

# OBTENCIÓN DE ANTIMONIO POR REDUCCIÓN DE TRIÓXIDO DE ANTIMONIO GASEOSO

Ing. Mario Zeballos Villegas  
Ing. Carlos Velasco Hurtado

## RESUMEN

*El procesamiento clásico de los concentrados de antimonita requiere de dos unidades de horno, donde se realizan la producción de trióxido de antimonio en polvo y la reducción de éste con carbón para obtener el régulo.*

*La obtención de antimonio metálico por reducción del trióxido gaseoso en el mismo horno de volatilización presenta varias ventajas, entre las principales están: una mejor utilización de la energía producida por las reacciones exotérmicas y la disminución del tiempo de proceso.*

*El trabajo de investigación realizado a escala de laboratorio en un reactor con zonas oxidante donde se volatiliza la antimonita, y reductora donde se obtiene el antimonio metálico, muestra que es posible la reducción del trióxido de antimonio gaseoso para obtener régulo, y que la temperatura tiene un efecto adverso sobre el grado de metalización, que se atribuye a la elevada estabilidad de la especie  $SbO_{(g)}$  a temperaturas elevadas. Los grados más elevados de metalización de antimonio se han obtenido a 700 °C.*

## INTRODUCCIÓN

El procesamiento clásico de los concentrados de antimonita, sigue un proceso de dos etapas:

1. Oxidación de la antimonita y volatilización del trióxido de antimonio:



Condensación del gas y obtención de trióxido de antimonio en polvo



2. Reducción carbotérmica del trióxido de antimonio y obtención del crudo de antimonio.



Esta forma de procesamiento requiere de dos unidades de hornos, con un sistema completo de condensación y filtros de mangas en el horno de producción de trióxido de antimonio. Existe elevado consumo de combustible y en general, los costos de procesamiento son elevados.

La posibilidad de obtener crudo de antimonio en un horno en el que se pueda efectuar ambas etapas simultáneamente, tiene evidentes ventajas.

- Existe una mejor utilización del calor producido por las reacciones de oxidación de la antimonita.
- No es necesario que el horno disponga de un sistema de enfriadores y filtros para la recuperación del trióxido de antimonio.
- Se disminuye el costo laboral y el de mantenimiento.

Carrera de Ingeniería Metalúrgica y  
Ciencia de Materiales  
Universidad Técnica de Oruro

- El proceso no incrementa la contaminación al medio ambiente por emisión de gases a la atmósfera, sino que mantiene los niveles de emisión de SO<sub>2</sub> en el mismo nivel que el proceso actual, y disminuye la emisión de gases producto de la combustión de hidrocarburos; ya que aprovecha mejor el calor generado por las reacciones exotérmicas.

Por estas razones, se ha realizado el estudio básico de la obtención de régulo de antimonio a partir de la antimonita; mediante un proceso de volatilización y reducción del óxido gaseoso a metal, en un solo reactor con zonas oxidante y reductora.

Se estudió el efecto de las siguientes variables: temperatura, flujo de oxígeno, concentración de oxígeno y tamaño de grano de carbón; tomando en cuenta la cantidad y calidad del régulo de antimonio obtenido como variables respuesta.

Las pruebas experimentales fueron realizadas con un concentrado de antimonita procedente de la Empresa Minera COMISAL, con la siguiente composición: 62.5% Sb, 24.3% S, 0.4% As, 0.02% Pb y 7.5% SiO<sub>2</sub>. El carbón vegetal utilizado tiene 78.0% de carbón fijo y 15.2% de material volátil.

## METODOLOGÍA

El equipo experimental utilizado en la experimentación se muestra en la figura 1; el mismo consta de un horno eléctrico (1), dentro está el crisol de mullita (2), dividido en dos zonas por medio del lecho de mullita (3) que está ubicado a 2.5 cm, de la superficie del mineral y sostiene el carbón (4); la parte inferior del crisol de mullita, una zona oxidante en la que se carga la antimonita (5).

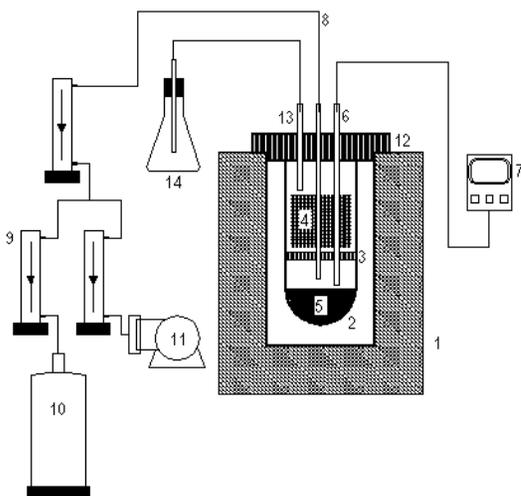


Figura 1. Esquema del equipo experimental

A una distancia de 0.5 cm., sobre la superficie del mineral atravesando el lecho de mullita, se ubican el termopar Pt-

10Rh-Pt (6) conectado al pirómetro (7) para medir la temperatura dentro el crisol y una lanza de mullita (8) para el soplado de los gases oxidantes; acoplado por medio de mangueras de plástico a los rotámetros (9), y éstos a su vez acoplados también por medio de mangueras plásticas al tubo de oxígeno (10) y/o a la bomba de aire (11). En la parte superior del crisol se tiene una zona reductora, hermetizada con una tapa de arcilla refractaria con tres perforaciones (12) para introducir el termopar, la lanza de mullita y un conducto de vidrio para la salida de gases de reacción (13), el cuál se ubica a 0.5 cm., del nivel de la cara inferior de la tapa; acoplada a un matraz de vidrio (14) para la colección de polvo producido.

En las pruebas experimentales, se pesaron 50 gr., de antimonita y 20 gr., de carbón vegetal secos. El tiempo para cada prueba fue de 20 minutos.

## RESULTADOS

Las pruebas experimentales permitieron la obtención de los siguientes datos:

- Peso de la fase "carbón".
- Peso de la fase "fundida".
- Peso de antimonio metálico adherido al distribuidor.
- Peso de antimonita adherida al crisol.

y los respectivos análisis químicos de las fases "carbón" y "fundida".

La denominada "fase carbón" está formada por el carbón en exceso cargado al horno, el antimonio metálico formado como consecuencia de la reducción, que se ubica sobre la superficie del carbón y también antimonita adherida al carbón. Esta fase se obtiene en la zona reductora del crisol.

En el fondo del crisol, en la zona oxidante, se obtiene la fase denominada "fundida", que está formada por antimonita no volatilizada y antimonio metálico que goteó de la zona reductora y que por su mayor peso específico, migra hacia el fondo del crisol.

En base a estos pesos y leyes; además de la estequiometría de las reacciones en cada zona del crisol, se han calculado los índices de comportamiento de la muestra en el proceso; los mismos que se muestran en los acápite siguientes.

## VOLATILIZACIÓN DE Sb<sub>4</sub>O<sub>6(G)</sub> DE LA ANTIMONITA

La antimonita cargada a la zona oxidante del crisol, es oxidada por el oxígeno inyectado por medio de la lanza de mullita y forma el Sb<sub>4</sub>O<sub>6</sub> volátil, que migra hacia la zona reductora.

Los resultados se reportan en las figuras 2 y 3. El % de antimonio volatilizado ha sido calculado con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ volatilizado} = \frac{\text{Sb cargado} - \text{Sb en antimonita residual}}{\text{Sb cargado}}$$

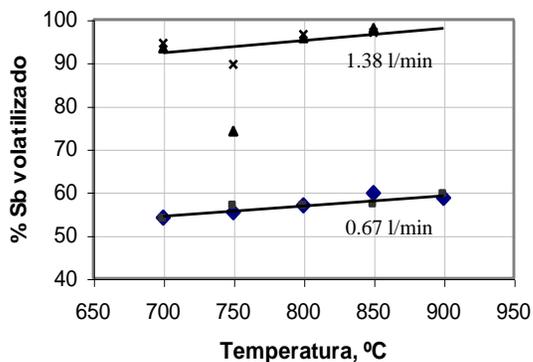


Figura 2. Influencia de la temperatura en la volatilización de antimonio, para diferentes flujos de oxígeno.

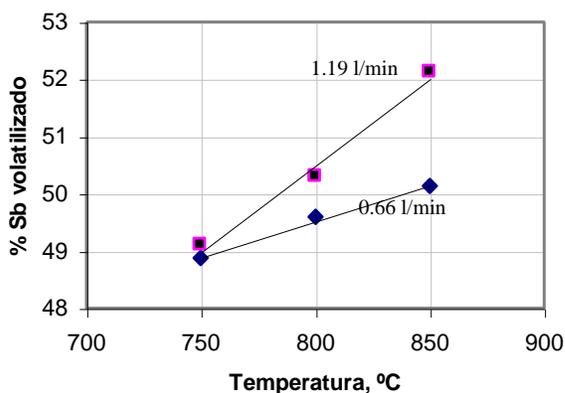


Figura 3. Influencia de la temperatura en la volatilización de antimonio, para diferentes flujos de aire.

Se observa que el incremento de la temperatura tiene una incidencia directa en la volatilización de antimonio, como se muestra en las figuras 2 y 3, en las que el porcentaje de antimonio volatilizado aumenta a medida que sube la temperatura, tanto cuando se volatiliza con oxígeno puro como con aire y mezcla aire/oxígeno. Este comportamiento tiene que ver con el incremento de la presión de vapor del  $Sb_4O_6(g)$  en equilibrio con el  $Sb_2O_3(s,l)$  con el aumento de la temperatura.

La concentración de oxígeno en el gas oxidante, es una variable que influye directamente en la volatilización del Sb, a medida que se incrementa la concentración de oxígeno de alimentación, el porcentaje de antimonio volatilizado aumenta notoriamente como se deduce de las anteriores figuras. La volatilización con aire atmosférico como gas oxidante (21%  $O_{2(g)}$ ), reporta los índices más bajos de porcentaje de volatilización en comparación con los resultados teniendo como gas oxidante aire enriquecido con oxígeno (72%  $O_{2(g)}$ ), siendo el oxígeno puro (100%  $O_{2(g)}$ ) que reporta los índices más altos de volatilización y metalización de antimonio. Este es un

comportamiento lineal del grado de volatilización con la concentración de oxígeno que ha sido observado por otros investigadores [1] [2].

## REDUCCIÓN DEL TRIÓXIDO DE ANTIMONIO GASEOSO

El antimonio metálico se forma en la zona reductora del horno por medio de la reacción de los óxidos gaseosos de antimonio, el monóxido de carbono y el carbón.

Además de la temperatura, el caudal de gases y la concentración de los mismos; se ha estudiado la influencia de la variable tamaño de partícula del carbón a dos niveles; 1 mm. y 2 mm., de diámetro promedio.

En las figuras 4 a 6, se muestran los resultados del porcentaje de metalización de antimonio obtenido para las diferentes variables.

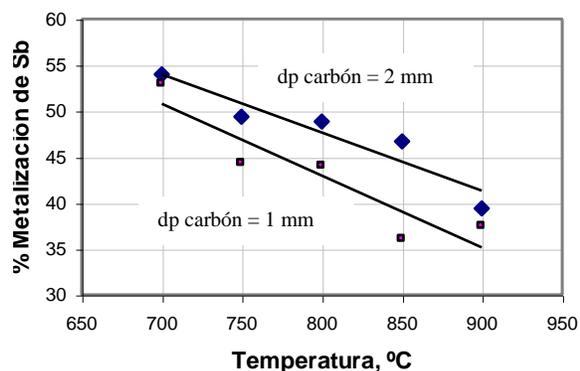


Figura 4. Influencia de la temperatura en la metalización de antimonio, para flujo de oxígeno en la volatilización de 0.67 l/min.

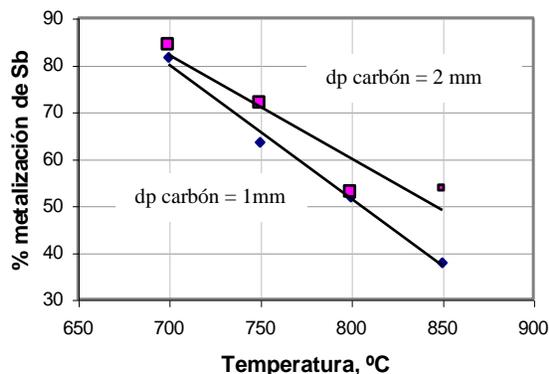


Figura 5 Influencia de la temperatura en la metalización de antimonio, para flujo de oxígeno en la volatilización de 1.38 l/min.

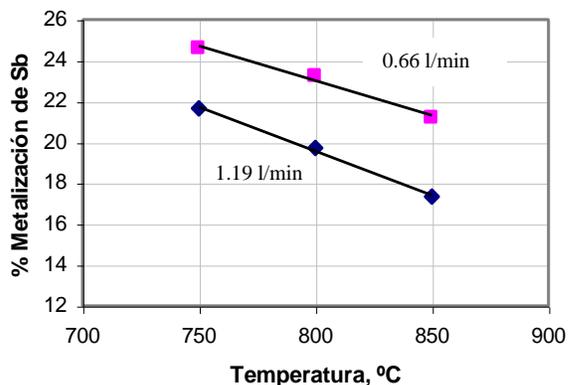
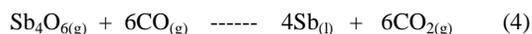


Figura 6. Influencia de la temperatura en la metalización de antimonio, para diferentes flujos de aire en la volatilización, y reducción con carbón de 2 mm.

La fase gaseosa está formada por los gases  $Sb_4O_6$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  y  $SO_2$ , dependiendo de las condiciones de experimentación. Estos gases ascienden de la zona oxidante del reactor y al atravesar el lecho de carbón, reaccionan con éste formando el antimonio elemental de acuerdo a las reacciones:



El diagrama de equilibrio del sistema Sb - S - O - C (figura 7), muestra la complejidad del sistema y las diferentes especies que se pueden formar como producto de las reacciones de los gases de la zona oxidante con el carbón.

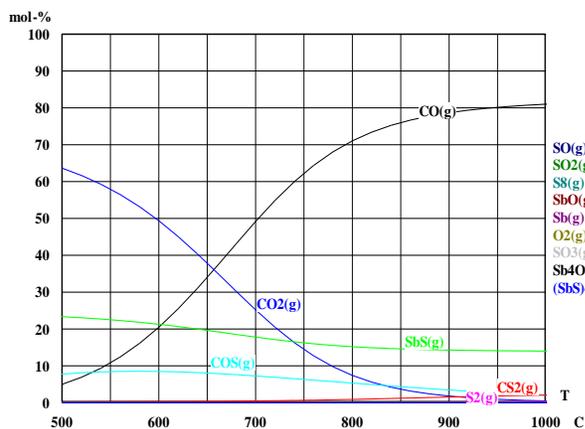
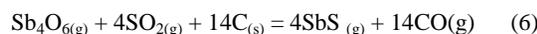


Figura 7. Equilibrio del sistema Sb - S - O - C.

En este sistema en condiciones de equilibrio, no es posible la formación de antimonio metálico; el  $Sb_4O_6(g)$  en presencia de  $C(s)$  y  $SO_2(g)$  y ausencia de oxígeno se transforma en  $SbS(g)$  a temperaturas mayores a 860 °C de acuerdo a la reacción:



Si existe oxígeno en la mezcla gaseosa, este reacciona con el carbón para producir  $CO(g)$  y  $CO_2(g)$ .

A temperaturas menores a 860 °C; dependiendo de la temperatura; los productos de reacción son  $CO(g)$ ,  $CO_2(g)$ ,  $SbS(g)$ ,  $COS(g)$  y  $CS_2(g)$ .

Para poder evaluar el comportamiento de este sistema complejo; es conveniente en primer lugar estudiar el sistema más simple S - O - C. Una representación del equilibrio de este sistema se muestra en la figura 8, en el que se tienen las especies estables a diferentes temperaturas y para una alimentación con exceso de  $C(s)$  y  $SO_2(g)$ , en ausencia de oxígeno libre

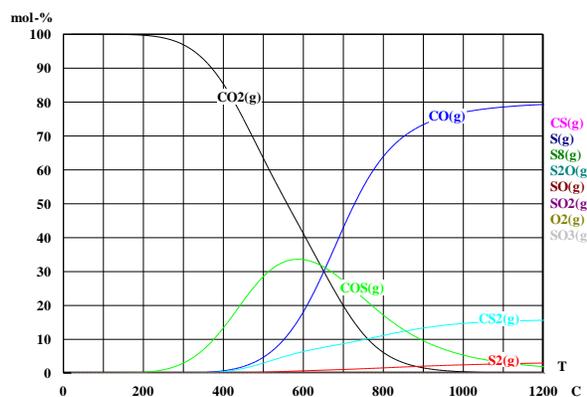


Figura 8. Equilibrio en la fase gaseosa del sistema S-O-C en función de la temperatura, para una relación con exceso de carbón y  $SO_2(g)$ .

A las temperaturas en las que se realizó la experimentación, en ausencia de oxígeno libre, el  $SO_2(g)$  es reducido por el  $C(s)$  hasta  $S_2(g)$  formando además, como productos de reacción  $CO_2(g)$  y  $CO(g)$ .

Es importante anotar que en este sistema, la producción de los gases  $COS$  y  $CS_2$  es mínima a cualquier temperatura y proporción de oxígeno.

La influencia de la presencia de oxígeno en el sistema puede ser evaluada a partir de la figura 9, que muestra el equilibrio de este sistema a 800 °C en función de la proporción de oxígeno en el sistema. Se observa que el oxígeno reacciona preferentemente con el  $S_2(g)$  oxidándolo hasta  $SO_2(g)$ , se produce también una oxidación en menor grado del  $CO(g)$  hasta  $CO_2(g)$ .

El equilibrio del sistema Sb - C - O como una función de la temperatura se muestra en la figura 10, para las fases gaseosa y condensada. Esta figura muestra las diferentes especies que se forman debido a la reacción del  $Sb_4O_6(g)$  formado en el proceso de volatilización con el  $CO(g)$  de la zona reductora del crisol.

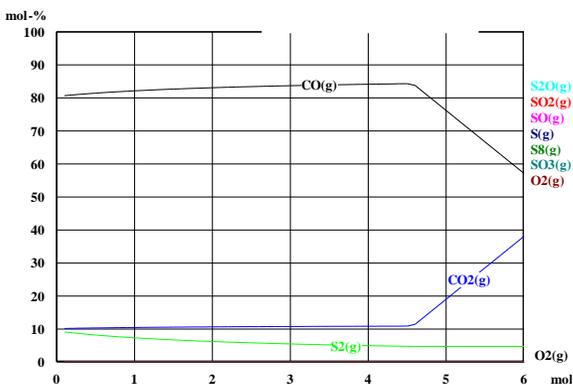


Figura 9. Influencia de la concentración de oxígeno en el equilibrio S-O-C a 800 °C.

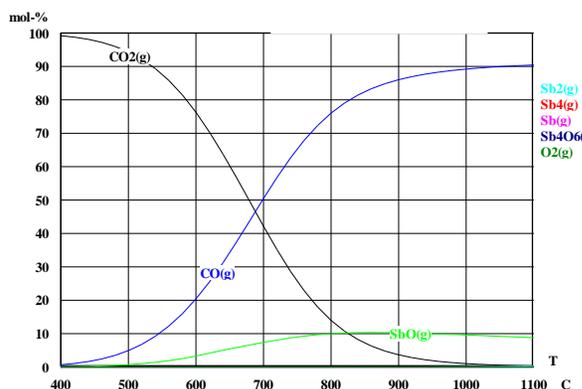


Figura 10 a). Equilibrio del sistema Sb-O-C, considerando un exceso de carbón (fase gaseosa).

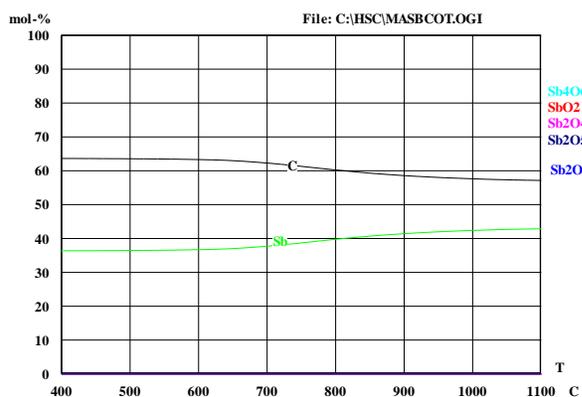


Figura 10.b). Equilibrio del sistema Sb-O-C ; considerando un exceso de carbón (fases condensadas).

Esta figura muestra que es posible la reducción del  $Sb_4O_6(g)$  hasta  $Sb(l)$ , sobre todo a bajas temperaturas; la eficiencia de reducción se ve desfavorecida por la formación del  $SbO(g)$  a temperaturas elevadas, gas muy estable que no es posible reducirlo a antimonio elemental en el rango de temperaturas estudiado.

La presencia de oxígeno elemental en el sistema no afecta la formación del Sb metálico ni la alta estabilidad del  $SbO(g)$ , solamente aumenta el consumo de carbón.

Los resultados experimentales obtenidos muestran un mejor grado de metalización a temperaturas bajas de experimentación y un descenso lineal del grado de metalización con el incremento de la temperatura.

El  $SO_2(g)$  que proviene de la oxidación del azufre del sulfuro en la etapa de volatilización y que es reducido hasta  $S_2(g)$  en la zona de reducción, puede reaccionar con el oxígeno libre de la mezcla gaseosa presente en la zona de reducción, para formar el  $SO_2(g)$  o con el antimonio líquido para formar el  $SbS(g)$  como se vio en el equilibrio del sistema Sb-S-O-C; de acuerdo a las reacciones:



TABLA 1. Valores de energía libre, para las reacciones 7 y 8. [3]

TEMPERATURA, °C	$\Delta^\circ G$ , Kcal. (Reacción 7)	$\Delta^\circ G$ , Kcal. (Reacción 8)
700	-138.810	-159.038
800	-135.288	-161.832
900	-131.774	-164.584

Las energías libres para estas reacciones muestran que el  $S_2(g)$  reacciona con preferencia con el antimonio antes que con el oxígeno, imposibilitando la obtención de antimonio metálico como producto final del proceso. Sin embargo, la velocidad de esta reacción, se ve limitada por la pequeña superficie de las gotas de antimonio líquido formadas por la reducción y disponibles para reaccionar con el azufre gaseoso; en tanto que la reacción entre  $S_2(g)$  y oxígeno al producirse en un sistema homogéneo gaseoso, no tiene la limitación del área de contacto entre reaccionantes, por lo tanto, tendrá una cinética de reacción más rápida en comparación con la reacción heterogénea de formación del  $SbS(g)$ .

Esta diferente cinética de reacción del  $S_2(g)$  con oxígeno y el antimonio líquido, permite explicar porqué se obtiene antimonio metálico en las pruebas experimentales realizadas .

La disminución del grado de metalización con el incremento de la temperatura, se debe a la formación del  $SbO(g)$  (figura 10), especie gaseosa que se forma de manera preferente a temperaturas elevadas; como se mostró anteriormente, no es posible reducirlo carbotérmicamente y también por la formación de una pequeña cantidad de  $SbS(g)$  según la reacción (8).

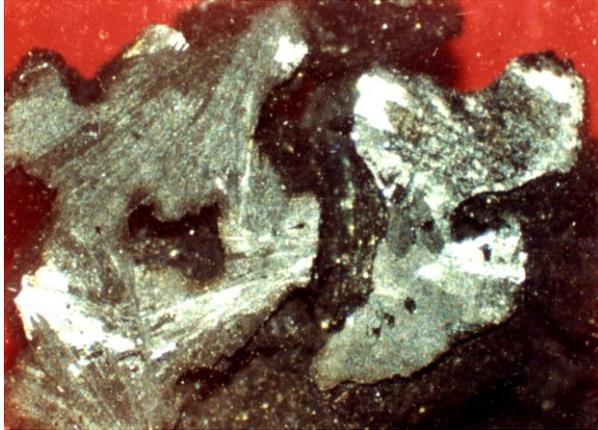


Figura 11. Antimonio metálico obtenido por reducción de trióxido de antimonio gaseoso.

## CONCLUSIONES

Del estudio realizado, se puede concluir lo siguiente:

- Es posible la obtención de antimonio metálico por reducción del  $Sb_4O_6(g)$ , mediante carbón en un solo reactor, en el cual se realicen de manera simultánea las operaciones de volatilización y reducción.
- El estudio del equilibrio termodinámico del sistema Sb-O-S-C muestra, que no es posible la producción de antimonio metálico por reducción carbotérmica del Sb, debido a que la formación del  $SbS(g)$  es energéticamente más favorable que la reducción hasta metal. Sin embargo, la cinética heterogénea lenta de la formación de  $SbS(g)$  en comparación con la de reducción carbotérmica del  $Sb_4O_6(g)$ , permite la obtención de metal.
- La metalización de antimonio es sensible al incremento de temperatura, observándose que a mayor temperatura la producción de antimonio metálico disminuye en forma considerable, debido a que al elevarse la temperatura se forma en el horno la especie gaseosa  $SbO$  y se acelera la formación de  $SbS(g)$ .
- El flujo de gas oxidante influye en la cinética de volatilización, mejorando la velocidad de producción de  $Sb_4O_6(g)$ , debido a que el proceso de volatilización está controlado por la difusión de oxígeno a través de la capa límite gaseosa.
- Se ha encontrado una dependencia lineal entre el porcentaje de antimonio volatilizado y la concentración de oxígeno en el gas oxidante. El exceso de oxígeno tiene

un efecto adverso sobre la eficiencia de metalización y eleva el consumo de carbón.

- La temperatura de 700 °C es la temperatura óptima para la reducción del trióxido de antimonio gaseoso.

## REFERENCIAS

1. Velasco H.C., "Cinética de la Volatilización de Trióxido de Antimonio producido por Oxidación de Antimonita". Primer Congreso de Metalurgia y Ciencia de Materiales. Oruro. 1994.
2. Wuth Wolfgang. "Consideraciones Termodinámicas y Cinéticas sobre la Volatilización". 2<sup>da</sup> Edición. Editorial FNI. Oruro. 1980.
3. Cálculos en base a los datos de Barin, Ihsna. Thermochemical data of pure substances. República Federal Alemana, 1993.
4. Velasco H.C., "Equilibrio en el Sistema Sb – O a Temperaturas Elevadas". Revista Metalúrgica N° 14. FNI – UTO. 1996.
5. Velasco H.C., "Volatilización de Trióxido de Antimonio". Guía de Laboratorio Met – 315. 1998.
6. Joffré E.J., "Vaporización en la metalurgia extractiva del antimonio". Perfil Minero Metalúrgico N° 15. IIMM. 1980.
7. Barin Y., O.Knacke y O. Kubaschewski., "Thermochemical Properties of Inorganic Substances". Suplemento. 1977, Berlín: Springer – Verlag.
8. Kubaschewski O., et.al., "Materials Thermochemistry", 6<sup>th</sup> Edición, Oxford, Pergamon Press.
9. Velasco H.C., "Aspectos teóricos de la fusión con volatilización de concentrados de antimonita". Revista Metalúrgica N° 15, 1997.
10. Bray J.L. "Metalurgia Extractiva de los Metales no Ferreos". N. York: Wiley, 1947.
11. Mariscal P. Antonio, "Antimonio". Editorial. Imprenta y Librería Renovación Ltda..1972.
12. Gilchrist J.D., "Extraction Metallurgy". 2<sup>th</sup> Edición Oxford: Pergamon. 1980.
13. Salas C.A., et. al., "Procesamiento de Minerales en Epocas de Crisis". Parte II. Minerales de Antimonio. Revista Metalúrgica N° 20. FNI – UTO. Julio de 2000.
14. Li T. y Hager J.P. "New Chemistry for the recovery and separation of arsenic and antimony". Colorado Schools Mines. 1996.