

CINÉTICA DE TOSTACIÓN DE CONCENTRADOS DE BAJA LEY DE MOLIBDENITA.

KINETICS ROASTING LOW GRADE CONCENTRATES MOLYBDENITE.

VANESA BAZÁN

Dra. CONICET-Instituto de Investigaciones Mineras, Universidad Nacional de San Juan. bazan@unsj.edu.ar

ELENA BRANDALEZE

Dra. Universidad Tecnológica Nacional. - Facultad Regional de San Nicolás ebrandaleze@frsn.utn.edu.ar

ENZO COLQUE

Departamento de Ing. de Minas Instituto de Investigaciones Mineras. Universidad Nacional de San Juan

Recibido para revisar Julio 10 de 2013, aceptado Agosto 05 de 2013, versión final Septiembre 24 de 2013.

RESUMEN: El molibdeno es un metal atractivo para la fabricación de aceros y fundiciones debido a que promueve un marcado endurecimiento, aumentando la resistencia mecánica cuando la aleación se somete a enfriamientos controlados en un rango de temperaturas críticas. Esto ha provocado un aumento considerable en la demanda de los productos de molibdeno, el cual proviene de concentrados de molibdenita (MoS_2) como subproductos de yacimientos tipo pórfido cuprífero.

En este trabajo se presentan resultados de un estudio de concentrados de molibdenita de baja ley, con composiciones levemente distintas, que registran diferencias en los resultados operacionales de tostación. Estas diferencias, se deben en gran parte a los mecanismos de reacción identificados y a las impurezas presentes en el concentrado como el Fe.

Se realizan ensayos para la determinación de las condiciones óptimas de recuperación de Mo y se determina las constantes de velocidad para cada muestra.

PALABRAS CLAVE: tostación, molibdenita, baja ley, cinética, impurezas.

ABSTRACT: Molybdenum is an attractive metal for the steels and cast iron production because it promotes a strong hardening, increasing the mechanical strength when the alloy is subjected to controlled cooling in a critical temperature range. This has caused a considerable increase in demand for molybdenum products, which comes from molybdenite concentrates (MoS_2) as secondary products of porphyry copper deposits.

In this paper we present results of a molybdenite concentrate low grade, with slightly different compositions, which reflect differences in the operating results of roasting. These differences are due in large part to the reaction mechanisms identified as impurities in the concentrate as Fe

Tests are made to determine the optimal conditions for recovery of Mo and the rate constants determined for each sample.

KEYWORDS: Roasting, molybdenite, low grade, kinetics, impurities.

1. INTRODUCCIÓN.

Los aceros microaleados al Mo, Nb, Ti y V amplían sus potenciales de alta resistencia en forma permanente. Esto se ve reflejado en el incremento de la producción de productos planos y largos de estas calidades a nivel mundial. [1]

La clave de dicha producción es lograr una adecuada combinación en la adición de elementos microaleantes. Dentro de los elementos microaleantes el Mo ocupa un rol importante. Otro aspecto a tener presente es el óptimo control de los procesos de laminación controlada [2].

Es por esto que el molibdeno (Mo) en la actualidad posee una creciente importancia para la minería a nivel mundial. Este metal puede ser encontrado en varios minerales, pero para su uso comercial, sólo es factible su extracción desde la molibdenita (MoS_2) [3]. La tecnología convencional para producir molibdeno a partir de concentrados de molibdenita consiste en varias etapas que incluyen la tostación de concentrados para producir trióxido de molibdeno (MoO_3), la purificación del (MoO_3) y finalmente la reducción del (MoO_3) con hidrógeno en dos o más pasos hasta obtener Mo de grado comercial.

Este proceso presenta dos limitaciones: en primer lugar la recuperación global es baja y que en el proceso de tostación las emisiones de SO_2 pueden generar contaminación atmosférica [4].

Otra fuente de recuperación de molibdenita, es como subproducto de la extracción de minerales de cobre. Se realiza por medio de una flotación colectiva de sulfuros, seguida de una flotación diferencial y una etapa de purificación del concentrado. El concentrado final, presenta una ley que generalmente oscila entre el 90 y 97 %. Cabe mencionar que dicho concentrado final es sometido a una serie de transformaciones físicoquímicas, para obtener los productos de calidad que satisfagan la demanda del mercado [4].

En este trabajo se presentan resultados de un estudio realizado sobre el comportamiento de concentrados de baja ley de Mo (0.5 a 1.5%) durante el proceso de tostación oxidante. Cabe destacar, que en Argentina se han logrado obtener por medio de procesos hidrometalúrgicos concentrados de mayores leyes sin comprometer la economía del proceso. Actualmente, se busca desarrollar un proceso que logre mejorar la ley de los concentrados que posteriormente puedan ser tratados por otras metodologías de extracción, tales como catálisis, hidrefinación, lixiviación ácida, etc [5-6].

La tostación de concentrados de molibdenita es una etapa importante en la producción de trióxido de molibdeno (MoO_3). Esta involucra una serie de reacciones químicas exotérmicas. Por esta razón, la correcta determinación de la cinética de tostación de tales concentrados toma gran relevancia ante el aumento de la demanda de productos que adicionan molibdeno, tales como los aceros especiales [7-10].

El proceso de tostación ha demostrado ser sensible a la presencia de ciertos elementos en los concentrados, debido a que forman compuestos con los óxidos de molibdeno. Dichos compuestos presentan puntos de fusión cercanos a los rangos de operación del proceso, lo que causa problemas de sinterización de la mezcla. Esto motiva a profundizar el conocimiento sobre el efecto de los diferentes elementos sobre el mecanismo de las reacciones y la cinética del proceso, pudiendo de este modo mejorar la eficiencia energética y la calidad del producto final [11].

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

El estudio se realiza sobre un mineral de sulfuro de cobre procedente de un yacimiento de Argentina. A tal fin, se seleccionan tres muestras de concentrados: M1, M2 y M3 con diferentes composiciones químicas. La caracterización de las mismas incluye la determinación de la composición química que contempla diferentes técnicas analíticas: digestión ácida y determinación volumétrica para Ca y Mg. En el caso de Cu, Fe, Mo se determina por espectrofotometría de absorción atómica aplicando un equipo Perkin Elmer AA 100. La determinación de S total se llevó a cabo mediante la técnica de gravimetría.

También se realiza mediante difracción de rayos X la composición mineralógica de las muestras aplicando un difractómetro Philips WP 1011.

Con el objetivo de completar la caracterización desde el punto de vista estructural, se observan las muestras mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) y se aplica la técnica de espectroscopía de energía dispersiva (EDS) para analizar las fases presentes. Dicho equipo cuenta con el software Phoenix y fue utilizado aplicando un voltaje de 20.0 kV. Cabe mencionar que las muestras previamente se embutieron y pulieron para el estudio de microscopía. En particular, para la observación mediante SEM se metalizaron con Au-Pd para lograr que resulten conductoras.

Con base en los resultados de composición química y mineralógica, se diseñaron los distintos ensayos experimentales para simular el proceso de tostación. Los mismos se realizaron sobre 1 g de muestra. Dicha muestra se colocó en un crisol de porcelana, que resulta inerte a las reacciones químicas involucradas en el proceso de tostación, y se coloca en un horno mufla con atmósfera oxidante. Se aplican diferentes condiciones de temperatura: 500 °C, 600 °C, 700 °C y 800 °C.

Los productos obtenidos del proceso de tostación se analizaron químicamente con la misma metodología aplicada sobre las materias primas. Finalmente, los resultados permiten desarrollar un balance metalúrgico y determinar la recuperación de los metales más importantes: Mo, Fe y Cu.

3. RESULTADOS.

3.1. Composición Química

La composición química de las muestras de concentrados de cobre se pueden observar en la Tabla 1. Tal como se puede notar, las muestras M1 y M3 presentan contenidos de Mo más elevados respecto a la muestra M2. Tabla 1

Tabla 1. Composición química de los concentrados

M	Mo %	Cu %	Fe %	As ppm	Ca %	Mg %	S %
M1	1,43	26,8	27,9	28,4	0,12	0,12	13,2
M2	0,40	28,8	28,8	12,7	0,07	0,06	13,3
M3	0,99	30,2	30,4	29,7	0,04	0,02	13,2

3.2. Composición Mineralógica

La identificación de fases cristalinas mediante difracción de rayos X, permitió comprobar que los concentrados están constituidos mayormente por calcopirita ($CuFeS_2$) indicada como (C).

Además, se verifica la presencia de pirita FeS_2 (P) y trazas de molibdenita (MoS_2) (M). Figura 1

El estudio estructural del material que se realiza mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) junto a los análisis semicuantitativos EDS corrobora la presencia de las fases identificadas mediante difracción de rayos X y se observa la morfología de las partículas presentes. Cabe mencionar que la calcopirita se halla en gran porcentaje como partículas libres. Esto se comprueba en la Figura 2.

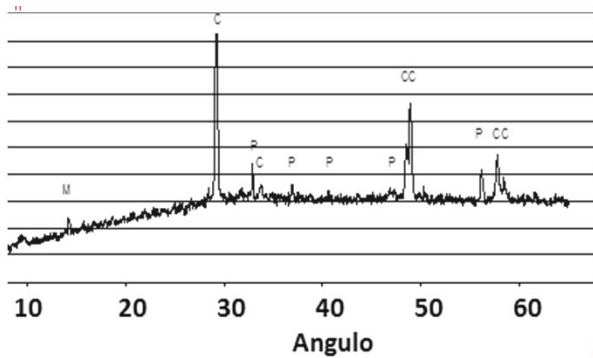


Figura 1: Difractograma de concentrado M1, donde: C = Calcopirita, P = Pirita y M = Molibdenita.

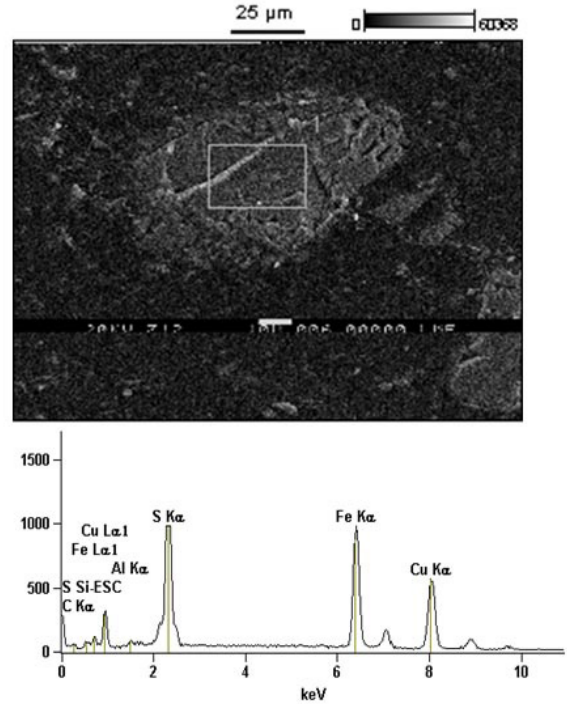


Figura 2: Caracterización mineralógica por SEM de la muestra M1.

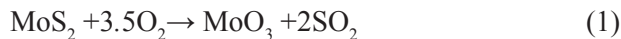
Además, el espectro obtenido mediante EDS corrobora que la partícula es de calcopirita ($CuFeS_2$). Los estudios realizados sobre las muestras M2 y M3 presentaron las mismas fases, variando solamente las concentraciones de los elementos mencionados anteriormente.

Estos resultados son consistentes con la composición química, dado que se verifica que los concentrados presentan un contenido de cobre promedio cercano al 28 %, proporcionado por la calcopirita. El porcentaje de Fe determinado es alrededor del 29%, proveniente en este caso tanto de la calcopirita como de la pirita.

3.3 Ensayos Realizados

Los ensayos A y B, se realizaron con el objetivo de simular la tostación oxidante y evaluar el comportamiento frente a la oxidación de los concentrados. Los mismos se realizaron sobre (1 g) de cada muestra. En los ensayos A, se consideraron diferentes temperaturas: 500°C, 600°C, 650°C, 700°C 750 °C y 800°C. En los ensayos B se contemplaron distintos tiempos de ensayo a temperatura: 15 min, 30 min, 60 min, 90 min y 120 min. Si se considera los resultados obtenidos sobre la muestra M1 posterior al ensayo de tostación, se

puede determinar que la temperatura óptima para la recuperación de Mo resulta 650°C. Esta afirmación, se justifica en base a la mayor recuperación de Mo y al menor desprendimiento de anhídrido sulfuroso debido a la reacción (1)



Estos resultados se hallan en plena coincidencia con lo reportado en [10-11] sobre las condiciones operativas en las plantas de Chile usando hornos tipo Nichols-Herreshoff. Cabe mencionar que se debe mantener un control de temperatura muy estricto porque el MoO₃ a temperaturas > 650 °C comienza a sublimar y si se superan temperaturas de 700°C se producen aglomeraciones o sinterización y se genera MoO₂ que es un compuesto no deseado en este tipo de proceso. Por el contrario a temperaturas < 600 °C la tostación es insuficiente [11-14]. En la figura 3, se puede observar la evolución de la composición química de las muestras M1 en función de la temperatura de ensayo.

Posteriormente se evaluó mediante los ensayos B el tiempo óptimo de operación a la temperatura de 650°C en el proceso de tostación de las muestras M1, M2 y M3. Se determinó que el comportamiento en función del tiempo de exposición en los primeros minutos no muestra una recuperación importante debido a la eliminación de humedad y al choque térmico, produciendo la liberación al ambiente de un cierto porcentaje de molibdeno que es arrastrado por las altas concentraciones de hierro.

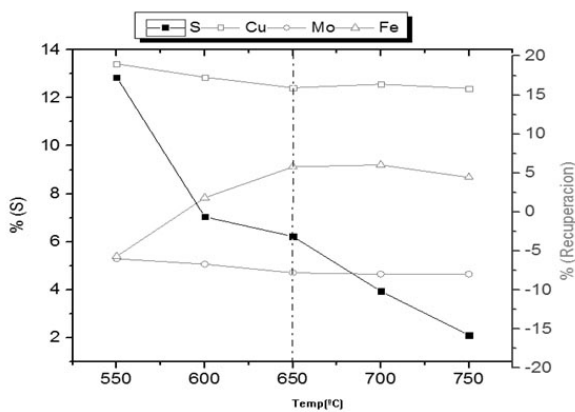


Figura 3: Composición de la calcina a diferentes temperatura (M1)

Posteriormente se incrementa el porcentaje de recuperación y se nota una estabilización del mismo hasta llegar a un valor prácticamente constante a partir de los 3600 s (60 minutos) en todas las muestras. Figura 4

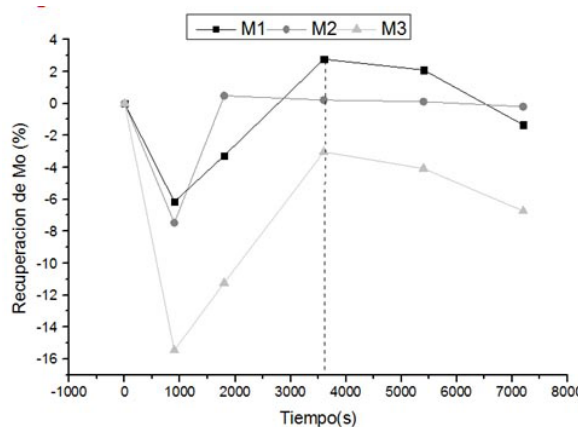


Figura 4: Recuperación de Mo en función del tiempo de tostación.

Con base en esta información se establece que los tiempos de tostación para lograr una buena recuperación a 650°C deben ser mayores a los 60 min para las tres muestras. Se verifica que en la muestra M2 la recuperación aumenta ligeramente con el tiempo.

4. DISCUSIONES.

4.1 Discusiones Termodinámicas

Se observó en todos los ensayos que los compuestos de hierro y cobre afectan la recuperación de Mo, siendo mayor la influencia la del hierro, comportándose de una forma lineal como se muestra en la ecuación (2) con una regresión del 0.995 %:

$$\% \text{ Recup Mo} = -2.9833 (\% \text{ Fe}) + 86.17 \quad (2)$$

Esto se debe a que en un ambiente oxidante el CuFeS₂ y el FeS₂ compiten con la reacción de molibdenita en un ambiente oxidante, debido a que las constantes de equilibrio de la reacciones que se presentan en la Tabla 2, son altas teniendo el siguiente orden: calcopirita, pirita y molibdenita. Esto indica que a mayor porcentaje de los compuestos de Cu y Fe, la reacción del molibdeno se torna más desfavorable.

Tabla 2: Constantes de equilibrio para la reducción de sulfuros (HSC 6.0)

Reacción.	K(650°C)
$2CuFeS_2 + 6.5O_2(g) = 2CuO + 1Fe_2O_3 + 4SO_2(g)$	3,445E+087
$2FeS_2 + 5.5O_2(g) = 1Fe_2O_3 + 4SO_2(g)$	1,827E+086
$1MoS_2 + 3.5O_2(g) = 1MoO_3 + 2SO_2(g)$	1,804E+049

La afirmación se puede corroborar realizando un análisis de la estabilidad termodinámica de las fases sulfuradas de Fe, Cu y Mo en las condiciones de operación) T= 650°C (ver figura 5), en donde se observa que el trióxido de molibdeno, debido a su alta presión de vapor, volatiliza fácilmente a las condiciones de tostación, sublimación que a presiones normales comienza aproximadamente a los 620 °C, haciendo necesario un apropiado control de la temperatura de tostación.

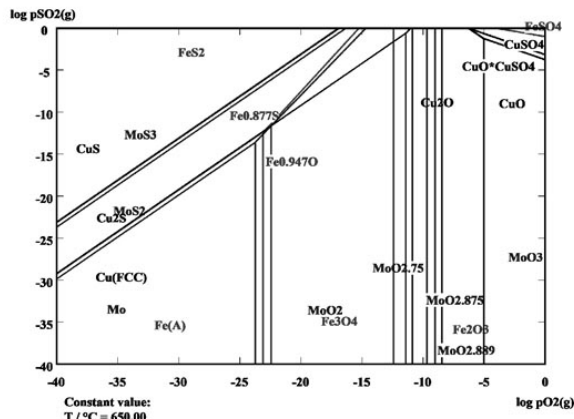


Figura 5: Diagrama de estabilidad del sistema M - S - O a T=650°C

También podemos determinar la aparición de óxidos intermedios de los metales reaccionantes, que permite la fuerte posibilidad de reaccionar entre ellos, dando lugar a la formación de óxidos dobles con mecanismos de reacciones complejos en la atmosfera de trabajo, es por tal motivo que es importante determinar la velocidad de reacción frente al ambiente en donde se desarrolla el proceso de tostacion.[15]

4.1. Discusiones Cinéticas

La oxidación de las partículas del concentrado es difícil de predecir cuantitativamente. Esto ocasiona

incertidumbre en el diseño del horno para el proceso de tostación, así como dificultades para su operación y optimización.

La oxidación de molibdenita en particular; a los 650°C y temperaturas más altas es debida a la capa de óxido formada en torno a las partículas minerales que es del tipo porosa, que permite que continúe la oxidación de la partícula.

La cinética de este tipo de mineral se rige por la estructura y la condición del revestimiento de óxido de la superficie, si es poroso o no poroso. La velocidad de la reacción de oxidación se estudió generalmente para modelos controlados por reacción química, o por difusión a través de la capa de óxido.

En los antecedentes bibliográficos se determina la reacción química como mecanismo gobernante debido al escaso porcentaje de Fe y Cu presente en la muestra. [10-16]

Sin embargo se comprueba que el mecanismo goberante en las muestras estudiadas rigen el comportamiento del modelo difusivo de Jander, debido a la formación de óxidos de Fe que tiende a cerrar los poros lo cuales hace mayor la resistencia del flujo, siguiendo la ecuación (3):[10-11,16]

$$X(t) = 100 \left[1 - \left(1 - \sqrt{k \cdot t} \right)^3 \right] \tag{3}$$

Resolviendo la ecuación antes mencionada se obtiene los valores de las constantes cinéticas para M1=2.87*10⁻⁴; M2=2.75*10⁻⁴;M3=2.54*10⁻⁴. Analizando la influencia del Fe en la constante cinética se ve reflejado su iteración en la figura 6 la cual muestra una relación lineal con una regresión de 1, que corresponde a la ecuación 4

$$k = k_0 + k_1 \cdot (\%Fe) \tag{4}$$

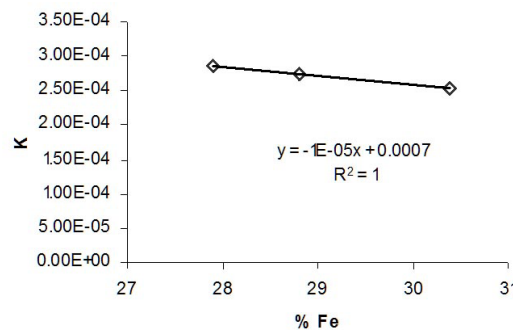


Figura 6: Relación entre la constante cinética versus la concentración de Fe

Por tal razón, se busca encontrar la cinética de reacción para concentrados de baja ley de molibdenita contemplando las condiciones de operación determinadas anteriormente. A tal fin, se propone la ecuación (4), que responde al comportamiento observado en forma experimental:

$$v\left[\frac{1}{\text{seg}}\right] = A * x^2 - B * x + C \quad (4)$$

Donde $A=0,0339$, $B=0,0049$, $C=0,0002$ se obtuvieron mediante ajuste matemático con datos experimentales, mientras que X =la fracción molar del molibdeno. En la Figura 7, se observa el ajuste de la ecuación 3 para diferentes velocidades V de reacción.

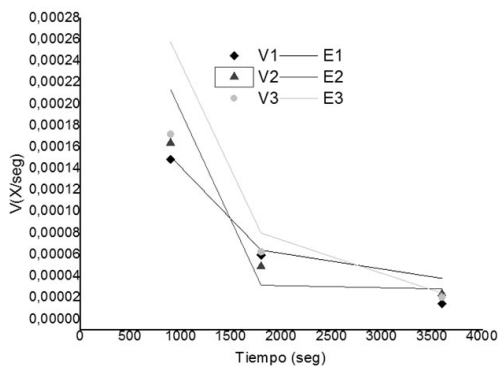


Figura 7: Cinética de reacción de concentrados de molibdenita de baja ley.

Siendo V la velocidad de reacción en función de la fracción molar y E la estimación matemática.

En base a lo mencionado se puede comprobar que el comportamiento de los concentrados M1, M2 y M3 frente a las condiciones de tostación establecidas (650°C , con tiempos hasta 60 min) es satisfactorio. En el caso de la muestra M2, considerada como la más desfavorable dado que es el concentrado con menor contenido de Mo el ajuste obtenido es de 94.4%. Para las muestras M1 y M3, se observa un ajuste superior al 99%.

El error residual que proporciona la información sobre la calidad global de la solución y sobre la distribución del error en el dominio de cada muestra se observan valores de $1.25 \cdot 10^{-10}$ para M1, $9.17 \cdot 10^{-10}$ para M2 y $1.47 \cdot 10^{-10}$ para M3. Esto indica la bondad del ajuste.

En este tipo de concentrados, de muy baja ley respecto a los que se utilizan habitualmente en planta, con un

contenido mínimo de 50 % de Mo, resulta necesario lograr un aumento de la concentración del elemento, dado que no es factible aumentar la ley a través del proceso hidrometalúrgico. Dicho logro posibilita realizar posteriores tratamientos por otras vías metalúrgicas hasta obtener los valores comerciales requeridos en la actualidad.

4. CONCLUSIONES.

Con base en los resultados obtenidos en éste estudio, sobre tres concentrados con diferentes contenidos de Mo se puede concluir que:

- El proceso de tostación permite aumentar el contenido porcentual de Mo recuperado de los concentrados de cobre a una temperatura de 650°C a partir de tiempos mínimos de tratamiento de 60 minutos.
- Se pudo evaluar el desprendimiento de azufre en las condiciones de tostación planteadas, esta información es de relevancia dado que el S representa un parámetro altamente controlado en las plantas pirometalúrgicas, debido a las emanaciones de SO_2 .
- Se comprobó mediante el estudio termodinámico la incidencia del Fe y Cu en la recuperación del Mo confirmando una mayor afinidad de la calcopirita (CuFeS_2) y de la pirita (FeS_2) por la atmósfera oxidante respecto a la que posee la molibdenita (MoS_2).
- Se determinó la influencia del Fe en la velocidad de oxidación de concentrados y su dependencia directa con la constante de velocidad.
- Se pudo estimar una ecuación de velocidad que representa a estos concentrados de baja ley y que responde con una muy buena regresión a los datos experimentales. Dicha ecuación representa un aporte para el diseño de un horno mediante el cual se puedan procesar los concentrados en condiciones similares a las planteadas en este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Shi, L., Wang, X., Wang, M., Peng, J. and Xiao, C., Extraction of molybdenum from high-impurity ferromolybdenum by roasting with Na_2CO_3 and CaO and

- leaching with water. *Hydrometallurgy* 108; pp. 214–219, 2011.
- [2] Deardo, A. J., García, J. E. Huam. and García C.I., A new frontier in microalloying: Advanced high strength, coated sheet steels, *Materials Science Forum*, Vols 500-501, pp.27-38,2005.
- [3] Olivares, G., Comisión Chilena del Cobre, Mercado Internacional y Minería del Molibdeno en Chile Registro de Propiedad Intelectual. N°168.474; 2007.
- [4] Padilla, R., Ruiz., M.C., and Sanchez, A., Reduction of molybdenite with carbon in the presence of lime, *Chemical Metallurgy*, Vol III, IV Meeting of Southern Hemisphere on mineral Technology, pp.383-395. 1994.
- [5] Tripathy, P. K., Rakhasia., R. H. Chemical processing of a low grade molybdenite concentrate to recover molybdenum. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, Volume 115, Number 1, (7) pp. 8-14.2006.
- [6] Kar, B., Data, P., MISRA V. Recovery of molybdenum from spent hydro-refining catalysts by soda ash roasting - A statistical approach. *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection* Vol.5, No.1, 1303-0868, pp. 100-104, 2005.
- [7] Sang, Y., Wan, S., Tae, J., Myong, J. and Tam, T., Recovery of rhenium and molybdenum from a roaster fume scrubbing liquor by adsorption using activated carbon, *Hydrometallurgy*, 06, in press. 2012.
- [8] Ebrahimi-Kahrizsangi, R. and Hasan-Abbasi, A., SAIDI. Mechanochemical effects on the molybdenite roasting kinetics. *Chemical Engineering Journal* 121 pp.65–71, 2006.
- [9] Hernandez, C., Medición cinética de los concentrados de molibdenita. Memoria de título. Universidad de Chile. 2008.
- [10] Rehim A., Thermal Analysis and X-Ray Diffraction Of Roasting Of Egyptian Molybdenite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 57 , pp. 415-431,1999.
- [11] Byung-Su K, L Hoo-In, Ch Young-Yoon. and Sangbae, k., Kinetics of the Oxidative Roasting of Low Grade Mongolian Molybdenite Concentrate. *Materials Transactions*, Vol. 50, No. 11 pp. 2669 - 2674. 2009.
- [12] Marin, T., Riveros, G., and Warczok., A. Roasting Kinetics of molybdenite concentrates, 6th Copper Conference, Toronto Canadá, pp 201 - 217. 2007.
- [13] Padilla, R., Ruiz M. C. and Sohn, H. Y., Reduction of molybdenite with carbon in the presence of lime, *Metall. Mater. Trans.*, 28B: pp .265-274, 1997.
- [14] Padilla, R., Reducción carbotérmica de sulfuros metálicos. *Rev. Inst. investig. Fac. minas metal cienc. geogr. ene./jun.*, vol.5, no.9, pp.60-67. ISSN 1561-0888, 2002.
- [15] Tamayo, L., Goñi, Ch., Ustinza, I., Barbés., Ma. Fernández., B. Marinas., E., Barbés., M., y Ayala, J. Caracterización fisicoquímica de acreciones presentes en un horno de lecho fluidizado para la tostación de blenda Dyna, año 79, Nro. 175, pp. 90-96,2012.
- [16] Arias, V., Coronado, R., Falcón, L., Puente, D. and Lovera, D., Refractoriedad de Concentrados auríferos. *Rev. Inst. investig. Fac. minas metal cienc. Geogr* v.8 n.16 Lima jul./dic. 2005 .