

CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE ACRECIONES PRESENTES EN UN HORNO DE LECHO FLUIDIZADO PARA LA TOSTACIÓN DE BLENDA.

PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF ACCRETIONS IN A FLUIDIZED BED FURNACE FOR THE ROASTING OF BLENDE.

LILIANA MARCELA TAMAYO

Edmundo Larenas 285, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Concepción Concepción, Chile. ltamayo@udec.cl

CHRISTIAN ALEJANDRO GOÑI,

Ph. D Edmundo Larenas 285, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Concepción, Concepción, Chile. cgoni@udec.cl

ÍÑIGO RUIZ-BUSTINZA

Ph. D Universidad de Oviedo - Unidad Asociada al CENIM-CSIC (España) irbustinza@cenim.csic.es

M^a FLORENTINA BARBÉS

Ph. D Universidad de Oviedo - Unidad Asociada al CENIM-CSIC (España) siderurgia@etsimo.uniovi.es

BEGOÑA FERNÁNDEZ

Ph. D, Universidad de Oviedo - Unidad Asociada al CENIM-CSIC (España) fernandezbegona@uniovi.es

ÉRIKA MARINAS

Universidad de Oviedo - Unidad Asociada al CENIM-CSIC (España) siderurgia@etsimo.uniovi.es

MIGUEL ANGEL BARBÉS

Ph. D Universidad de Oviedo - Unidad Asociada al CENIM-CSIC (España) siderurgia@etsimo.uniovi.es

JULIA AYALA

Ph. D Universidad de Oviedo - Unidad Asociada al CENIM-CSIC (España)jayala@uniovi.es

Recibido para revisar Abril 9 de 2012, aceptado Junio 12 de 2012, versión final Junio 13 de 2012

RESUMEN: El presente trabajo tiene como objetivo central, establecer las características fisicoquímicas de acreciones presentes en un horno industrial de tostación de Blenda (ZnS) que opera a 945°C, y que según observaciones en planta se forman preferentemente en superficies a baja temperatura tales como salida a caldera, tubos de refrigeración y tolvas de alimentación. El estudio por medio de análisis de Difracción de Rayos X, Absorción Atómica y Análisis de Imagen, reveló que los componentes principales de estos depósitos son sulfato de zinc, sulfato de plomo y ferrita de zinc. Un análisis termodinámico basado en la construcción de diagramas de estabilidad para el sistema Zn-Fe-Pb/SO₂(g)-O₂(g) con $X_{Zn} \geq 0,5$ (esto es, $X_{Fe} = 0,125$ $X_{Pb} = 0,015$) entre 300 y 900 °C, confirma la fuerte presencia de ZnSO₄, PbSO₄, Fe₂(SO₄)₃ y ZnFe₂O₄ bajo condiciones de operación del reactor de tostación, validándose este análisis con las observaciones experimentales.

PALABRAS CLAVE: Acreción, Diagrama Kellogg-Bassú, Sulfatos, Tostación de Blenda.

ABSTRACT: This study has of central aim to establish the physicochemical characteristics of the accretions present in an industrial furnace of sphalerite roasting (ZnS) operating at 945 ° C which, according to observations on plant, they are formed preferentially on surfaces at low temperature such as boiler output, cooling pipes and hoppers. The analysis by X-Ray Diffraction, Atomic Absorption, and Image Analysis showed that the main components of these deposits are zinc sulfate, lead sulfate and zinc ferrite. A thermodynamic analysis based on the construction of stability diagrams for the system Zn-Fe-Pb/SO₂(g)-O₂ (g) with $X_{Zn} \geq 0,5$ (this is, $X_{Fe} = 0,125$ $X_{Pb} = 0,015$) between 300 to 900 ° C, confirms the strong presence of ZnSO₄, Fe₂(SO₄)₃, PbSO₄ and ZnFe₂O₄ under reactor operating conditions of roasting, validating this analysis with experimental observations.

KEYWORDS: Accretion, Kellogg-Bassú diagram, Sulfates, Roasting of Blende.

1. INTRODUCCIÓN

Una de las etapas previas al proceso industrial de obtención de zinc electrolítico, es la tostación de concentrados de blenda en hornos de lecho fluido a temperaturas cercanas a 950 °C [1, 2, 3, 4]. Durante el proceso de tostación se ha observado la formación de acreciones preferentemente en la superficies frías al interior del horno tales como los haces de refrigeración, calderas, paredes, tolvas. Este proceso de formación de acreciones se ve fuertemente favorecido debido a la incorporación de agua de enfriamiento al interior del lecho de tostación. La presencia de acreciones representa un problema debido a que afecta al control térmico del lecho al cubrir los haces de refrigeración. Por otro lado, las acreciones son, en la práctica, difíciles de remover y su procedimiento de limpieza puede resultar peligroso [5, 6]. Todo esto redundando en pérdidas de eficiencia y productividad, por lo que se requiere un estudio sobre las condiciones de formación y control de las acreciones.

Las acreciones son depósitos de partículas finas en suspensión que interactúan con el calor disponible siendo capaces de formar una estructura densa por sinterización y otros fenómenos de aglomeración. La formación de las acreciones, se atribuye a una relación entre las características del concentrado sulfurado que se alimenta tales como el tamaño de partícula y mineralogía; los parámetros de operación: temperatura, niveles de oxígeno; la elutriación de las partículas desde el lecho fluido del horno y la relación entre las especies predominantes y la temperatura [5]. También, hay que tener en cuenta los parámetros de diseño del reactor: diámetro y altura del horno, además de la longitud, diámetro y ubicación de los haces de refrigeración. Con el fin de obtener información sobre formación de la acreción, en este trabajo se presentan resultados de la caracterización fisicoquímica realizada a muestras de acreción extraídas de haces de refrigeración de un horno de lecho fluido burbujeante para la tostación oxidante de blenda.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Caracterización de las muestras

Se analizaron muestras de alimentación y acreción formada en el horno de tostación industrial de lecho fluidizado. Se empleó la técnica de absorción atómica para la detección de Cu, Si, Ca, Al, Mg, Cd, Fe y Pb, para el Zn se realizó valoración con AEDT, y

para la determinación de sulfato (SO_4^{2-}) gravimetría por precipitación con Bario. Los resultados de las composiciones químicas se detallan en la tabla I.

En la identificación de fases cristalinas presentes en la acreción, se empleó la técnica de Difracción de Rayos X (DRX). La muestra se extrajo de la zona de alimentación del horno y de los haces de enfriamiento. La preparación de la muestra consistió en una pulverización hasta obtener polvo fino y homogéneo, lo que garantiza la orientación de los cristales en todas las direcciones posibles, figura 1.

Se observaron muestras de acreción en una lupa estereográfica Olympus S261 y las imágenes se analizaron con el programa *Motic Images Plus 2.0 ML*, permitiendo conocer la morfología y tamaño de partículas, figura 2.

Para identificar las fases presentes en la muestra de acreción, su morfología, y análisis elemental, se empleó el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), figura 3, tabla III.

2.2. Pruebas de lixiviación

Se realizaron pruebas por disolución de la acreción en H_2O pura y en solución ácida, que luego fueron filtradas y analizadas por absorción atómica. Los residuos sólidos fueron secados y pesados. Se llevaron a cabo 2 pruebas (A y B) a dos temperaturas diferentes, variando la concentración de ácido. La prueba A consistió en 4 ensayos de lixiviación a 55°C, en vaso de precipitados con 200 ml de solución y concentración de 0, 5, 10, y 20 % de H_2SO_4 , respectivamente. La agitación se mantuvo constante a 100 rpm durante 2 horas así como la temperatura, que se fijó mediante termostato. La prueba B se realizó en condiciones similares a la prueba A pero a temperatura ambiente, tabla IV.

2.3. Resultados

2.3.1 Análisis químico e identificación de fases.

Los resultados obtenidos en el análisis químico de la alimentación, según tabla I, mostraron que está compuesta de una mezcla mineral rica en zinc y azufre, con cantidades menos importantes de Pb, SiO_2 , Fe, y elementos traza.

El análisis químico de la muestra de acreción demuestra igualmente que está formada mayoritariamente por Zn y S, importante cantidad de Fe, SiO_2 y Pb, siendo

el contenido de estos dos últimos mayores que en la muestra de alimentación.

El Zn está presente en la muestra de acreción formando distintos compuestos, figura 1, óxido ZnO, sulfato hidratado ZnSO₄·H₂O, ferrita ZnOFe₂O₃ y silicatos Zn₂SiO₄. El Zn₂SiO₄ se podría haber formado por reacción de silicatos con el ZnO en fase vapor [7,8] o bien proveniente de la alimentación, ya que este compuesto se encuentra como mineral secundario en la zona de oxidación de los yacimientos de zinc [9]. Por otra parte, el Fe reacciona para formar ferritas de zinc o uniones con el oxígeno en diferentes estados de oxidación [10].

Además, se detectó una cantidad elevada de azufre como sulfato, que se comprobó mediante el análisis por DRX revelándose, según se muestra en figura 1, la presencia de sulfatos de zinc y sulfato de plomo. Este análisis también muestra otras fases presentes como óxidos de hierro y sulfuro de hierro.

presencia de sulfatos de zinc y sulfato de plomo. Este análisis también muestra otras fases presentes como óxidos de hierro y sulfuro de hierro.

2.3.2. Análisis de Imagen

*** Análisis Micrográfico**

En la figura 2, se muestran imágenes obtenidas a través del microscopio óptico que permiten observar la textura y algunos tamaños de partículas que conforman la acreción. El análisis de una pequeña porción de acreción (ver figuras 2 a) y 2 b)), muestra una superficie de aglomerados de color rojizo-amarillento, con disgregación de aglomerados de color más oscuro y partículas libres de color claro con textura de silicato.

Tabla I. Composición química de muestras de alimentación y acreción.

Composición	Alimentación % (peso)	Acreción % (peso)
Zn	52,52	37,04
S _{total}	31,44	-
SO ₄ ²⁻	-	50,15
Fe	7,06	4,55
SiO ₂	2,43	3,23
Pb	1,95	2,03
Cu	0,58	0,31
Ca	0,31	0,10
Mg	0,10	-
Al	0,17	-
Cd	0,18	-

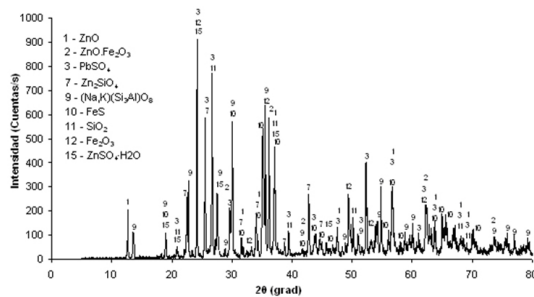


Figura 1. Difracción de Rayos X de una muestra de acreción formada en un horno de tostación de blenda.

Además, se detectó una cantidad elevada de azufre como sulfato, que se comprobó mediante el análisis por DRX revelándose, según se muestra en figura 1, la

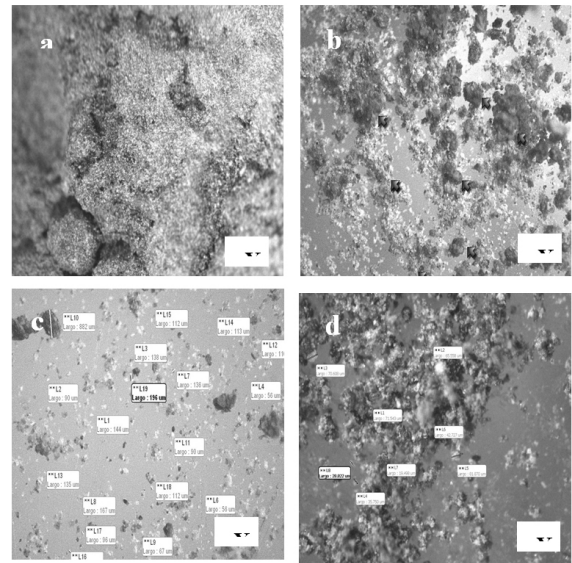


Figura 2. Micrografías de muestra de acreción: a) Superficie del aglomerado, b) disgregado y aglomerado, c) y d) tamaños de partícula

El tamaño de estos pequeños aglomerados varía en un amplio rango. Las partículas de menor tamaño van de 6 a 20 μm y aumentan a tamaños hasta 900 μm, como se muestra en la figura 2 c) y 2 d). Se trata de partículas pequeñas en el rango de tamaño de un aerosol, que se aglomeran, depositan y pasan a formar la acreción por algún mecanismo de deposición y crecimiento que favorece la acumulación de sulfatos.

*** Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)**

Con análisis de las imágenes de electrones retrodispersados de la muestra de acreción, se identificaron las fases

presentes y su morfología. Las observaciones se realizaron a muestras de acreción en trozos y disgregados. La figura 3a muestra que la acreción está formada por dos fases, una fase más homogénea en el centro de la imagen y otra fase más heterogénea formada por partículas de mayor tamaño aglomeradas. Esta segunda fase se observa mejor en la figura 3b.

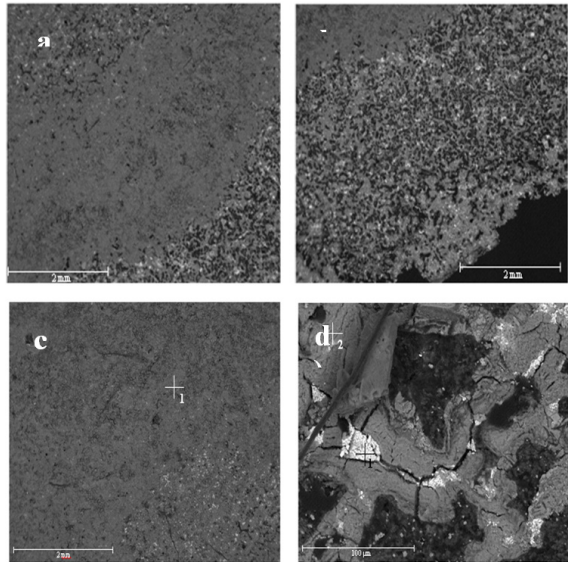


Figura 3. Imagen de electrones retrodispersados en muestra de acreción: a) y b) Fase en el borde de la muestra c) Detalle de la zona analizada en la muestra, d). Ampliación de la fase aglomerada con los puntos analizados

En las figuras 3 c) y 3 d) se ven los puntos 1 y 2 donde se realizaron los análisis, cuyos resultados se muestran en la tabla II. El análisis elemental de la fase más homogénea, figura 3c, confirma la presencia de sulfatos y óxidos de zinc y hierro fundamentalmente. En la fase más heterogénea, figura 3d se observan distintos aglomerados, el punto 1, de color más claro, está formado por sulfatos de calcio, zinc y plomo siendo este último el de mayor proporción. El punto 2 parece que está compuesto fundamentalmente de sulfato de zinc y sulfato de hierro en menor proporción.

Tabla II. Análisis del punto 1 indicado en la figura 3 c) y puntos 1 y 2 indicados en la figura 3 d)

Figura 3 d	Análisis en % atómico					
Punto	O	S	Ca	Fe	Zn	Pb
1	68,43	15,77	1,65	-	0,82	113,3
2	65,63	17,95	-	2,00	14,2	-
Figura 3 c						
Punto 1	70,09	11,36	-	0,41	18,13	-

El análisis elemental de la fase más homogénea, figura 3c, confirma la presencia de sulfatos y óxidos de zinc y hierro fundamentalmente. En la fase más heterogénea, figura 3d se observan distintos aglomerados, el punto 1, de color más claro, está formado por sulfatos de calcio, zinc y plomo siendo este último el de mayor proporción. El punto 2 parece que está compuesto fundamentalmente de sulfato de zinc y sulfato de hierro en menor proporción.

2.3.3. Pruebas de lixiviación de la acreción

En las pruebas de lixiviación con 100% H₂O se observó disgregación de partículas muy pequeñas de la muestra, las cuales quedaron en el agua dispersas. En la tabla III, se observa que la disolución de la acreción en agua no es completa ya que tan solo se logra disolver el 62,6% del zinc y el 18,6% del cobre de la acreción en el mejor de los casos.

La lixiviación de la acreción se mejora notablemente con la adición de pequeñas cantidades de ácido sulfúrico alcanzándose valores de zinc disueltos entorno al 80 ó 95% dependiendo de la temperatura de lixiviación. Cantidades mayores de ácido no mejoran la lixiviación de los compuestos de zinc.

Tabla III. Porcentajes de lixiviación de la muestra de acreción

Medio	T ^a	%			
		Zn	Cu	Fe	Pb
H ₂ O	Amb	58.8	10	1.3	1.3
H ₂ O	55°C	62.6	18.6	1.3	2.3
5%H ₂ SO ₄	Amb	80	92.6	1.9	3.5
5%H ₂ SO ₄	55°C	95	99	10.8	4.6
10%H ₂ SO ₄	Amb	78	87.3	1.6	4.2
10%H ₂ SO ₄	55°C	94.5	94.7	22.5	4.7
20%H ₂ SO ₄	Amb	79	74	5.8	4.2
20%H ₂ SO ₄	55°C	95	80	41.8	4.4

En general, para el resto de los metales analizados, se aprecia un notorio aumento de la disolución al aumentar la concentración de ácido y la temperatura.

3. ANÁLISIS FISICOQUIMICO

3.1. Termodinámica del sistema Zn – Fe – Pb / SO₂(g) – O₂(g)

La existencia de algunos elementos en presencia de una atmósfera oxidante compuesta de O₂(g) y SO₂(g),

genera para distintas temperaturas, diferentes especies estables. El caso de interés es la transformación de blenda ZnS, en acreciones.

Con el fin de obtener información sobre la estabilidad de las especies presentes en las condiciones de control operacional de un horno de tostación de ZnS, comprendida por %O₂ entre 17 - 21% y %SO₂ entre 4 - 8%, a una presión total de 18.800Pa (0,1855 atm), con el Software Factstage se trazaron diagramas Kellogg-Bassú Zn-Fe-Pb/SO₂(g)-O₂(g) con X_{Zn} ≥ 0,5 (esto es, X_{Fe} = 0,125 X_{Pb} = 0,015) entre 300 a 900 °C. Los diagramas más representativos se muestran en la figura 4 [2, 4].

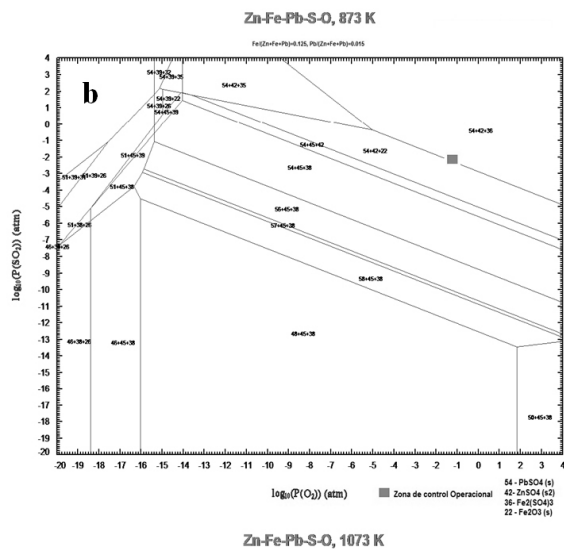
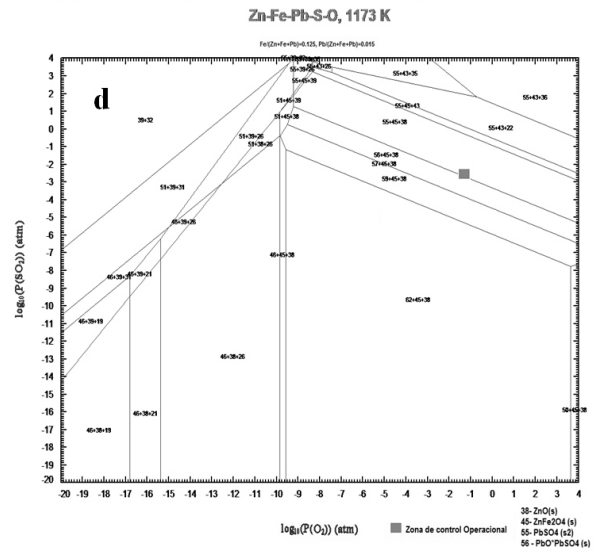
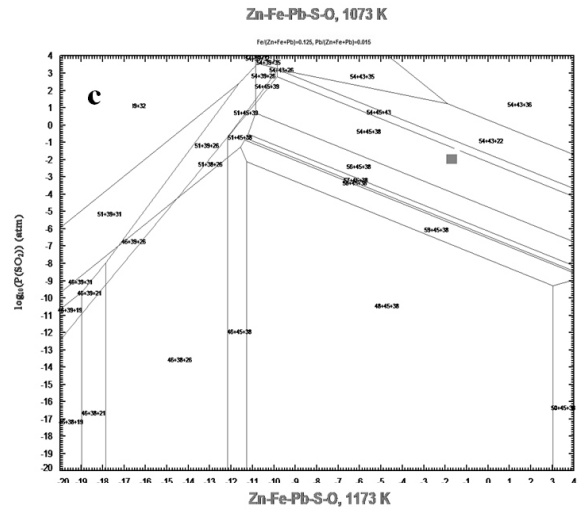
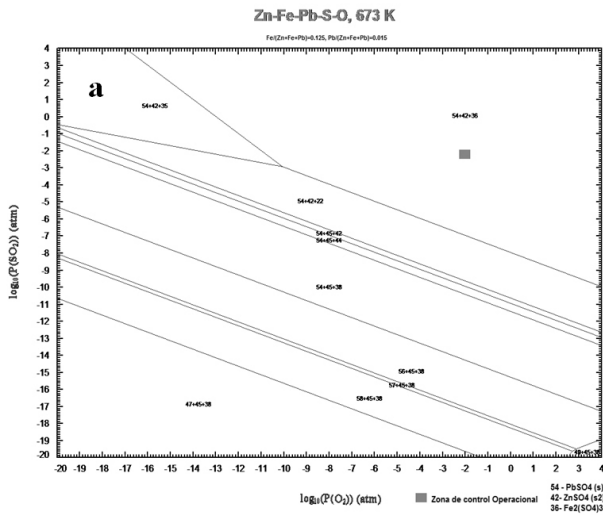
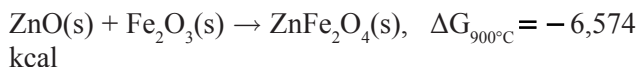


Figura 4. Diagramas de predominancia del sistema Zn-Fe-Pb/SO₂(g)-O₂(g) con X_{Zn} ≥ 0,5 (esto es, X_{Fe} = 0,125 X_{Pb} = 0,015) a P_T = 0,185 atm, %O₂ = 17 - 21% y %SO₂ = 4 - 8%: a) 400°C, b) 600°C, c) 800°C, d) 900°C

3.2. Temperatura nominal de tostación 900°C.

A partir de elevadas temperaturas de operación de tostación, la blenda ZnS reacciona con la atmósfera para formar óxido de zinc (ZnO). Lo mismo ocurre con el contenido de sulfuro de plomo (PbS) y hierro (FeS), transformándose en óxidos PbO y Fe₂O₃ respectivamente. Sin embargo, la existencia de estos óxidos permite la fuerte posibilidad de reaccionar entre ellos, dando lugar a la formación de óxidos dobles.

Concretamente, las combinaciones del ZnO con el Fe₂O₃ conducen a la ferrita de zinc ZnFe₂O₄ [11], de acuerdo a la siguiente reacción:



En consecuencia, a las temperaturas nominales de tostación alrededor de 900°C, el zinc se transforma mayoritariamente a ZnO y algo de ferrita ZnFe₂O₄ de acuerdo al balance de Fe₂O₃ disponible. La formación de ferrita presenta dificultades en la separación y eliminación de hierro y en la recuperación de zinc [5, 10, 12, 13, 14]. Experimentalmente, A. C. Orfelina [15], ha encontrado que su formación es menor si la tostación es rápida y a altas temperaturas, por otro lado, para tostación lenta y en bajas temperaturas aumenta la cantidad en el producto [11].

3.3. Temperatura intermedia 750°C

Esta situación cambia cuando va disminuyendo la temperatura. En torno a 750°C, comienza a aparecer zinc a la forma de sulfato ZnSO₄. Sin embargo, aún es posible la formación de un residual de ferrita de zinc por la presencia de Fe₂O₃.

3.4. Bajas temperaturas (formación de acreciones)

En los haces de refrigeración, es posible una disminución drástica de la temperatura en torno de 400°C e incluso valores menores. Bajo estas circunstancias, el zinc se estabiliza a la forma de sulfato ZnSO₄, casi en su totalidad. Lo mismo ocurre con el plomo e hierro a la forma de sulfatos PbSO₄ y Fe₂(SO₄)₃, respectivamente. En la tabla IV, se puede ver el resumen de especies estables en la acreción dependiendo de la temperatura.

Tabla IV. Especies termodinámicamente estables en la acreción de 450 a 900°C.

T°C			
450	600	750	900
ZnSO ₄	ZnSO ₄	ZnO	ZnO
PbSO ₄	PbSO ₄	ZnFe ₂ O ₄	ZnFe ₂ O ₄
Fe ₂ (SO ₄) ₃	Fe ₂ (SO ₄) ₃	PbSO ₄	PbSO ₄
	Fe ₂ O ₃		PbO*PbSO ₄

D.G Hodder [5], afirma que los niveles elevados de algunos elementos en las acreciones sugieren que un mecanismo

diferente al simple arrastre de sólidos en el lecho fluido, participa en la formación de la acreción. Además, que si los niveles de sulfato en la caldera, ciclones o electrofiltros aumentan, puede ser debido a que la formación a través de la reacción con SO₃, tiene lugar donde las temperaturas son más bajas y el SO₃ alcanza su concentración máxima. A partir del análisis químico mostrado en la tabla II y de los resultados anteriores, se puede afirmar que las aglomeraciones que se generan sobre los haces del horno, constituyen masas de gran dureza, densificadas por la presencia de sulfatos de zinc y condensación de elementos y compuestos como sulfatos de plomo, formados a partir de volatilización, reacción en fase gas con oxígeno y vapor de agua presentes en altas concentraciones, seguida de difusión, obteniéndose la morfología de la acreción vista en el análisis de imagen de la figuras 2 y 3 V. K. Codina et al. [16], muestran un precedente de que los sulfatos de plomo actúan como agentes aglomerantes, corroborando lo que se ha analizado. Para el caso del zinc, la reacción parece haberse desplazado hacia los sulfatos debido a altas presiones parciales de oxígeno, aunque D.G Holder [6] afirma que es posible un fenómeno de volatilización análogo al plomo.

5. CONCLUSIÓN

Sobre la base de la concordancia entre los resultados teóricos y los resultados experimentales, se puede concluir que la acreción es un aglomerado compacto de pequeñas partículas compuesto por elementos en gran cantidad como Zn, Fe, Pb y SO₄²⁻. Está integrada por sulfatos de zinc, sulfatos de plomo y ferrita de zinc cristalizadas. En menor cantidad hay óxidos de zinc, sulfatos de hierro y silicatos. Estas fases son estables a condiciones de control operacional en zonas vulnerables a temperaturas bajas o aumento de P_{O2}, como son las zonas cercanas a la tolva de alimentación y los haces de refrigeración próximos a ésta, donde hay incidencia de aire secundario del ambiente, agua de inyección directa o indirecta al horno. La acreción en contacto con agua libera calor, se disgrega, y al aumentar la concentración y temperatura de ácido sulfúrico su solubilidad aumenta. En fase gas, el vapor de agua y demás gases presentes al encontrarse con lugares fríos se condensan y reaccionan formando sulfatos con polvos de calcina (producto tostado). El sulfato de zinc hace de matriz de la costra de acreción y en él quedan atrapadas partículas aglomeradas por el sulfato de plomo formado.

AGRADECIMIENTOS

Los autores de este trabajo quieren agradecer a la Universidad de Concepción (Chile), a la Universidad de Oviedo-Unidad Asociada al CENIM-CSIC (España), al Gobierno del Principado de Asturias (FICYT) y a Asturiana de Zinc (Castrillón - Asturias) el apoyo prestado para la realización de este estudio.

REFERENCIAS

- [1] Sancho, J.P., Verdeja, L.F., Ballester, A., *Metalurgia Extractiva: Procesos de Obtención*, Ed. Síntesis, Madrid, pp. 320-375, 2000.
- [2] Ballester, A., Verdeja, L.F., Sancho, J.P., *Metalurgia Extractiva: Fundamentos*, Ed. Síntesis, Madrid, pp. 228-244, 2000.
- [3] Solano, A. M., Capítulo III: El Cinc y su Metalurgia, Universidad de Murcia, Facultad de Química, pp. 37 – 60, 2005.
- [4] Lelvin, E.M., *Phase Diagrams for Ceramists*. Ohio, The American Ceramic Society, 1964 and a supplement in 1969.
- [5] Hodder, D.G., *Lead & Zinc '05* vol. I, T. Fujisawa (ed), 17-19, Japón, pp. 279-301, 2005.
- [6] Piquín, M., *Memoria de Titulación*, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas, Universidad de Oviedo, España, 2006.
- [7] Chen, T.T., Dutrizac, J.E., *JOM-J Min. Met. Mat. S*,56, 12, pp.46-51, 2004.
- [8] Xiaoliang Xu, Pei Wang, Zemin Qi, Hai Ming, Jun Xu, Hongtu Liu, et al *J. Phys.: Condens. Matter* 15 No 40 , pp 607-613, 2003.
- [9] Klein, C., Hurlbut, C.S., *Manual de Mineralogía*, 4ta ed., Ed. Reverte, pp. 498, 1997.
- [10] Taskinen, P., Jyrkonem, S., Metsarinta, M., Nyberg, J., *Sulfide Smelting 2002*, Seattle, Washington, USA, R. L. Stephens and H. Y. Sohn (Eds), TMS, Warrendale Pa, pp. 393-404, 2002.
- [11] Beretka, J., Ridge, M.J., *Rev Nature* 216, pp. 473-474, 1967.
- [12] Graydon, J.W., Kirk, D.W., *Rev. Metall. Trans. B*, 19B, pp. 777-785, 1988.
- [13] Graydon, J.W., KIRK, D.W., *Rev. Metall. Trans. B*, 19B, pp. 141 -146, 1988.
- [14] Nyberg, J., *Characterisation and Control of the Zinc Roasting Process*, University of Oulu, Oulu, 2004.
- [15] Orfelinda, A. C., *Tesis maestría*, Pontificia Universidade católica do Rio de Janeiro, Brasil, 2002.
- [16] Condina, V.K., Jorgensen, F.R., Turner, T.M., *Rev. Metall. Trans. B*, 11B, pp. 637-638, 1970.