de concentrados de sulfuros para la producción de metales incluyen una o más etapas de oxidación de dichos sulfuros. Durante las operaciones de oxidación se produce inevitablemente la formación de SO_2 gaseoso, el cual ocasiona serios problemas de contaminación ambiental; puesto que rara vez es factible, desde el punto de vista económico, abatirlo completamente y una parte importante de este gas escapa siempre a la atmósfera ya sea como gas de chimenea o como gases fugitivos. Adicionalmente, los métodos pirometalúrgicos tradicionales no son aptos para el tratamiento de la mayoría de estos sulfuros metálicos cuando ellos se encuentren en la forma de concentrados de baja ley, o cuando se encuentren formando depósitos de minerales pequeños o depósitos de sulfuros polimetálicos. Esto principalmente debido a los complejos diagramas de flujos de tratamiento o alto costo de inversión seguido por el alto costo de abatimiento de gas SO_2 producido en estos métodos pirometalúrgicos.

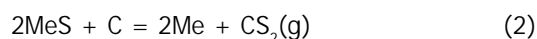
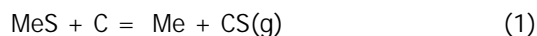
Un método alternativo para el tratamiento de concentrados sulfurados que evita la contaminación del

aire con SO_2 es la reducción directa del sulfuro metálico con reductores gaseosos o con reductores sólidos[1-10]. Una alternativa atractiva, explorada en forma limitada, es la reducción carbotérmica de sulfuros en presencia de un agente captador de azufre [3,4,6,10, 11]. Esta interesante alternativa es el tema a discutirse en este trabajo.

II. TERMODINÁMICA DE LA REDUCCIÓN DE SULFUROS

Reducción directa de sulfuros

La reducción directa de sulfuros metálicos con carbón puede representarse por las reacciones globales siguientes:



En el caso de que el metal forme carburos estables es necesario además considerar la posible formación de carburo en vez de metal.

En general las reacciones de reducción directa de sulfuros con carbón no son energéticamente favorables, como se puede apreciar de los valores pequeños de las constantes de equilibrio correspondientes a las reacciones de reducción con carbón

Tabla N.º 1. Constantes de equilibrio en la reducción de sulfuros con carbón

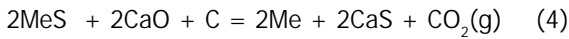
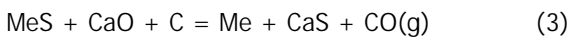
Reacción	Constante de equilibrio	
	K, (800 °C)	K, (1000 °C)
$\text{MoS}_2 + \text{C} = \text{Mo} + \text{CS}_2$	1.009×10^{-9}	8.653×10^{-7}
$\text{Cu}_2\text{S} + \text{C} = \text{Cu} + \text{CS}_2$	3.374×10^{-9}	2.572×10^{-7}
$\text{CuFeS}_2 + \text{C} = \text{Cu} + \text{Fe} + \text{CS}_2$	1.242×10^{-7}	1.341×10^{-5}

* Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Concepción - Chile
E-mail: rpadilla@udec.cl

de molibdenita (MoS_2), calcosina (Cu_2S) y calcopirita (CuFeS_2) que se muestran en la Tabla N.º 1. Los valores pequeños en dicha tabla indican la formación de pequeñas cantidades de metal por esta vía.

REDUCCIÓN CARBOTÉRMICA EN PRESENCIA DE CaO

Las condiciones energéticas desfavorables de las reacciones de reducción directa cambian drásticamente cuando las reacciones ocurren en presencia de un agente desulfurizador como CaO . En este caso las reacciones globales de reducción a metal se pueden escribir como:



Estas reacciones se caracterizan por tener valores grandes de sus constantes de equilibrio. La Tabla N.º 2 muestra los valores de dichas constantes de equilibrio para el caso de reducción de molibdenita, calcosina y calcopirita. La importancia relativa de estas reacciones de reducción depende de la temperatura a que se efectúa la reducción y del sulfuro metálico en sí, y en general la reacción (4) predomina a baja temperatura y la reacción (3) predomina a temperaturas altas.

Tabla N.º 2. Constantes de equilibrio para la reducción de sulfuros con carbón en presencia de CaO

Reacción	Constante de equilibrio	
	K, (800°C)	K, (1000°C)
$\text{MoS}_2 + 2\text{C} + 2\text{CaO} = \text{Mo} + 2\text{CaS} + 2\text{CO(g)}$	3.287×10^1	1.937×10^4
$\text{Cu}_2\text{S} + \text{C} + \text{CaO} = 2\text{Cu} + \text{CaS} + \text{CO(g)}$	1.049×10^1	7.587×10^1
$\text{CuFeS}_2 + \text{C} + \text{CaO} = \text{Cu} + \text{Fe} + 2\text{CaS} + 2\text{CO(g)}$	4.046×10^3	3.001×10^5

Por otro lado se ha demostrado que las reacciones de reducción carbotérmica ocurren principalmente a través de compuestos gaseosos intermedios y no a través de reacciones entre sólidos [6,12-14]. Por lo tanto, es de esperar que las reacciones de reducción de sulfuros metálicos en presencia de CaO ocurran también a través de las especies gaseosas CO_2 y CO , como se discutirá más adelante.

El equilibrio de fases de los sistemas Me-Ca-S-O o Me-Ca-S-O-C se puede analizar en detalle a través de los diagramas de áreas de predominancia. En las Figuras N.º 1 y N.º 2 se muestran tales diagramas para los sistemas Mo-Ca-S-O y Mo-Ca-S-O-C , respectivamente, y en la Figura N.º 3 se mues-

tra el diagrama para el sistema Cu-Ca-S-O-C . El trazado de estas figuras considera las actividades de las especies sólidas iguales a 1 y las actividades de las especies gaseosas iguales a sus presiones parciales. En la Figura N.º 1, se muestra el diagrama para el sistema Mo-Ca-S-O a la temperatura de 900 °C, donde el área de interés para la reducción de molibdeno es la parte inferior izquierda. En esta región se puede observar que mezclas ($\text{Mo-MoCaO}_4\text{-CaO-CaS}$) forman un punto invariante estable (punto A), y mezclas ($\text{Mo-CaMo}_4\text{-CaO}$) y ($\text{Mo-CaMo}_4\text{-CaS}$) coexisten en equilibrio con la fase gaseosa, pero mezclas ($\text{MoS}_2\text{-CaO}$) son inestables y reaccionan para formar como producto final (Mo+CaS) o ($\text{CaMo}_4 + \text{CaS}$).

Por otro lado, en la Figura N.º 2 se observa el diagrama de fases del sistema Mo-Ca-S-O-C a la temperatura de 900 °C. Este diagrama se construyó para la razón $(P_{\text{CO}})^2/P_{\text{CO}_2}$ igual a 1 y 34.5. Las presiones de equilibrio para la reacción de Boudouard a la temperatura de 900 °C, se muestran en la figura como una línea de puntos vertical que pasa por el punto A. En esta figura se observa que en las condiciones de reducción en presencia de carbón la fase estable es Mo_2C en vez de Mo metálico. En este caso, mezclas de $\text{MoS}_2\text{-CaO}$ son inestables y reaccionarían para formar ($\text{Mo}_2\text{C} + \text{CaS}$) o ($\text{CaMo}_4 + \text{CaS}$).

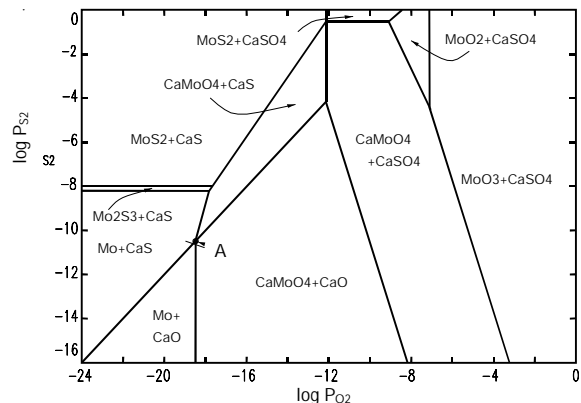


Figura N.º 1. Diagrama de estabilidad para el sistema Mo-C-S-O a 900 °C para la fracción metálica $0 < \text{Mo}/\text{Mo+Ca} < 0.5$. El punto A es un punto invariante donde las fases Mo, CaO, CaS , y CaMo_4 coexisten con la fase gas [6].

En la Figura N.º 3 se muestra el sistema Cu-Ca-S-O-C a la temperatura de 900°C. En este sistema se observa que en la región de reducción se encuentran en equilibrio las especies Cu, CaS y CaO y se observa también que mezclas de Cu₂S-CaO son inestables y reaccionarían para formar (Cu + CaS) o (Cu + CaCO₃) dependiendo de las presiones parciales de los compuestos gaseosos. Si el sistema contiene carbón como reductor, los productos de reac-

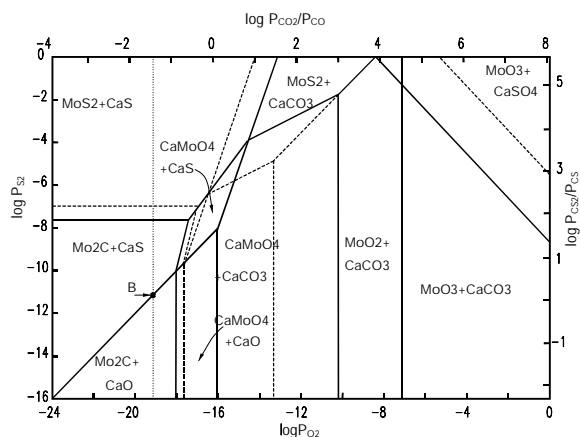


Figura N.º 2. Diagrama de estabilidad para el sistema Mo-Ca-S-O-C a 900 °C para la fracción metálica $0 < Mo/Mo+Ca < 0.5$, y $(P_{CO})^2 / P_{CO_2} = 1$ (línea sólida) y 34.5 (línea de segmentos). El punto B indica la coexistencia de C, CaO, CaS, y Mo₂C cuando la presión es 1 atm [6].

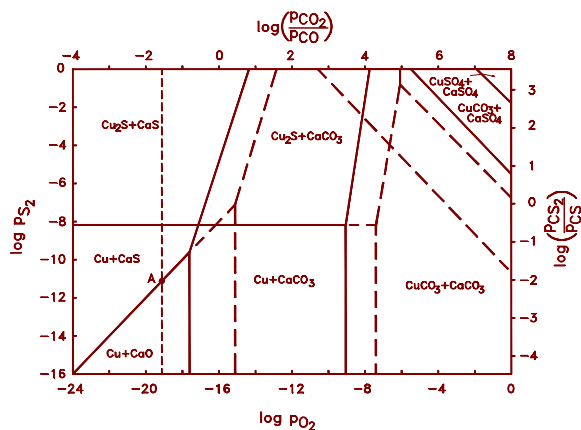


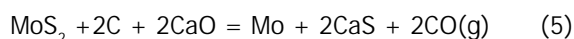
Figura N.º 3. Diagrama de estabilidad para el sistema Cu-Ca-S-O-C a 900 °C cuando $(P_{CO})^2 / P_{CO_2} = 1$ (línea sólida) y 34.5 (línea de segmentos) [11].

ción serán las fases (Cu + CaS) como está indicado por el equilibrio en el punto A. La curva de Boudouard está representada en esta figura con la recta de segmentos que pasa por el punto A.

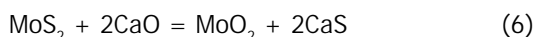
MECANISMO DE REDUCCIÓN

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.

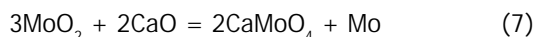
En el caso de la reducción de sulfuro de molibdeno se puede plantear que la reducción de molibdenita procede en dos etapas: 1) la formación de compuestos oxidados y 2) la reducción de dichos compuestos oxidados. Estas dos etapas ocurren en secuencia. En este caso la reducción carbotérmica global en presencia de CaO a alta temperatura puede representarse por la reacción global siguiente:



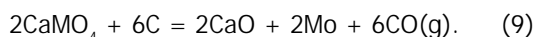
Basados en evidencias experimentales se formuló el siguiente mecanismo de reducción para mezclas de MoS₂ - CaO - C.



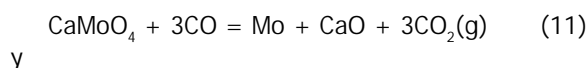
en presencia de un exceso de CaO



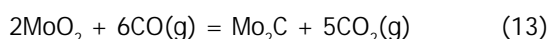
Estos compuestos oxidados en presencia de carbón se reducen a Mo metálico según:

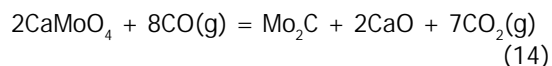


Estas dos últimas reacciones proceden al inicio del proceso de reducción. Sin embargo, una vez que se forman pequeñas cantidades de Mo la reducción solamente puede proseguir a través de difusión en estado sólido de una fase en otra. Este tipo de proceso generalmente es muy lento y por lo tanto es muy difícil obtener conversiones altas. En consecuencia, la producción de Mo mayormente ocurre a través de:



y la producción de carburo de molibdeno ocurre a través de:

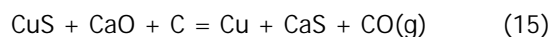




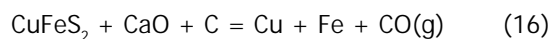
Combinando estas reacciones con la reacción de Boudouard obtenemos la reacción global de reducción de molibdenita con carbón en presencia de CaO.

Por otra parte, la reducción carbotérmica de sulfuros de cobre en presencia de CaO a alta temperatura se puede representar por las siguientes reacciones globales:

Para calcosina:



y para calcopirita:



La formación de compuestos oxidados de cobre y compuestos oxisulfuros de cobre como compuestos intermediarios fue planteado en literatura previa⁽¹⁾. Sin embargo, en la reducción carbotérmica de calcosina y calcopirita en presencia de CaO, estudios recientes en nuestros laboratorios demuestran que la reducción ocurre sin el paso intermedio de formación de compuestos oxidados. La evidencia experimental obtenida en nuestros laboratorios tampoco indica la formación de otros compuestos que contengan cobre como los citados oxisulfuros.

El análisis cromatográfico de los gases de la reacción de reducción de sulfuros de cobre, mostró que CO y CO₂ eran las únicas especies presentes en la fase gaseosa. En la Figura N.º 4 se muestra la composición de los gases emitidos durante la reducción de calcosina a 1050 °C para varias mezclas de reactivos.

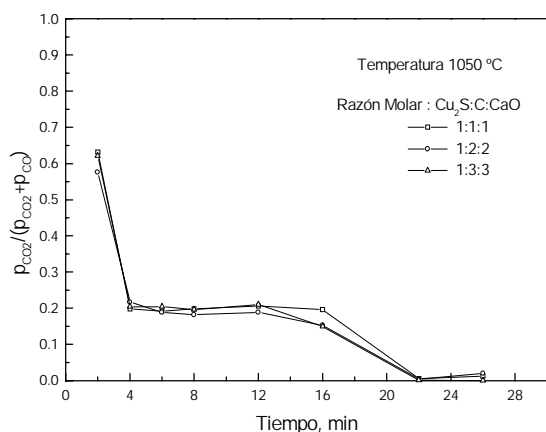
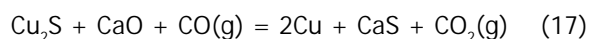


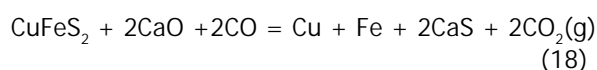
Figura N.º 4. Composición de los gases producidos por la reacción a 1050°C para varias mezclas de reactivos [11].

Puesto que el análisis de la fase gaseosa mostró que CO y CO₂ eran las únicas especies gaseosas en los gases emitidos por la reacción, se plantea que la reducción de estos sulfuros a metal ocurre indirectamente a través de los gases CO y CO₂ como las especies que transportan el oxígeno según las siguientes reacciones.

Para la calcosina⁽¹⁾



y para la calcopirita



La suma de las reacciones (17) y (12) y las reacciones (18) y (12) dan las reacciones globales (15) y (16).

III. CINÉTICA DE LA REDUCCIÓN CARBOTÉRMICA EN PRESENCIA DE CaO

El objetivo principal de la reducción directa de sulfuros en presencia de CaO es explotar la habilidad que tiene el CaO para fijar el azufre del sulfuro en el estado sólido y de esta manera eliminar la contaminación de la atmósfera con SO₂ que es un gas producto de los procesos pirometalúrgicos que tratan sulfuros metálicos. Desde el punto de vista cinético el CaO se puede usar en forma efectiva para atrapar azufre solamente a temperaturas mayores a 600°C y la cantidad de CaO requerido para acelerar la velocidad de reducción y controlar la emisión de S a la atmósfera depende no solamente de la naturaleza del sulfuro metálico sino también de otros factores como temperatura de reducción, granulometría, concentraciones molares, etc.

EFFECTO DE LA TEMPERATURA

En la reducción de sulfuros metálicos mezclados íntimamente con carbón y CaO la temperatura tiene un papel importante en la velocidad de reducción.

En la Figura N.º 5 se muestra el efecto de la temperatura en la reducción de mezclas con razones molares MoS₂:CaO:C = 1:2:2. Se puede apreciar que a 1200°C la reducción es muy rápida completándose en menos de 15 min. Un efecto similar se encontró en el caso de la reducción de calcosina que se muestra en la Figura N.º 6 donde se observa

que la velocidad de reducción aumenta drásticamente con un aumento en temperatura obteniéndose conversiones completas en alrededor de 10 minutos a temperatura de 1050°C.

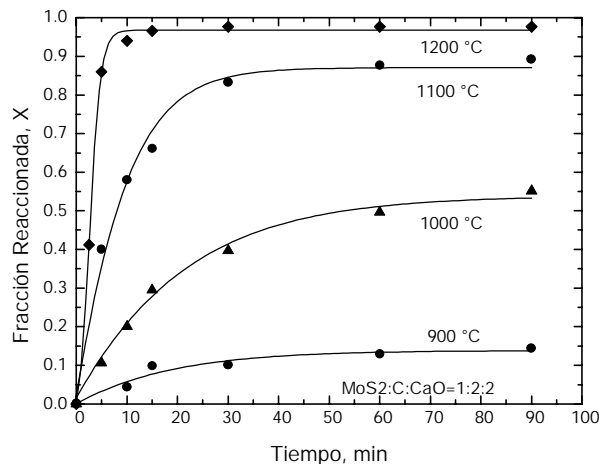


Figura N.º 5. Efecto de la temperatura en la reducción de molibdenita con carbón en presencia de CaO. $\text{MoS}_2\text{:C:CaO} = 1\text{:}2\text{:}2$ [6].

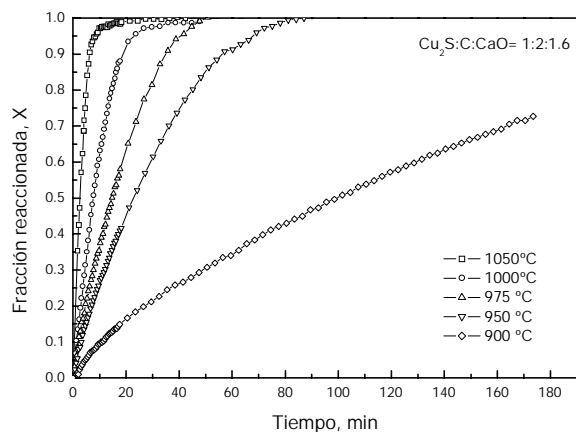


Figura N.º 6. Efecto de la temperatura en la reducción de calcosina con carbón en presencia de CaO. Mezcla $\text{Cu}_2\text{S:C:CaO} = 1\text{:}2\text{:}1.6$ [11].

Efecto de las concentraciones de CaO y Carbón

La fracción de sulfuro reducido en ausencia de CaO es muy baja. Sin embargo, como predice la termodinámica, la adición de una cantidad estequiométrica de CaO aumenta no sólo la fracción reaccionada sino también la velocidad de reacción. Sin embargo, se determinó que el uso de cantidades mayores a la estequiométrica no influye mayormente en la velocidad de reducción. Este efecto se puede ilustrar en las Figuras N.º 7 y N.º 8 para el caso de reducción de molibdenita y calcosina, respectivamente.

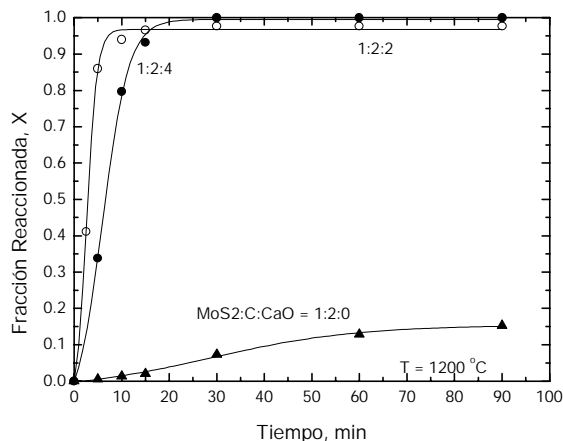


Figura N.º 7. Efecto de la cantidad de CaO en la velocidad de reducción de molibdenita con carbón en presencia de CaO. Temperatura = 1200 °C [6].

Por otro lado, la adición de carbón en cantidades mayores a la estequiométrica tiene un gran efecto en la velocidad de reducción tal como se muestra en la Figura N.º 9 para el caso de reducción de calcosina a 1000°C. Un Efecto similar se encontró en la reducción carbotérmica de molibdenita y calcopirita en presencia de CaO.

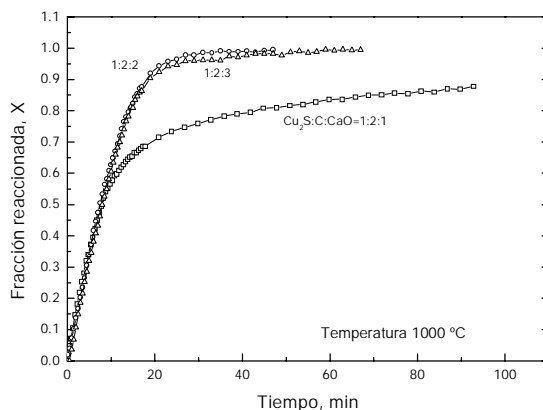


Figura N.º 8. Efecto de la cantidad de CaO en la velocidad de reducción de calcosina a 1000 °C [11].

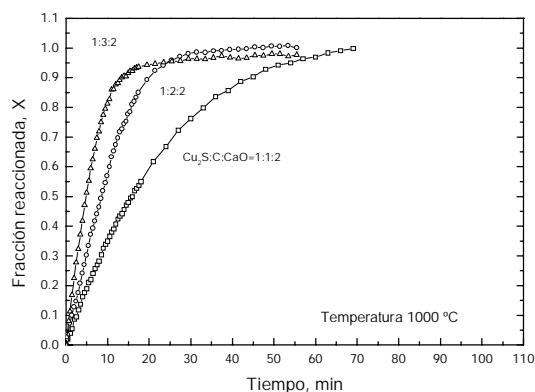


Figura N.º 9. Efecto de la cantidad de carbón en la velocidad de reducción de calcosina a 1000°C [11].

CINÉTICA

Durante las reacciones de mezclas de MeS-CaO-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.

$$-\ln(1-X) = kt \tag{19}$$

Este tipo de comportamiento se muestra en las Figuras N.º 10 y N.º 11

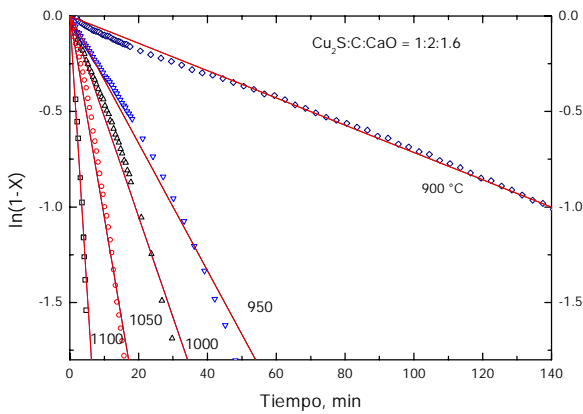


Figura N.º 10. Velocidad de reducción de calcosina con carbón en presencia de CaO. Mezcla Cu₂S:C:CaO = 1:2:1.6 [11].

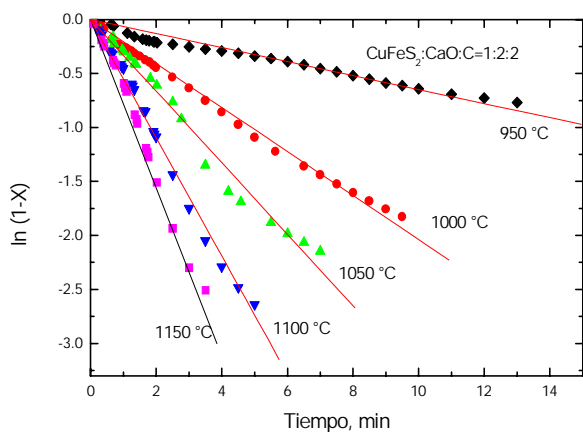


Figura N.º 11. Velocidad de reducción de calcopirita con carbón en presencia de CaO. Mezcla CuFeS₂:CaO= 1:2:2.

donde se puede observar que los datos experimentales de reducción de calcosina y calcopirita tienen una buena correlación lineal según la ecuación: $\ln(1-X) = kt$. Comportamiento similar se observó en el caso de reducción de molibdenita.

La dependencia en temperatura de la constante cinética para estos sistemas se muestran en la Figura N.º 12, donde también se muestran las energías de activación correspondientes.

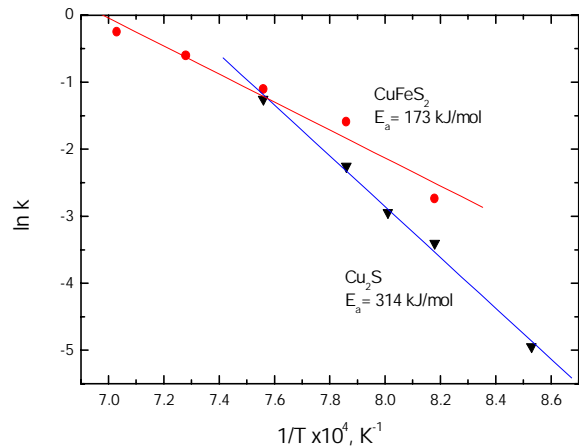


Figura N.º 12. Diagrama de Arrhenius para la reducción carbotérmica de calcosina y calcopirita en presencia de CaO. Razones molares Cu₂S:C:CaO = 1:2:1.6 y CuFeS₂:CaO:C = 1:2:2.

PRODUCCIÓN DE METAL

Basado en los resultados de laboratorio se puede plantear un diagrama de flujos general para la reducción carbotérmica de sulfuros en presencia de CaO. Este diagrama se muestra en la Figura N.º 13. El esquema conceptual de tratamiento de concentrados de sulfuros metálicos involucra:

- 1) La aglomeración (pelletización) de mezcla de los concentrados sulfurados y CaO.
- 2) La reducción de los aglomerados con carbón (coke) a temperaturas moderadas 700-1100°C. La temperatura va a depender del concentrado metálico en particular.
- 3) Separación del metal reducido de la escoria sólida compuesta por CaS y CaO no reaccionado por gravimetría, flotación, o métodos químicos,
- 4) Refinación del metal separado.

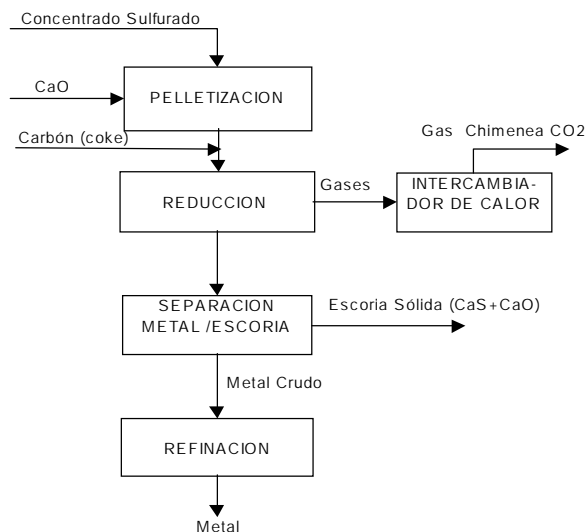


Figura N.º 13. Diagrama de flujos conceptual para la reducción carbotérmica de sulfuros metálicos en presencia de CaO.

IV. CONCLUSIONES

La reducción carbotérmica de sulfuros metálicos en presencia de CaO (poderoso receptor de azufre) es factible desde el punto de vista de la termodinámica y cinética. Por lo tanto, esta técnica de reducción tiene un gran potencial de uso para la producción de metales a partir de sulfuros, eliminando la contaminación ambiental con gases tóxicos como es el SO_2 .

La temperatura juega un papel importante en la reducción directa de sulfuros metálicos. Un aumento en la temperatura incrementa drásticamente la velocidad de reducción.

El uso de una cantidad de CaO mayor al estequiométrico no incide mayormente en la velocidad de reducción de los sulfuros analizados mientras que el uso de carbón en exceso es necesario para tener una cinética rápida.

El conocimiento actual sobre la reducción de sulfuros metálicos se basa en estudios enfocados principalmente a estudiar la factibilidad de producción de metales por esta vía. Por lo tanto, es evidente que son necesarios estudios adicionales enfocados al problema de separación del metal de la escoria sólida en cada caso particular de sulfuro metálico.

V. BIBLIOGRAFÍA

1. R. E. Cech and T. D. Tieman (1969). "The hydrogen reduction of copper, nickel, cobalt and iron sulfides and the formation of filamentary metals". *Trans. AIME*, 245:1727-1733.
2. F. Habashi and R. Dugdale (1973). "The reduction of sulfide minerals by hydrogen in the presence of lime". *Metall. Trans.*, 4: 1867-1871.
3. M. C. Bronson and H. Y. Sohn (1983). "The carbothermal reduction of nickel sulfide in the presence of lime". *Metall. Trans.*, 14B: 605-615.
4. U. O. Igiehon, B. S. Terry and P. Grieveson (1992). "Carbothermic reduction of antimony sulfide". *Trans. Inst. Min. and Metall., Sect. C*, 101, C144-C154.
5. T. R. Mankhand and P. M. Prasad (1982). "Lime-enhanced hydrogen reduction of molybdenite". *Metall. Trans. B.*; vol. 13B: 275-282.
6. R. Padilla, M. C. Ruiz and H. Y. Sohn (1997). "Reduction of molybdenite with carbon in the presence of lime", *Metall. Mater. Trans.*, 28B: 265-274.
7. N. Machengewuta, A. Jha and P. Grieveson (1989). "Mechanism of carbothermic reduction of nickel sulfide minerals in the presence of lime". *Scand. J. Metall.*, 18: 81-88.
8. M. K. Mohan, Y. K. Mankhand and P. M. Prasad (1987). "Lime-enhanced carbon monoxide reduction of chalcocite". *Metall. Trans.*, 18B: 719-725.
9. M. Moinpour and Y. K. Rao (1989). "The reduction of copper sulfide with $\text{CO-CO}_2\text{-H}_2$ gas mixtures in the presence of CaO". *The AusIMM Bulletin and Proceedings*, Vol. 294: 63-72.
10. A. Jha, P. Grieveson and J. H. E. Jeffes (1989). "An investigation on the carbothermic reduction of copper sulfide minerals: Kinetic and thermodynamic considerations". *Scand. J. Metall.*, 18: 31-34.
11. R. Padilla and M.C. Ruiz (1999). "Kinetic study on the lime-enhanced reduction of chalcocite". *EPD Congress 1999*, TMS, Warrendale, PA, USA: 39-49.
12. R. Padilla and H.Y. Sohn (1979). "The reduction of stannic oxide with carbon". *Metall. Trans. B*, vol.10B:109-15.
13. Y.K.Rao and S.K. El-Rahaiby (1989). *Met. Trans.B*, 1985, vol. 5B, pp. 465-75.
14. Y.K.Rao: *Metall Trans.*, 1971, vol. 2, pp.1439-47.