

Área: Ingeniería.

Eje: Metalurgia.

COMPORTAMIENTO DE OXIDACIÓN DE CONCENTRADOS DE MOLIBDENITA.

Enzo Abel Colque.

Becario: Estudiante Avanzado CICITCa. Instituto de Investigaciones Mineras. F.I

Resumen:

El molibdeno es un metal, cuyas características físicas y químicas, lo hacen atractivo para la fabricación de aleaciones ferrosas más resistentes a la corrosión y altas temperaturas. Esto ha provocado un aumento considerable en la demanda de los productos de molibdeno, mercado gracias al alto consumo producido por países orientales.

El molibdeno se encuentra presente en varios minerales pero, para su extracción comercial, sólo es factible obtenerlo de la molibdenita (MoS_2), la cual, se encuentra principalmente en los grandes yacimientos tipo pórfido cuprífero, convirtiéndolo en un subproducto del procesamiento de sulfuros de cobre a través de flotaciones diferenciales.

El presente estudio pretende analizar tres concentrados de baja ley de molibdenita, con composiciones levemente distintas, que registran una gran diferencia en los resultados operacionales de tostación. Esta diferencia será enfocada desde el punto de vista de los mecanismos de reacción involucrados y las impurezas del concentrado, con la finalidad de determinar las razones que expliquen tal diferencia. Debido a que el componente que presenta diferencias y cantidades significativas entre los concentrados, es el cobre, este estudio se enfocará en determinar la influencia de este elemento sobre la tostación.

1-Introducción:

El molibdeno (Mo), en la actualidad, posee una creciente importancia para la minería. Este metal puede ser encontrado en varios minerales, pero para su uso comercial, solo es factible su extracción desde la molibdenita (MoS_2) (Byung-su et al, 2009: 2669 – 2674).

La recuperación de molibdenita, 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 que generalmente se centra en procesos pirometalúrgicos, tales como la tostación.

La tostación de concentrados de molibdenita es una etapa importante en la producción de trióxido de molibdeno (MoO_3), principal compuesto para la fabricación del 98 % de los

productos de molibdeno, por lo que la correcta determinación del comportamiento frente a la oxidación de concentrados toma gran relevancia ante el aumento de la demanda de productos de molibdeno, tales como los aceros especiales.

El proceso de tostación ha demostrado ser sensible a la presencia de ciertos elementos en los concentrados, como por ejemplo el hierro y el cobre, los cuales forman compuestos oxidados, que presentan puntos de fusión cercanos a los rangos de operación del proceso, lo que produce problemas de sinterización de la mezcla. La determinación del efecto de tales elementos es de gran importancia en el proceso, ya que permitiría aumentar el conocimiento sobre el mecanismo de las reacciones que están involucradas, pudiendo así mejorar la eficiencia energética y la calidad del producto (Hernandez, 2008: 10-20)

2-METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

Para los estudios experimentales se utilizó tres concentrados provenientes de un mineral de sulfuro de cobre de un yacimiento de Argentina, en donde se ensayó muestras provenientes de flotaciones “Diferenciales”.

Se realizó la caracterización química correspondiente (Tabla 1) mediante digestión ácida y determinación volumétrica para el Ca y Mg, mientras que para el Cu, Fe y Mo se realizó la determinación por espectrofotometría de absorción atómica en el equipo Perkin Elmer AA 100, en cuanto la determinación de azufre total se realizó mediante la técnica ASTM C-25 (06).

Tabla 1- Composición química de concentrados

M	Mo %	Cu %	Fe %	As ppm	Ca %	Mg %	S %
M1	1,43	26,83	27,89	28,4	0,12	0,12	13,2
M2	0,40	28,77	28,83	12,7	0,07	0,06	13,3
M3	0,99	30,17	30,4	29,7	0,04	0,02	13,2

Adicionalmente se realizó un análisis mineralógico mediante DRX utilizando un Difractómetro Philips WP 1011 (Fig. 1), en donde se determinó que en general las muestras están compuestas en su mayoría por calcopirita ($CuFeS_2$), la cual se encuentra en gran porcentaje como partículas libres, en cuanto al hierro se encuentra como pirita (FeS_2) en

menor proporción, así mismo se observó trazas de molibdenita (MoS_2), como partículas muy finas.

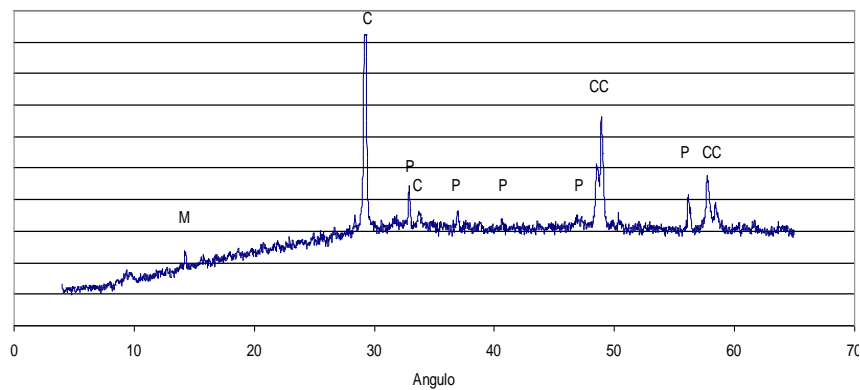


Figura 1: Difractograma de concentrado M1, donde: C = Calcopirita, P = Pirita y M = Molibdenita.

Suplementariamente se caracterizó en el microscopio electrónico de barrido (SEM) con la técnica de espectroscopía de energía dispersa (EDS) y software Phoenix con un voltaje: 20.0 kV, una magnificación de 1000 con detector Pioneer, cabe mencionar que anterior a ser introducidas al microscopio las muestras fueron metalizadas con oro paladio para que sean conductoras.

En la muestra M1, se analizó un grano de calcopirita, seleccionado dentro de la muestra. Dicho grano arroja porcentajes importantes de Fe, Cu, y S. (Figura 2), lo que condice con las determinaciones químicas y por medio de DRX.

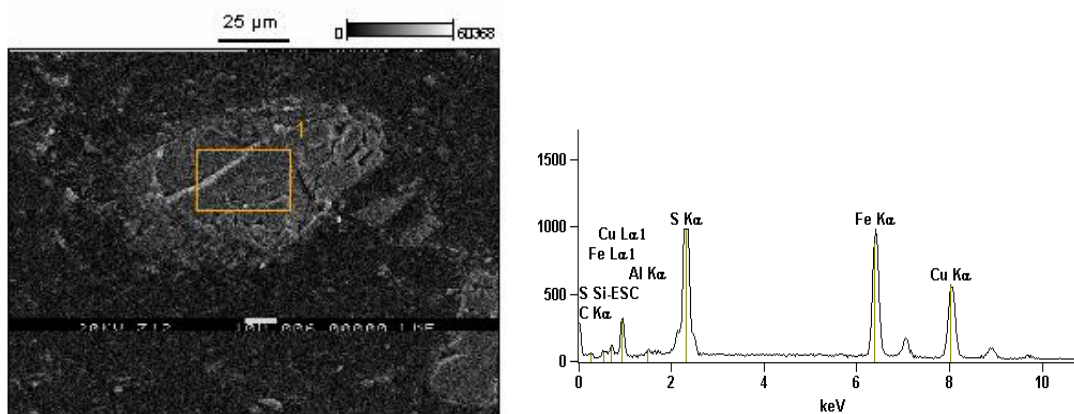


Figura 2: Caracterización mineralógica por SEM de la muestra M1.

El mismo procedimiento se realizó para la muestra M2 y M3, encontrando resultados similares en cuanto a la composición de los granos analizados (figuras 3 y 4).

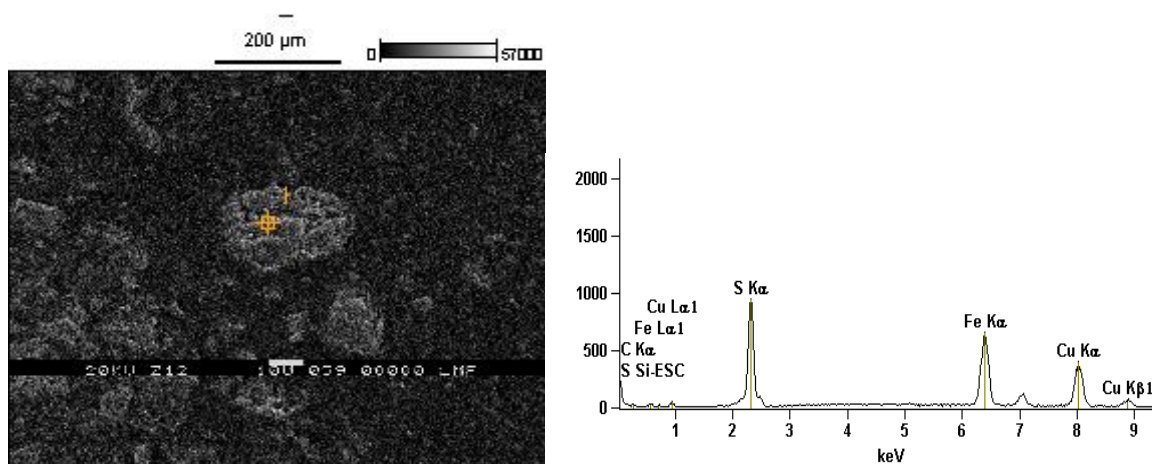


Figura 3: Caracterización mineralógica por SEM de la muestra M2

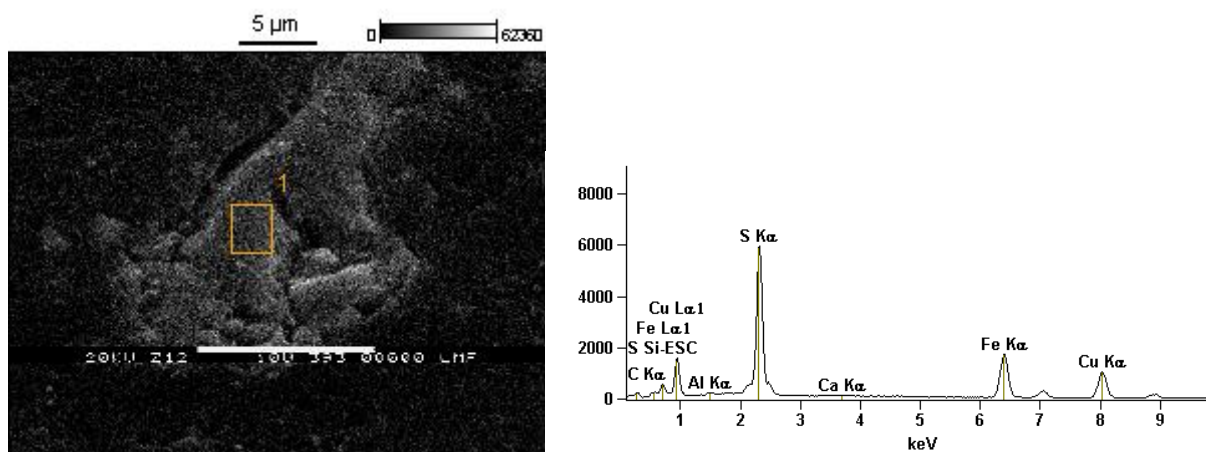


Figura 4: Caracterización mineralógica por SEM de la muestra M3.

En base a los resultados obtenidos de análisis químicos expresados en las tabla 1, junto los estudios mineralógicos de la Figura 1-4, se diseñaron los distintos ensayos tomando para cada uno 1 gr de muestra inicial en crisol de porcelana, que se considera inerte a las reacciones químicas involucradas en el proceso de tostación, y se coloca en un horno mufla de atmósfera oxidante, sometiendo a las diferentes condiciones de acuerdo a los ensayos programados.

Ensayo A: “Variación de Temperatura”; fue evaluada para diferentes valores: 500 °C, 600 °C, 700 °C y 800 °C

Ensayo B: “Variación de Tiempo”; se corrieron las muestras a distintos tiempos de 15 min, 30 min, 60 min, 90 min, hasta 120 min.

Los productos obtenidos del proceso de tostación se analizan químicamente con la misma metodología de las materias primas, con el objetivo de realizar un balance metalúrgico y determinar la recuperación de los metales más importantes como lo son Mo, Fe y Cu.

3-RESULTADOS Y DISCUSIONES.

Con el fin de la evaluar el comportamiento de la oxidación de los concentrados se analizó mediante el ensayo A la muestra M1, donde se pudo determinar la influencia de temperatura en la recuperación de Mo, encontrando la temperatura óptima de operación de 650°C, debido a que tenemos una mayor recuperación y un menor desprendimiento de anhídrido sulfuroso de acuerdo a la reacción (1);(Kahrizsangi et al,2006:65-71; Rehim,1999: 415-431)



Esto concuerda con lo operativamente realizado en plantas de Chile usando hornos tipo Nichols-Herreshoff en donde se procede a un control de temperatura muy estricto porque el MoO₃ a temperatura > 650 °C empieza a sublimar. A temperaturas < 600 °C la tostación es insuficiente. A temperaturas > 650 °C se producen aglomeraciones o sinterización y a temperaturas > 700 °C se sublima y empieza a aparecer el MoO₂ que es un compuesto indeseado en este tipo de proceso (Padilla et al, 1997: 265-274; Padilla, 2002:60-67; Hernandez, 2008:35-40). (Véase a modo de ejemplo las muestras M1 en la figura 5).

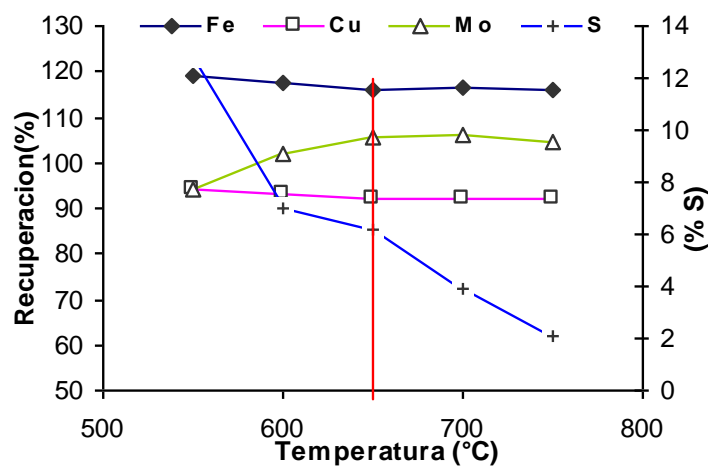


Figura 5: Composición de la calcina a diferentes temperatura (M1)

Posteriormente se evaluó el tiempo óptimo de operación a una temperatura de 650°C en el proceso de tostación, por lo cual se determinó mediante los ensayos **B**, aplicados a cada muestra, concluyendo 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 arrastrado por las altas concentraciones de hierro. Posteriormente se muestra una estabilización, obteniendo una recuperación casi constante a partir de los 60 minutos en todas las muestras, por lo cual se establece como el tiempo óptimo de operación, aunque en la muestra M2 la recuperación aumenta con el tiempo no se considera relevante (Figura 6-8).

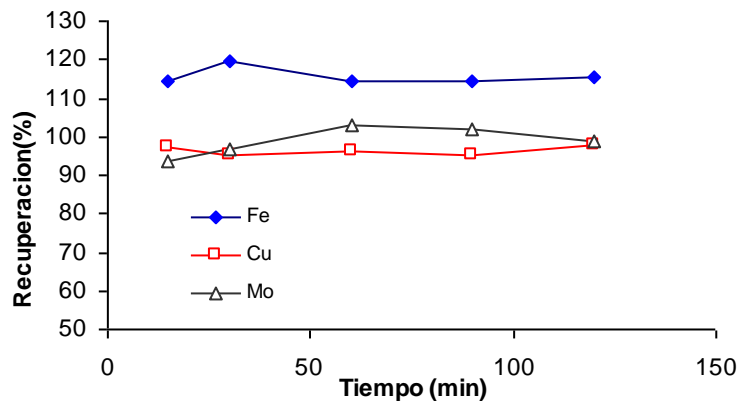


Figura 6: Recuperación de Metales vs tiempo. (M1)

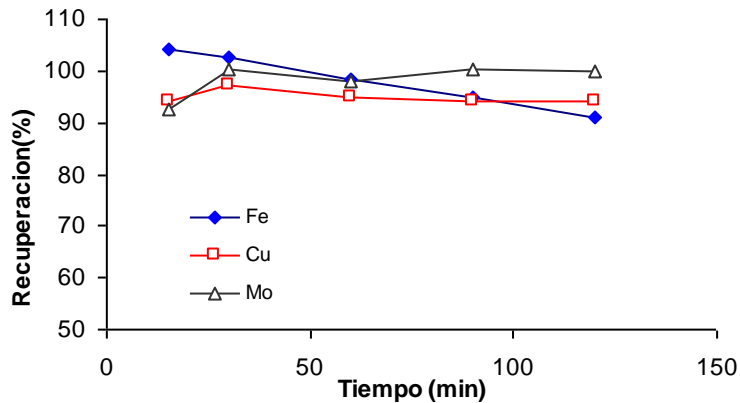


Figura 7: Recuperación de Metales vs tiempo. (M2)

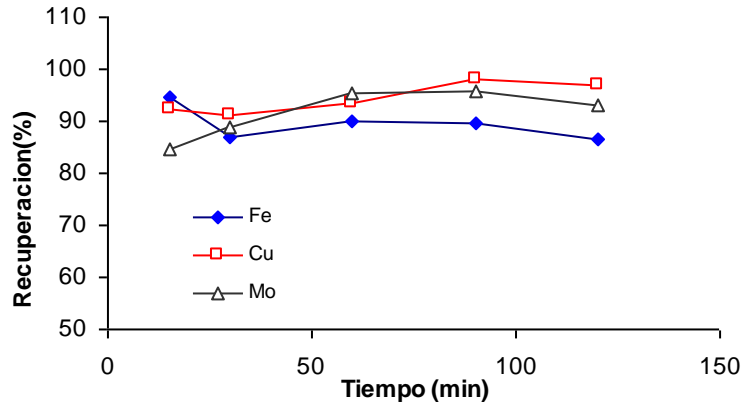


Figura 8: Recuperación de Metales vs tiempo. (M3)

Se observó en todos los ensayos que los compuestos de hierro y cobre afectan la recuperación de Mo, siendo mayor la influencia del hierro, comportándose de una forma lineal como se muestra en la ecuación 2, con una regresión del 0.995 %:(figura 9)

$$\%Recup Mo = -2.98 (\%Fe) + 186.17 \quad (2)$$

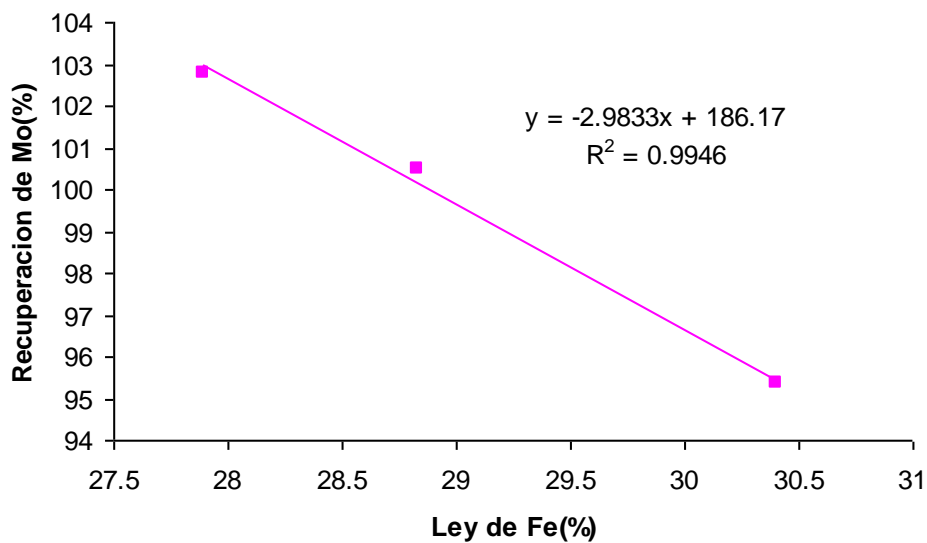


Figura 9: Influencia del Fe en la recuperación de Mo.

Esto se debe a que en un ambiente oxidante el $CuFeS_2$ y el FeS_2 compiten con la reacción de molibdenita en un ambiente oxidante, debido a que las constantes de equilibrios de la reacciones de la tabla N° 2, son altas teniendo el siguiente orden: calcopirita, pirita y molibdenita, lo cual indica que a mayor porcentaje de los compuestos de Cu y Fe, el molibdeno se ve desfavorecido en la competencia de la reacción

Tabla 2: Constantes de equilibrio para la reducción de sulfuros.

Reacción.	K(650°C)
$2\text{CuFeS}_2 + 6.5\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CuO} + 1\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2(\text{g})$	3,445E+087
$2\text{FeS}_2 + 5.5\text{O}_2(\text{g}) = 1\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2(\text{g})$	1,827E+086
$1\text{MoS}_2 + 3.5\text{O}_2(\text{g}) = 1\text{MoO}_3 + 2\text{SO}_2(\text{g})$	1,804E+049

Tal afirmación se basa en la estabilidad termodinámica de las fases en las condiciones de operación, en donde las especies sulfurada de Fe se transforma en mayor medida en óxido que el Cu y Mo.(figura 10)

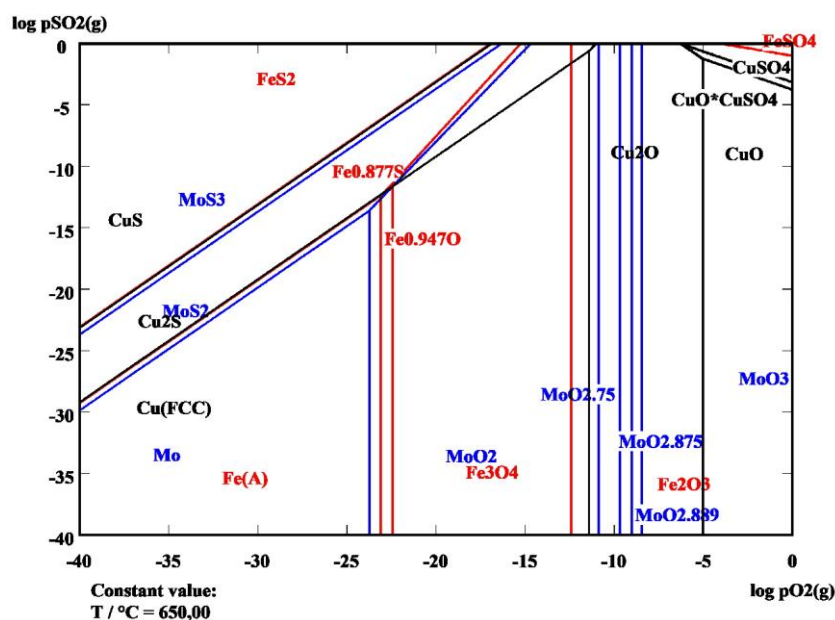


Figura 10: Diagrama de Estabilidad, Sistema M - S - O a T=650°C

4-CONCLUSIÓN:

Los concentrados de molibdenita analizados son de muy baja ley, lo que no es de acuerdo a las operaciones tradicionalmente realizadas en otros países, sin embargo frente a la imposibilidad de obtener mayores leyes de molibdenita mediante procesos pirometalúrgicos, se propone analizar una etapa de recuperación intermedia mediante la tostación, lo cual muestra una recuperación de molibdenita a una temperatura de 650°C y un tiempo de operación no menor a 60 minutos, con un desprendimiento de S de aproximadamente el 50% de su valor original, mostrando una recuperación del metal en cuestión, sin embargo la

influencia de otros elementos tales como el Fe y el Cu, dificulta la mayor recuperación del metal deseado, en nuestro caso, el Mo, por lo tanto se debería trabajar con un concentrado en las mismas condiciones, disminuyendo la cantidad de Fe y Cu, mediante flotaciones diferenciales, lo cual implicaría mayores gastos en el proceso de obtención, es por esto que se deberá tener una relación de compromiso entre los gastos realizados y los productos obtenidos.

5-BIBLIOGRAFIA:

K BYUNG-SU, L HOO-IN, CH YOUNG-YOON AND K SANGBAE. Kinetics of the Oxidative Roasting of Low Grade Mongolian Molybdenite Concentrate. *Materials Transactions*, Vol. 50, No. 11 (2009) pp. 2669 to 2674.

R. EBRAHIMI-KAHRIZSANGI , M. HASAN ABBASI, A. SAIDI. Mechanochemical effects on the molybdenite roasting kinetics. *Chemical Engineering Journal* 121 (2006) 65–71

C. HERNANDEZ. Medición cinética de los concentrados de molibdenita. Memoria de título. Universidad de Chile. 2008

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

PADILLA, R. Reducción carbotérmica de sulfuros metálicos. *Rev. Inst. investig. Fac. minas metal cienc. geogr. ene./jun. 2002*, vol.5, no.9, p.60-67. ISSN 1561-0888