



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN

Dirección de Postgrado

**FACULTAD DE INGENIERÍA – PROGRAMA DE MAGÍSTER EN INGENIERÍA
METALÚRGICA**



**REDUCCIÓN CARBOTÉRMICA DE MARMATITA (Zn,Fe)S
EN PRESENCIA DE CaO**

Juan Yamid Carvallo Alfaro

Concepción – Chile

Diciembre 2019

Profesor Guía: Rafael Padilla Duran, Ph.D.
Profesora Co-Guía: María Cristina Ruiz, Ph.D.
Depto. de Ingeniería Metalúrgica
Universidad de Concepción



*Uka jacha uru jutaskiway
amuya sipxañani jutaskiway*



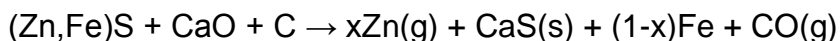
Agradecer a mi familia, al Ministerio de Educación de Bolivia por el programa 100 becas de estudio por la soberanía científica y tecnológica, a todos mis profesores y a todos mis amigos y compañeros del DIMET y planta piloto.

A todos ustedes muchas gracias.

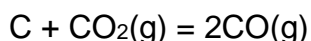
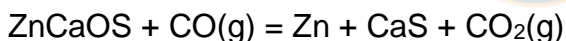
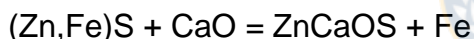
RESÚMEN

La reducción carbotérmica de la marmatita, (Zn,Fe)S, en presencia de CaO fue investigada en el rango de temperatura de 800°C a 1150°C a escala laboratorio en un aparato termogravimétrico. Para tal propósito se caracterizaron los materiales utilizados, y se determinó que la marmatita contenía hierro disuelto correspondiente a la fórmula empírica aproximada $Zn_{0.77}Fe_{0.23}S$

De los datos de pérdida de peso y análisis por difracción de rayos-X de los productos de reacción se determinó que la reacción global de reducción carbotérmica de marmatita en presencia de óxido de calcio fue:



También se determinó que la reducción carbotérmica de la marmatita ocurre a través de formación de productos intermediarios oxisulfuro de zinc-calcio, (ZnCaSO), y gases CO-CO₂ según el mecanismo siguiente:



Los resultados experimentales mostraron que la temperatura y el tamaño de partícula influían en la velocidad de reducción de la marmatita en presencia de CaO. En relación al efecto de razones molares de los reactivos se estableció que excesos de carbón y CaO no afectaban significativamente la velocidad global de reducción.

El estudio cinético de la reacción de reducción de marmatita con carbón y óxido de calcio mostró que el modelo $-\ln(1-X) = kt$ ajustó bien los datos experimentales y el valor calculado de la energía de activación fue 265.7 kJ/mol en el rango de temperatura de 950°C a 1150°C.

INDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	4
3. TRABAJO EXPERIMENTAL	9
3.1. Caracterización de materiales	9
3.2. - Preparación de mezclas	13
3.2.1. Procedimiento.....	13
3.2.2. Mezclas preparadas.....	13
3.3. Equipo experimental	16
3.4. Procedimiento experimental.....	18
4.RESULTADOS	20
4.1. Pruebas preliminares	20
4.2- Determinación de la reacción global de reducción carbotérmica de (Zn,Fe)S en presencia de CaO	22
4.3. Identificación de productos intermedios de reacción	27
4.4 Verificación de la formación de ZnCaOS por reacción de ZnS o (Zn,Fe)S con CaO.	31
4.5. Efecto de la temperatura	35
4.6. Efecto de la cantidad de óxido de calcio.	36
4.7. Efecto de la cantidad de carbón	38
4.8 Estudio cinético.....	40
5. CONCLUSIONES	45

INDICE DE FIGURAS

Figura 3.1. Imagen SEM-EDS de una partícula de marmatita.....	10
Figura 3.2. Difractograma de una muestra de marmatita (Zn,Fe)S.....	10
Figura 3.3. Esquema del aparato experimental.....	17
Figura 3.4. Perfil de temperatura y esquema del horno.....	18
Figura 4.1. Efecto en la velocidad de reacción debido al cambio de flujo de N ₂ de 0.6 l/min a 3 l/min a 1000°C.....	20
Figura 4.2. Reproducibilidad de pruebas a distintas temperaturas.....	21
Figura 4.3. Variación no isotérmica de la mezcla (Zn,Fe)S:CaO:C = 1:1:1.....	22
Figura 4.4. Comportamiento de la mezcla (Zn,Fe)S:CaO:C = 1:1.1:1.2 a temperaturas constantes de 800°C, 850°C, 900°C, 950°C y 1000°C.....	23
Figura 4.5. Difractogramas de la mezcla (Zn,Fe)S:CaO:C = 1:1.1:1.2 reaccionada completamente a 900°C, 950°C y 1000°C.....	24
Figura 4.6. Comparación de la FPP experimental de las mezclas (Zn,Fe)S:CaO:C = 1:1:0.5 y (Zn,Fe)S:CaO:C = 1:1:1 con sus FPP teóricas para producir CO ₂ (g) y CO(g), respectivamente. T=1100°C.....	25
Figura 4.7. Porcentaje de zinc volatilizado y hierro en la calcina para distintos tiempos de reacción a 1100°C para una masa inicial de 1200 mg.....	26
Figura 4.8. Difractograma de la mezcla (Zn,Fe)S:CaO:C=1:1.1:1.2 reaccionada por 33 min a 850°C.....	27
Figura 4.9. Difractogramas de calcinas obtenidas a 900°C y 950°C y un tiempo de reacción de 28 min. (ZnFe)S:CaO:C=1:0.76:0.73.....	29
Figura 4.10. Difractogramas de calcinas obtenidas a 950°C y distintos tiempos de reacción con la mezcla (ZnFe)S:CaO:C=1:0.76:0.73.....	30
Figura 4.11. Curva gravimétrica de la mezcla ZnS:CaO=1:1.1 a 1000°C durante 87 minutos.....	31
Figura 4.12. Difractograma de la mezcla ZnS:CaO=1:1.1 a 1000°C y 87 minutos.....	32
Figura 4.13. Difractograma de la mezcla (Zn,Fe)S:CaO=1:0.76 reaccionada a 42 min y 87 min a 1000°C en ambiente inerte.....	33
Figura 4.14. Efecto de la temperatura en la reducción carbotérmica de (Zn,Fe)S en	

	presencia de CaO con tamaño de partícula -53 +45 μm y 300 mg de la mezcla (Zn,Fe)S:CaO:C=1:1:1.....	35
Figura 4.15	Efecto de la temperatura en la reducción carbotérmica de (Zn,Fe)S en presencia de CaO con tamaño de partícula -75 +53 μm y 300 mg de la mezcla (Zn,Fe)S:CaO:C=1:1:1.....	36
Figura 4.16	Efecto de exceso molar de CaO a 1100°C en la reducción carbotérmica de (Zn,Fe)S en presencia de óxido de calcio con 300 mg de mezcla.....	37
Figura 4.17	Efecto de exceso molar de CaO a 1100°C al normalizar la FPP en relación a la marmatita.....	37
Figura 4.18	Efecto de excesos molares de carbono a 1100°C en la reducción carbotérmica de (Zn,Fe)S en presencia de óxido de calcio con 300 mg de mezcla.....	38
Figura 4.19	Efecto de excesos molares de carbono a 1100°C al normalizar la FPP en relación a la marmatita.....	39
Figura 4.20	Efecto de la temperatura en la conversión de 300 mg de mezcla (Zn,Fe)S:CaO:C=1:1:1 y tamaño -53 +45 μm de (Zn,Fe)S.....	40
Figura 4.21	Ajuste de ecuación 4.11 para la reducción carbotérmica de (Zn,Fe)S en presencia de CaO para 300 mg de mezcla (Zn,Fe)S:CaO:C=1:1:1, con tamaño -53+45 μm de (Zn,Fe)S	41
Figura 4.22	Efecto de la temperatura en la conversión de 300 mg de mezcla (Zn,Fe)S:CaO:C=1:1:1 y tamaño -75+53 μm de (Zn,Fe)S	42
Figura 4.23	Ajuste de ecuación 4.11 para la reducción carbotérmica de (Zn,Fe)S en presencia de CaO para 300 mg de mezcla (Zn,Fe)S:CaO:C=1:1:1 y tamaño -75+53 μm de (Zn,Fe)S.....	42
Figura 4.24	Diagrama de Arrhenius para la reducción carbotérmica de (Zn,Fe)S en presencia de CaO en el rango de temperatura 950 -1150 °C.....	44

INDICE DE TABLAS

Tabla 3.1	Análisis químico de marmatita.....	9
Tabla 3.2	Contenido de impurezas del carbón activado pro análisis Merck.....	12
Tabla 3.3	Proximate análisis del carbón activado	13
Tabla 3.4	Mezcla MP1	14
Tabla 3.5	Mezcla MP3	14
Tabla 3.6	Mezcla estequiométrica considerando la formación de CO ₂ (g)	15
Tabla 3.7	Mezcla estequiométrica considerando la formación de CO(g)	15
Tabla 3.8	Mezclas con excesos de CaO y C según reacción 4.3.....	15
Tabla 3.9	Mezcla ZnS + CaO.....	16
Tabla 3.10	Mezcla (Zn,Fe)S + CaO	16
Tabla 4.1	Análisis Químico de Calcinas	26
Tabla 4.2	Condiciones de pruebas para (Zn,Fe)S:CaO:C = 1:0.76:0.73.....	28
Tabla 4.3	Condiciones en que se formó ZnCaOS y Fe.....	34
Tabla 4.4	Contantes cinéticas de la reducción carbotérmica de marmatita con CaO.....	43

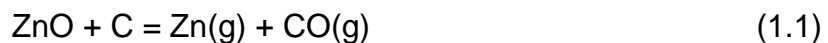
1. INTRODUCCIÓN

Como principal fuente de zinc podemos mencionar al mineral sulfuro de zinc, (ZnS), llamado también blenda o esfalerita que generalmente contiene cantidades variables de otros elementos y tiene de 40 a 67% Zn. Cuando la blenda es pura es de color blanco y cuando tiene hierro es de un color más oscuro. La principal impureza de la blenda es la pirrotita-FeS⁽¹¹⁾ que forma soluciones sólidas con el ZnS en un amplio rango de composiciones Zn_xFe_{1-x}S y se llama marmatita cuando el hierro se encuentra en concentraciones de hasta 26% de Fe⁽¹⁰⁾. También puede tener otros elementos como Cd, Hg, Mn, Sn.⁽¹⁰⁾

El zinc generalmente se obtiene a partir de concentrados de sulfuro de zinc, los que pueden ser procesados por la vía pirometalúrgica o por la vía hidrometalúrgica. En los procesos hidrometalúrgicos, el concentrado de sulfuro de zinc debe ser previamente sometido al proceso de tostación oxidante, del cual se obtiene el óxido de zinc. El proceso de tostación se puede realizar en un equipo de tostación de lecho fluidizado o un tostador de pisos múltiples. Sin embargo, sí el zinc se va a producir por vía pirometalúrgica, el concentrado de sulfuro zinc se oxida y sinteriza, generalmente, en un tostador Dwight Lloyd, para producir un material sinterizado con propiedades mecánicas aptas para ser alimentado al alto horno de reducción⁽¹¹⁾

Un contaminante ambiental generado en el proceso de tostación es el SO₂ y para aminorar la contaminación por dicho gas las fundiciones deben tener una planta de ácido sulfúrico para convertir el SO₂ en H₂SO₄. Una desventaja de producir ácido sulfúrico es que la producción del metal está restringida por la demanda y la capacidad de almacenamiento del H₂SO₄.

Posterior al proceso de tostación, el óxido de zinc es sometido al proceso de fusión-reducción para lo cual se utiliza generalmente el carbón/coke, siendo la reacción de reducción global como sigue:



La temperatura a la cual se puede producir el Zn desde ZnO según cálculos termodinámicos es a partir $935^{\circ}\text{C}^{(12)}$, la cual es superior a la temperatura de ebullición del zinc (906°C). Por lo que el proceso de reducción se lleva a cabo teniendo al zinc en estado de vapor como producto de la reacción.

El proceso de reducción de ZnO con carbón se puede realizar en retortas horizontales, retortas verticales, en un horno electrotérmico o en un horno de cuba o alto horno (Imperial Smelting Process, ISP). Cada uno de estos equipos contempla una zona de condensación para el vapor de zinc. Posteriormente el zinc es sometido a un proceso de refinación.

El presente proyecto de tesis se centró en el estudio de una alternativa para la producción de zinc por vía pirometalúrgica sin la generación de $\text{SO}_2(\text{g})$.

Específicamente, en el presente proyecto se estudió la reducción directa de marmatita, $(\text{Zn,Fe})\text{S}$, con carbón en presencia de CaO, el cual evita la contaminación ambiental con SO_2 y el proceso global sería menos costoso que el proceso convencional pirometalúrgico.

Una de las ventajas operacionales de este procedimiento de producción de zinc es la no necesidad de contar con una planta de ácido sulfúrico para aminorar las emisiones de SO_2 y tampoco requerir del uso de tostadores. La eliminación de estas etapas indudablemente influenciaría en los costos de producción del Zinc.

Hipótesis

La reducción directa de la marmatita con carbón y CaO eliminando la contaminación ambiental con SO_2 es factible

Objetivo

El objetivo principal de esta Tesis fue determinar la factibilidad técnica de producir zinc por reducción carbotérmica del mineral marmatita en presencia de óxido de calcio.

Objetivos Específicos

Para alcanzar dicho objetivo se considera lo siguiente:

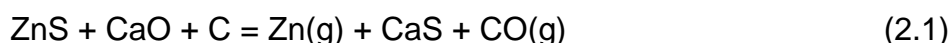
- Determinar la influencia de las variables temperatura, composición de reactivos y efecto del tamaño de partícula en la velocidad de la reacción de reducción.
- Determinar los parámetros cinéticos de reducción de marmatita y plantear un mecanismo de reducción.



2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

La revisión de trabajos previos no mostró estudios sobre la reducción carbotérmica de marmatita (Zn,Fe)S en presencia de CaO. Sin embargo, hay algunos estudios sobre la reducción carbotérmica de ZnS en presencia de CaO.

Uno de los primeros estudios de reducción directa de ZnS es de Abramowitz y Rao⁽¹⁾ en el rango de temperaturas de 900°C – 1100 °C, considerando la reacción:



donde el CaO capta al S convirtiéndolo en CaS; sin embargo el estudio no presentó evidencias de los productos formados y productos intermedios mediante difracción de rayos-X (DRX)

Abramowitz y Rao⁽¹⁾ observaron también que al aumentar la temperatura y disminuir la cantidad de muestra se incrementó la velocidad de reacción. Plantearon el siguiente esquema de reacción de reducción:



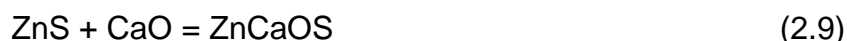
Huang, Lin, Chen⁽²⁾ estudiaron la reducción de ZnS con C y CaO por medio de análisis de DRX y SEM principalmente. Concluyeron que el ZnS cambia con la temperatura de ZnS(β) a ZnS(α) y la secuencia de transformación del Zn durante la reacción es ZnS(β) \rightarrow ZnS(α) \rightarrow ZnO \rightarrow Zn(g). También determinaron que a temperaturas menores a 930 °C la reacción es lenta y rápida a temperaturas mayores a 980 °C. Además establecieron al ZnO como especie intermedia y propusieron el siguiente mecanismo de reacción para la reacción (2.1):



Considerando a la reacción (2.5) como la etapa controlante debido a que es una reacción sólido-sólido. Respecto a la morfología de los sólidos analizados por SEM, Huang, Lin, Chen⁽²⁾ mencionan que las partículas que contienen zinc disminuyen en tamaño al igual que las partículas de carbón mientras que las partículas que contienen al calcio se hinchan y redondean conforme transcurre la reacción.

Otro estudio, que considera el sistema ZnS+CaO+C, de Huang, Lin, Chen⁽³⁾ reportó que los resultados de reducción obtenidos por termogravimetría y resultados obtenidos por análisis químicos eran similares por lo que usaron los datos de termogravimetría para el análisis de la producción de Zn. Reportaron que al incrementar el flujo de gas inerte se incrementaba levemente la producción de zinc; además indicaron que al aumentar la altura de la mezcla disminuía la velocidad de producción de zinc debido a que los gases generados tenían dificultad de salir del sistema. Asimismo advirtieron que a mayor relación molar de C/ZnS la reacción era más rápida por proveer una mayor superficie de contacto para la reacción 2.8 que luego aceleraba la reacción 2.7. En la relación molar de CaO/ZnS encontraron que a mayor razón se producía más zinc de manera significativa.

Por otra parte, Igiehon, Terry, Grieveson⁽⁴⁾ estudiaron el sistema ZnS –CaO e informaron que la reacción entre estos dos compuestos produce oxisulfuro de Zn y Ca como producto a las temperaturas de 900°C y 1000°C según la siguiente reacción:



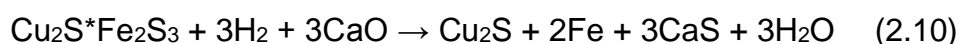
También concluyeron que la formación de ZnCaOS necesita ser considerada como la formación de un compuesto intermedio en la reducción carbotérmica de ZnS en presencia de CaO; sin embargo no propusieron un mecanismo de reducción.

En la reducción carbotérmica de sulfuros metálicos en presencia de CaO, Padilla, Ruiz, Sohn⁽⁷⁾ indican que otros investigadores postulan como resultado de la oxidación del sulfuro metálico por el CaO la formación del correspondiente óxido y CaS; sin embargo, agregan que aquellos estudios no demuestran experimentalmente la formación del óxido metálico como compuesto intermedio; en

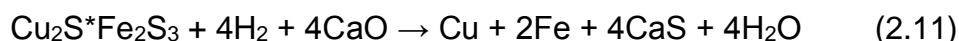
cambio lo que reportan es la formación del oxisulfuro metálico u otro compuesto complejo.

La reducción directa de otros sulfuros con carbón y CaO ha sido estudiada extensivamente con el objetivo de eliminar la contaminación ambiental con SO₂ en procesos pirometalúrgicos. Así Habashi⁽⁵⁾ presenta ecuaciones de la reducción de la calcopirita con H₂ en presencia de CaO, donde uno de los productos finales de la reacción es el hierro.

En cantidades medias de CaO:



En cantidades elevadas de CaO:



Este investigador, también indica que la eliminación de azufre se incrementa con el incremento de la temperatura e incrementos de las cantidades de CaO. Además menciona que la reducción de la calcosina (Cu₂S) con H₂ es lenta, pero al agregarle CaO es rápida y capta prácticamente todo el azufre.

Padilla, Ruiz y Sohn⁽⁷⁾, en su estudio de reducción carbotérmica de molibdenita en presencia de CaO, determinaron especies intermedias a través del análisis por DRX de productos de reacción de mezclas MoS₂-CaO, y MoS₂-CaO-C a diferentes temperaturas. Método similar fue usado por Padilla, Chambi y Ruiz⁽⁸⁾ en el estudio de reducción carbotérmica de antimonita en presencia de CaO.

Padilla y Sohn⁽⁹⁾ en su estudio de la reducción del óxido de estaño con carbón, al igual que Padilla, Chambi y Ruiz⁽⁸⁾ en su estudio de la reducción carbotérmica del sulfuro de antimonio en presencia de CaO y Padilla, Ruiz y Sohn⁽⁷⁾ en su estudio de la reducción de la molibdenita con carbón en presencia de CaO indicaron que la reacción de reducción con carbón ocurre solamente al principio y concluyeron que una vez establecida la reacción de Boudouard, la reacción de reducción de la especie intermedia ocurre a través de las especies CO(g)-CO₂(g).

Para conocer si la reacción global tiene como producto al CO₂ o una mezcla de CO-CO₂, Padilla, Chambi y Ruiz⁽⁸⁾ en el estudio de la reducción carbotérmica de sulfuro de antimonio en presencia de CaO contrastaron la fracción de pérdida de peso teórica que considera al CO₂ como producto de la reacción global con la fracción de pérdida de peso experimental de una mezcla que considera al CO como producto gaseoso final, y también dicho valor experimental lo compararon con la fracción de pérdida de peso teórica que considera al CO como producto de la reacción global; concluyendo que la reacción global tiene como producto gaseoso al CO₂ debido a que el valor experimental se acercaba asintóticamente al valor teórico. Adicionalmente, estos investigadores indicaron que la reacción de Boudouard:



era más lenta que la reacción de reducción:



Por lo tanto, la reacción de Boudouard era la etapa controlante del proceso de reducción de antimonita.

Por otra parte, Padilla y Ruiz⁽⁶⁾ en su estudio de reducción carbotérmica de calcosina, mediante la medición de la composición de la fase gas determinaron también que la reacción de Boudouard era la etapa que controlaba el proceso global de reducción de calcosina.

Abramowitz, Rao⁽¹⁾ en su estudio de reducción directa de sulfuro de zinc por C y CaO hicieron pruebas con diferentes cantidades de masa de mezcla y Huang, Lin, Chen⁽³⁾ en su estudio de cinética de la reducción carbotérmica de ZnS en presencia de CaO lo hicieron con diferentes alturas de mezcla. En ambos casos encontraron que al aumentar la altura o la masa de la mezcla disminuía la velocidad de la reducción carbotérmica del sulfuro de zinc en presencia de CaO. Huang, Lin, Chen⁽³⁾ menciona que la causa para la disminución de la velocidad es la dificultad a difundir de los gases generados conforme se incrementa la altura de la mezcla.

Padilla, Chambi y Ruiz⁽⁸⁾ en su estudio de la reducción carbotérmica del sulfuro de antimonio en presencia de CaO y Padilla, Ruiz y Sohn⁽⁷⁾ en su estudio de la reducción de la molibdenita con carbón en presencia de CaO encontraron que los datos de conversión se ajustaron adecuadamente a la ecuación cinética de primer orden $-\ln(1-X) = kt$, donde X es la conversión, k la constante cinética y t el tiempo.



3. TRABAJO EXPERIMENTAL

3.1. Caracterización de materiales

Los materiales usados fueron mineral de marmatita (Zn,Fe)S, óxido de calcio, carbón activado, nitrógeno y en algunas pruebas sulfuro de zinc; los cuales se describen a continuación:

La marmatita (Zn,Fe)S se obtuvo de trozos mineralizados provenientes del suroeste de Bolivia, Tupiza. Este material fue reducido de tamaño mediante un mortero y clasificado en fracciones de tamaño usando tamices Tyler de malla 200x270 y 270x325 a las cuales les corresponden los tamaños -75+53 μm y -53+45 μm respectivamente, y cuyos promedios son 64 μm y 49 μm

El mineral de marmatita se caracterizó por análisis químico, difracción de rayos-X (DRX) y Microscopio de barrido electrónico (SEM). Además, se determinó la pérdida de masa de la marmatita en ambiente inerte; resultados que se muestran y explican a continuación:

Los resultados del análisis químico para las dos fracciones de tamaño que fueron utilizadas en las pruebas experimentales se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 – Análisis químico de marmatita

Elemento	UdeC-Inst. GEA				Promedio
	%				
	-53+45 μm		-75+53 μm		
Zn	50.2	48.88	48.13	49.9	49.28
Fe	12.7	12.96	12.36	12.5	12.63
S*	31.9	31.42	30.71	31.7	31.43
Total					93.34

* Calculado considerando al Zn y Fe como ZnS y FeS

Considerando el análisis químico del mineral se obtuvo la fórmula empírica aproximada $\text{Zn}_{0.77}\text{Fe}_{0.23}\text{S}$ para la marmatita.

El análisis por SEM se muestra en la Figura 3.1

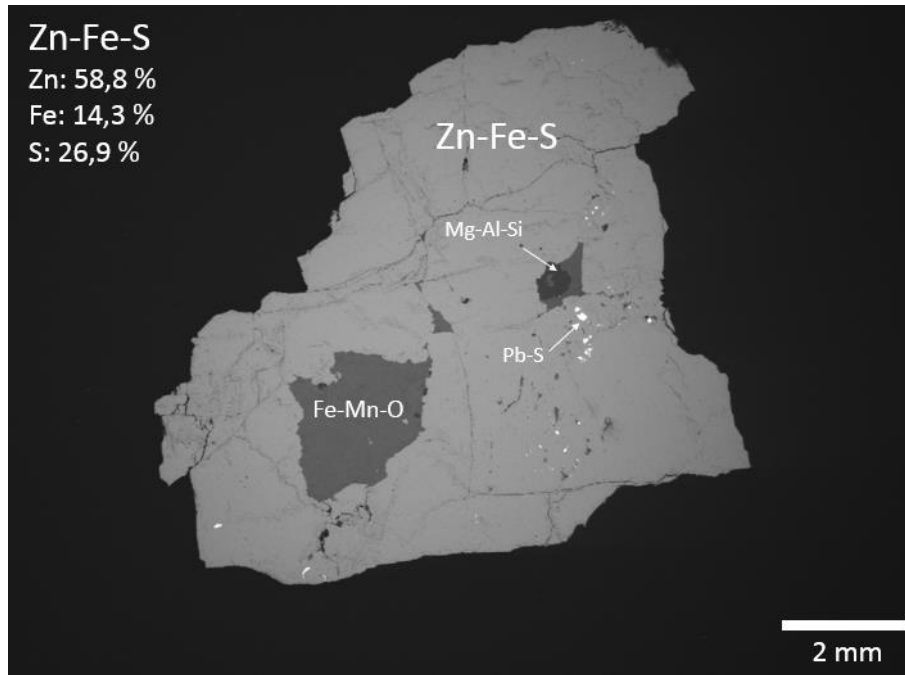


Figura 3.1- Imagen SEM-EDS de una partícula de marmatita.

Se puede observar que la partícula de marmatita (Zn,Fe)S tiene otras impurezas como inclusiones, entre ellas fases que contienen Fe-Mn-O; Pb-S y Mg-Al-Si, que probablemente serían parte de la ganga, el 6.8% de acuerdo al análisis químico.

También se analizó una muestra de marmatita por DRX. El resultado obtenido se muestra en la Figura 3.2 donde se observan solamente líneas de difracción correspondientes al mineral marmatita.

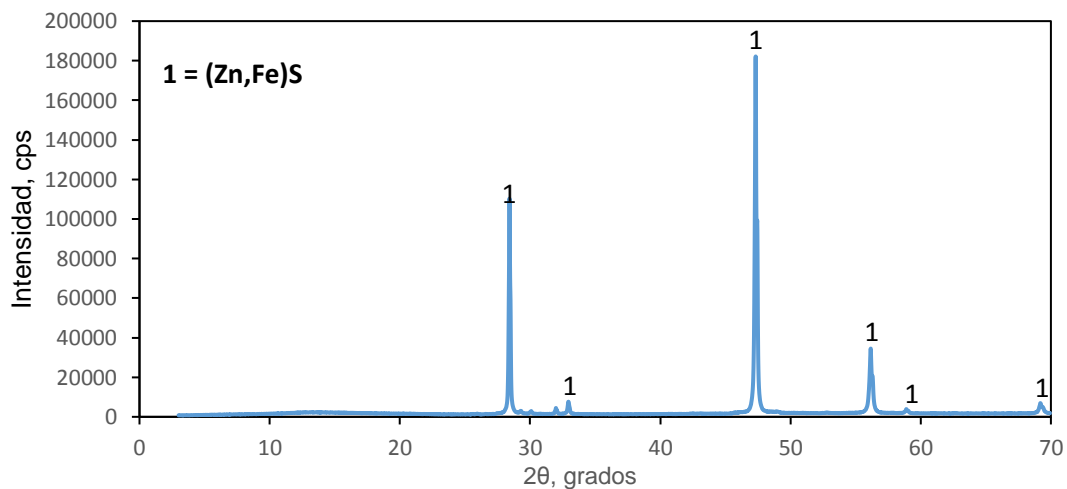


Figura 3.2. Difractograma de una muestra de marmatita (Zn,Fe)S

Se determinó la pérdida de masa de la marmatita realizando pruebas a temperaturas constantes de 900, 950, 1000°C y también variando la temperatura con la velocidad de calentamiento normal del equipo (116°C/min durante los primeros 4.6 min y luego a razón de 46°C/min). En todas las pruebas se utilizó un flujo constante de 0.6 l/min de N₂ para asegurar un ambiente inerte. El procedimiento experimental se describe en el subtítulo 3.4 y en anexos se puede observar las figuras.

El valor promedio obtenido de la fracción pérdida de peso para la marmatita fue 4.43%, valor que fue considerado para la preparación de las mezclas (Zn,Fe)S:CaO:C

Se considera que la pérdida de masa pudiera ser atribuible a la descomposición de algún carbonato que pudiera tener la marmatita.

Se utilizó óxido de calcio de grado reactivo (Sigma-Aldrich), que especifica en su certificado de análisis una pérdida de masa por ignición menor o igual al 10%.

Para tener una corroboración experimental se realizaron pruebas a temperaturas constantes de 950, 1000 y 1050°C. Además se hicieron pruebas con variación de temperatura correspondiente a la velocidad de calentamiento normal del equipo y utilizando un flujo 0.6 l/min de N₂ para asegurar un ambiente inerte.

El valor promedio obtenido de fracción pérdida de peso fue de 5.1%, valor que se encuentra dentro de lo señalado por el certificado de análisis. (En anexos se observan figuras de la pérdida de masa). Se considera que la pérdida de masa por ignición del CaO es debida a la descomposición de carbonato de calcio que pueda tener. Para la preparación de las mezclas (Zn,Fe)S:CaO:C se consideró el valor de 5.1% de componentes volátiles en el CaO.

Se utilizó carbón activado (Merck) como reductor con la especificación siguiente:

Tabla 3.2 - Contenido de impurezas del carbón activado pro análisis Merck

Solubilidad en	H ₂ O	máx. 0.2 %
	Etanol	máx. 0.2 %
	HCl	máx. 1.0 %
Composición	(Cl ⁻)	máx. 1.0 %
	(SO ₄ ²⁻)	0.01%
Metales pesados	Pb	0.005%
	Fe	0.005%
	Zn	0.001%

Para llegar a conocer la humedad, volátiles, carbono fijo y la ceniza del carbón, se utilizó un equipo termogravimétrico. Para tal propósito, se utilizó un flujo constante de 0.6 l/min de nitrógeno en el tubo de reacción (ambiente inerte) y se colocó una cantidad conocida de carbón (aproximadamente 70 mg) en un crisol que se suspendió dentro del horno del equipo termogravimétrico por medio de una cadena conectada a la balanza.

Como primer paso, se incrementó la temperatura hasta 116°C y se mantuvo constante por aproximadamente 20 min. La masa perdida por el carbón en estas condiciones es atribuida a su humedad. Después, se incrementó la temperatura hasta 1046°C, la cual luego disminuyó con menor velocidad hasta alrededor de 960°C debido a la estabilización del horno. En el transcurso del incremento de temperatura el carbón va perdiendo masa a causa de sus volátiles hasta que su peso se estabiliza, indicando la masa del carbón sin volátiles.

A continuación, se cortó el suministro de nitrógeno (con temperatura del horno 960°C) permitiendo al carbón estar en contacto con el aire atmosférico y ocasionar la oxidación del carbono, lo que origina otra pérdida de masa hasta que se estabiliza en un valor que corresponde a la masa de la ceniza del carbón; en anexo se observa la figura.

Los resultados del procedimiento anterior se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 3.3 – Proximate análisis del carbón activado

Característica	Contenido promedio %
Humedad	7
Volátiles	12
Carbono fijo	80
Ceniza	1
Total	100

Para preparar las mezclas C + CaO + (Zn,Fe)S cada uno los reactivos se secaron previamente y en el caso de C se consideró el valor de 86.18% para el carbono fijo de la muestra seca.

Se utilizó nitrógeno extra puro (INDURA) con una pureza mínima de 99.998%

En algunas pruebas, se utilizó sulfuro de zinc puro en polvo (MERCK), el cual fue reducido de tamaño con un mortero y clasificado en fracciones de tamaño usando una serie de tamices Tyler. Se utilizó el tamaño -75+53 μm



3.2. - Preparación de mezclas

3.2.1. Procedimiento

Para tener las diferentes mezclas preparadas de manera uniforme, los materiales se secaron, se pesaron, se mezclaron en un frasco de vidrio con 5 esferas de vidrio de 0.8 cm de diámetro, durante 20 min a una velocidad de 60 revoluciones por minuto.

Las esferas de vidrio ayudaban a que los reactivos se mezclen mejor y no se formen grumos.

3.2.2. Mezclas preparadas

Las primeras mezclas preparadas, que se denominaron MP1 y MP3, tenían la composición que se muestra en las tablas 3.4 y 3.5, respectivamente, donde se consideró el análisis químico de la marmatita.

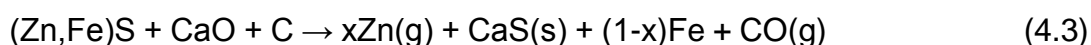
Tabla 3.4 – Mezcla MP1

Material	Moles	Material en la mezcla % en peso
(Zn,Fe)S	1	55.2
CaO	1.1	35.7
C	1.2	9.1
Total		100

Tabla 3.5 – Mezcla MP3

Material	Moles	Material en la mezcla % en peso
(Zn,Fe)S	1	64.3
CaO	0.76	29.1
C	0.73	6.6
Total		100

Mediante los resultados del análisis por rayos-X de las calcinas de las pruebas realizadas con la mezcla MP1, se pudo establecer los productos sólidos de la reacción carbotérmica de la marmatita en presencia de CaO (véase *subtítulo 4.2*). Basado en estos resultados, se plantearon las siguientes reacciones globales para la reducción carbotérmica de marmatita en presencia de CaO:



Donde las fracciones de Zn y Fe formadas dependen de la composición específica de la marmatita. Como puede verse de las ecuaciones 4.2 y 4.3 la cantidad estequiométrica de CaO es de 1 mol por mol de marmatita, mientras que la cantidad estequiométrica de C puede ser 0.5 o 1 mol por mol de marmatita, dependiendo si el producto de la reacción es CO₂(g) o CO(g), respectivamente. Dado que no se conocía de antemano cuál era el principal producto de la oxidación del carbón, se hicieron pruebas usando otras 2 mezclas cuyas composiciones se muestran en las Tablas 3.6 y 3.7. La primera considera la cantidad estequiométrica de carbón según la reacción 4.2 y la segunda la cantidad estequiométrica según la reacción 4.3.

Tabla 3.6 – Mezcla estequiométrica considerando la formación de CO₂(g)

Material	Moles	Material en la mezcla % en peso
(Zn,Fe)S	1	60.1
CaO	1	35.7
C	0.5	4.2
Total		100

Tabla 3.7 – Mezcla estequiométrica considerando la formación de CO(g)

Material	Moles	Material en la mezcla % en peso
(Zn,Fe)S	1	57.7
CaO	1	34.2
C	1	8.1
Total		100

También se prepararon mezclas con excesos de CaO y C considerando la estequiometría de la reacción (4.3) que se resumen en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8 – Mezclas con excesos de CaO y C según reacción 4.3.

Composición molar		
(Zn,Fe)S	CaO	C
1	1.1	1
1	1.5	1
1	2	1
1	3	1
1	1	1.1
1	1	1.5
1	1	2
1	1	3

Adicionalmente, para constatar la formación de especies intermedias en el proceso de reducción carbotérmica en presencia de CaO, se prepararon 2 mezclas sin carbón: Una formada por ZnS + CaO y otra por (Zn,Fe)S + CaO cuyas composiciones se presentan en la Tablas 3.9 y 3.10, respectivamente.

Tabla 3.9 – Mezcla ZnS + CaO

Material	Moles	Material en la mezcla % en peso
ZnS	1	60.87
CaO	1.1	39.13
Total		100

Tabla 3.10 – Mezcla (Zn,Fe)S + CaO

Material	Moles	Material en la mezcla % peso
Marmatita (Zn,Fe)S	1	68.85
CaO	0.76	31.15
Total		100

3.3. Equipo experimental

Para las pruebas experimentales se utilizó un aparato termogravimétrico (TGA) que consistía en un horno eléctrico vertical en cuyo interior se colocó un tubo de cuarzo que tenía un tapón de goma en su extremo inferior. A través del tapón de goma se colocaron una termocupla tipo K y un tubo metálico por el cual se introducía un flujo de nitrógeno al interior del tubo de cuarzo, el cual estaba regulado por un flujómetro.

La termocupla estaba conectada a un lector de temperatura, a través del cual se transmitían y colectaban los datos de temperatura a un computador (CPU). A 38 cm, por encima del horno eléctrico se ubicaba una balanza electrónica, que registraba el peso de la mezcla reaccionante que se encontraba al interior de un crisol que colgaba de la balanza, la cual transmitía datos al computador cada 5 segundos. En el esquema siguiente se puede ver el equipo utilizado

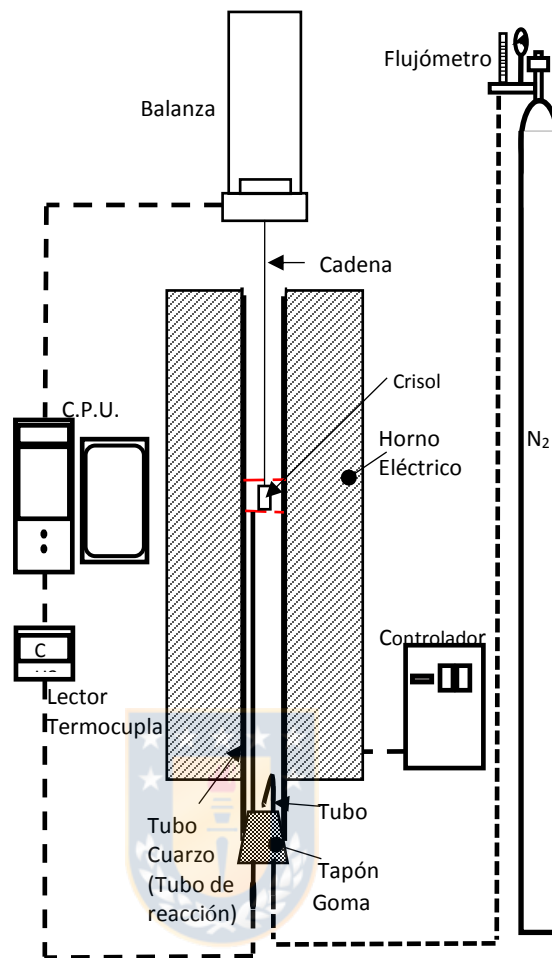


Figura 3.3 – Esquema del aparato experimental

A lo largo del tubo de reacción se genera un gradiente de temperatura, y dado que fue necesario colocar la muestra en una zona de temperatura constante; se realizó un perfil de temperatura del horno, el cual se muestra junto a un esquema del mismo en la figura siguiente:

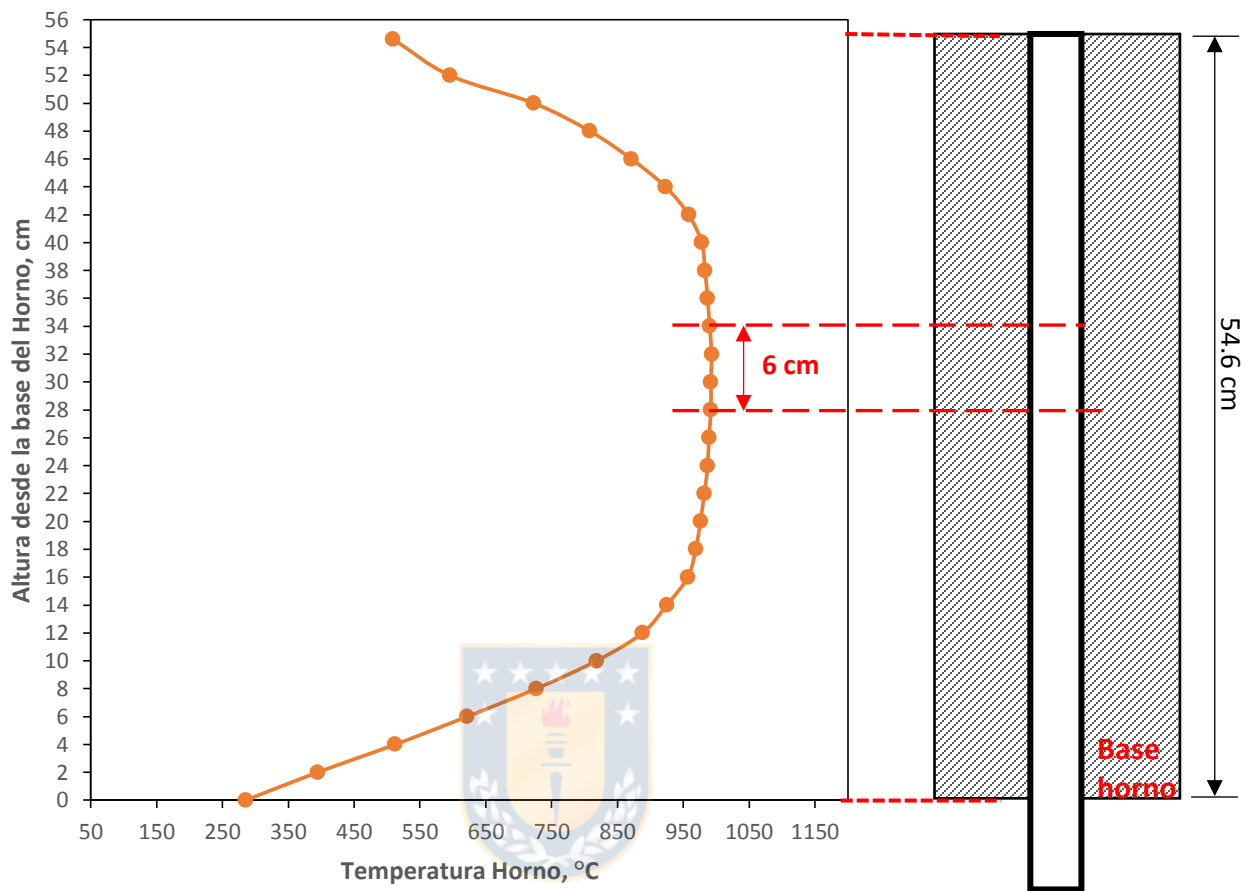


Figura 3.4 – Perfil de temperatura y esquema del horno

Se puede observar en la figura que la zona de temperatura constante del horno se encuentra ubicada entre los 28 y 34 cm desde la base del horno.

3.4. Procedimiento experimental

Se encendía el horno ajustándolo a la temperatura deseada y posteriormente se esperaban 2 horas, para que se estabilizara la temperatura en el horno. Posteriormente, se pesaban por separado la cadena y el crisol para luego pesar la mezcla previamente secada. Se utilizaron muestras de 700 mg cuando las calcinas tenían el propósito de ser analizadas por difracción de rayos X y muestras de 300 mg cuando la intención era analizar el efecto de la temperatura, composición y

tamaño de partícula en la pérdida de peso. A continuación, se introducía nitrógeno dentro del tubo de reacción con un flujo de 0.6 l/min; en seguida se verificaba el peso desde el computador, y se ajustaba la balanza para que se registrara un peso de cero. Posteriormente, se colocaba el crisol con la mezcla en un extremo de la cadena para luego insertarlos dentro del tubo de reacción y colgar el otro extremo de la cadena en la balanza. A partir de este momento el computador empezaba a registrar el peso de la mezcla.



4. RESULTADOS

4.1. Pruebas preliminares

Se realizaron pruebas preliminares con los siguientes objetivos: Conocer el efecto de la variación del flujo de nitrógeno en la velocidad de reacción, la reproducibilidad de las pruebas y el rango de temperatura a la cual ocurre la reducción carbotérmica de (Zn,Fe)S en presencia de CaO. Las pruebas se efectuaron con un tamaño de partícula de marmatita $-53+45 \mu\text{m}$

Las distintas pruebas se describen a continuación.

Se hicieron pruebas usando flujos de N_2 de 0.6 y 3 l/min con la mezcla de razones molares (Zn,Fe)S:CaO:C=1:0.76:0.73; mostrándose los resultados en la Figura 4.1.

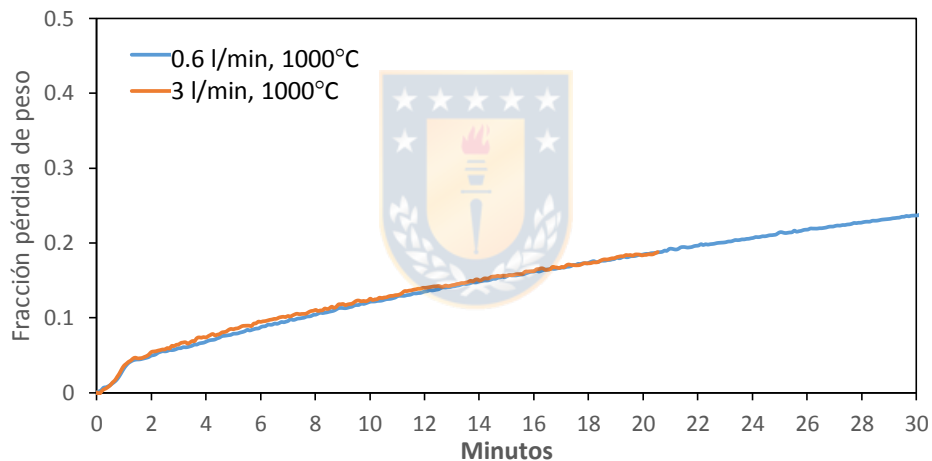


Figura 4.1–Efecto en la velocidad de reacción debido al cambio de flujo de N_2 de 0.6 l/min a 3 l/min a 1000°C

La ordenada de esta figura muestra la fracción de pérdida de peso (FPP) de la muestra, la cual se calculó por la siguiente ecuación:

$$FPP = \frac{\text{masa}_{t=0} - \text{masa}_t}{\text{masa}_{t=0}} \quad (4.1)$$

Donde $\text{masa}_{t=0}$ es la masa en el tiempo inicial y masa_t es la masa a un tiempo t .

En la figura no se aprecia un efecto significativo del flujo de nitrógeno en la velocidad de reacción. Por lo tanto en las pruebas subsecuentes se trabajó con un flujo N₂ de 0.6 l/min. Dicho flujo también asegura un ambiente inerte en el tubo de reacción.

Para verificar la reproducibilidad de los datos experimentales se hicieron pruebas repetidas para la fracción de tamaño -53+45 μm a temperaturas de 1050 y 1100°C que se muestran en la Figura 4.2.

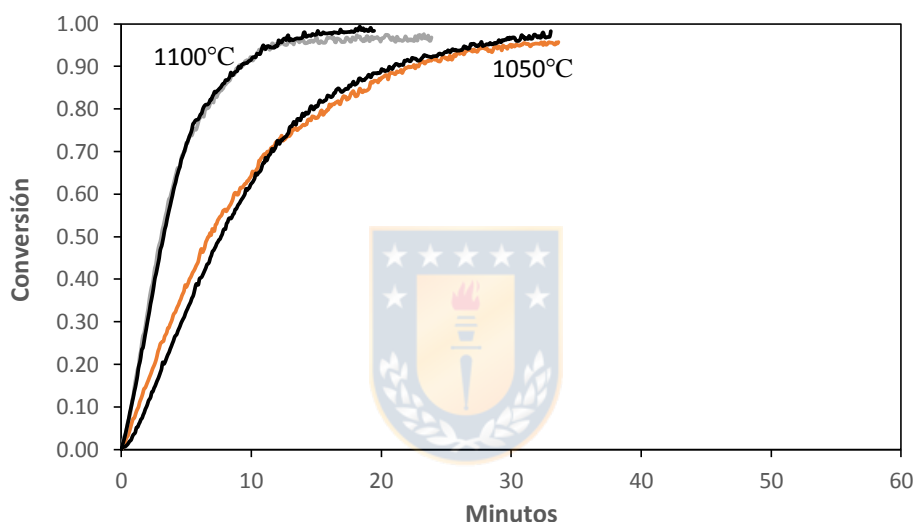


Figura 4.2 – Reproducibilidad de pruebas a distintas temperaturas

La conversión, indicada en la ordenada de la figura, se calculó de acuerdo a la ecuación descrita en el subtítulo 4.10 *Estudio Cinético*, que es:

$$\text{Conversion} = \frac{\text{FPP}_t}{\text{FPP}_{\text{teorica}} - \text{Zn cadena}} \quad (4.10)$$

Donde, FPP_t = Fracción pérdida de peso en el tiempo t , $\text{FPP}_{\text{teorica}}$ = Fracción pérdida de peso teórica, y Zn cadena = Fracción de zinc depositado en la cadena.

En la figura, las curvas de colores corresponden a las pruebas realizadas por primera vez y las curvas color negro a las pruebas realizadas por segunda vez. Se

observó que las curvas indican el mismo comportamiento, por lo que se establece la reproducibilidad de las pruebas.

Se realizó una prueba no isotérmica en el horno vertical descrito en el subtítulo 3.3, con la muestra $(\text{Zn,Fe})\text{S}:\text{CaO}:\text{C} = 1:1:1$ que se sometió a un calentamiento progresivo con una velocidad de $30^\circ\text{C}/\text{min}$, con el objetivo de determinar el rango de temperatura de reducción de la marmatita.

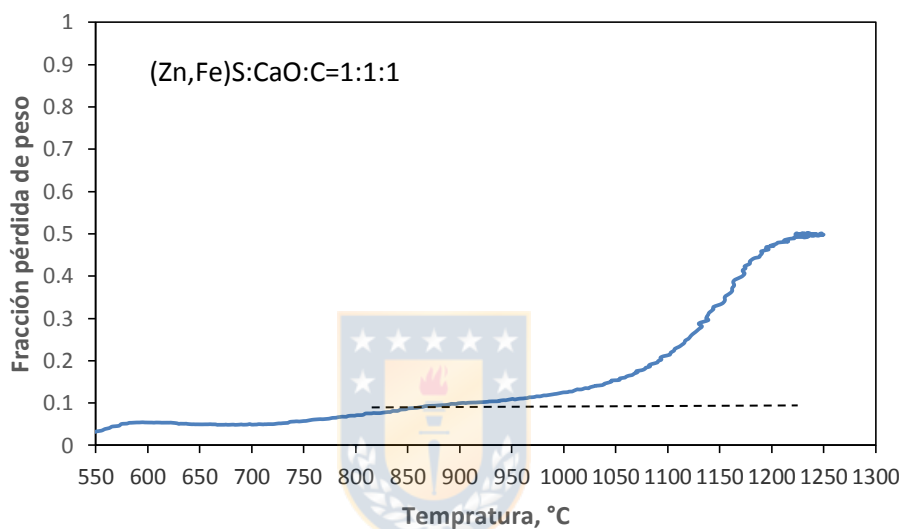


Figura 4.3 – Variación no isotérmica de la mezcla $(\text{Zn,Fe})\text{S}:\text{CaO}:\text{C} = 1:1:1$

Se puede observar en la Figura 4.3 un cambio apreciable en la fracción pérdida de peso de la prueba alrededor de los 900°C . Esto sugiere que la reducción de la marmatita ocurre alrededor de los 900°C .

4.2- Determinación de la reacción global de reducción carbotérmica de $(\text{Zn,Fe})\text{S}$ en presencia de CaO

Estas pruebas se realizaron con 100 mg de la mezcla con razones molares $(\text{Zn,Fe})\text{S}:\text{CaO}:\text{C} = 1:1.1:1.2$ que se sometieron a temperaturas constantes de 800, 850, 900, 950 y 1000°C , como se muestra en la figura siguiente:

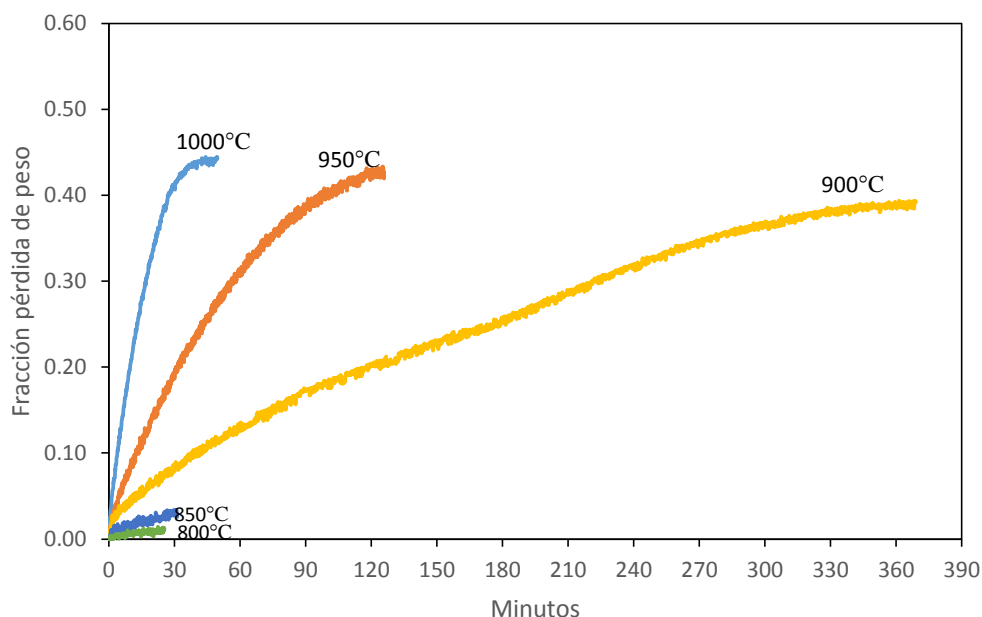


Figura 4.4 – Comportamiento de la mezcla $(Zn,Fe)S:CaO:C = 1:1.1:1.2$ a temperaturas constantes de $800^{\circ}C$, $850^{\circ}C$, $900^{\circ}C$, $950^{\circ}C$ y $1000^{\circ}C$

Las pruebas a temperaturas de $900^{\circ}C$, $950^{\circ}C$ y $1000^{\circ}C$ reaccionaron completamente ya que tienden a llegar al mismo nivel de línea horizontal. Para la prueba a $900^{\circ}C$ el tiempo para reacción completa es de 370 min, considerándose la reducción a esta temperatura muy lenta. Los resultados del análisis por DRX de todas las muestras completamente reaccionadas deberían mostrar las mismas especies.

Las calcinas producidas en las pruebas realizadas a 900 , 950 y $1000^{\circ}C$ se analizaron por DRX al igual que las calcinas de las pruebas a 800 y $850^{\circ}C$, no obstante los difractogramas de estas últimas se analizarán en el subtítulo 4.3 *Identificación de productos intermedios de reacción*

En relación a las pruebas $900^{\circ}C$, $950^{\circ}C$ y $1000^{\circ}C$ los resultados de los difractogramas muestran la formación de CaS y Fe como productos sólidos de reacción, como se aprecia en la siguiente figura:

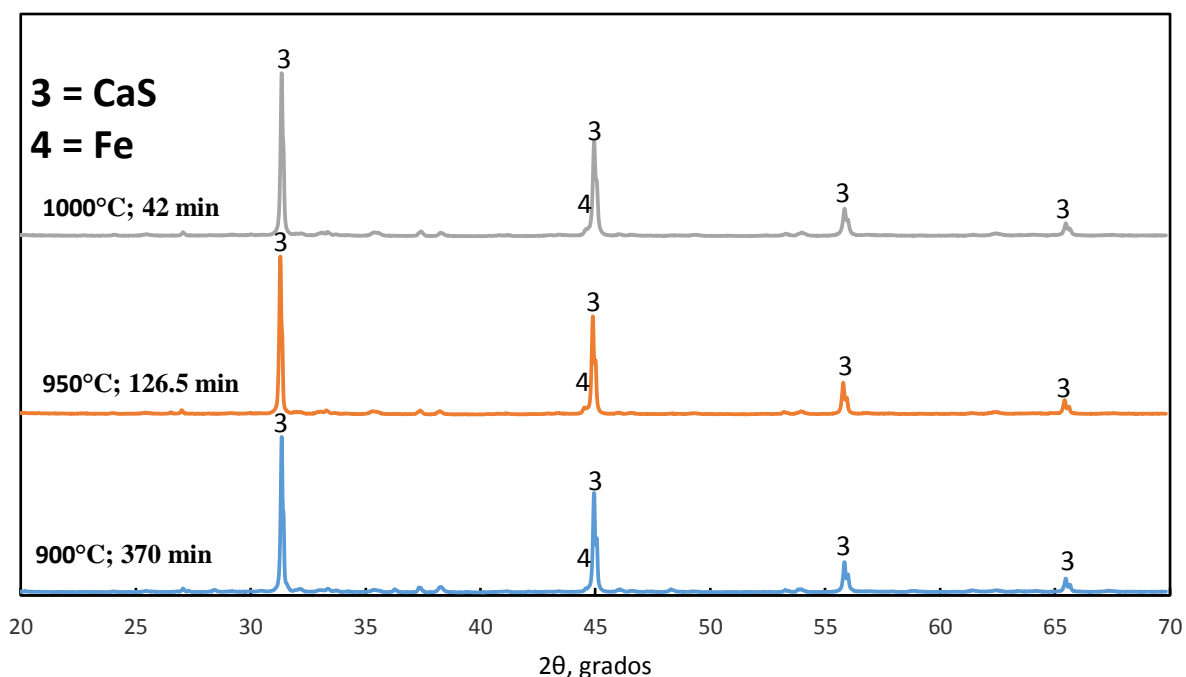
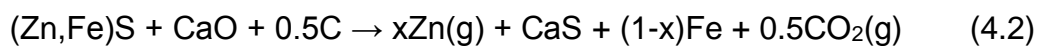


Figura 4.5 - Difractogramas de la mezcla (Zn,Fe)S:CaO:C = 1:1.1:1.2 reaccionada completamente a 900°C, 950°C y 1000°C

Estos resultados permiten concluir que los productos sólidos finales de la reacción son solamente CaS y Fe; indicar que se verificaron estos resultados a 1100°C, obteniéndose el mismo difractograma de la figura 4.5 (véase anexo)

Por lo tanto, podemos inferir que la reducción carbotérmica de (Zn,Fe)S en presencia de CaO ocurre de acuerdo a una de las siguientes reacciones globales:



Es necesario mencionar que en la literatura no se cuenta con datos termodinámicos de la marmatita (Zn,Fe)S, entonces con el objetivo de dilucidar cuál es la reacción dominante en las condiciones de este estudio, se realizaron pruebas con mezclas de razones molares (Zn,Fe)S:CaO:C=1:1:0.5 y (Zn,Fe)S:CaO:C=1:1:1, que corresponden a las composiciones estequiométricas para la producción de CO₂(g)

y CO(g), respectivamente. Las pérdidas de peso de estas pruebas experimentales se compararon con sus fracciones de pérdida de peso teóricas correspondientes.

Para hallar las fracciones de pérdida de peso teóricas, se utilizó la fórmula empírica de la marmatita: $Zn_{0.77}Fe_{0.23}S$.

Los resultados se muestran en la figura siguiente:

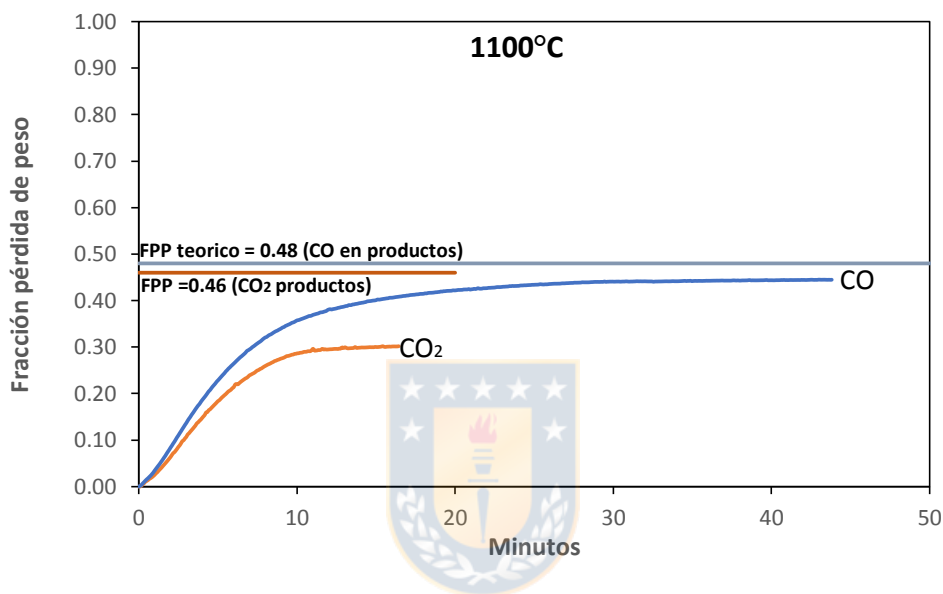


Figura 4.6 - Comparación de la FPP experimental de las mezclas (Zn,Fe)S:CaO:C = 1:1:0.5 y Zn,Fe)S:CaO:C =1:1:1 con sus FPP teóricas para producir CO₂(g) y CO(g), respectivamente. T=1100°C

La fracción pérdida de peso experimental de la mezcla (Zn,Fe)S:CaO:C = 1:1:0.5, que contiene el carbón estequiométrico para producir CO₂(g) alcanza el valor de 30.3%. (30% experimental más 0.3% correspondiente a la cantidad de zinc depositada en la cadena). Se esperaría que si la reacción global formara CO₂(g) el valor experimental esté cerca de 46%

La fracción pérdida de peso experimental de la mezcla (Zn,Fe)S:CaO:C = 1:1:1, que contiene el carbón estequiométrico para producir CO(g) alcanza el valor 46.9% (44% experimental más 2.9% correspondiente a la cantidad de zinc depositada en la cadena). Este valor es muy cercano al valor teórico de 48%.

Estos resultados, indican que la producción de CO(g) predomina en la reducción carbotérmica de la marmatita en presencia de CaO. Por lo tanto la reacción 4.3 sería la reacción global dominante del proceso.

Considerando la reacción 4.3 como la reacción global del proceso y la fórmula empírica de la marmatita (que en nuestro caso es $Zn_{0.77}Fe_{0.23}S$) se puede calcular que para una mezcla estequiométrica el 64.3% de la pérdida de peso es atribuible a la volatilización del zinc y el 35.7% al CO(g).

Para realizar un análisis químico se requerían al menos 0.5 gr, por lo que las calcinas obtenidas al reaccionar 1200 mg de una mezcla (Zn,Fe)S:CaO:C =1:1:1 a temperatura de 1100°C y tiempos de 8, 18 y 45 minutos cumplían el requisito de cantidad y fueron enviadas para análisis químico

Los resultados se muestran a continuación:

Tabla 4.1 – Análisis químico de calcinas

Tiempo min	Fe %	Zn %
8	10.44	14.7
18	12.61	5.76
45	12.43	0.1

Con este análisis químico se determinó el % de Zn volatilizado en el tiempo y el % de Fe en la calcina. Los resultados se presentan en la Figura 4.7.

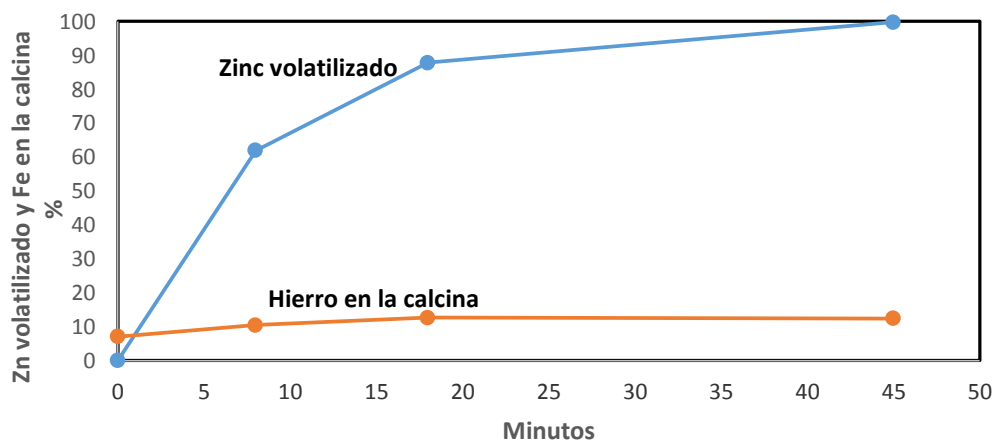


Figura 4.7 - Porcentaje de zinc volatilizado y hierro en la calcina para distintos tiempos de reacción a 1100°C para una masa inicial de 1200 mg.

La masa inicial de la mezcla (Zn,Fe)S:CaO:C =1:1:1 tiene 57.7% de marmatita y el porcentaje de hierro y zinc en la marmatita es 12.6% y 49.3%, respectivamente; en consecuencia el porcentaje de hierro inicial en la mezcla es 7%.

El aumento del porcentaje de hierro en la calcina desde su valor inicial de 7% hasta 12.4% se debe a la disminución de la masa de la calcina por la volatilización del Zn(g) y la formación de CO(g). Sin embargo la cantidad de hierro permanece constante desde el inicio hasta el final ya que el hierro no volatiliza. El zinc en cambio prácticamente volatiliza en su totalidad.

4.3. Identificación de productos intermedios de reacción

Los productos parciales de reacción de la prueba a 850°C y 33 min (Figura 4.4), se analizaron por DRX. El resultado se muestra a continuación:

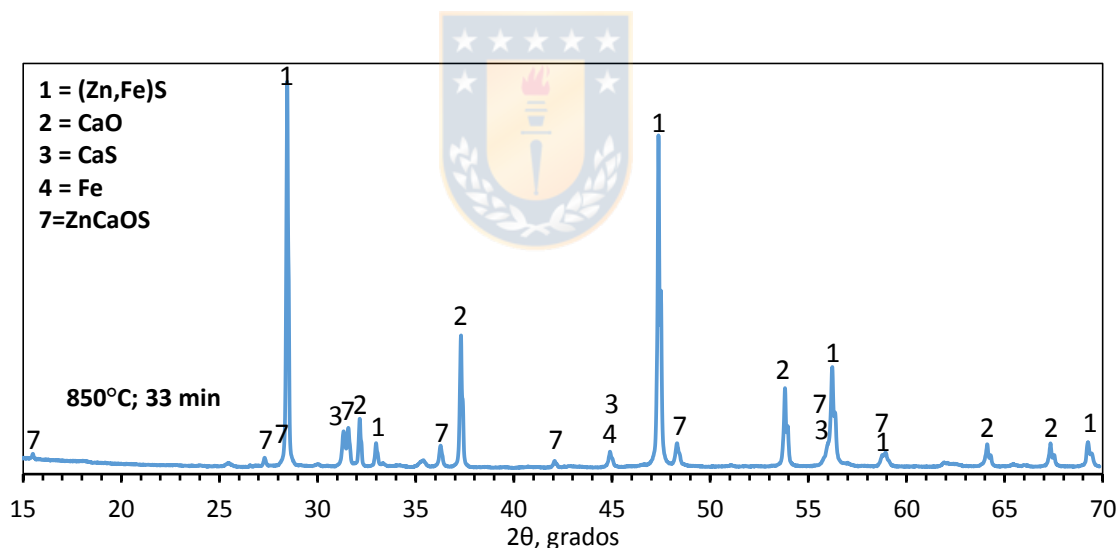


Figura 4.8 - Difractograma de la mezcla (Zn,Fe)S:CaO:C=1:1.1:1.2 reaccionada por 33 min a 850°C.

De la figura se identifican como especies mayoritarias la marmatita (Zn,Fe)S y al CaO. También se observa la formación de hierro y oxisulfuro de zinc calcio los cuales se formarían por la reacción entre el óxido de calcio y la marmatita (Zn,Fe)S. Debe mencionarse que por DRX se pudo observar también la presencia de

oxisulfuro de Zn-Ca en la calcina obtenida a la temperatura de 800°C y 27 min de reacción, aunque a esta temperatura la pérdida de peso de la muestra no fue significativa (ver Figura 4.4).

Para confirmar la formación de oxisulfuro de zinc calcio en la reducción carbotérmica de la marmatita en presencia de óxido de calcio se hicieron pruebas adicionales a tiempos en que la reacción es incompleta. Se utilizó la mezcla (Zn,Fe)S:CaO:C = 1:0.76:0.73 (MP3); realizando pruebas bajo las siguientes condiciones:

Tabla 4.2– Condiciones de pruebas para (Zn,Fe)S:CaO:C= 1:0.76:0.73

Masa ^A , mg	T, °C	Tiempo, min
600.7	900	28
696.83	950	28
699.5	950	58
698.65	950	88

A: Para hacer comparaciones fiables a través del tiempo se debe rellenar el área de una probeta y 360 mg de calcina cumplan con ese requerimiento; para lo cual se debía hacer reaccionar 700 mg de masa inicial

Los difractogramas de las calcinas obtenidas a 28 minutos de reacción a las temperaturas de 900°C y 950°C se muestran en la Figura 4.9 donde se identifica la presencia de oxisulfuro de zinc calcio (ZnCaOS), hierro (Fe) y sulfuro de calcio (CaS) en las calcinas.

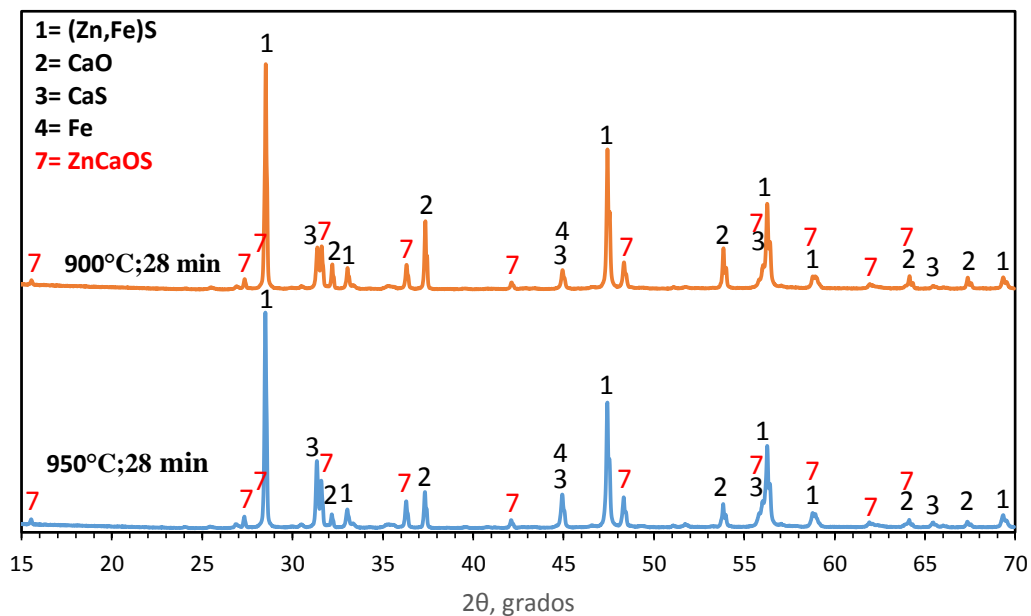


Figura 4.9 - Difractogramas de calcinas obtenidas a 900°C y 950°C y un tiempo de reacción de 28 min. (ZnFe)S:CaO:C=1:0.76:0.73

De la figura se puede establecer que las líneas de difracción del sulfuro de calcio (CaS), del hierro (Fe) y del oxisulfuro de zinc calcio (ZnCaOS) aumentan en intensidad con el incremento de temperatura indicando que a mayor temperatura se incrementa la velocidad de su formación.

También se analizaron por DRX las calcinas obtenidas a 950°C y tiempos de reacción de 28, 58 y 88 min. Los resultados se muestran en la figura siguiente:

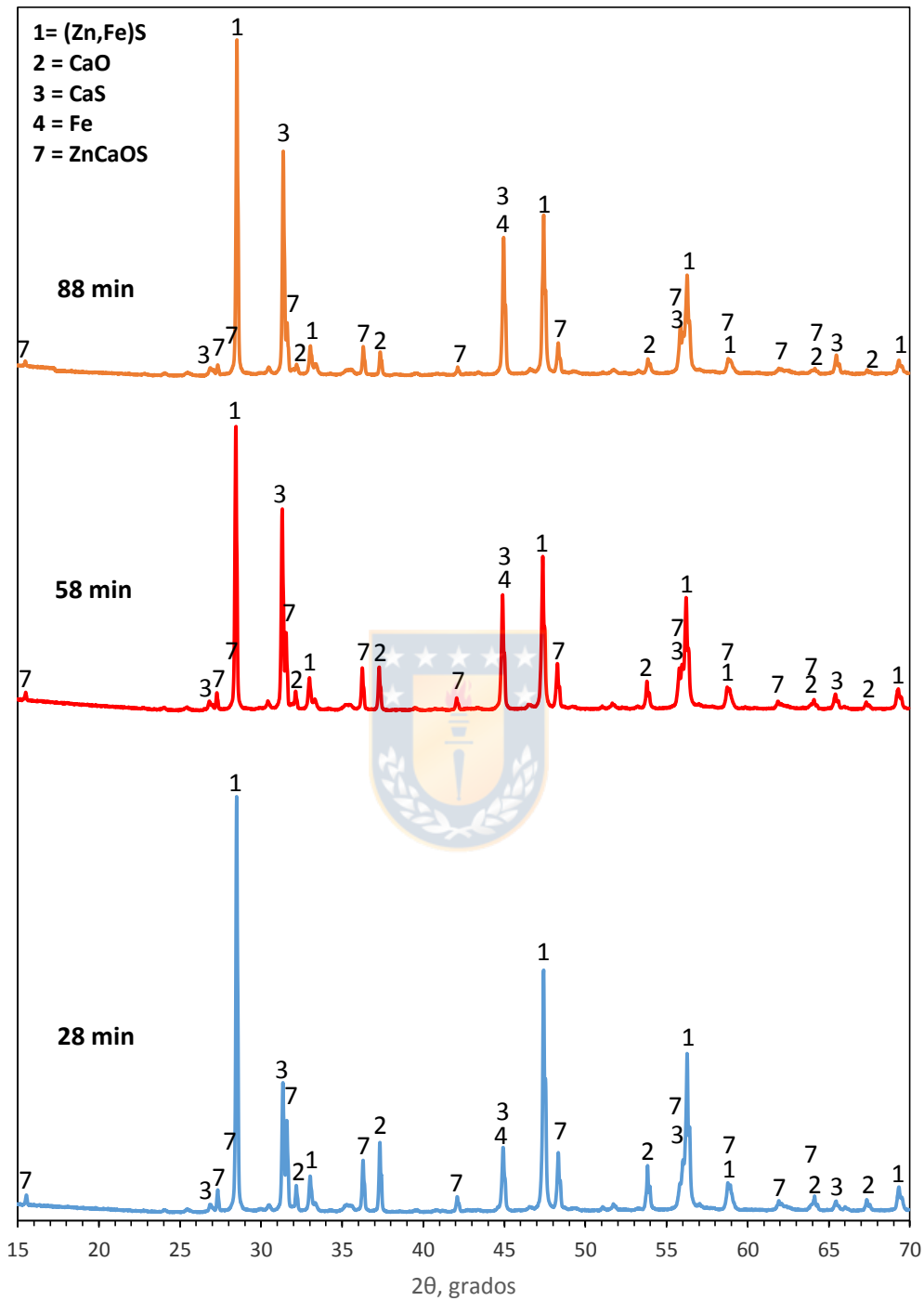


Figura 4.10 - Difractogramas de calcinas obtenidas a 950°C y distintos tiempos de reacción con la mezcla (ZnFe)S:CaO:C=1:0.76:0.73

En esta figura se puede observar lo siguiente:

- Como se puede esperar, las líneas de difracción de los reactivos, $(\text{Zn,Fe})\text{S}$ y CaO , disminuyen en intensidad a medida que aumenta el tiempo de reacción de la mezcla, mientras que las líneas de difracción de los productos sólidos finales de reacción, CaS y Fe , aumentan en intensidad a mayores tiempos.
- Las líneas de difracción del oxisulfuro de zinc calcio (ZnCaOS) van disminuyendo en su intensidad a tiempos mayores de reacción. Por lo tanto, se puede concluir que el ZnCaOS sería una especie intermedia a través de la cual ocurre la reducción carbotérmica de marmatita en presencia de CaO e irá reaccionando con el tiempo hasta desaparecer. Este ZnCaOS debería formarse por reacción de la marmatita con CaO .

4.4 Verificación de la formación de ZnCaOS por reacción de ZnS o $(\text{Zn,Fe})\text{S}$ con CaO .

Para verificar la formación del ZnCaOS por reacción de ZnS o de marmatita con CaO se utilizaron dos mezclas: La primera con razón molar $\text{ZnS}:\text{CaO}=1:1.1$ y la segunda con razón molar $(\text{ZnFe})\text{S}:\text{CaO}=1:0.76$

La mezcla $\text{ZnS}:\text{CaO}=1:1.1$ se mantuvo 87 minutos a 1000°C en ambiente inerte sin sufrir pérdida de peso como se observa en su curva gravimétrica y su calcina se analizó por DRX. Los resultados se muestran en las figuras siguientes:

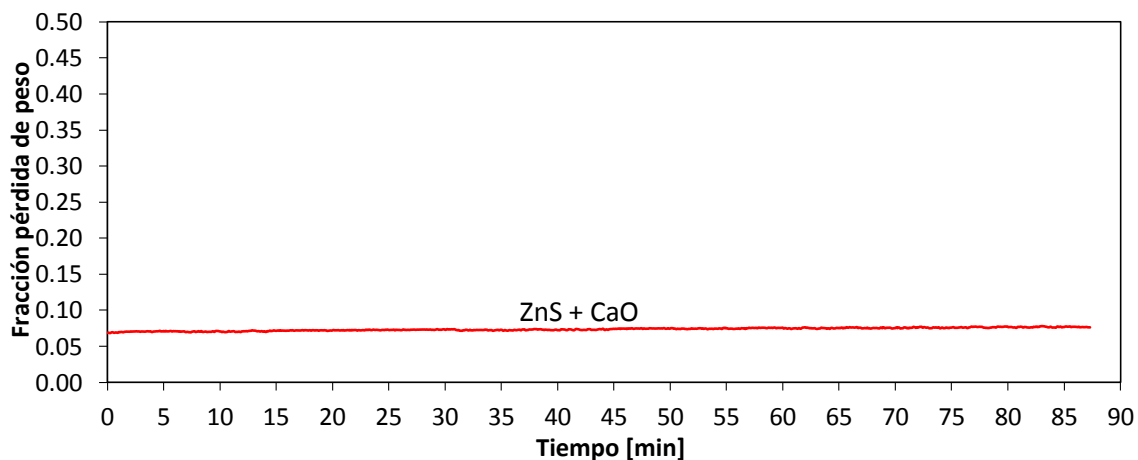


Figura 4.11 - Curva gravimétrica de la mezcla $\text{ZnS}:\text{CaO}=1:1.1$ a 1000°C durante 87 minutos

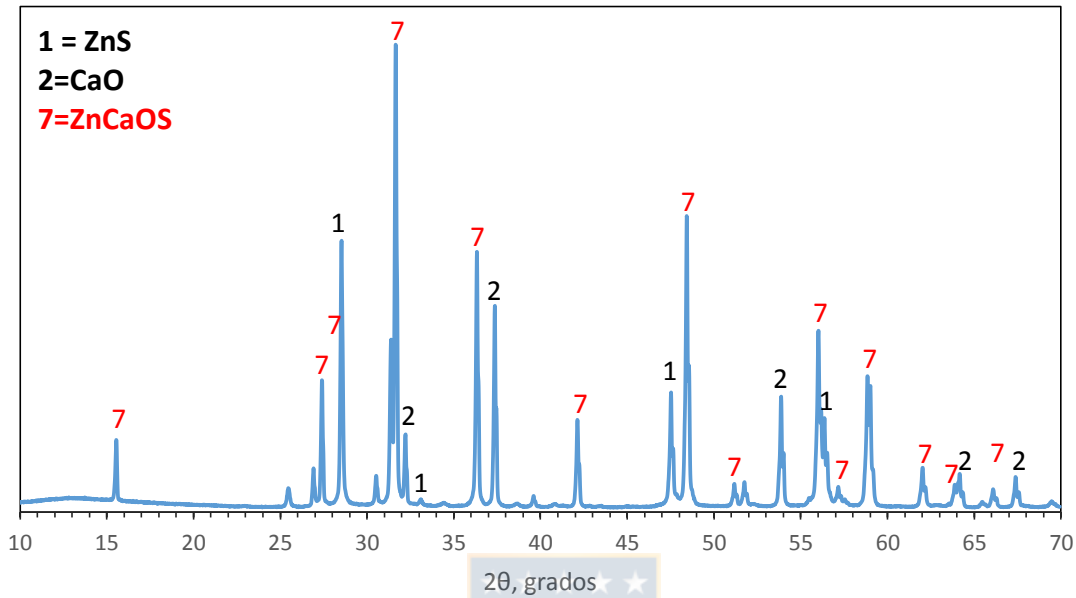


Figura 4.12 - Difractograma de la mezcla ZnS:CaO=1:1.1 a 1000°C y 87 minutos.

En el difractograma se verifica la formación del oxisulfuro de zinc calcio como el producto de la reacción:



La mezcla de marmatita con óxido de calcio, (Zn,Fe)S:CaO=1:0.76, se dejó reaccionar por 42 y 87 minutos a 1000°C sin sufrir pérdida de peso y las calcinas se analizaron por DRX, identificando las especies que se muestran en la siguiente figura:

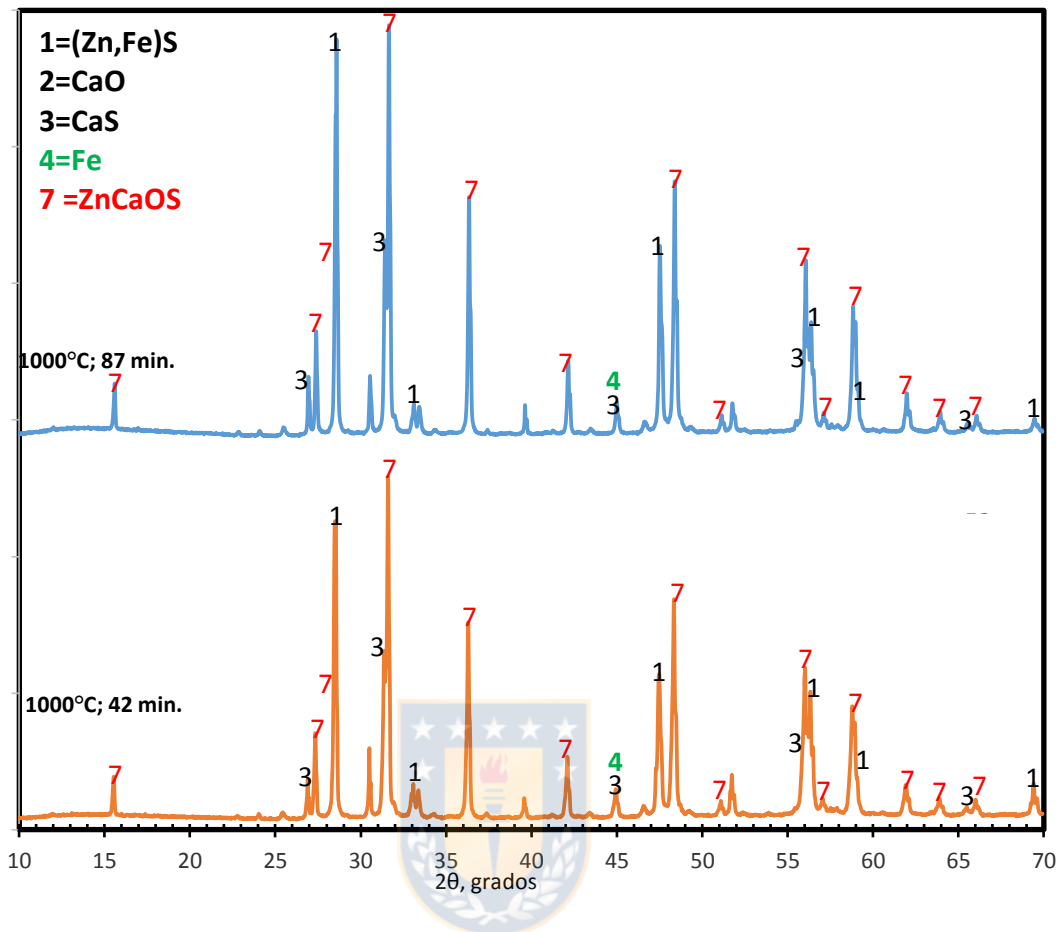


Figura 4.13 – Difractograma de la mezcla (Zn,Fe)S:CaO=1:0.76 reaccionada a 42 min y 87 min a 1000°C en ambiente inerte

Los difractogramas de Figura 4.13 confirman la formación del oxisulfuro de zinc calcio (ZnCaOS), especie que también se identificó al usar ZnS como reactivo. La formación del ZnCaOS a partir de la reacción de ZnS con CaO también fue reportada previamente por Igiehon, Terry, Grieveson⁽⁴⁾.

Al comparar el difractograma de la mezcla ZnS + CaO con el de la mezcla (Zn,Fe)S + CaO se aprecia una línea de difracción en el grado 45 que corresponde al hierro; entonces la reacción (Zn,Fe)S + CaO produce la formación del oxisulfuro de zinc calcio (ZnCaOS) y la formación de hierro (Fe).

La tabla siguiente resume las condiciones experimentales en las que se verificó la formación de ZnCaOS y Fe.

Tabla 4.3 – Condiciones en que se formó ZnCaOS y Fe

Razones molares	T, °C	Tiempo, min	Especie formada		
(Zn,Fe)S:CaO:C=1:1.1:1.2	800	27	ZnCaOS	Fe	CaS
(Zn,Fe)S:CaO:C=1:1.1:1.2	850	33			
(Zn,Fe)S:CaO:C=1:1:1	1100	8			
(Zn,Fe)S:CaO = 1:0.76	900	30	ZnCaOS	Fe	--
(Zn,Fe)S:CaO = 1:0.76	1000	42	ZnCaOS	Fe	--
(Zn,Fe)S:CaO = 1:0.76	1000	87			
ZnS:CaO= 1:1.1	1000	87	ZnCaOS	--	--

De los resultados anteriores, se infiere que a 800°C hasta los 1100°C se produce la siguiente reacción:

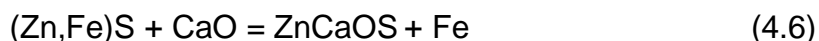


Considerando los resultados presentados hasta este punto, se puede plantear lo siguiente:

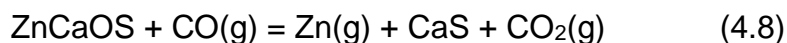
- 1) La reacción global de reducción carbotérmica de marmatita en presencia de CaO es:



- 2) Inicialmente la marmatita reacciona con CaO para formar oxisulfuro de Zn-Ca y Fe según la reacción:



- 3) El ZnCaOS se reduce por reacción con el C ó CO(g) para formar Zn(g) según:



- 4) Finalmente el CO₂(g) formado reacciona con el C, según la reacción de Boudouard



4.5. Efecto de la temperatura

El efecto de la temperatura en la reducción carbotérmica de (Zn,Fe)S en presencia de CaO se estudió en el rango de 950 a 1150°C para el tamaño -53 +45 µm y de 1000 a 1150°C para el tamaño -75 +53 µm; utilizando para ambos tamaños 300 mg de la mezcla con razones molares (Zn,Fe)S:CaO:C=1:1:1.

Los resultados se presentan en las siguientes figuras:

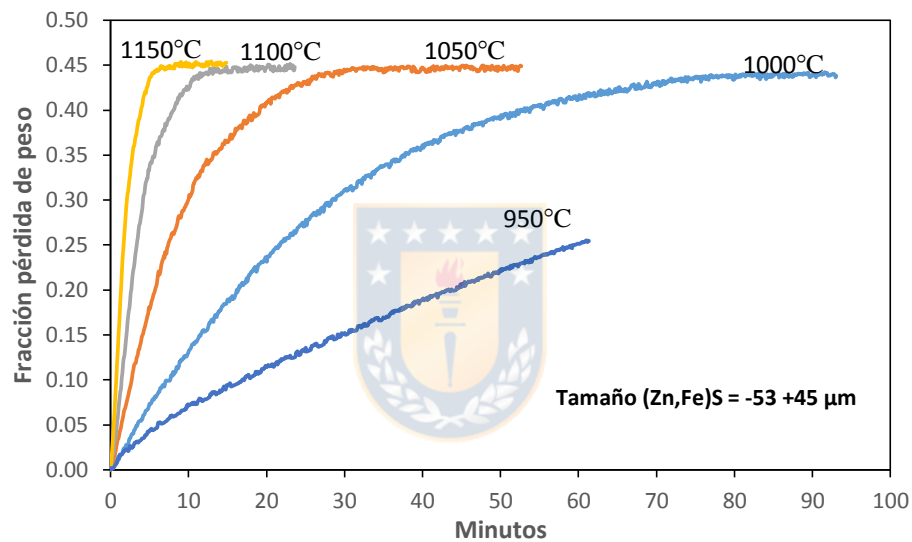


Figura 4.14 – Efecto de la temperatura en la reducción carbotérmica de (Zn,Fe)S en presencia de CaO con tamaño de partícula -53 +45 µm y 300 mg de la mezcla (Zn,Fe)S:CaO:C=1:1:1

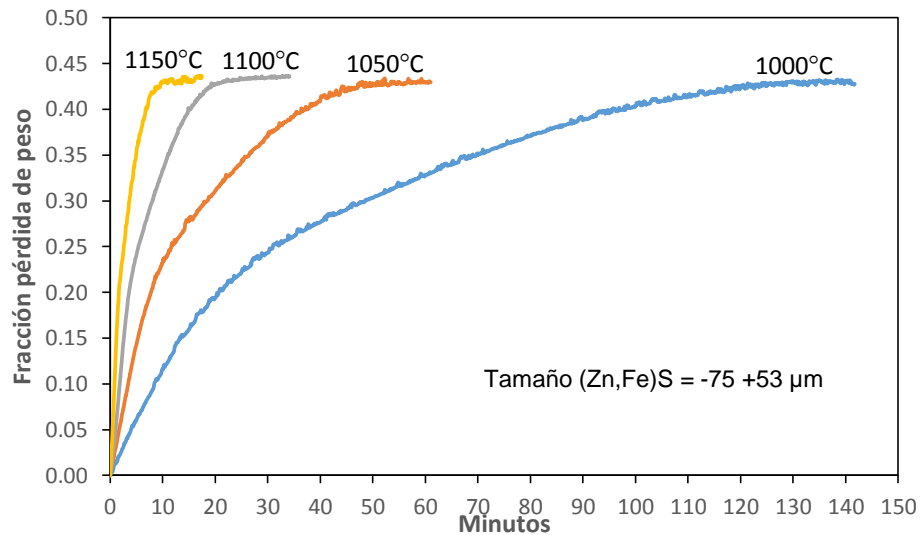


Figura 4.15 – Efecto de la temperatura en la reducción carbotérmica de (Zn,Fe)S en presencia de CaO con tamaño de partícula -75 +53 µm y 300 mg de la mezcla (Zn,Fe)S:CaO:C=1:1:1

Se puede observar que para ambos tamaños de partícula, la temperatura tiene un efecto sustancial en la velocidad de reducción, aumentando la velocidad de reducción al incrementarse la temperatura. A 1000°C la velocidad de reducción es lenta, llegando al término de la reacción a los 85 y 135 minutos para los tamaños -53+45 µm y -75 +53 µm, respectivamente. A 1100°C la velocidad de reducción es rápida en ambos casos.

4.6. Efecto de la cantidad de óxido de calcio.

Para conocer el efecto del óxido de calcio se realizaron pruebas a 1100°C usando muestras de composición (Zn,Fe)S:CaO:C=1:1:1; (Zn,Fe)S:CaO:C=1:1.5:1; (Zn,Fe)S:CaO:C=1:2:1 y (Zn,Fe)S:CaO:C=1:3:1 correspondientes a 0%, 50%, 100% y 200% de excesos molares de CaO respectivamente. Los resultados se pueden ver en la siguiente figura:

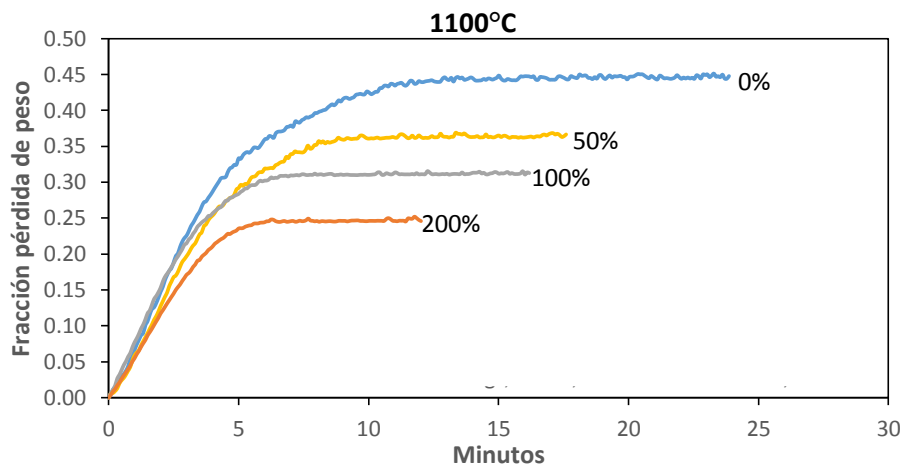


Figura 4.16 – Efecto de exceso molar de CaO a 1100°C en la reducción carbotérmica de (Zn,Fe)S en presencia de óxido de calcio con 300 mg de mezcla.

Se puede observar que conforme se incrementa el exceso molar de CaO la fracción de pérdida de peso máxima es más baja por la menor cantidad de marmatita en la mezcla. Los excesos molares de CaO prácticamente no afectan la velocidad de reacción en la reducción carbotérmica de la marmatita en presencia de CaO.

Para ver el efecto real del CaO en la reducción de la marmatita, se normalizó la fracción pérdida de peso en relación a la cantidad de marmatita que hay en la mezcla, el resultado se muestra en la figura siguiente:

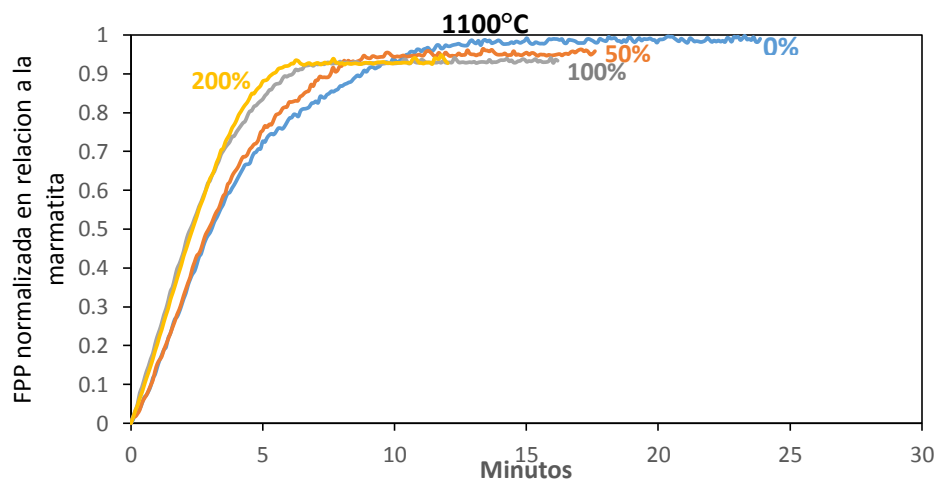


Figura 4.17 – Efecto de exceso molar de CaO a 1100°C al normalizar la FPP en relación a la marmatita.

Excesos molares de CaO en la mezcla incrementan levemente la velocidad de reducción de la marmatita y tener un exceso mayor al 100% molar de CaO no incrementa significativamente la velocidad de reducción de la marmatita.

En relación a la difusión de Zn(g), se debe considerar que se tiene la misma cantidad de mezcla, se tiene la misma temperatura y la misma cantidad de moles de C y (Zn,Fe)S. Entonces lo único que varía es la cantidad de CaO. Una vez formado el Zn(g) este deberá difundir a través de la calcina existente, la cual es mayor a mayor cantidad de exceso de CaO. De acuerdo a la figura 4.16 todas las curvas tienen la misma velocidad de reducción global lo que indica que la difusión de Zn no se afecta por la proporción de calcina formada formada principalmente por CaO a una cantidad de mezcla constante. Es decir, la difusión de Zn(g) no se perjudicaría por excesos molares de CaO debido a que se compara las mismas cantidades de mezcla para cada uno de los excesos

4.7. Efecto de la cantidad de carbón

Para conocer el efecto del carbón se hicieron pruebas con mezclas de composición (Zn,Fe)S:CaO:C=1:1:1, (Zn,Fe)S:CaO:C=1:1:1.5, (Zn,Fe)S:CaO:C=1:1:2 y (Zn,Fe)S:CaO:C=1:1:3 correspondientes a excesos molares de 0, 50, 100 y 200% de carbón respectivamente. En estas pruebas se mantuvo constante la cantidad molar de CaO en 1

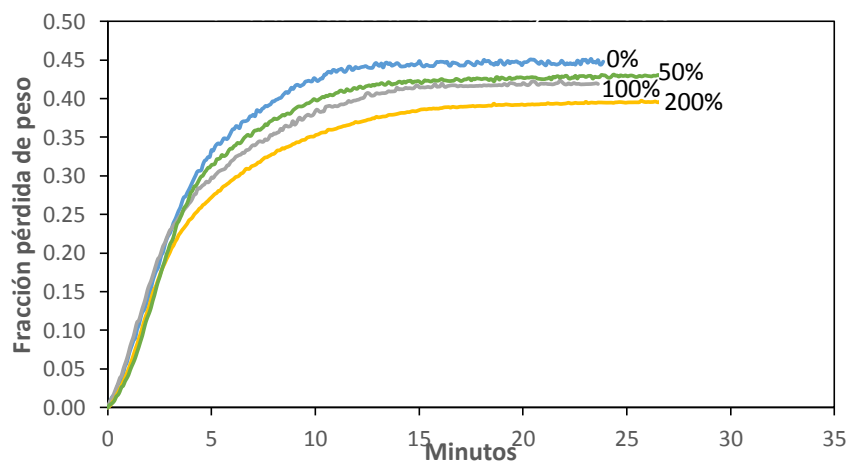


Figura 4.18 – Efecto de excesos molares de carbono a 1100°C en la reducción carbotérmica de (Zn,Fe)S en presencia de óxido de calcio con 300 mg de mezcla.

El exceso molar de carbón no afecta la velocidad de reacción de reducción. Este efecto se puede ver mejor en la figura siguiente 4.19, donde se muestra la fracción pérdida de peso normalizada con respecto a la marmatita en función del tiempo de reacción.

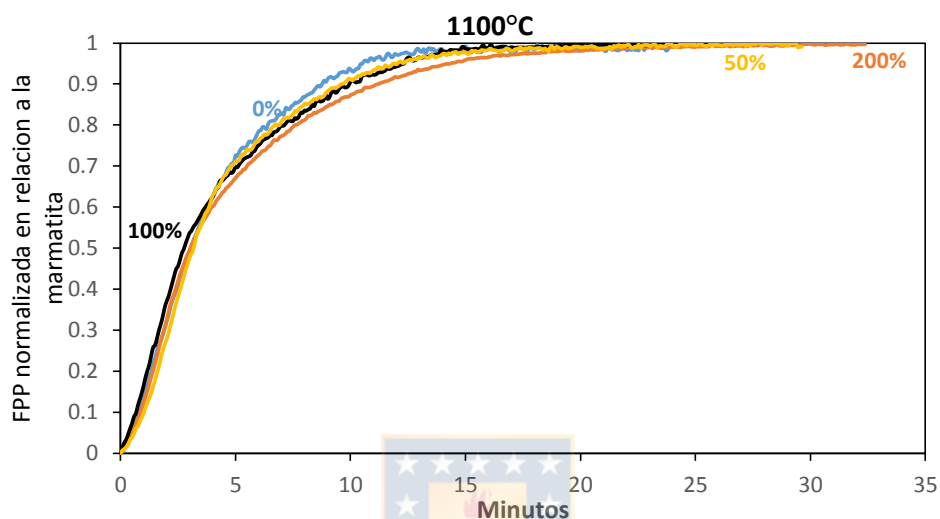


Figura 4.19 - Efecto de excesos molares de carbono a 1100°C al normalizar la FPP en relación a la marmatita

En relación a la difusión de Zn(g), se debe considerar que se tiene la misma cantidad de mezcla, se tiene la misma temperatura y la misma cantidad de moles de CaO y (Zn,Fe)S. Entonces lo único que varía es la cantidad de C. Una vez formado el Zn(g) este deberá difundir a través de la calcina existente, la cual es mayor a mayor cantidad de exceso de C. De acuerdo a la figura 4.18 todas las curvas tienen la misma velocidad de reducción global lo que indica que la difusión de Zn(g) no se afecta por la proporción de calcina formada principalmente por C a una cantidad de mezcla constante. Es decir, la difusión de Zn no se perjudicaría por excesos molares de C debido a que se compara las mismas cantidades de mezcla para cada uno de los excesos.

4.8 Estudio cinético

Para estudiar la cinética se definió la conversión de la reacción de reducción mediante la ecuación:

$$\text{Conversion} = \frac{\text{FPP}_t}{\text{FPP}_{\text{teórica}} - \text{Zn cadena}} \quad (4.10)$$

Donde, FPP_t = Fracción pérdida de peso en el tiempo t , $\text{FPP}_{\text{teórica}}$ = Fracción pérdida de peso teórica, y Zn cadena = Fracción de zinc depositada en la cadena.

Como la fracción de pérdida de peso teórica considera que todo el zinc se volatiliza, se resta de ésta la fracción de zinc depositado en la cadena.

La fracción de zinc depositada en la cadena se determinó por diferencia de peso entre el peso de la cadena al final de la prueba con el peso de la cadena al inicio.

Utilizando la ecuación (4.10), la figura siguiente muestra la conversión en función de la temperatura.

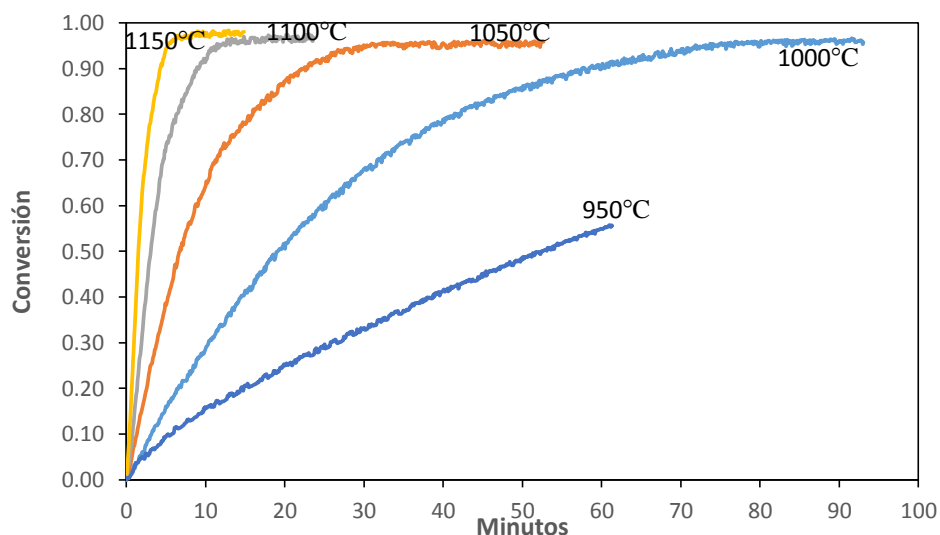


Figura 4.20 – Efecto de la temperatura en la conversión de 300 mg de mezcla $(\text{Zn,Fe})\text{S}:\text{CaO}:\text{C}=1:1:1$ y tamaño $-53 +45 \mu\text{m}$ de $(\text{Zn,Fe})\text{S}$.

Los datos de conversión se ajustaron a varios modelos cinéticos (véase anexo) y se determinó que estos se ajustan adecuadamente a la ecuación cinética de primer orden dado por la ecuación (4.11) la cual describiría la reducción carbotérmica de (Zn,Fe)S en presencia de CaO

$$-\ln(1-X) = kt \quad (4.11)$$

Donde X es la conversión, k la constante cinética y t el tiempo.

Según este modelo, un ajuste de $-\ln(1-X)$ en función de la temperatura debe ser una línea recta. Como se puede ver en la Figura 4.21, los datos experimentales tienen un ajuste lineal excelente, por lo tanto este modelo representa la reducción carbotérmica de marmatita en presencia de CaO.

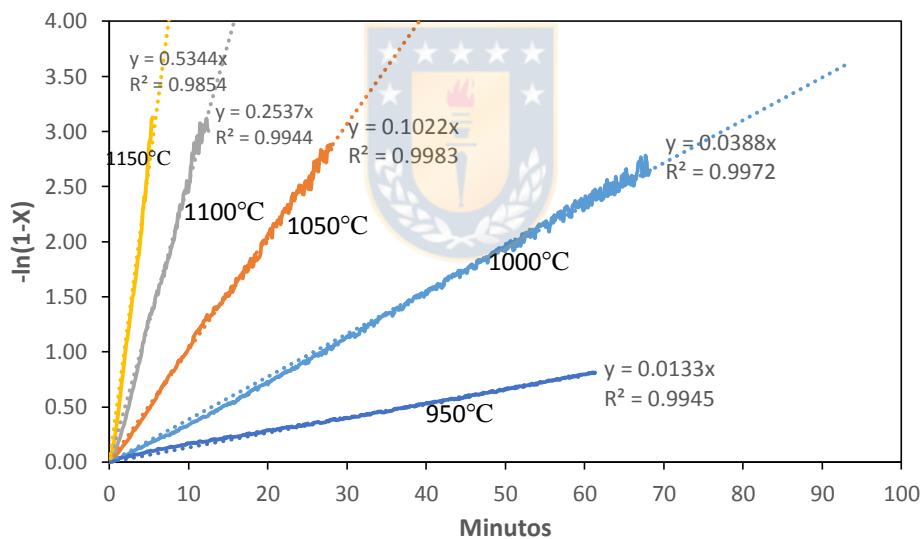


Figura 4.21. Ajuste de ecuación 4.11 para la reducción carbotérmica de (Zn,Fe)S en presencia de CaO para 300 mg de mezcla (Zn,Fe)S:CaO:C=1:1:1, con tamaño -53+45 μm de (Zn,Fe)S

Los datos de las pruebas para el tamaño de partícula -75+53 μm de (Zn,Fe)S se muestran a continuación:

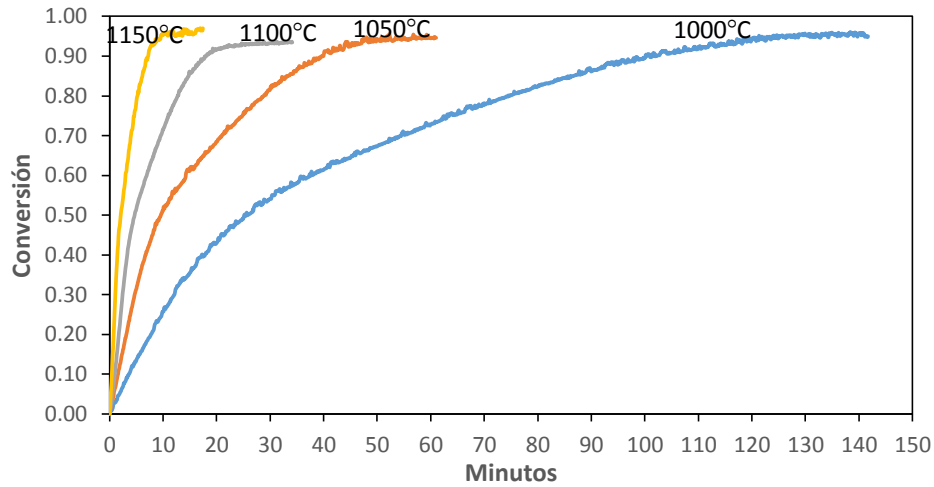


Figura 4.22. Efecto de la temperatura en la conversión de 300 mg de mezcla (Zn,Fe)S:CaO:C=1:1:1 y tamaño -75+53 μm de (Zn,Fe)S

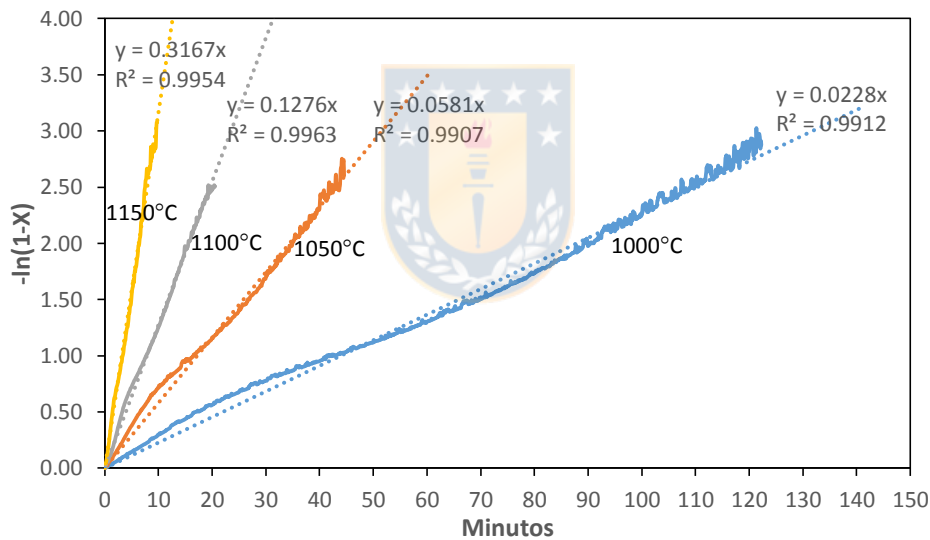


Figura 4.23. Ajuste de ecuación 4.11 para la reducción carbotérmica de (Zn,Fe)S en presencia de CaO para 300 mg de mezcla (Zn,Fe)S:CaO:C=1:1:1 y tamaño -75+53 μm de (Zn,Fe)S

Se observa también un buen ajuste lineal para este tamaño de partícula -75+53 μm.

Las constantes cinéticas se determinaron de las pendientes de las líneas rectas mostradas en las Figuras 4.21 y 4.23 y los valores se muestran en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4 - Contantes cinéticas de la reducción carbotérmica de marmatita con CaO

Temperatura, °C	-53+45 μm		-75+53 μm	
	(Zn,Fe)S:CaO:C 1:1:1		(Zn,Fe)S:CaO:C 1:1:1	
	k (1/min)	k (1/min)	k (1/min)	k(1/min)
950	0.013	-	-	-
1000	0.039	0.037	0.023	-
1050	0.102	0.108	0.058	0.068
1100	0.254	0.251	0.128	0.157
1150	0.534	0.497	0.317	0.333

A igual composición ((Zn,Fe)S:CaO:C = 1:1:1) pero diferente tamaño de partícula de marmatita las constantes cinéticas tienen un valor numérico mayor con el tamaño de partícula pequeño (-53+45 μm) que con el tamaño de partícula grande (-75+53 μm)

Usando las constantes cinéticas mostradas en la Tabla 4.4, se dibujó el gráfico de Arrhenius, mostrado en la Figura 4.24, según la ecuación siguiente:

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (4.12)$$

Donde k = Constante cinética; E= Energía de activación, J/mol; A = Factor de frecuencia; R = Constante de los gases, 8.314 J/°K-mol y T = Temperatura, °K

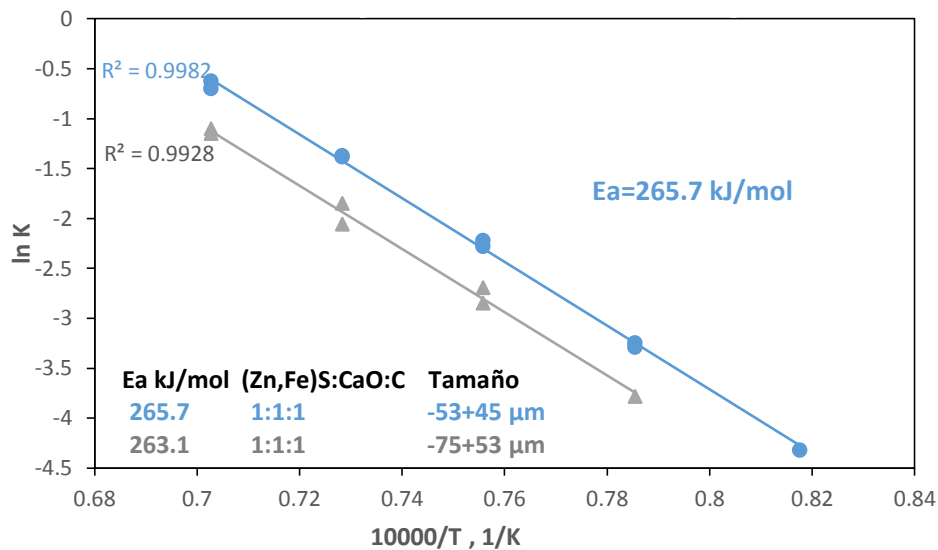


Figura 4.24– Diagrama de Arrhenius para la reducción carbotérmica de (Zn,Fe)S en presencia de CaO en el rango de temperatura 950 -1150 °C.

Las rectas de la gráfica tienen un excelente ajuste lineal ($R^2=0.998$) y son prácticamente paralelas, en consecuencia la energía de activación calculada de las pendientes de las rectas es 265.7 kJ/mol. (63.6 kcal/mol).

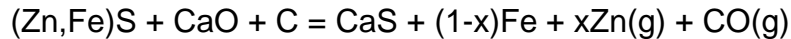
El valor de energía de activación encontrado, cae en el rango de 30-100 kcal/mol correspondiente a un control químico.

El valor de la energía de activación de la (Zn,Fe)S es mayor en relación con el valor hallado para ZnS por Abramowitz, Rao⁽¹⁾, cuyo valor para la esfalerita es 50.12 (± 4) kcal/mol.

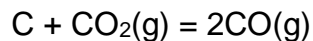
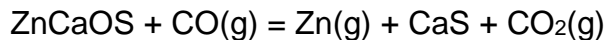
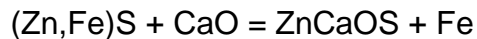
5. CONCLUSIONES

Basado en el estudio experimental realizado, y los análisis de los productos de reacción por DRX se puede concluir lo siguiente:

- La reducción carbotérmica de la marmatita en presencia de CaO, ocurre según la siguiente reacción global



- La reducción carbotérmica de la marmatita ocurre a través de formación de productos intermediarios: oxisulfuro de zinc-calcio (ZnCaSO) y productos gaseosos CO-CO₂ según el mecanismo siguiente.



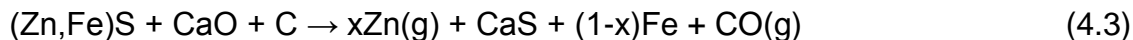
- La temperatura tiene un efecto muy grande en la velocidad de reducción carbotérmica de marmatita. Usando el modelo de $-\ln(1-X) = kt$ se determinó una energía de activación de 265.7 kJ/mol para el rango de temperatura de 950 - 1150 °C.
- La velocidad de reducción sufre un cambio drástico al incrementar la temperatura de 1000°C a 1100°C, hecho que se refleja en el tiempo requerido para terminar la reacción. Para el tamaño de partícula -53+45 μm a 1000 °C el tiempo en el cual termina la reacción es 85 min, mientras que a 1100°C el tiempo en que termina la reacción es 11 minutos.
- Se determinó que excesos molares de 50%, 100% y 200% tanto de CaO como de C no afectan significativamente a la velocidad de reducción global de la marmatita en presencia de CaO. Sin embargo en las etapas finales de la reacción de reducción las mezclas con excesos de CaO terminan antes que las mezclas con excesos de carbón.

Referencias Bibliográficas

1. H. Abramowitz, Y.K. Rao. Direct reduction of zinc sulphide by carbon and lime. Institution of Mining and Metallurgy . 1978, pp C180-C188
2. C.H. Huang, C. I. Lin, H.K. Chen. Carbothermic reduction of zinc sulphide in the presence of calcium oxide. Journal of materials science. 2005, pp 4299 - 4306
3. C.H. Huang, C.I. Lin, H.K. Chen. Kinetics of the carbothermic reduction of zinc sulfide in the presence of calcium oxide. Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers. 2007, pp 143 - 149
4. U.O. Igiehon, B.S. Terry, P. Grieveson. Formation of ZnCaOS during heat treatment in Zn-Ca-O-S system and its role in carbothermic reduction of zinc sulphide in presence of lime. 1992, pp c155 – c157
5. Fathi Habashi. Principles of Extractive Metallurgy, vol III, 1986, pp 353-357.
6. R. Padilla, M.C. Ruiz. Kinetics of the lime enhanced reduction of Cu_2S with carbon. Canadian Metallurgical Quarterly. 2001, vol 40, pp 169-177
7. R. Padilla, M.C. Ruiz, H.Y. Sohn. Reduction of molybdenite with carbon in the presence of lime. Metallurgical and materials transactions. 1997, vol 28B, pp 265-274
8. R. Padilla, L.C. Chambi, M.C. Ruiz. Antimony production by carbothermic reduction of stibnite in the presence of lime. Journal of Mining and Metallurgy, B. 2014, pp 5-13
9. R. Padilla, H.Y. Sohn. The reduction of stannic oxide with carbon. Metallurgical transactions, 1979, vol 10B, pp 109-115
10. E. H. Kraus, W. F. Hunt, L.S. Ramsdell. Mineralogia. 1965.
11. Fathi Habashi. Handbook of Extractive Metallurgy. 1997
12. Robert D. Pehlke. Unit processes of extractive metallurgy. 1975

ANEXOS

A1.- Ejemplo de cálculo de preparación de mezcla



Donde la fórmula empírica de la marmatita es $Zn_{0.77}Fe_{0.23}S$

$$95.25 \frac{gr Zn_{0.77}Fe_{0.23}S}{mol Zn_{0.77}Fe_{0.23}S} * 1 mol Zn_{0.77}Fe_{0.23}S + 56.077 \frac{gr CaO}{mol CaO} * 1 mol CaO + 12.0107 \frac{gr C}{mol C} * 1 mol C = 163.34 \frac{gr mezcla}{mol mezcla}$$

$$100 gr. mezcla * \frac{1 mol mezcla}{163.34 gr mezcla} * \frac{1 mol Zn_{0.77}Fe_{0.23}S}{1 mol mezcla} * \frac{95.25 gr Zn_{0.77}Fe_{0.23}S}{1 mol Zn_{0.77}Fe_{0.23}S} = 58.31 gr Zn_{0.77}Fe_{0.23}S$$

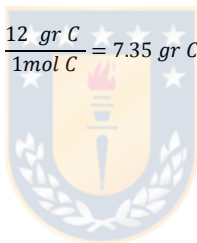
$$58.31 gr Zn_{0.77}Fe_{0.23}S * \frac{1 gr Zn_{0.77}Fe_{0.23}S con volatiles}{(1 - 0.0443)gr Zn_{0.77}Fe_{0.23}S} = 61.02 gr Zn_{0.77}Fe_{0.23}S \quad (57.7\%)$$

$$100 gr. mezcla * \frac{1 mol mezcla}{163.34 gr mezcla} * \frac{1 mol CaO}{1 mol mezcla} * \frac{56.0774 gr CaO}{1 mol CaO} = 34.2 gr CaO$$

$$34.33 gr CaO * \frac{1 gr CaO con volatiles}{(1 - 0.051)gr CaO} = 36.17 gr CaO \quad (34.2\%)$$

$$100 gr. mezcla * \frac{1 mol mezcla}{163.34 gr mezcla} * \frac{1 mol C}{1 mol mezcla} * \frac{12 gr C}{1 mol C} = 7.35 gr C$$

$$7.35 gr C * \frac{1 gr C con volatiles}{0.8618 gr C} = 8.53 gr C \quad (8.1\%)$$



A2.- Conversión considerando una velocidad constante de deposición de zinc en la cadena.

$$\text{Conversion} = \frac{\text{FPP}_t + \frac{\text{Zn cadena}}{\text{Tiempo total de reaccion}} * t}{\text{FPP}_{\text{teorica}}} \quad (\text{A1})$$

Donde:

FPP_t = Fracción pérdida de peso en el tiempo t, sin volátiles

$\text{Zn cadena}/\text{Tiempo total de reaccion}$ = velocidad de deposición de Zn en la cadena

t = Tiempo

$\text{FPP}_{\text{teorica}}$ = Fracción pérdida de peso teórica

$$\text{Conversion} = \frac{\text{FPP}_t}{\text{FPP}_{\text{teorica}} - \text{Zn cadena}} \quad (4.10)$$

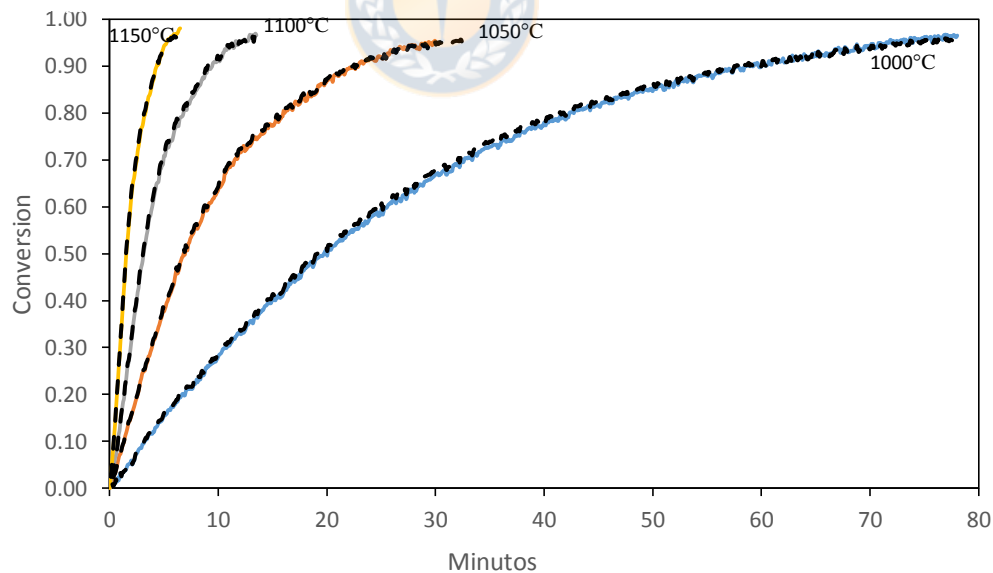


Figura A1. Comparación de las fórmulas de conversión dada por la ecuación (4.10) línea segmentada color negro y la ecuación (A1) líneas de colores

A3.- Comparación análisis químico con balanza termogravimétrica

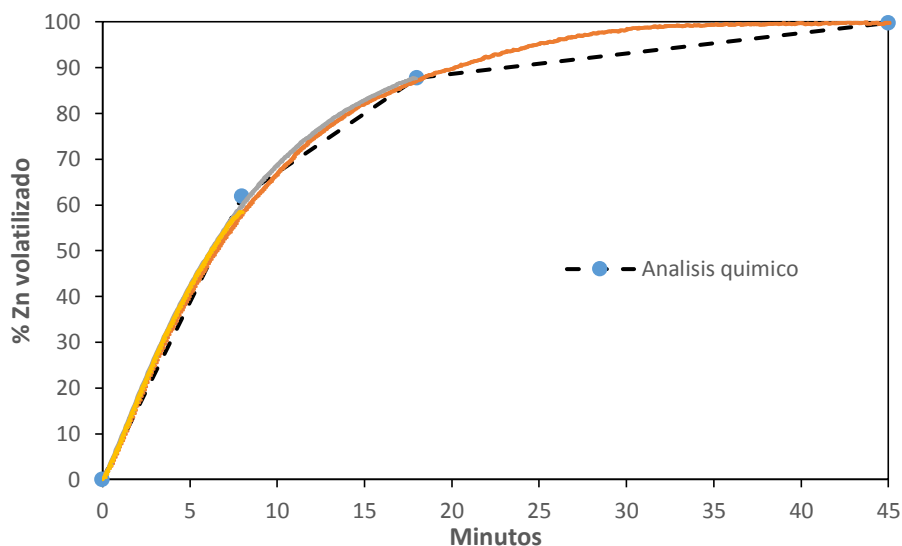


Figura A2. Comparación de la volatilización de Zn determinado por análisis químico vs datos de pérdida de peso

A4.- Pérdida de masa de la marmatita, óxido de calcio y carbón

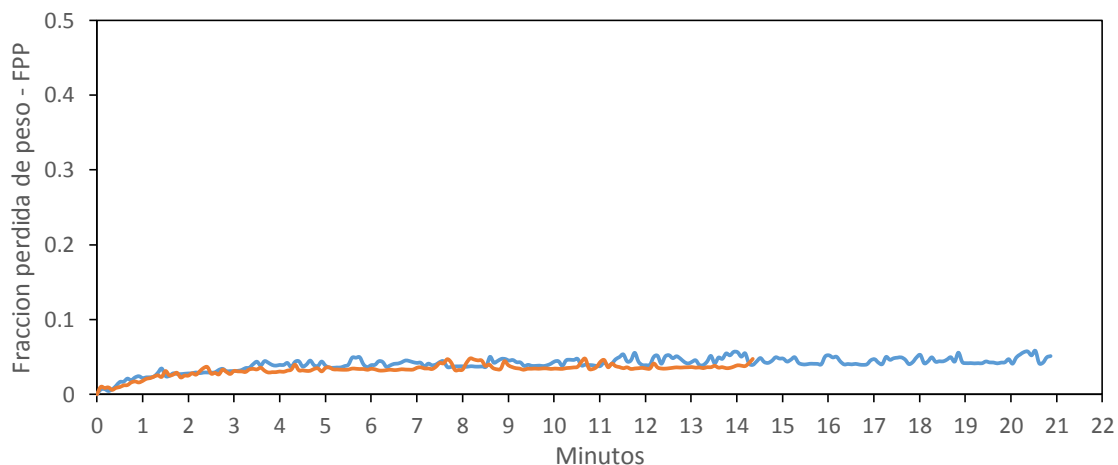


Figura A3. Pérdida de masa de la marmatita a 1000°C con 0.6 l/min de N₂ (ambiente inerte)

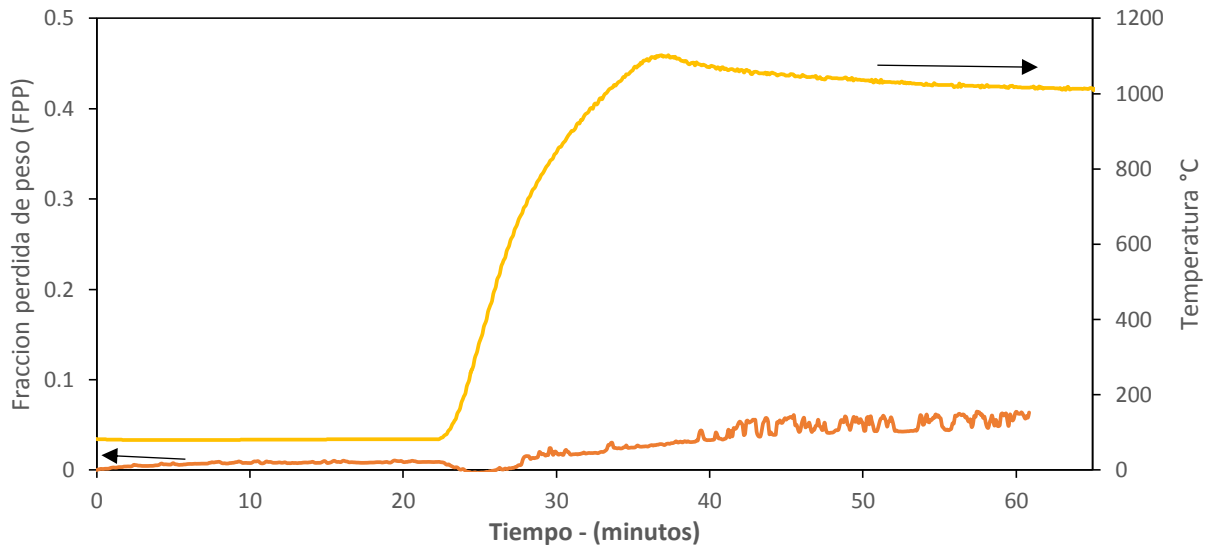


Figura A4 – Pérdida de masa de la marmatita haciendo variar la temperatura desde 84°C hasta 1100°C en ambiente inerte.

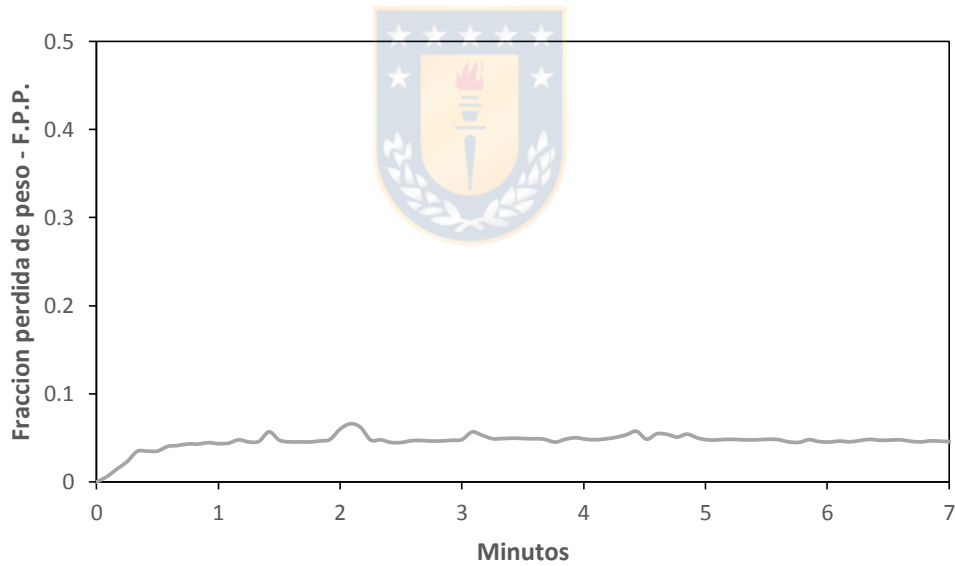


Figura A5 – Pérdida de masa del CaO a 1000°C en ambiente inerte

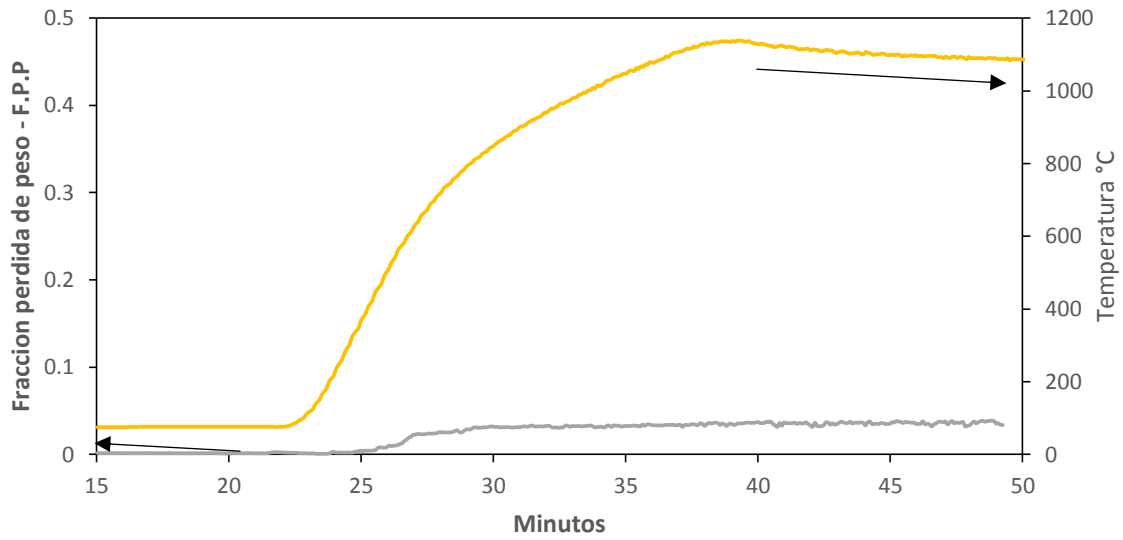


Figura A6 – Pérdida de masa del CaO haciendo variar la temperatura desde 76°C hasta 1130°C

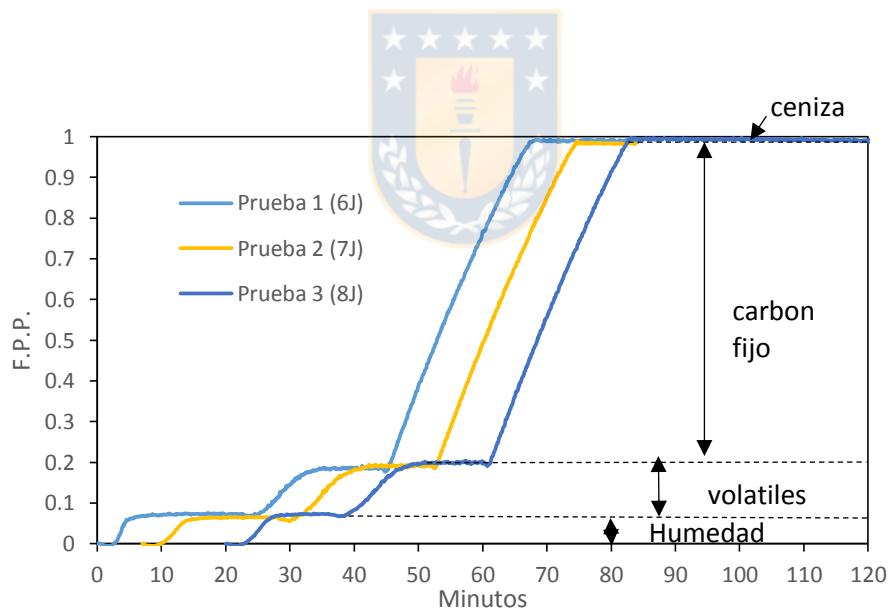


Figura A7 - Comportamiento del carbón con variación de temperatura en ambiente inerte y oxidante

A5.- Difractograma ZnO

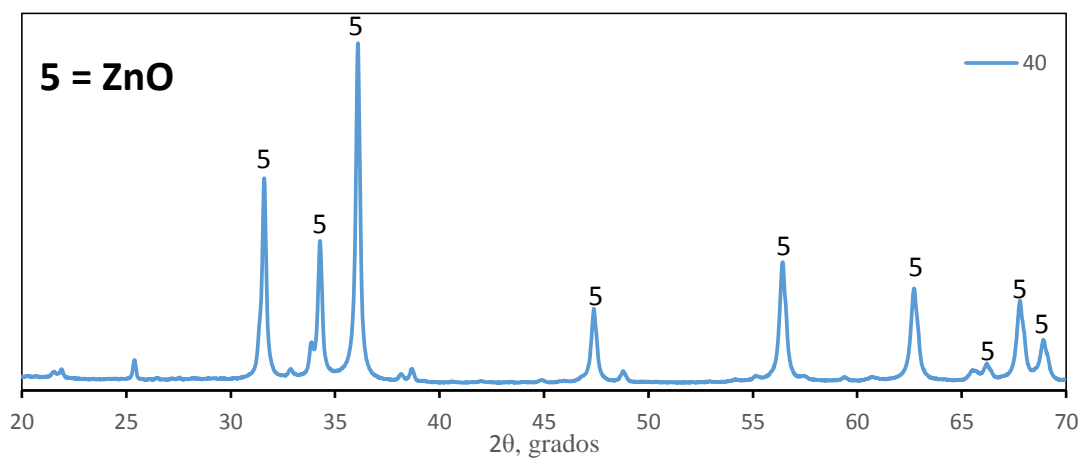


Figura A8 – Difractograma de la costra blanca adherida en el tubo de reacción



A6.- Formación de productos y especies intermedias a 1100°C

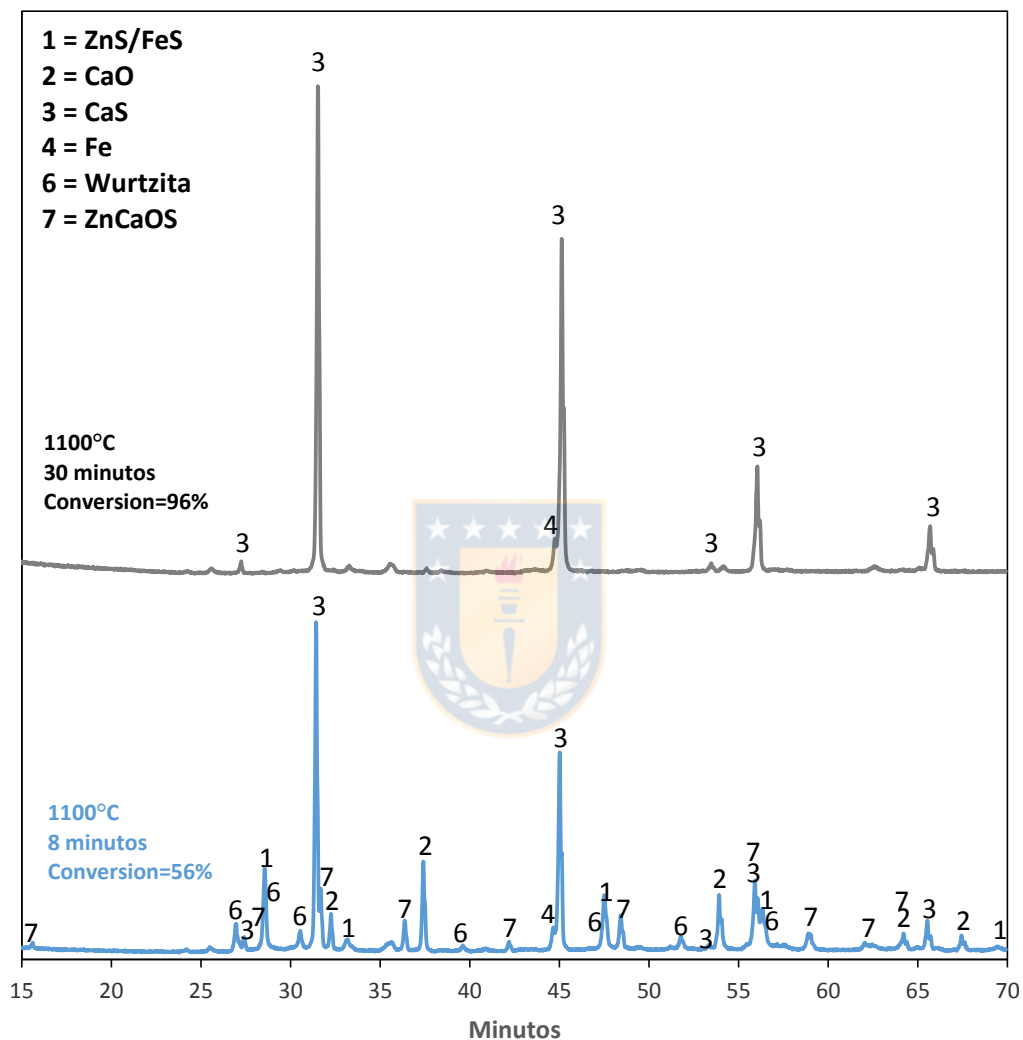
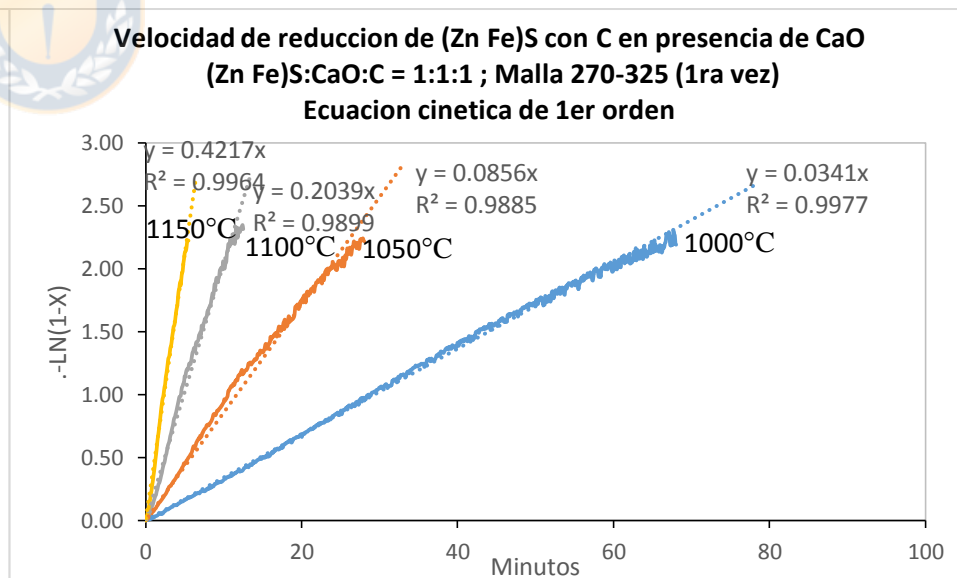
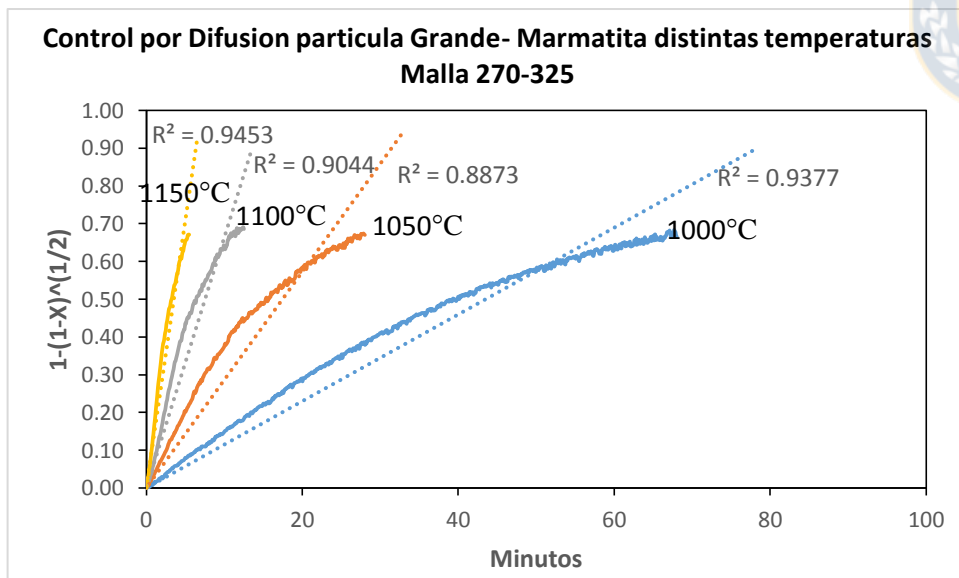
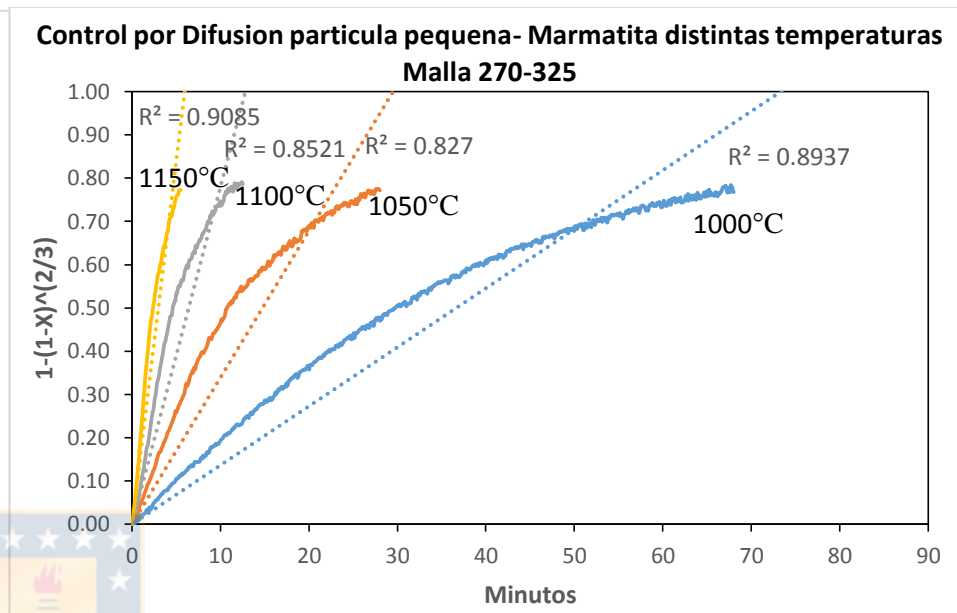
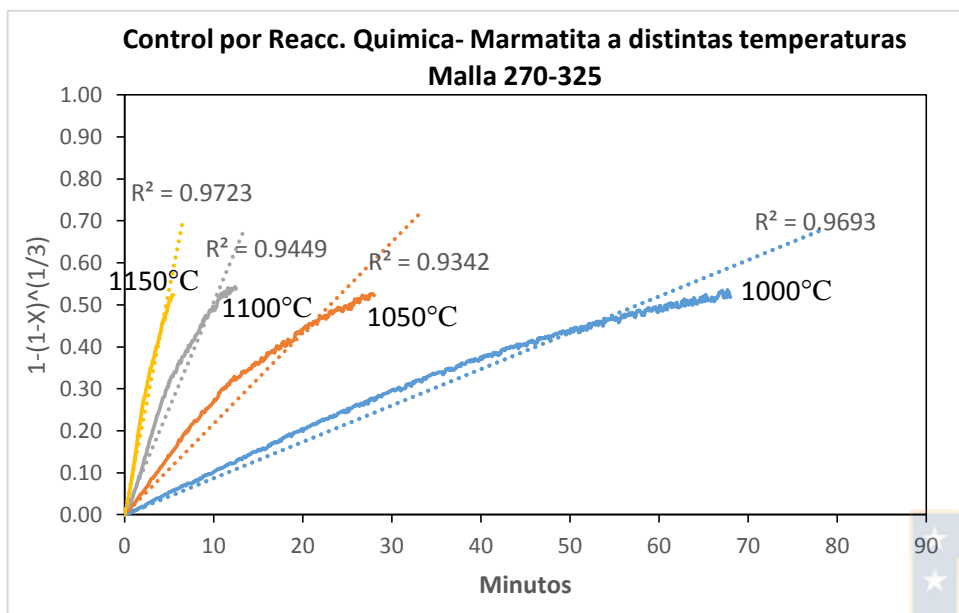


Figura A9 – Difractograma de la mezcla (Zn Fe)S:CaO:C =1:1:1 a 8 min y 30 min de reacción a 1100°C; 1.2 gr

A7. Datos de conversión ajustados a varios modelos cinéticos



A8. Comparación de excesos de CaO y C

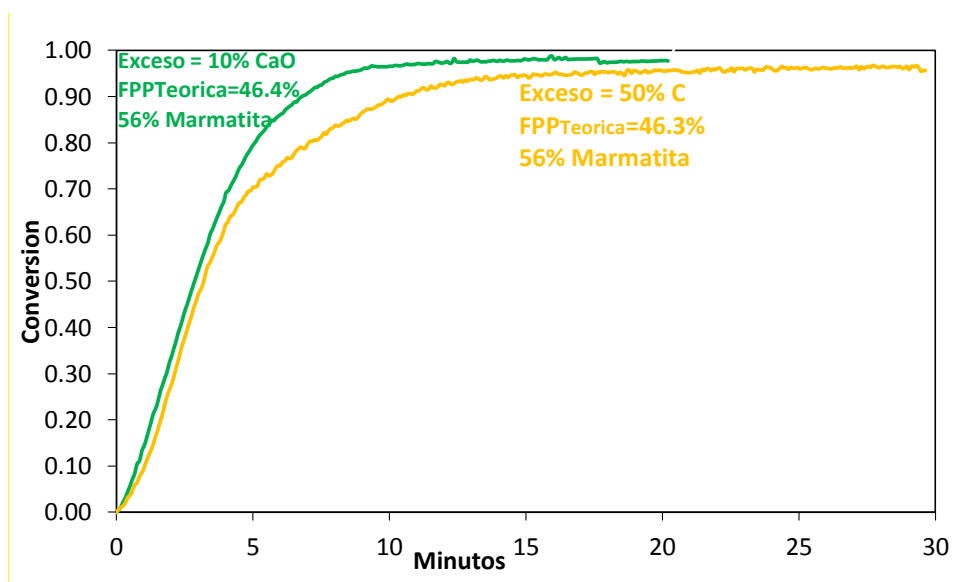
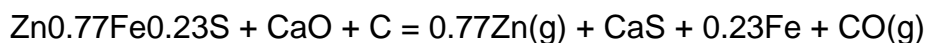


Figura A10 – Comparación de (Zn,Fe)S:CaO:C =1:1.1:1 (marmatita=56%), con (Zn,Fe)S:CaO:C =1:1:1.5 (marmatita=56%) a 1100°C y 300 mgr.

A9. Cantidades de gases generados considerando a solo CO(g) en productos y a CO(g) y CO₂(g)

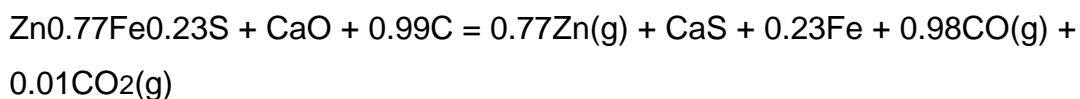


Reemplazando Zn_{0.77}Fe_{0.23}S en 4.3:

100 gr mezcla → 30.821 gr Zn = 64.3%

17.148 gr CO = 35.7 %

Total gas 48 gr = 100%



100 gr mezcla → 30.84 gr Zn = 64.35%

16.82 gr CO = 35.09 %

0.27 gr CO₂ = 0.56%

Total gas 47.028 gr = 100%