

## CLORACIÓN DE UN CONCENTRADO DE SCHEELITA-WOLFRAMITA EN PRESENCIA DE DIFERENTES AGENTES DE REDUCCIÓN

Menendez, Carlos J.<sup>1</sup>; Tavani, Eduardo L.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco 915, (D5700BWS) San Luis, Argentina. E-mail: cmenend@unsl.edu.ar

<sup>2</sup> Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC), Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, CONICET, Camino Centenario y 506, C.C. 49, (B1897ZCA) M.B. Gonnet, Argentina. E-mail: etavani@netverk.com.ar

**Palabras claves:** tungsteno, concentrado de scheelita-wolframita, cloro, dióxido de azufre, pirita, carbón

### RESUMEN

En este trabajo fue evaluada la eficacia de tres agentes de reducción (dióxido de azufre, pirita y carbón) para la obtención de tungsteno por cloración con cloro de un concentrado de scheelita-wolframita. La muestra inicial de minerales fue una mena de baja ley (0,7% p/p de W) extraída en la provincia de San Luis y posteriormente enriquecida por medios físicos (52,1% p/p de W). Se comprobó que el modo de remover el oxígeno desorbido como así también el producto de reacción no volátil formado,  $\text{CaSO}_4$  o  $\text{CaCl}_2$ , cambian según sea el reductor empleado. La recuperación del metal, bajo la forma de  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$ , con las diferentes combinaciones de reactivos fue:  $\text{Cl}_2 + \text{N}_2 < \text{Cl}_2 + \text{SO}_2 < \text{FeS}_2 + \text{Cl}_2 + \text{N}_2 < \text{FeS}_2 + \text{Cl}_2 + \text{SO}_2 < \text{carbón} + \text{Cl}_2 + \text{N}_2$ . Por último, se calcularon las variaciones de energía libre de reacciones posibles a fin de predecir si eran factibles de ocurrir.

### INTRODUCCIÓN

Los metales llamados reactivos se destacan por su gran afinidad con el oxígeno y la muy escasa posibilidad de ser localizados en la naturaleza combinados con cloro [1]. Las condiciones operativas requeridas para eliminar este oxígeno asociado (Me-O) son muy difíciles de conseguir. Una técnica para lograr dicho propósito es la cloración. Los haluros producidos tienen generalmente baja temperatura de fusión y son volátiles, propiedades que facilitan su respectiva purificación.

El mecanismo de cloración fue el centro de un amplio debate científico. Actualmente hay un consenso aceptable de que el cloro es inicialmente adsorbido sobre la superficie del sólido [2-5]. Dicha asociación fue atribuida al exceso de energía de los átomos de oxígeno y a vacancias sobre los planos cristalinos más externos [2]. El reemplazo del citado elemento se lleva a cabo mediante una reacción heterogénea sólido-gas con transferencia de electrones ( $2 \text{O}_{\text{reticular}} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl} + \text{O}_2$ ). Todas estas etapas mejoran su eficiencia en presencia de sustancias capaces de interactuar con el oxígeno nascente.

Los principales minerales de tungsteno son dos, scheelita ( $\text{CaWO}_4$ ) y wolframita ( $\text{Fe}^n\text{WO}_4$ ). El segundo es una solución sólida cuyos miembros finales de la serie son ferberita ( $0,8 < x < 1,0$ ) y hübnerita ( $0 < x < 0,2$ ) [1]. En Argentina, han sido encontrados abundantes depósitos de scheelita asociada con wolframita. Dichos recursos contienen proporciones variables de ambos constituyentes y están irregularmente distribuidos sobre la superficie de cada grano portador del metal reactivo [6]. Las impurezas son removidas mediante una operación inicial de molienda seguida de tratamientos físicos, obteniéndose con esta metodología fracciones concentradas apropiadas para ser empleadas en metalurgia extractiva.

Una mezcla gaseosa de  $\text{Cl}_2$  y  $\text{SO}_2$  fue usada a fin de investigar la reactividad de minerales de tungsteno. Los resultados mostraron que al formarse productos de reacción no volátiles ( $\text{CaSO}_4$  o  $\text{CaCl}_2$ ) disminuía la cinética del proceso [7]. Para evitar dicho inconveniente se consideró propicio probar con otros agentes de reducción. Basándose en estos antecedentes,

el objetivo del presente trabajo fue comparar el rendimiento de dióxido de azufre, pirita y carbón para la extracción de tungsteno por cloración con cloro de un concentrado de scheelita-wolframita (CSW).

## EXPERIMENTAL

Una mena de baja ley (0,7% p/p de W) fue colectada en el departamento de San Martín, provincia de San Luis. Los componentes útiles fueron liberados cuando se redujo el tamaño de partícula de modo tal que, por lo menos, un 90% del total estaba comprendido entre 180 y 300  $\mu\text{m}$ . El enriquecimiento fue hecho por gravedad usando un hidroclasificador auto impulsado y mesa vibratoria. El análisis químico y la composición mineralógica del concentrado de scheelita-wolframita se indican en las Tablas 1 y 2, respectivamente. Se estableció que las dos especies portadoras del metal reactivo investigado están íntimamente asociadas, no pudiéndose separar bajo condiciones económicas favorables.

Tabla 1. Análisis químico del concentrado de scheelita-wolframita

	W	Fe	Mn	Ca	S	Pdp (1100 °C)
(% p/p)	52,1	9,8	0,6	7,5	2,4	3,10

Los ensayos se ejecutaron a 750 °C en un reactor de lecho fijo y flujo ascendente con 300 mL  $\text{min}^{-1}$  de cloro y 200 mL  $\text{min}^{-1}$  de nitrógeno o dióxido de azufre, según la estrategia usada para cada sistema estudiado (CSW+Cl<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>; CSW+Cl<sub>2</sub>+SO<sub>2</sub>; CSW+25% p/p de pirita+Cl<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>; CSW+25% p/p de pirita+Cl<sub>2</sub>+SO<sub>2</sub>; CSW+12,5% p/p de carbón+Cl<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>). Con el mencionado caudal (500 mL  $\text{min}^{-1}$ ) se evitaba la fluidización y formación de canales en el material particulado. El equipo también tenía una cámara de premezclado de gases y tres cilindros (cloro, dióxido de azufre, nitrógeno) con sus correspondientes válvulas de control y caudalímetros. El mineral fue colocado dentro del reactor sobre una fibra cerámica (Kaowool) para favorecer la homogeneización y calentamiento del Cl<sub>2</sub>+SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, usando 3 g de muestra por experiencia. Para lograr la temperatura de reacción se dispuso de un horno eléctrico cuya potencia se podía regular hasta alcanzar el valor deseado  $\pm 2$  °C.

La identificación de los minerales y productos de reacción fue llevada a cabo por análisis químico, difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y cuantificación de la composición química superficial mediante análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX). Los análisis químicos fueron realizados por medio de titulación, gravimetría y absorción/emisión atómica (AA/AE) con un instrumento Jarell Ash. La caracterización por DRX se efectuó con un difractómetro Philips 3 kW X'Pert, radiación Ka del Cu y filtro de Ni. Los estudios por MEB-EDX fueron practicados con un instrumento Leo 1450 VP y el sistema de microanálisis EDAX Génesis 2000.

Cada extracción de tungsteno (**a**) fue determinada sobre el material que permaneció sin reaccionar (residuo), empleándose una nueva alícuota para la siguiente experiencia. Los valores de **a** reportados fueron el promedio de dos cloraciones duplicadas, destacándose que la diferencia entre ambas nunca fue mayor al 3%. Para conocer la factibilidad de que suceda una reacción definida se utilizó como medida la variación de energía libre (**AG**). Los valores de las transformaciones más probables fueron calculados a partir de diagramas exhibidos en bibliografía [8-10].

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El difractograma del concentrado producido por métodos físicos permitió establecer que sus constituyentes mayoritarios son scheelita y wolframita. Entre las impurezas se destaca la pirita porque participa en dos reacciones exotérmicas sucesivas. A partir de 600 °C se descompone en azufre -dicho elemento condensa a la salida del reactor- y pirrotina (FeS) que permanece en el lecho de muestra (ecuación (1)). La oxidación de esta última sustancia produce un apreciable desprendimiento de calor (ecuación (2)). Por su parte, el S<sub>2</sub> volatilizado evita que

la mencionada perturbación sea aún mayor (ecuación (3)). La velocidad con que el  $\text{FeS}_2$  es convertido depende de la granulometría, tiempo y temperatura [11].

Tabla 2. Composición mineralógica del concentrado de scheelita-wolframita

Mineral	% p/p
Scheelita ( $\text{CaWO}_4$ )	50-60
Wolframita ( $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{WO}_4$ )	25-35
Pirita ( $\text{FeS}_2$ )	6-10
Cuarzo	2-4
Feldespatos	2-4

El efecto más visible del fenómeno descrito fue un incremento de la temperatura durante 0,5-1,5 minutos. Con el propósito de contrarrestar este inconveniente, se implementó una metodología que consistía en comenzar las experiencias a un valor levemente inferior al deseado e inmediatamente aumentar la potencia del horno para compensar con esta estrategia el agotamiento de la pirita. El promedio de los registros máximo y final, siempre que la diferencia no supere  $7^\circ\text{C}$ , fue tomado como la temperatura del ensayo. Se determinó que en aquellas pruebas con más alto gradiente térmico ocurría una sinterización parcial del concentrado/residuo, lo que cambiaba su porosidad y consecuentemente la eficiencia de esta técnica [7]. Dicha cuestión se minimizó cuando las cloraciones fueron efectuadas a  $750^\circ\text{C}$ .



Las cantidades estequiométricas de gases reactivos para 3 g del concentrado de scheelita-wolframita se establecieron de acuerdo con su análisis químico:  $\sim 1,2$  g (380 mL PTN) de cloro y  $\sim 1,1$  g (380 mL PTN) de dióxido de azufre. Luego, los flujos de  $300 \text{ mL min}^{-1}$  de  $\text{Cl}_2$  y de  $200 \text{ mL min}^{-1}$  de  $\text{SO}_2$  representan después de dos minutos, excesos con relación a los valores teóricos de ambas sustancias. Mediante ensayos exploratorios se comprobó que un tiempo de 10 min resultaba más que suficiente para completar el ataque químico de los minerales. Conforme a estos hechos, no se puede atribuir un rendimiento bajo a que los reactivos usados estaban en defecto.

En la Figura 1 se exhibe la extracción de tungsteno por cloración de la muestra a  $750^\circ\text{C}$ , durante 10 min: CSW+ $300 \text{ mL min}^{-1}$  de  $\text{Cl}_2$ + $200 \text{ mL min}^{-1}$  de  $\text{N}_2$  (1); CSW+ $300 \text{ mL min}^{-1}$  de  $\text{Cl}_2$ + $200 \text{ mL min}^{-1}$  de  $\text{SO}_2$  (2); CSW+25% p/p de pirita+ $300 \text{ mL min}^{-1}$  de  $\text{Cl}_2$ + $200 \text{ mL min}^{-1}$  de  $\text{N}_2$  (3); CSW+25% p/p de pirita+ $300 \text{ mL min}^{-1}$  de  $\text{Cl}_2$ + $200 \text{ mL min}^{-1}$  de  $\text{SO}_2$  (4) y CSW+12,5% p/p de carbón+ $300 \text{ mL min}^{-1}$  de  $\text{Cl}_2$ + $200 \text{ mL min}^{-1}$  de  $\text{N}_2$  (5). En todas las experiencias (1-5) se utilizó un mismo caudal gaseoso de  $500 \text{ mL min}^{-1}$  con la idea de mantener las condiciones dinámicas que regulan el comportamiento del reactor.

Los productos de reacción identificados fueron tres volátiles ( $\text{WO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ) y dos no volátiles ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ). La extracción más baja fue con  $\text{Cl}_2+\text{N}_2$  (ecuaciones 4 y 5). El valor positivo de cada AG señala que son procesos termodinámicamente desfavorables. Es sabido que, tal como fue discutido en la primera parte de esta presentación, el mecanismo superficial sugerido para la cloración explicaría en gran medida la referida contradicción [2-5]. Asimismo, se evidenció que el haluro de tungsteno fue el mismo para ambas especies portadoras del metal reactivo.

La scheelita también posibilitó obtener  $\text{CaCl}_2$ . Dicha sustancia funde a  $782\text{ }^\circ\text{C}$ , por lo que permanece sobre la superficie de los residuos (MEB-EDX). Con relación al hierro de wolframita, se supuso que participa en la formación de  $\text{FeCl}_2$  (ecuación (6)). Sin embargo, esta sal ferrosa es convertida casi totalmente a  $\text{FeCl}_3$  por la acción oxidante del cloro [12]. Un efecto térmico espontáneo -acontece cerca de la salida del reactor donde la temperatura es  $\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ — propicia que parte del cloruro férrico se transforme nuevamente a cloruro ferroso [13]. La coexistencia de los estados divalente y trivalente se comprobó mediante análisis químico.

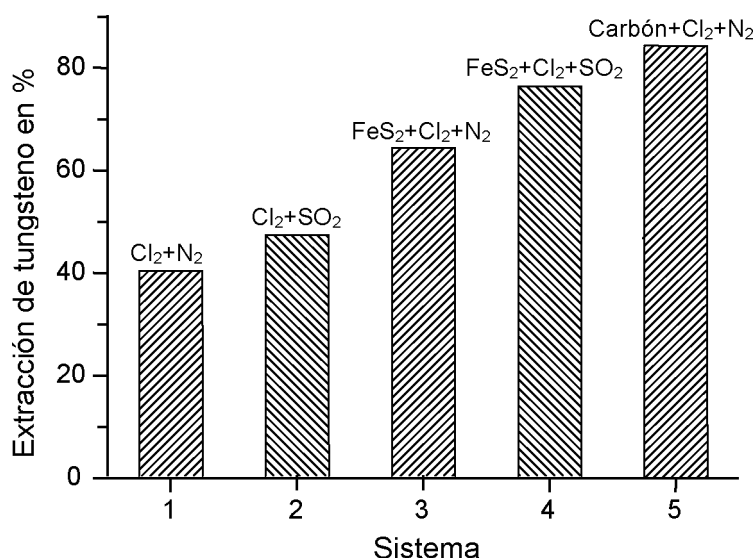
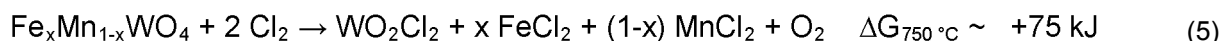
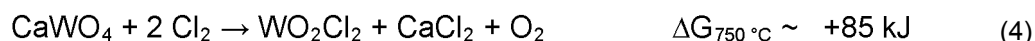


Figura 1. Extracción de tungsteno por cloración de 3 g del concentrado de scheelita-wolframita a  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , durante 10 minutos, con  $300\text{ mL min}^{-1}$  de  $\text{Cl}_2$ , en presencia de:  $200\text{ mL min}^{-1}$  de  $\text{N}_2$  (1);  $200\text{ mL min}^{-1}$  de  $\text{SO}_2$  (2); 25% p/p de pirita+ $200\text{ mL min}^{-1}$  de  $\text{N}_2$  (3); 25% p/p de pirita+ $200\text{ mL min}^{-1}$  de  $\text{SO}_2$  (4) y 12,5% p/p de carbón+ $200\text{ mL min}^{-1}$  de  $\text{N}_2$  (5)

El manganeso es un elemento minoritario que con  $\text{Cl}_2$  produce  $\text{MnCl}_2$ . Por tratarse de un compuesto (punto de fusión =  $650\text{ }^\circ\text{C}$ ) que bajo las condiciones de trabajo se encuentra en estado líquido, termina fluyendo por gravedad a través de la fibra cerámica. En contribuciones anteriores fue demostrado que la cinética se mantuvo para varias de sus especies portadoras [8, 14]. Basándose en los referidos antecedentes se omitió su análisis. Cuando se empleó  $\text{Cl}_2 + \text{SO}_2$ , la remoción de  $\text{O}_2$  se produjo mediante arrastre -similar al  $\text{N}_2$ - más la formación de  $\text{SO}_3$  (ecuación (7)). La molécula de este compuesto tiene una estructura triangular plana con tres enlaces (dos simples pd y uno doble pn-pn), cada uno de ellos es un híbrido de resonancia [15]. El doble enlace  $\text{S}=\text{O}$  es inestable y pensamos que puede ser sustituido por dos sencillos si toma contacto con el  $\text{CaO}$  de la scheelita, según lo señalado en la ecuación (8).



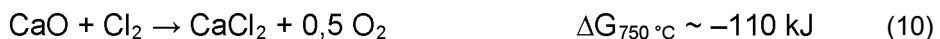
La presencia del sulfato de calcio en el residuo fue confirmada por DRX y MEB-EDAX. Con un criterio práctico puede decirse que cualquiera de los productos no volátiles ( $\text{CaCl}_2$  o  $\text{CaSO}_4$ ) retarda el desprendimiento del oxígeno molecular como así también dificulta el pasaje del  $\text{Cl}_2$ , y cuando corresponde del  $\text{SO}_3$ , hacia los sitios superficiales que aún se encuentran activos. En cuanto a la posible disociación del óxido de calcio, fue descartada por tratarse de un grupo funcional muy estable (ecuación (9)). El  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  se descompone a una temperatura menor ( $720\text{ }^\circ\text{C}$ ) que la usada para hacer los ensayos, razón por la cual dicha sustancia no fue considerada durante nuestra discusión.

El comportamiento del sistema se modificó de manera sustancial con pirita, además de causar el ya referido gradiente térmico. La oxidación del FeS, representada en la ecuación (2), es mucho más favorable que la del SO<sub>2</sub> (-10 kJ) y explicaría la mayor extracción de tungsteno para el segundo reductor utilizado. Dicha mejora se examinó en función de los mecanismos de transformación propuestos y sus respectivas variaciones globales de energía libre (Cl<sub>2</sub>+SO<sub>2</sub> y pirita+Cl<sub>2</sub>).

Para que se produzca cloruro de calcio, el halógeno debe ser retenido sobre los planos cristalinos externos y después desplazar el oxígeno reticular (ecuación (10)), sustitución favorecida apreciablemente por la pirrotina (ecuación (2)). En el caso del sulfato de calcio, se requiere que ocurran tres etapas en serie y no dos como acaba de mencionarse. Se inicia con la conversión del dióxido a trióxido de azufre (ecuación (7)), luego dicha molécula debe competir con una más chica como es el Cl<sub>2</sub> para ser adsorbida y a continuación se combina con el óxido de calcio (ecuación (8)). La ponderación de los AG para las ecuaciones (10)+(2) versus (7)+(8) también indica que la formación del CaCl<sub>2</sub> prevalece sobre el CaSO<sub>4</sub>. El análisis de los residuos por DRX y MEB-EDAX corroboró que el producto de reacción cambió cuando el SO<sub>2</sub> fue reemplazado por pirita.

Mediante un cálculo estequiométrico sencillo fue establecido que el oxígeno naciente alcanza para convertir a dióxido de azufre sólo el 90% de la pirita/pirrotina agregada. Dicho argumento sirve para justificar que no se haya obtenido SO<sub>3</sub> ni CaSO<sub>4</sub>. Cuando la cloración se hizo con FeS<sub>2</sub> más SO<sub>2</sub>, la mencionada sal de calcio tampoco fue detectada en el residuo y además se advirtió que aumentaba el ataque químico del metal reactivo (Figura 1). Esta respuesta se atribuyó a que el exceso de agentes de reducción adicionado favoreció el desprendimiento de O<sub>2</sub>, facilitándose así la interacción superficie-Cl<sub>2</sub>. Se efectuó un nuevo ensayo con 33% p/p de pirita+300 mL min<sup>-1</sup> de Cl<sub>2</sub>+200 mL min<sup>-1</sup> de SO<sub>2</sub> y la extracción de W fue 80%, hecho que confirmaría nuestra hipótesis.

Finalmente, se analizó la participación del carbón (ecuación (11)) [16] y se comparó con la pirrotina (ecuación (2)). Desde un punto de vista cuantitativo, la situación de ambas sustancias es muy similar y no justifica la diferencia observada entre ellas (Figura 1). La explicación de lo sucedido fue atribuir el más alto rendimiento determinado a un fenómeno catalítico ya conocido, el cual potencia la conversión de cloro molecular a átomos o radicales libres (Cl<sub>2</sub> → 2 Cl\*) de mayor reactividad que el elemento original [17-19]. No obstante, hasta ahora ninguna de las especies citadas fue detectada cuando son producidas las reacciones de carbocloración [18].



## CONCLUSIONES

Se estableció que el mecanismo de remoción del oxígeno naciente durante la cloración con cloro del concentrado scheelita-wolframita depende del agente de reducción usado. Igual vínculo fue observado para el producto de reacción no volátil formado, ya sea CaCl<sub>2</sub> o CaSO<sub>4</sub>. Se trata de una barrera difusiva que impide el pasaje de sustancias gaseosas hacia y desde la superficie del mineral.

La extracción de tungsteno, en orden decreciente, fue: 84% con carbón+Cl<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>; 76% con FeS<sub>2</sub>+Cl<sub>2</sub>+SO<sub>2</sub>; 64% con FeS<sub>2</sub>+Cl<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>; 47% con Cl<sub>2</sub>+SO<sub>2</sub> y 40 % Cl<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>. El carbón, en combinación con Cl<sub>2</sub>, fue el reductor más eficaz para efectuar el ataque químico del mineral estudiado.

Se comprobó que el análisis termodinámico no siempre permite explicar de manera satisfactoria los resultados obtenidos.

## REFERENCIAS

1. W.H. Blackburn, W.H. Dennen. Principles of mineralogy. Wm. C. Brown Publishers, Dubuque, 1994.
2. J. Andrade Gamboa, D.M. Pasquevich. Effect of chlorine atmosphere on the anatase-rutile transformation. Journal of the American Ceramic Society, 75, 2934-2938, 1992.
3. J. Szepvolgyi, I. Bertóti, A. Tóth, T. Székely. Chlorination of a slag produced from red mud. Reactivity of Solids, 5, 139-153, 1988.
4. J.F.J. Kibblewhite, A.J. Tench. Reaction of halogens with oxide surfaces. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 70, 72-80, 1974.
5. A.J. Tench, J.F.J. Kibblewhite. Charge transfer at oxide surfaces: the adsorption of chlorine and oxygen on MgO. Chemical Physics Letters, 14, 220-222, 1972.
6. V. Angelelli. Yacimientos metalíferos de la República Argentina. Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, La Plata, 1984.
7. C.J. Menéndez, E.L. Tavani, E.J. Nolasco. Determination of kinetic aspects from the non-isothermal chlorination of tungsten minerals. Latin American Applied Research, 33, 19-26, 2003.
8. G.G. Fouga, R.M. Taddeo, M.V. Bosco, A.E. Bohé. Kinetic study of hubnerite (MnWO<sub>4</sub>) chlorination. Termochimica Acta, 536, 30-40, 2012.
9. M.-H. Um, C.-T. Lee. Extraction of tungsten component from the scheelite concentrate by the chlorination. Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry, 4, 82-93, 1993.
10. T. Rosenqvist. Fundamentos de metalurgia extractiva. Editorial Limusa, México, 1987.
11. Dj. Jovanovic. Kinetics of thermal decomposition of pyrite in an inert atmosphere. Journal of Thermal Analysis, 35, 1483-1492, 1989.
12. K. Nagata, P. Bolsaitis. Selective removal of iron oxide from laterite by sulphurization and chlorination. International Journal of Mineral Processing, 19, 157-172, 1987.
13. J.V. McArdle. Iron compounds. Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology. Vol. 13, 3rd edition, M. Grayson Editor, John Wiley & Sons, New York, 1981.
14. C.J. Menéndez, V.L. Barone, I.L. Botto, E.L. Tavani. Physicochemical characterization of the chlorination of natural wolframites with chlorine and sulphur dioxide. Minerals Engineering, 20, 1278-1284, 2007.
15. F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochmann. Advanced inorganic chemistry. 6th Edn., Wiley-Interscience, New York, 1999.
16. E.J. Nolasco, O.D. Quiroga, J.B. Rivarola. Estudio de la reacción entre scheelita y cloro en presencia de carbón. Revista de Metalurgia del CENIM, 27, 102-108, 1991.
17. J.A. González, J.B. Rivarola, M. del C. Ruiz. Kinetics of chlorination of tantalum pentoxide in mixture with sucrose carbon by chlorine gas. Metallurgical and Materials Transactions B, 35B, 439-448, 2004.
18. M.W. Ojeda, J.B. Rivarola, O.D. Quiroga. Carbochlorination of molybdenum trioxide: kinetic treatment. Latin American Applied Research, 33, 195-200, 2003.
19. I. Barin, W. Schuler. On the kinetics of the chlorination of titanium dioxide in the presence of solid carbon. Metallurgical Transactions B, 11B, 199-207, 1980.