

## ESTUDIO DE LA PRODUCCIÓN DE SULFURO DE BARIO MEDIANTE ACTIVACIÓN MECÁNICA Y CARBORREDUCCIÓN

**D. Guzmán<sup>(1)</sup>, J. Fernández<sup>(1)</sup>, L. Valderrama<sup>(2)</sup>, S. Ordoñez<sup>(3)</sup>, P. Rojas<sup>(4)</sup> y C. Aguilar<sup>(5)</sup>.**

(1) Departamento de Metalurgia, Facultad de ingeniería, Universidad de Atacama y Centro Regional de Investigación y Desarrollo Sustentable de Atacama (CRIDESAT), CHILE.

(2) Departamento de Metalurgia, Facultad de ingeniería, Universidad de Atacama, CHILE

(3) Departamento de Metalurgia, Facultad de ingeniería, Universidad de Santiago de Chile, CHILE.

(4) Escuela de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, PUCV, CHILE.

(5) Instituto de Materiales y Procesos Termomecánicos, Facultad de Ciencias de la Ingeniería, Universidad Austral de Chile, CHILE.

E-mail (D. Guzmán): danny.guzman@cridesat.cl

### RESUMEN

En la manufactura de la mayoría de las sales de bario a partir de menas de baritina de alta ley (ley de  $\text{BaSO}_4 > 90\%$ ), se pueden identificar básicamente tres etapas: carborreducción, lixiviación/filtración y precipitación. De las tres etapas, la etapa de carborreducción, es la que más dificultades trae durante el proceso. El principal problema de esta etapa, radica en la lenta cinética de reacción. Considerando lo descrito, el presente trabajo tuvo como objetivo estudiar el efecto de la activación mecánica sobre la cinética y grado de conversión de la reacción de carborreducción. El trabajo experimental se dividió en dos etapas, en la primera de ellas, concentrado de baritina y carbón coque fueron sometidos a molienda bajo atmósfera de Ar, utilizando un molino SPEX 8000 D y una razón bolas:material de 10:1. Los polvos obtenidos fueron microestructural y morfológicamente caracterizados por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. La segunda etapa experimental, consistió en el estudio de la cinética de carborreducción, el cual se realizó mediante termogravimetría. Basados en los resultados obtenidos se pudo concluir que el proceso de activación mecánica promueve un íntimo contacto entre las partículas de baritina y carbón, además de propiciar un refinamiento microestructural y un aumento en el área superficial específica de los polvos (disminución del tamaño de partícula), lo cual trae acompañado una disminución de la temperatura de fin de reacción de 1573 a 1073 K. En cuanto al grado de conversión se comprobó una conversión total de la baritina a BaS.

### Tópico 1: Metalurgia Extractiva

**Palabras claves:** activación mecánica, carborreducción, sales de bario.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las rocas y minerales industriales presentan diversas ventajas comparativas frente a los minerales metálicos, desde el punto de vista geológico son más fáciles de extraer, no requieren de mucha inversión en maquinarias, equipos y personal, y su comercialización presenta más oportunidades debido a la gran cantidad de usos que poseen, teniendo relevancia para las actividades de los sectores químico-industrial, construcción, minero-metalúrgico, manufacturero, agroindustrial, entre otros.

En la manufactura de la mayoría de las sales de bario a partir de menas de baritina (con leyes superiores al 90 % de  $\text{BaSO}_4$ ), se pueden identificar básicamente 3 etapas [1]:

*Carborreducción:* el mineral de baritina molido y a veces acompañado de pequeñas cantidades de agentes catalizadores (carbonato de sodio, nitrato férrico entre otros), es carborreducido en hornos de lecho fluidizados o rotatorios, a temperaturas entre los 1073 y 1473 K, según las reacciones (1) y (2), con el objetivo de producir una pasta compuesta principalmente por BaS.



*Lixiviación/Filtración:* la pasta obtenida en el proceso de carborreducción es lixiviada en agua caliente y posteriormente filtrada, con el objetivo de separar el bario presente en el BaS de las impurezas insolubles tales como: sulfato de bario no transformado, compuestos de silicio, fierro, aluminio, manganeso, entre otros.

*Precipitación:* a partir de la solución rica en bario, pueden producirse una gran variedad de sales, entre las importantes podemos nombrar:

*Sulfato de bario:* esta sal se produce adicionando ácido sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a la solución obtenida en la etapa de lixiviación/filtración. El  $\text{BaSO}_4$  se emplea principalmente como relleno en las industrias de la pintura, papel y plásticos. En el campo médico se utiliza como medio de contraste de análisis de rayos X [2].

*Carbonato de bario:* esta sal se produce adicionando  $\text{Na}_2(\text{CO}_3)$  a la solución de bario o haciendo burbujear  $\text{CO}_2$  a través de ésta [3]. El  $\text{BaCO}_3$  se utiliza en la industria del vidrio, como aditivo para mejorar la fluidez [4].

*Hidróxido de bario:* El  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  se produce directamente de la solución obtenida de la lixiviación acuosa del BaS, utilizando oxígeno o aire enriquecido a temperaturas por debajo de los 323 K [5]. Esta sal se utiliza principalmente como aditivo en la industria de los lubricantes y como carga en la fabricación de termoplásticos [6].

Dentro del proceso productivo, la etapa de carborreducción es la fase que más dificultades presenta. El principal problema de esta etapa radica en la lenta cinética de la reacción, lo que implica el uso de elevadas temperaturas ( $\approx 1573$  K) y tiempos prolongados de proceso ( $\approx 10,8$  ks) [7]. La escasa investigación científica tendiente a solucionar este problema, se ha centrado principalmente en el rol de las impurezas sobre la cinética de reacción, debido a que éstas pueden reaccionar con la baritina, produciendo compuestos insolubles en agua, disminuyendo el grado de conversión [8-10].

El término activación mecánica fue introducido por Smekal (1952) [11], quien lo definió como un proceso por el cual una sustancia, aumenta su reactividad por efecto de la energía mecánica, sin cambiar su composición química. Este aumento de la reactividad, se debe principalmente al incremento del área superficial específica y a cambios en la estructura cristalina del material (refinamiento microestructural) [12]. El uso de la activación mecánica no es nuevo en el campo de la metalurgia extractiva, ya en el año 1973 Gerlach et al. [13], obtuvieron una patente que aplica este proceso a la lixiviación de minerales sulfurados. En este sentido, Baláz et al. [14-18] han estudiado el efecto de este proceso sobre la lixiviación de minerales sulfurados de Cu, Fe, Zn, Ag, Pb, encontrando aumentos en la cinética y grado de conversión de las reacciones de lixiviación.

A pesar de los buenos resultados obtenidos en la lixiviación de minerales sulfurados, hasta la fecha, el proceso de activación mecánica no ha sido testeado en la producción de sales de bario. Considerando lo expuesto, el presente trabajo tuvo como objetivo estudiar el efecto de la activación mecánica sobre la cinética y grado de conversión de la reacción de carborreducción de la baritina.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

**Materiales:** esta investigación se realizó con polvos de concentrado de baritina (ley de  $\text{BaSO}_4$  94%, granulometría 100% -104  $\mu\text{m}$ ) obtenidos mediante concentración gravitacional de depósitos minerales característicos de la región de Atacama, Chile y polvos de carbón coque (ley de C 96%, granulometría 100% - 104  $\mu\text{m}$ ).

**Molienda reactiva:** Las pruebas de activación mecánica fueron realizadas en un molino SPEX 8000 D. Las masas utilizadas de concentrado de baritina y carbono fueron de 3,14 g y 0,96 g, respectivamente. Todas las moliendas se realizaron bajo atmósfera inerte de Ar, utilizando una razón en masa de bolas:materia de 10:1. Los ciclos de trabajo constaron de 1,8 ks de molienda seguido de 1,8 ks de descanso. Los tiempos ensayados fueron de 3; 0,9; 1,8; 3,6; 10,8 y 36 ks. De modo de tener un punto de partida para comparar el efecto del tiempo de molienda sobre la morfología y distribución de fases, se fabricó una muestra utilizando únicamente mezcla mecánica. El procedimiento consistió en agitar la mezcla inicial de polvos mediante un molino SPEX 8000D, sin la incorporación de medios de molienda durante 0,6 ks.

**Carborreducción:** el efecto del tiempo de molienda sobre la cinética de carborreducción fue determinado mediante termogravimetría, utilizando un equipo SDT 2960 simultaneous DSC-TGA, TA instruments. Todas las pruebas fueron realizadas a una velocidad constante de calentamiento de 0,33 K/s bajo flujo de  $\text{N}_2$ .

**Caracterización:** La caracterización microestructural de los polvos fue realizada a través de difracción de rayos-X (DRX) utilizando un difractómetro Shimadzu XRD 6000 ( $K\alpha$  de Cu). El tamaño medio de cristalita del  $\text{BaSO}_4$  fue calculado mediante el método de Scherrer [19] utilizando la difracción del plano (002). La caracterización morfológica y evolución de las fases durante la molienda fue realizada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) en un equipo Jeol 5410.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 presenta el difractograma de rayos X de una muestra de concentrado de baritina antes de ser sometida al proceso de activación mecánica. Se aprecia que la muestra está compuesta principalmente por  $\text{BaSO}_4$  y una pequeña cantidad de  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ , la que no pudo ser eliminada en el proceso de concentración gravimétrica debido a su alta densidad (3800  $\text{kg m}^{-3}$ ). El valor promedio del tamaño de cristalita para el  $\text{BaSO}_4$  resultó ser 32 nm.

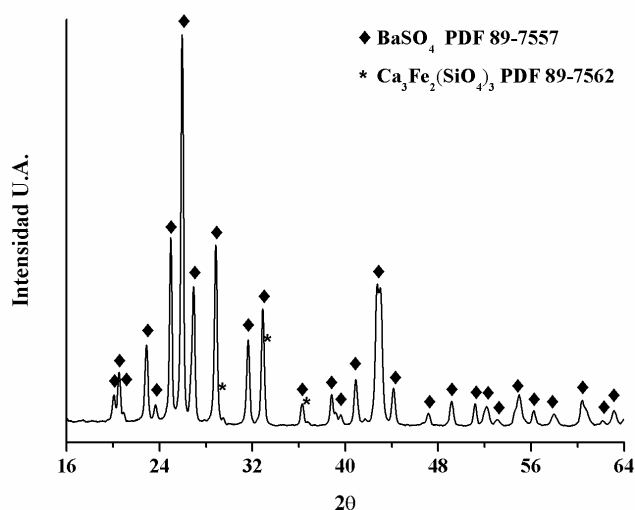


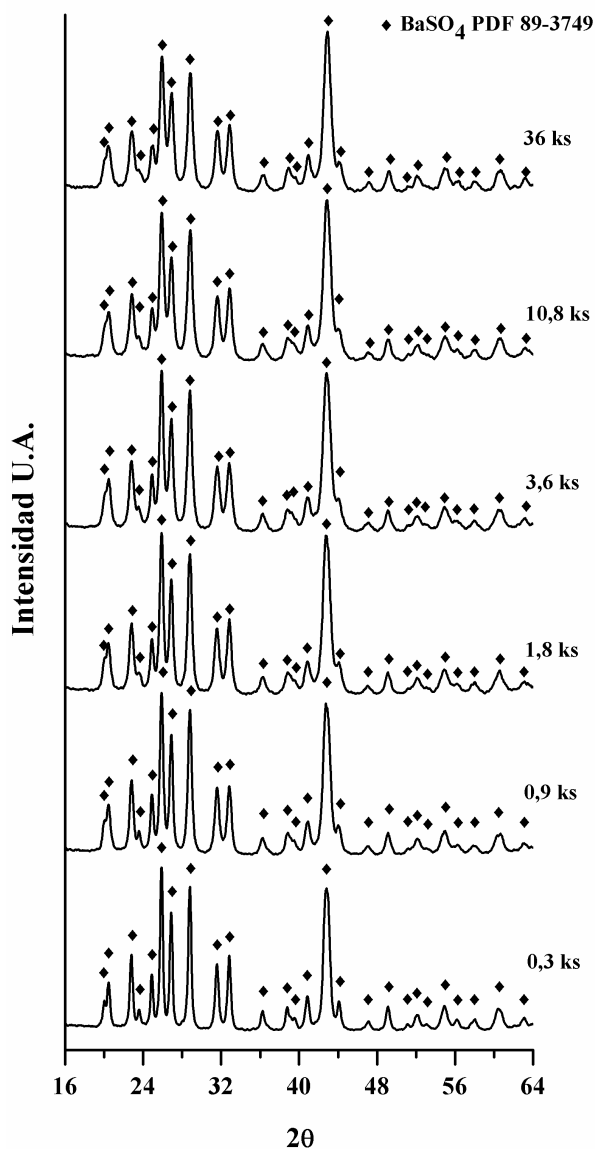
Figura 1.- Difractograma de difracción rayos X de muestra de concentrado de baritina

La figura 2 presenta la secuencia de difracciones de rayos X obtenidos a partir de las muestras sometidas a molienda. Los difractogramas presentados están normalizados con respecto a la intensidad máxima. En relación a la evolución de las fases, no se detectó la aparición de BaS durante el proceso de activación mecánica, con lo cual se concluye que bajo las condiciones ensayadas, la energía suministrada a los polvos no fue la suficiente para promover la reacción entre el  $\text{BaSO}_4$  y el carbono. Por otro lado, se observó que las líneas de difracción del  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ , existentes en la muestra sin activación mecánica (Figura 1), desaparecieron luego de 0,3 ks de molienda. Lo anterior se explica considerando el refinamiento

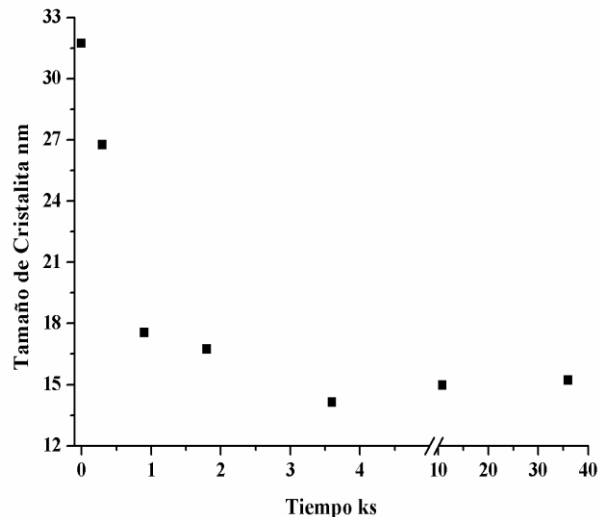
microestructural producido durante el proceso de activación mecánica, el cual puede promover la amorfización parcial o total de algunas especies cristalinas presentes en la muestra [20].

La Fig. 3 presenta la variación del tamaño promedio de cristalita del BaSO<sub>4</sub> con respecto al tiempo de activación mecánica. Es posible observar que el tamaño de cristalita disminuye drásticamente producto de los primeros 0,9 ks de molienda, pasando de 32 a 18 nm. A medida que el tiempo de molienda avanza, se aprecia una disminución en la velocidad de refinamiento microestructural, alcanzándose un tamaño de cristalita final de 15 nm para la muestra con 36 ks de molienda. El comportamiento descrito no es nuevo y ha sido reportado en bibliografía para otros sistemas [21]. Considerando que el BaSO<sub>4</sub> es un sólido iónico, el refinamiento microestructural se produce por vía de repetidas fracturas frágiles, más que por procesos de deformación plástica. Según Galán et al. [22] se alcanza un tamaño mínimo de cristalita, cuando el esfuerzo compresivo sobre una partícula individual se encuentra por debajo del esfuerzo necesario para su fracturar (el cual aumenta con la disminución de tamaño de partícula).

Con el objeto de estudiar la variación morfológica de los polvos y la distribución de las fases durante el proceso de molienda, muestras obtenidas mediante mezcla mecánica y activación mecánica (3,6 y 36 ks) fueron observadas mediante MEB, utilizando el modo electrones retrodifundidos. Adicionalmente, fueron realizados análisis de espectroscopia dispersiva de rayos X, cuyos resultados indicaron que las zonas oscuras visibles en las micrografías presentadas en la figura 4 correspondían a partículas de carbono, mientras las zonas claras correspondían a partículas de BaSO<sub>4</sub>.



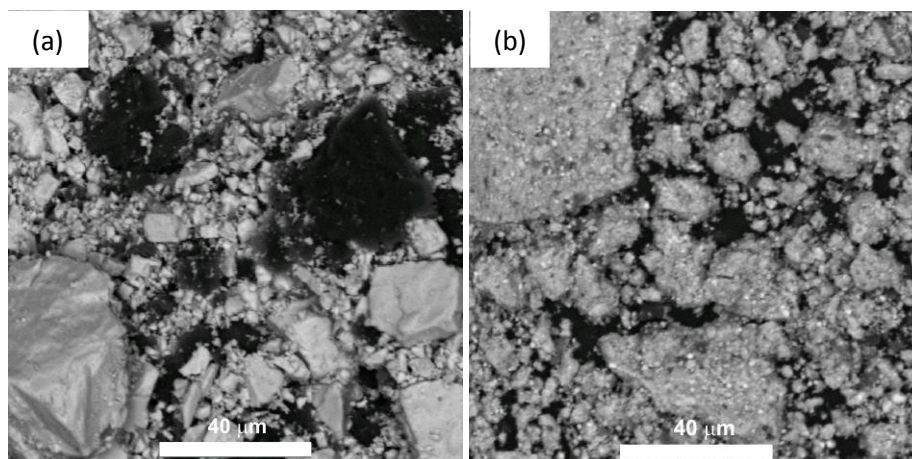
**Figura 2.-** Difractogramas de rayos X de muestras sometidas a diferentes tiempos de molienda.

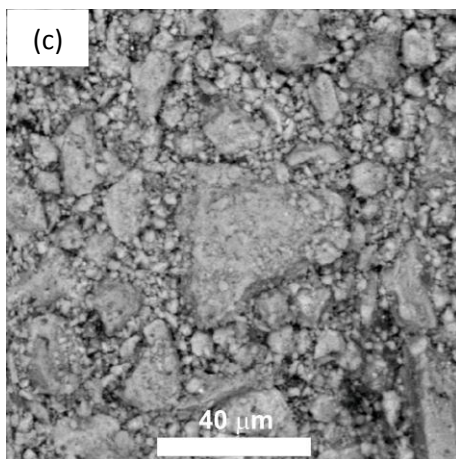


**Figura 3.** Variación del tamaño de cristalita del  $BaSO_4$  en función del tiempo de activación mecánica

La Fig. 4 (a) presenta una micrografía MEB de la muestra inicial de  $BaSO_4$  + carbono preparada mediante mezcla mecánica, en ella se puede observar la existencia de grandes aglomerados de carbono con diámetros aparentes superiores a  $40\ \mu m$ . En cuanto a la morfología de las partículas de  $BaSO_4$ , se aprecia que estas son de forma irregular, con una amplia distribución de tamaños, la que abarca de partículas submicrométricas aglomeradas a grandes partículas individuales con diámetros aparentes superiores a  $40\ \mu m$ . Basados en los resultados obtenidos, se concluye que no es posible obtener una muestra con una distribución homogénea de carbono y  $BaSO_4$  utilizando únicamente el proceso de mezcla mecánica.

En las figuras 4 (b) y 4 (c) se presentan micrografías de muestras obtenidas mediante 3,6 y 36 ks de activación mecánica. Se aprecia que la homogeneidad química de las muestras aumenta a medida que el tiempo de activación mecánica se incrementa, mejorando el contacto entre las partículas de  $BaSO_4$  y carbono. Se constata además una reducción de tamaño de las partículas de  $BaSO_4$ , lo que trae como consecuencia un aumento del área superficial específica de la muestra, originando la aparición de grandes aglomerados formados por  $BaSO_4$  y carbono.





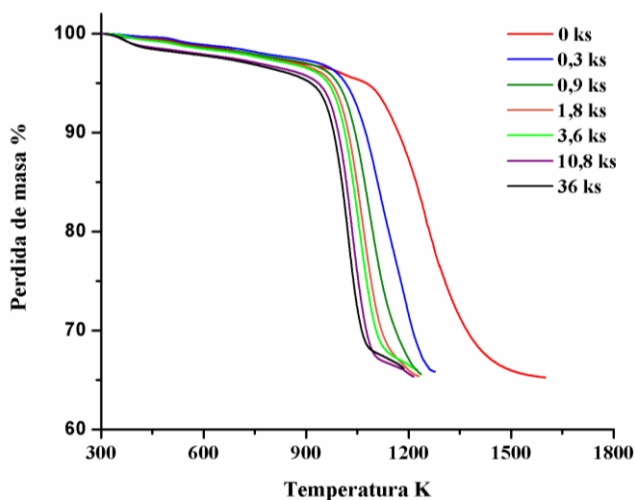
**Figura 4.-** Micrografías MEB obtenidas en modo electrones retrodifundidos de BaSO<sub>4</sub> + carbón sometidas a (a) mezcla mecánica, (b) 3,6 y (c) 36 ks de activación mecánica.

La figura 5 presenta las termogravimetrías de las muestras sometidas a diferentes tiempos de molienda. Analizando los resultados presentados, se concluye que el proceso de activación mecánica produce una disminución en la temperatura final de transformación del BaSO<sub>4</sub> a BaS de 1573 K a 1073 K, además provoca un aumento en la velocidad de dicha transformación.

En este sentido, un hecho importante de destacar es que el efecto de la activación mecánica sobre la cinética de la reacción es mayor durante los primeros 0.9 ks de molienda, donde la temperatura final de reacción disminuye de 1573 K a 1223 K. Lo anterior se encuentra relacionado con la alta velocidad de refinamiento microestructural, íntimo contacto BaSO<sub>4</sub> - carbón y la reducción del tamaño de partícula (aumento área superficial específica) logrados en los primeros tiempos de molienda.

Bajo las condiciones experimentales ensayadas, la pérdida de masa total teórica calculada estequiométricamente para la reacción BaSO<sub>4</sub> + 4C = 4CO(g) + BaS debería ser un 35 %, mientras que para la reacción BaSO<sub>4</sub> + 2C = 2CO<sub>2</sub>(g) + BaS debería ser de un 28%. Considerando lo anterior, y teniendo en cuenta que la pérdida de masa promedio indicada en las termogravimetrías fue de 34%, se puede establecer en una primera instancia que todo el BaSO<sub>4</sub> fue transformado a BaS.

Para verificar que la pérdida de masa apreciada en los análisis de termogravimetría correspondía a la transformación de BaSO<sub>4</sub> a BaS, se analizaron las muestras obtenidas luego del tratamiento térmico mediante difracción de rayos X. Un difractograma característico se aprecia en la figura 6. En esta figura se observa únicamente la presencia de BaS como fase cristalina, lo cual indica que el proceso de conversión de BaSO<sub>4</sub> a BaS, se completó bajo las condiciones experimentales ensayadas. Además, en la figura 6 se observa un levantamiento en el difractograma cerca de los 2θ = 25°, el cual es evidencia de la presencia de carbón no reaccionado.



**Figura 5.-** Termogravimetrías de muestras obtenidas con diferentes tiempo de activación mecánica.

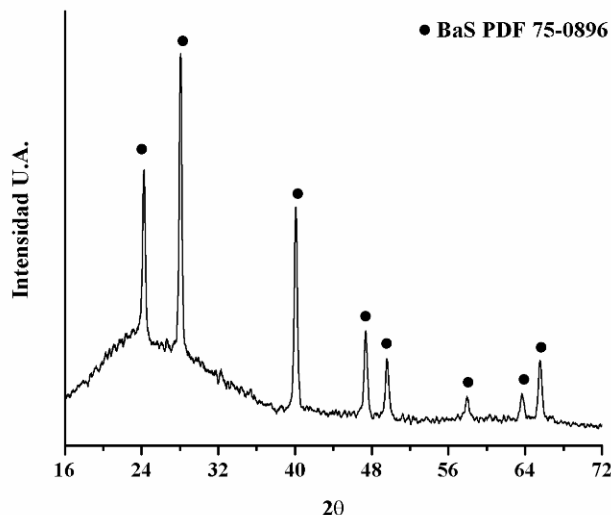


Figura 6.- Difractograma de rayos X de muestra sometida a tratamiento térmico.

#### 4. CONCLUSIONES

Basados en los resultados obtenidos se pudo concluir que el proceso de activación mecánica promueve un íntimo contacto entre las partículas de baritina y carbón, además de propiciar un refinamiento microestructural y un aumento en el área superficial específica de los polvos (disminución del tamaño de partícula), lo cual trae acompañado una disminución de la temperatura de fin de reacción de 1573 a 1073 K. En cuanto al grado de conversión se pudo determinar una conversión total de la baritina a BaS.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Centro Regional de Desarrollo Sustentable de Atacama (CRIDESAT), por el financiamiento de este trabajo, mediante el proyecto interno de investigación titulado “Desarrollo de tecnologías para la producción de sulfuro de bario (BaS) a partir de minerales existentes en la región de Atacama”.

#### 6. REFERENCIAS

1. G. M. Adhikari, J.J. Sudborough, H.E. Watson, “The production of barium salts from barites”; Journal of Indian institute of Science. Vol. 5 (1922), p. 83-106
2. D. Amirzadeh-Asl, J. Bäuml, U. Selter, “Process for production barium sulfate and thereof”; USA patent 7,501,110 B2, 2009.
3. J. Marwedel, E. Looser, “Process for making barium carbonate”; USA patent 1,615,515, 1927.
4. Y. Lee, “Method of producing barium carbonate”; USA patent 5,275,797, 1994.
5. H. Röhrborn, “Process for producing barium hydroxide”; USA patent 4,060,585, 1977.
6. B. Benning, “Production of barium hydroxide monohydrate”; USA patent 3,661,520, 1972.
7. M. Urqueta, “Obtención de sulfato de bario precipitado a partir de baritina de la región de Atacama”; Tesis de Ingeniería Civil en Metalurgia, Universidad de Atacama, Chile, 2008.
8. J. Booge, J. Koller, “Reduction of sulphate minerals and briquettes therefor”; USA patent 1.685.772, 1928.
9. A. Wuethrich, “Treatment of barites”; USA patent 2.163.388, 1939.
10. M. Starczewski, M. Switonska-Oskedra, T. Grzywaczewski, H. Pisarski, S. Gazda, G. Sybilsca, “Method of manufacturing barium sulphide”; USA patent 4.795.625, 1989.
11. A.G. Smekal, “Zum mechanischen and chemischen Verhalten von Calcitspaltflächen”; Naturwissenschaften, Vol. 39 (1952), p. 428-429.
12. H. Hu, Q. Chen, Z. Yin, Y. He, B. Huang, “Mechanism of mechanical activation for sulfides ores”; Trans. Nonferrous Met. Soc. China, Vol. 17 (2007), p. 205-213.

13. J.K. Gerlach, E.D. Gock, "Leaching behavior of mechanically activated sphalerite"; Ger. patent. 2.138,143, 1973.
14. P. Baláz, I. Ebert, "Oxidative leaching of mechanically activated sphalerite"; Hydrometallurgy, Vol. 27 (1991). p. 141-150.
15. P. Baláz, "Influence of solid state properties on ferric chloride leaching of mechanically activated galena"; Hydrometallurgy, Vol. 40 (1996). p. 359-368.
16. J. Ficeriová, P. Baláz, E. Boldizárova, "Combined mechanochemical and thiosulphate leaching of silver from a complex sulphide concentrate"; Int. J. Miner. Process, Vol. 76 (2005) p. 260-265.
17. M. Achimovicová, P. Baláz, J. Briancín, "The influence of mechanical activation of chalcopyrite on the selective leaching of copper by sulphuric acid"; Metabk, Vol. 45 (2006), p. 9-12.
18. M. Achimovicová, P. Baláz, "Influence of mechanical activation on selectivity of acid leaching of arsenopyrite"; Hydrometallurgy, Vol. 77 (2005), p. 3-7.
19. B. Cullity, "Elements of X ray diffraction"; 1978, Eds. Addison-Wesley Publishing Co.
20. C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling"; 2004, Eds. Marcel Dekker.
21. D. Guzmán, S. Ordoñez, C. Aguilar, P.A. Rojas, D. Serafini, L. Valderrama, W. Silva, "Lixiviación de  $\text{CuFeS}_2$  utilizando activación mecánica"; Anales SAM&CONAMET, 2009.
22. C. Galán, A. Ortiz, F. Guiberteau, L. Shaw, "Crystallite size refinement of  $\text{ZrB}_2$  by high-energy ball milling"; J. Am. Ceram. Soc., Vol. 92 (2009), p. 3114-3117.