

Reducción directa de ZnS

Carlos Velasco Hurtado

Ingeniero Metalúrgico, M. Sc. Tecnologías de Protección Ambiental

Jefe de Laboratorio de Pirometalurgia

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

cvelascohu@yahoo.es

Resumen

Se realiza un estudio termodinámico para evaluar la posibilidad de producir zinc metálico por reducción directa de concentrados de ZnS, que tengan como impureza principal sulfuros de hierro. Se muestran los equilibrios en los sistemas Fe-S-O y Zn-Fe-S-O a la temperatura de 1,250 °C, y a partir de ellos, se presentan las condiciones termodinámicas bajo las cuales se puede desarrollar el proceso.

Palabras clave: Reducción de zinc, reducción directa, equilibrio de fases, sistema Zn-S-O, sistema Zn-Fe-S-O.

Direct reduction of ZnS

Abstract

It's presented a thermodynamic study to assess the possibility of producing metallic zinc by direct reduction of concentrates of ZnS, whose main impurity are iron sulfides. The equilibriums in the Fe-S-O and Zn-Fe-S-O systems at the temperature of 1,250 °C are shown, and from these, the thermodynamic conditions under which the process can be developed are presented.

Keywords: Zinc reduction, direct reduction, phase equilibrium, Zn-S-O system, Zn-Fe-S-O system.

Redução direta de ZnS

Realiza-se um estudo termodinâmico para avaliar a possibilidade de produção de zinco metálico por redução direta de concentrados de ZnS, que tenham como impureza principal sulfetos de ferro. São apresentados os equilíbrios nos sistemas Fe-S-O e Zn-Fe-S-O a temperatura de 1,250 ° C, e a partir destes, são apresentadas as condições termodinâmicas nas quais o processo pode ser desenvolvido.

Palavras chave: Redução de zinco, redução direta, equilíbrio de fases, sistema Zn-S-O, sistema Zn-Fe-S-O.

Introducción

El zinc es uno de los tres metales más importantes de la minería boliviana, junto a la plata y el estaño. Las reservas de zinc del país son de 5.2 millones de TMF, mientras que la producción en el 2013 fue del orden de 0.4 millones de TMF (3% de la producción mundial, octavo lugar en la lista de productores). La mayor producción corresponde a la minería mediana, siendo la principal empresa productora la Minera San Cristóbal, que

aporta aproximadamente con el 53% del zinc producido en el país. Toda la producción es exportada como concentrados, ya que el país no cuenta con una planta metalúrgica para su tratamiento.

Actualmente se discute la posibilidad de instalar en el país una planta de tratamiento con un horno de tecnología Ausmelt que se lo utilice para obtener óxido de zinc a partir de la oxidación

de zinc al estado de vapor producido por reducción directa de los concentrados sulfurosos. El óxido de zinc producido, se lixiviaría con ácido sulfúrico y se obtendrían cátodos por electrólisis, en un circuito clásico de lixiviación-electrólisis. La ventaja metalúrgica del proceso radica en que el fierro presente en los concentrados queda retenido en la escoria, evitándose de esta manera los problemas técnicos y ambientales que trae la presencia de este metal en los procesos de tostación - lixiviación - electrólisis.

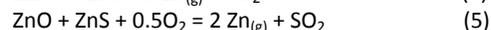
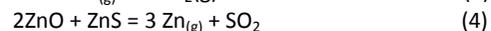
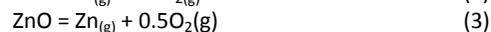
El trabajo presenta un estudio termodinámico del proceso de reducción directa de los sulfuros de zinc, con el objeto de evaluar las condiciones en las que se desarrollaría el proceso.

El sistema Zn-S-O

La posibilidad de reducir directamente el ZnS para obtener zinc metálico ha sido estudiado por Yazawa [1], Davey y Turnbull [2], Foo, Whellock, y Gelmer [3], entre otros investigadores [4, 5, 6, 7, 8], que en base a la termodinámica del proceso y estudios experimentales afirman que es posible obtener zinc al estado de vapor por medio de la oxidación del sulfuro con una atmósfera controlada de oxígeno y a temperatura elevadas.

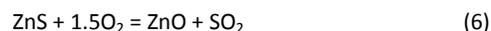
Yazawa, considera que soplando oxígeno sobre esfalerita pura, se puede obtener zinc metálico gaseoso y por condensación de éste, zinc líquido, con elevadas recuperaciones.

A temperaturas elevadas, las probables reacciones de formación de zinc gaseoso, son las siguientes:



La reacción (1) representa la reacción de reducción directa del ZnS, las reacciones (2) y (3) consideran la descomposición del ZnS o del ZnO, y en las reacciones (4) y (5), el vapor de zinc se produce por una interacción entre el ZnO y el ZnS.

El ZnS también puede oxidarse a ZnO de acuerdo a la reacción:



Las especies condensadas consideradas en estas reacciones tienen puntos de fusión muy elevados, el ZnS funde a 1,718 °C y el ZnO tiene una temperatura de fusión de 1,972 °C.

En la siguiente tabla, se muestran las energías libres de estas reacciones, en el rango de 1,000 a 1,400 °C.

Tabla 1. Energías libres estándar de las posibles reacciones de producción de $\text{Zn}_{(g)}$, en kcal.

Temperatura °C	Reacción 1	Reacción 2	Reacción 3	Reacción 4	Reacción 5	Reacción 6
1,000	-32.75	31.61	49.96	67.21	17.25	-82.68
1,100	-35.72	26.88	45.10	54.47	9.38	-80.81
1,200	-38.70	22.18	40.26	41.82	1.56	-78.95
1,300	-41.65	17.51	35.44	29.24	-6.21	-77.10
1,400	-44.59	12.87	30.66	16.73	-13.95	-72.25

Los valores de energía libre mostrados en la tabla permiten ver que el ZnS se oxidará preferentemente a ZnO (reacción 6). También es posible que para proporciones de O_2/ZnS menores (1 mol de oxígeno por mol de ZnO), la reacción de oxidación vaya en el sentido de la formación de zinc gaseoso (reacción 1).

De las reacciones entre las fases condensadas ZnO y ZnS, la reacción (5) es más probable que suceda, sobre todo a temperaturas mayores a 1,200 °C, en las que presenta una

energía libre negativa. Puesto que el ZnS en presencia de oxígeno pasará preferentemente a formar ZnO y no así vapor de zinc, se debe considerar la posibilidad que en el proceso de reducción directa, la formación del zinc elemental se dé por medio de una reacción entre ZnO y ZnS.

Las entalpías de estas reacciones se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 2. Entalpías de las reacciones 1) a 6), en Kcal.

Temperatura °C	Reacción 1	Reacción 2	Reacción 3	Reacción 4	Reacción 5	Reacción 6
1,000	5.72	91.98	112.10	229.93	117.83	-106.38
1,100	5.35	91.56	111.73	228.8	117.08	-106.38
1,200	5.02	91.18	111.34	227.69	116.36	-106.31
1,300	4.69	90.79	110.93	226.54	115.61	-106.24
1,400	4.34	90.39	110.50	225.34	114.85	-106.16

Todas las reacciones que tienen zinc gaseoso como producto son reacciones endotérmicas, sólo la oxidación del ZnS hasta ZnO es una reacción altamente exotérmica.

Los diagramas de estabilidad de fases condensadas en equilibrio con una fase gaseosa, de los sistemas metal-azufre-oxígeno, son una buena herramienta para el estudio de las condiciones de equilibrio en procesos metalúrgicos de tratamiento de sulfuros.

En el caso del proceso de obtención de zinc gaseoso a partir del ZnS, el diagrama de equilibrio en el sistema Zn-S-O mostrado en la figura 1, dibujado para especies con actividades iguales a la unidad, permite ver que en la región de composiciones de O₂ y SO₂ en las que se ha dibujado el diagrama, se tienen las fases sólidas ZnS, ZnO y zinc líquido en equilibrio con una fase gaseosa compuesta por O₂, S₂, SO₂ y vapor de zinc.

En el diagrama se han incluido las isóbaras correspondientes al zinc al estado gaseoso, las líneas verticales representan al zinc gaseoso en equilibrio con ZnO (reacción 3), y las líneas inclinadas al zinc gaseoso en equilibrio con ZnS (reacción 1). Estas isobaras permiten ver que la presión de zinc en equilibrio con una fase condensada es inversamente proporcional a las presiones parciales de O₂ y SO₂. Las isobaras se cruzan sobre la línea bivariante que representa la frontera entre las zonas de estabilidad del ZnO y el ZnS (reacción 5). Sobre esta línea, se tiene la mayor presión parcial de SO₂ en equilibrio con una concentración dada de vapor de zinc. El diagrama también muestra las isóbaras para las presiones de 0.1 y 0.01 atmósferas de SO₂, que corresponden a composiciones de SO₂ de 10 y 1%, respectivamente, que es un rango de composiciones que se tiene normalmente en procesos metalúrgicos de oxidación de sulfuros con aire.

La zona de composiciones gaseosas del oxígeno del aire alimentado como gas oxidante y del SO₂ producto de la reacción de oxidación están representados por el cuadrado de color oscuro.

Las mayores presiones de zinc se las obtiene sobre la línea bivariante ZnO/ZnS, y para el rango de composiciones de SO₂ entre 0.1 y 0.01 atmósferas, presentan valores menores a 0.08 atmósferas.

Las figuras 2 y 3 representan el sistema Zn-S-O cuando se tienen actividades de las especies condensadas menores a la unidad. De manera general, con la disminución de la actividad de la especie ZnO, las líneas de presión del vapor de zinc se desplazan hacia la parte inferior y hacia la izquierda del diagrama, es decir, a menor actividad de ZnO se tiene una menor presión de vapor de zinc en equilibrio.

La variación de la presión de vapor de zinc sobre la línea bivariante ZnO-ZnS en función de las actividades de ZnO y ZnS, calculada a partir de la constante de equilibrio de la reacción 5, y mostrada en las figuras 4 y 5, muestra que para obtener elevadas presiones de vapor de zinc, es necesario mantener la

actividad del ZnO lo más elevada posible, y bajas concentraciones de SO₂ y O₂.

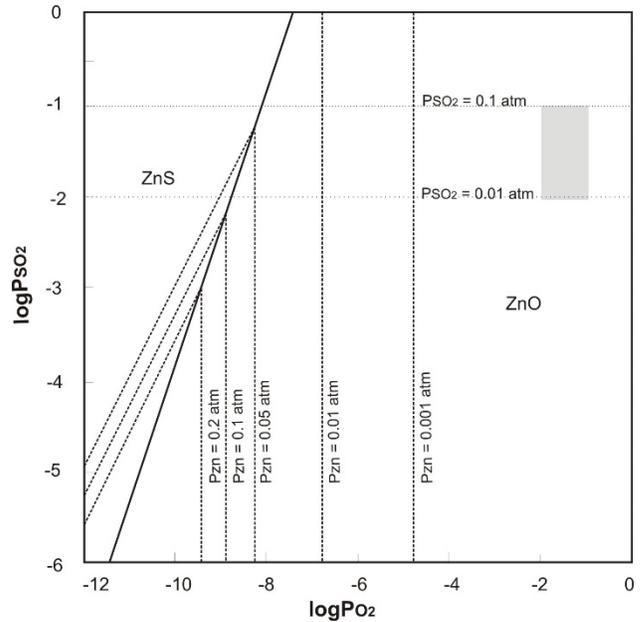


Figura 1. Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Zn-S-O₂ a 1,250 °C, para compuestos puros.

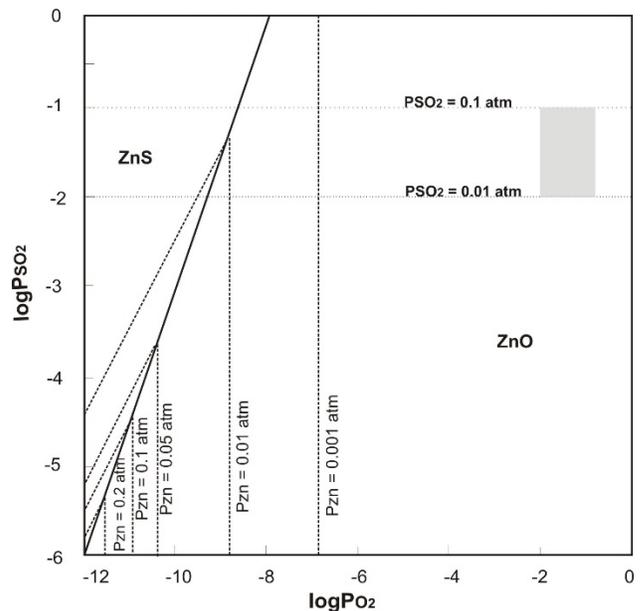


Figura 2. Diagrama de estabilidad de fases del sistema Zn-S-O a 1250 °C en función de la composición de la fase gaseosa, para a_{ZnS} = 0.6, a_{ZnO} = 0.4.

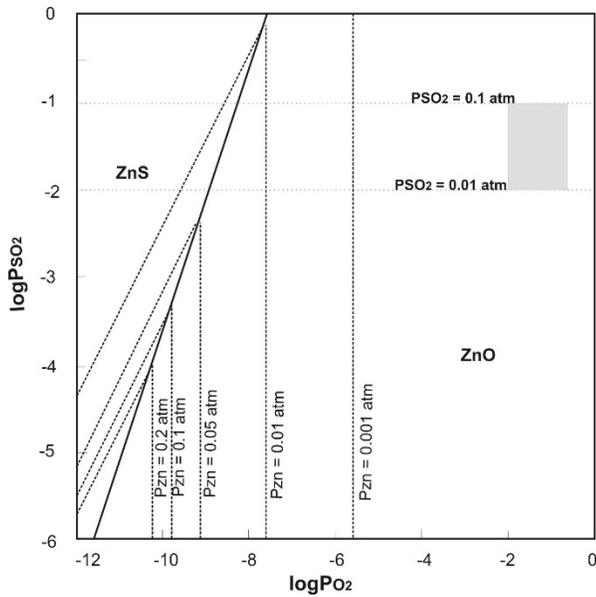


Figura 3. Diagrama de estabilidad de fases del sistema Zn-S-O a 1250 °C en función de la composición de la fase gaseosa, para $a_{ZnS} = 0.6$, $a_{ZnO} = 0.1$.

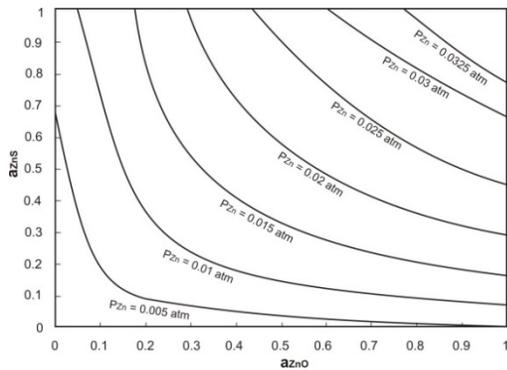


Figura 4. Presión de zinc en función de las actividades de ZnO y ZnS a 1,250 °C, una presión de SO₂ de 0.05 atm y presión de O₂ de 10⁻⁹ atm.

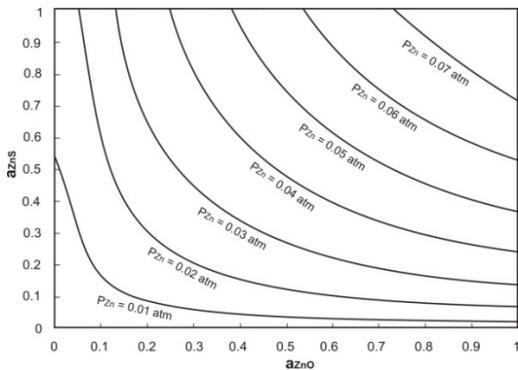


Figura 5. Presión de zinc en función de las actividades de ZnO y ZnS a 1,250 °C, para una presión de SO₂ de 0.01 atm y presión de O₂ de 10⁻⁹ atm.

La figura 6 permite evaluar el efecto de la temperatura; en ella se muestra los productos presentes en el sistema en condiciones de equilibrio a diferentes temperaturas para un sistema cerrado, en el cual se oxida esfalerita pura con oxígeno con una razón molar de ZnS/O₂ de 1. Se observa que aproximadamente a 1,200 °C, comienza a formarse alguna cantidad de zinc gaseoso, que se va incrementando a medida que la temperatura aumenta. Hasta la temperatura de 1,450 °C, se tiene como producto de las reacciones ZnO, y a temperaturas mayores, existe como única fase condensada ZnS no reaccionado. Un horno es un sistema abierto en el que de manera continua se van extrayendo los gases del proceso (Zn, SO₂, O₂, N₂), de acuerdo al principio de Le Chatelier, este hecho favorece para que la reacción (1) vaya de izquierda a derecha en el sentido de la formación de zinc gaseoso, disminuyendo por tanto la proporción de ZnO formado.

Estos diagramas permiten ver también que una vez formado el zinc gaseoso y este elemento abandone la zona de reacción, puede fácilmente re-oxidarse a ZnO o regenerar el ZnS durante el enfriamiento, por la presencia de oxígeno y SO₂ en la corriente de gases de horno.

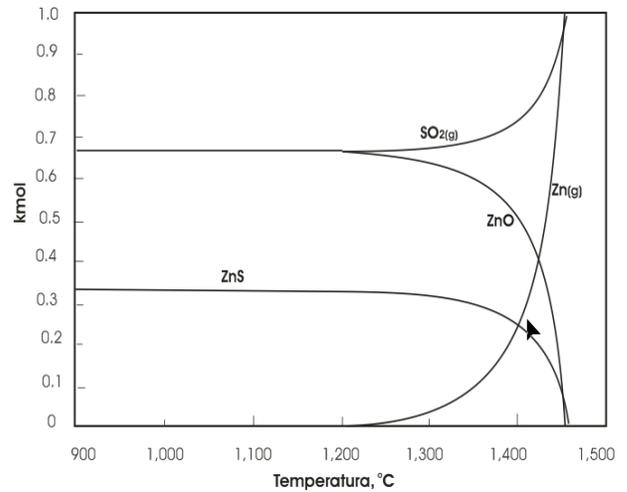


Figura 6. Composiciones de equilibrio en función de la temperatura del sistema Zn-S-O para una razón de alimentación molar ZnS/O₂ = 1.

En el estudio del equilibrio del sistema Zn-S-O, se ha evaluado la posibilidad de que el ZnS se evapore a ZnS_(g). La presión de vapor de ZnS en equilibrio con ZnS sólido no está bien estudiada, como lo muestran los valores del $\lg P_{ZnS}$ que han sido representados frente a temperatura en la figura 7, en los que son apreciables las discrepancias existentes entre los datos tomados de Kuvachevsky [9], Barin K'nacke [10], y los calculados con el software HSC 6.0, que utiliza los valores obtenidos por Mills [11]. A pesar de estas discrepancias, se puede ver que aún a temperaturas de 1,400 °C, la presión del ZnS gaseoso es muy baja, razón por la que no se han estudiado las reacciones de equilibrio con este compuesto.

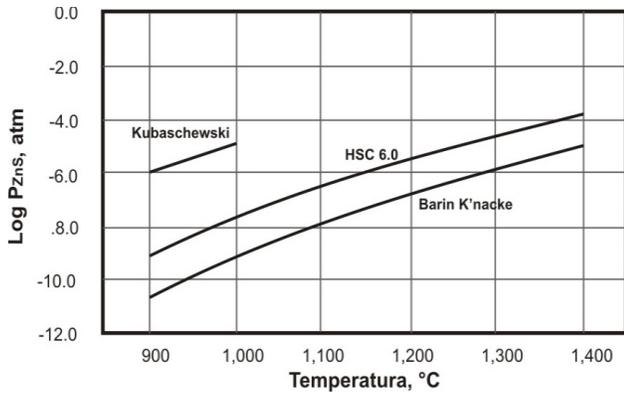


Figura 7. Presiones de vapor del ZnS en equilibrio con ZnS sólido, calculadas con datos de diferentes autores.

Sistema Zn-Fe-S-O

Los minerales de zinc contienen como impureza principal sulfuros de hierro bajo la forma de pirrotita o pirita, y también, en el caso de la marmatita, este mineral de zinc contiene en su hasta aproximadamente 36% de FeS por sustitución del ZnS en su estructura cristalina. Durante el proceso de oxidación del sulfuro de zinc, también se oxidan estos sulfuros de hierro presentes en la carga. En la figuras 7 y 8, se muestran los diagramas de estabilidad de fases del sistema Zn-Fe-S-O a 1,250 °C, para diferentes actividades de las especies condensadas.

En el diagrama se puede observar que en la región de presiones de oxígeno muy bajas y elevadas presiones de SO₂, son estables los sulfuros ZnS y FeS; la oxidación de estos sulfuros da lugar a la formación de los óxidos ZnO y FeO como fases separadas, cuya zona de estabilidad se sitúa a la derecha de la zona de estabilidad de sulfuros. Para condiciones más oxidantes, se produce la formación de una fase sólida de alto punto de fusión denominada “ferrita”(ZnFe₂O₄), por una reacción entre los óxidos de zinc y hierro. Si se tiene una mayor proporción de ZnO que el requerido para formar ferrita, el exceso de ZnO forma una fase separada en equilibrio con la fase ferrita. La zona de composiciones de la fase gaseosa donde es estable la fase ferrita es más grande cuanto menor sea la actividad del ZnO, como se puede observar comparando las figuras 8 y 9.

En las condiciones de presión de oxígeno más cercanas a la presión atmosférica, son estables la magnetita (espinela), una fase sólida que tiene punto de elevado, y ZnO, que se encuentran compartiendo el mismo área de estabilidad, pero se encuentran como fases separadas. Su formación es favorecida por elevadas actividades de FeO en la escoria.

En los diagramas mencionados, las líneas bivariantes FeS/FeO están representadas con línea segmentada, y la bivalente ZnS/ZnO con línea llena.

A las reacciones de oxidación del sistema Zn-Fe-S mostradas anteriormente, se añaden las siguientes:

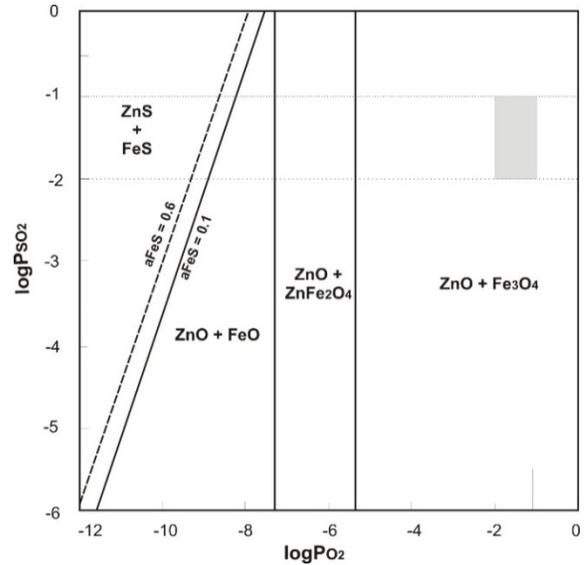
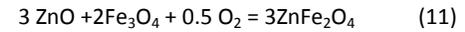
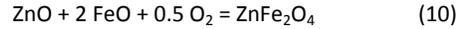
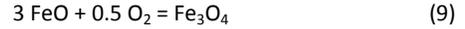
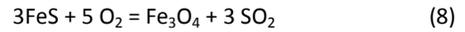
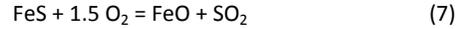


Figura 8. Diagrama de estabilidad de fases del sistema Zn-Fe-S-O a 1250 °C en función de la composición de la fase gaseosa, para $a_{\text{ZnS}} = 0.6$, $a_{\text{ZnO}} = 0.4$, $a_{\text{FeO}} = 0.6$ y diferentes actividades de FeS.

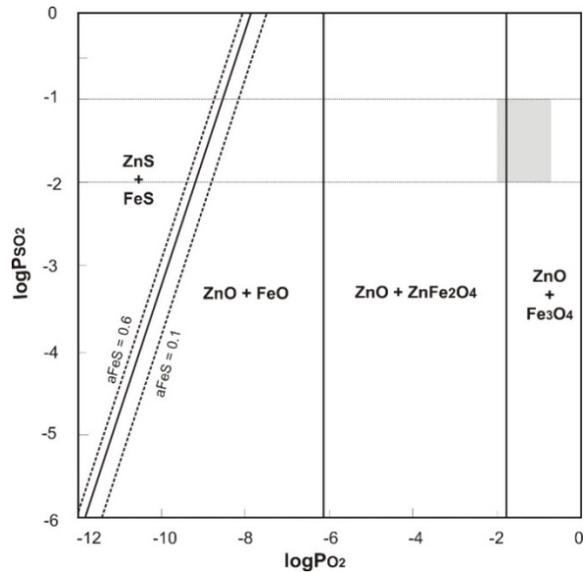


Figura 9. Diagrama de estabilidad de fases del sistema Zn-Fe-S-O a 1250 °C en función de la composición de la fase gaseosa, para $a_{\text{ZnS}} = 0.6$, $a_{\text{ZnO}} = 0.1$, $a_{\text{FeO}} = 0.6$ y diferentes actividades de FeS.

La tabla 3 muestra las energías libres de estas reacciones a diferentes temperaturas, y en la tabla 4, se muestran los

respectivos calores de reacción.

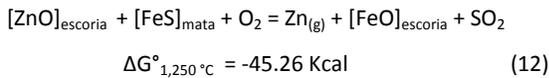
Tabla 3. Energías libres estándar de las reacciones de oxidación de las especies de hierro en el sistema Zn-Fe-S-O, en kcal.

Temperatura °C	Reacción 7	Reacción 8	Reacción 9	Reacción 10	Reacción 11
1,000	-87.96	-303.36	-39.49	-37.65	-33.97
1,100	-86.05	-295.25	-37.09	-35.15	-31.26
1,200	-84.32	-287.63	-34.64	-32.64	-28.57
1,300	-81.91	-277.91	-32.24	-30.13	-25.91
1,400	-79.55	-268.18	-29.54	-27.45	-23.28

Tabla 4. Entalpías de las reacciones 6) a 10), en kcal.

Temperatura °C	Reacción 7	Reacción 8	Reacción 9	Reacción 10	Reacción 11
1,000	-112.2	-406.6	-69.9	-69.5	-68.8
1,100	-112.3	-407.0	-70.2	-69.6	-68.3
1,200	-120.2	-430.9	-70.4	-69.6	-67.9
1,300	-120.1	-430.9	-70.2	-69.7	-67.5
1,400	-114.2	-430.8	-88.3	-81.3	-67.3

La mezcla de ZnS y FeS fundidos formará una fase mata, mientras que los óxidos fundidos serán parte de una fase escoria. El FeS tiene un fuerte potencial reductor, y en un sistema en el que se suministra oxígeno de manera continua, y que permita un buen contacto entre estas fases, es posible la siguiente reacción entre mata y escoria:



$$K_{12} = \frac{P_{\text{SO}_2}}{P_{\text{O}_2}} \left[\frac{a_{\text{FeO}}}{a_{\text{ZnO}}}_{\text{esc.}} \right] * \frac{P_{\text{Zn}}}{[a_{\text{FeS}}]_{\text{mata}}}$$

Tabla 5. Energías libres, entalpías de reacción y constantes de equilibrio para la reacción 12).

Temperatura, °C	ΔH° , Kcal	ΔG° , Kcal	K
1,000	-0.11	-37.99	3.33×10^6
1,100	-0.55	-40.95	3.30×10^6
1,200	-8.83	-44.06	3.44×10^6
1,300	-9.14	-46.44	2.83×10^6
1,400	-3.68	-48.88	2.43×10^6

La reacción es favorecida por actividades elevadas de ZnO y FeS, actividades de FeO pequeñas, y presiones de SO₂ menores a la presión de oxígeno.

La figura 10, muestra una ampliación del diagrama de equilibrio Zn-Fe-S-O en la zona que corresponde a las líneas de equilibrio

sulfuro/óxido, para actividades de los sulfuros con igual valor a las actividades de los óxidos. Este diagrama permite ver que en esas condiciones, se forman tres zonas de estabilidad: hacia la izquierda la zona de estabilidad de la fase mata (ZnS + FeS), en el centro las fases FeO y ZnS, y hacia la derecha la fase escoria (ZnO + FeO). En estas condiciones, no es posible que se produzca la reacción 12), ya que no hay una zona de composición de la fase gaseosa común para estas especies. Para que la reacción se produzca, es necesario que las líneas de equilibrio FeS/FeO y ZnS/ZnO se superpongan, de manera de garantizar el contacto entre mata y escoria.

Como los componentes del proceso se disuelven en la mata y la escoria, existe un equilibrio entre ambas fases, que puede ser representado por la reacción:



Los valores negativos de la energía libre de esta reacción, muestran que las especies FeS y ZnO pueden reaccionar para regenerar el ZnS.

Tabla 6. Energías libres, entalpías de reacción y constantes de equilibrio para la reacción 13).

Temperatura, °C	ΔH° , Kcal	ΔG° , Kcal	K
1,000	-5.84	-5.28	8.05
1,100	-5.90	-5.23	6.81
1,200	-13.85	-5.36	6.25
1,300	-13.83	-4.79	4.63
1,400	-8.02	-4.29	3.64

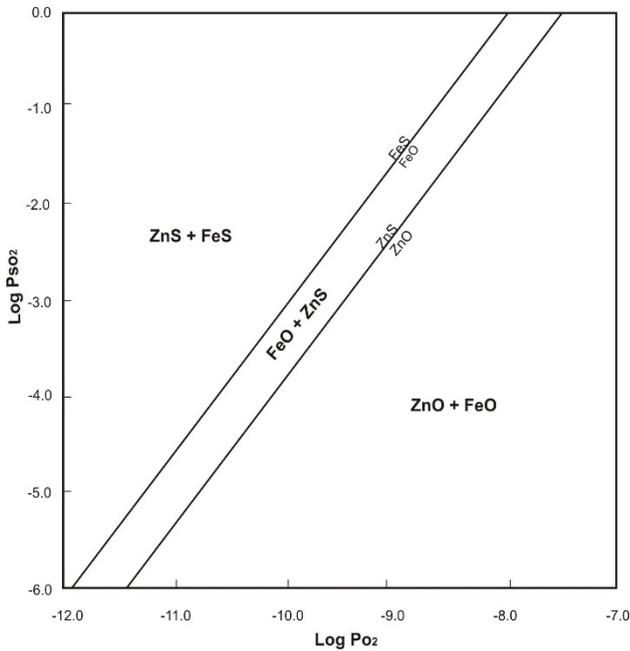


Figura 10. Equilibrio entre las fases ZnS, FeS y FeO a 1,250 °C, en función de la composición de la fase gaseosa, para $a_{ZnS} = a_{FeS}$ y $a_{ZnO} = a_{FeO}$.

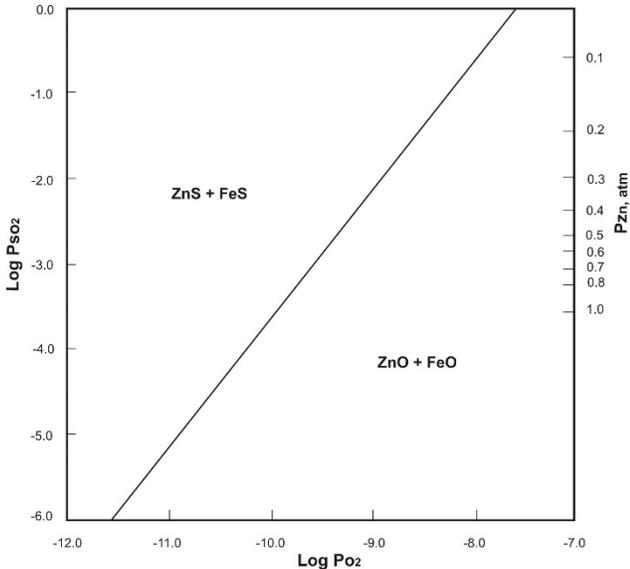


Figura 11. Presión de zinc en el sistema Zn-Fe-S-O a 1,250 °C en función de la composición de la fase gaseosa, para $a_{FeO} = 0.3$, $a_{FeS} = 0.4$, $a_{ZnS} = 0.6$, $a_{ZnO} = 0.4$.

Las reacciones 12) y 13) suceden de manera paralela, para composiciones de SO_2 y O_2 que se ubiquen sobre la línea bivalente ZnS,FeS/ZnO,FeO de la figura 11. Para tenga lugar la

reducción del ZnS para formar zinc gaseoso, las actividades de las especies reaccionantes deben cumplir con la condición:

$$\lg \left[\frac{a_{FeS}}{a_{FeO}} \right] = \log K_{13} + \lg \left[\frac{a_{ZnO}}{a_{ZnS}} \right]$$

Como se puede observar en la escala derecha de la figura 11, que muestra la presión de zinc calculada a partir de la reacción 12), es posible alcanzar elevadas presiones de este elemento, inclusive mayores que las que se alcanzan para la reacción $ZnS + 2ZnO = 3 Zn + SO_2$, que se muestran en las figuras 2 y 3.

La actividad del ZnO en este proceso puede ser evaluada a partir de la constante de equilibrio de la reacción 13), como:

$$[a_{ZnO}]_{escoria} = \left[\frac{a_{ZnS}}{a_{FeS}} \right]_{mata} * \frac{[a_{FeO}]_{escoria}}{K_{13}}$$

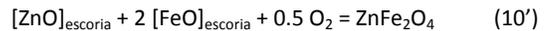
A partir de esta expresión, se puede ver que para conseguir elevadas actividades de ZnO en la escoria, necesarias para promover la formación de zinc gaseoso de acuerdo a la reacción 12), se necesita un ratio ZnS/FeS en la mata lo más grande posible. Sin embargo, concentraciones elevadas de ZnO en la escoria elevan su punto de fusión, e incrementan su viscosidad.

El FeS, también contribuye a disminuir la presencia de magnetita en el sistema, compuesto que tiende a ser reducido por la reacción:



De esta manera, en el sistema siempre existirá competencia entre la producción de magnetita por la oxidación del oxígeno, y la reducción de la magnetita por las fases sulfurosas.

El FeO de la escoria, por combinación con el ZnO en un ambiente oxidante forma ferritas de zinc de acuerdo a la reacción:



Este compuesto tiene un punto de fusión elevado y se separa de la escoria como un sólido. En el proceso, no es deseable que se formen una elevada proporción de ferritas por los problemas de manejo de escoria que ocasiona. Se evita parcialmente su formación elevando la temperatura del horno y manteniendo actividades elevadas de ZnO en la escoria.

El efecto de la temperatura sobre la composición de equilibrio en este sistema es mostrado en la figura 12, para el caso de una alimentación compuesta por cantidades equimolares de FeO y ZnO en un ambiente con exceso de oxígeno. Se puede observar que a cualquier temperatura, el hierro tiende principalmente a formar ferrita $ZnFe_2O_4$, y solo una pequeña proporción se oxida para formar Fe_2O_3 o Fe_3O_4 . Además, se observa que con el incremento de la temperatura disminuye la proporción de ferrita formada.

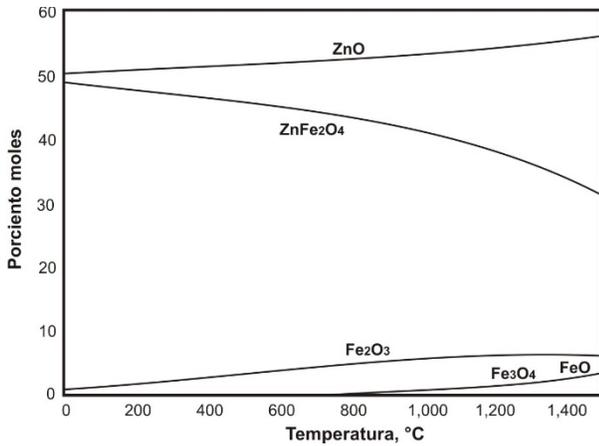


Figura 12. Composición de equilibrio en el sistema Zn-Fe-O en función de temperatura, para un sistema inicialmente compuesto por cantidades equimolares de ZnO y FeO, con exceso de oxígeno.

La mezcla gaseosa que abandona el baño estará formada por zinc al estado gaseoso, SO_2 , O_2 , N_2 y H_2O y CO_2 provenientes de la combustión del combustible. El zinc es un metal muy reactivo y en presencia de oxígeno, será oxidado a ZnO por inversión del sentido de la reacción 3):



Esta reacción tiene una cinética bastante rápida, y es favorecida por una disminución de la temperatura, como se puede observar en la figura 6. Yazawa [1], Foo [3], entre otros investigadores, muestran también que una proporción importante de zinc gaseoso puede ser convertido a ZnS por la presencia de SO_2 en los gases, aunque su cinética es más lenta que la de formación del ZnO. Esta tendencia del zinc a oxidarse es desfavorable para un proceso en el cual se tenga el objetivo de obtener zinc metálico por enfriamiento y condensación, pero se convierte en una ventaja si se aprovecha esta propiedad para obtener por medio de este proceso ZnO de elevada ley libre de hierro, que pueda ir a un proceso de lixiviación – electrólisis para obtener zinc metálico, en lugar del proceso tradicional de tostación – lixiviación – electrólisis, en el cual el hierro es una impureza que ocasiona la formación de ferritas en la tostación; la porción de este metal que pasa a la solución en el proceso de lixiviación debe ser precipitada, ocasionando problemas de separación sólido-líquido y la formación de residuos que pueden ocasionar problemas en su deposición.

Conclusiones

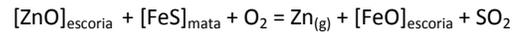
Del estudio realizado, se puede concluir lo siguiente:

- Termodinámicamente es posible la reducción directa del ZnS a la temperatura de 1,250 °C o mayores para obtener zinc al estado gaseoso. En el sistema Zn-S-O, la reacción química que permite la obtención de metal es:

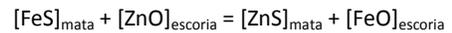


El ZnO se lo obtiene por oxidación parcial del ZnS.

- En el caso del sistema Zn-Fe-S-O, la presencia de sulfuros de hierro lleva a la formación de una mezcla de sulfuros fundidos ($\text{ZnS} + \text{FeS}$) que forman una fase mata. Por reacción de la mata fundida con oxígeno, se oxidan simultáneamente el ZnS y el FeS. Los óxidos obtenidos pasan a formar parte de la escoria.
- La reacción que permite la obtención de zinc elemental gaseoso en los sistemas Zn-Fe-S-O es:



Esta reacción sucede de manera paralela a la reacción de equilibrio entre mata y escoria:



Ambas reacciones ocurren a lo largo de la línea bivalente $\text{ZnS}+\text{FeS}/\text{ZnO}+\text{FeO}$. Los valores de energía libre muestran que la reacción de formación del zinc gaseoso prevalecerá sobre la reacción de equilibrio entre mata y escoria.

- Para conseguir elevadas presiones de zinc, necesarias para lograr elevadas extracciones de este elemento, se requiere mantener una elevada actividad de ZnO en la escoria. Sin embargo, elevadas concentraciones de ZnO en la escoria ocasionan una elevación en la temperatura del líquido, y un incremento de la viscosidad.
- El rol del FeO en la escoria es disolver al ZnO formado por oxidación del ZnS. Este compuesto, como se muestra en las reacciones químicas mostradas en éste trabajo, tiene un rol importante sobre los equilibrios de sistema. De acuerdo a la reacción 12), si se tienen actividades elevadas de FeO en la escoria, se favorece la formación de zinc gaseoso, sin embargo, también se favorecerá la formación de las fases sólidas magnetita y ferrita.
- Valores bajos en las actividades de ZnS ó FeS en la fase mata, ocasionan que las líneas de equilibrio ZnO/ZnS y FeS/FeO en el sistema Zn-Fe-S-O se separen, y aparezca una zona donde son estables el ZnS y el FeO, como se muestra en la figura 11). En estas condiciones, sólo es posible producir zinc gaseoso por medio de la reacción entre ZnO y ZnS, que como se mostró anteriormente, produce presiones de zinc menores comparadas con las producidas en la reacción entre ZnS y FeO.
- El proceso requiere de un control estricto de la atmósfera gaseosa del horno. Presiones elevadas de oxígeno llevan inevitablemente a la formación de hematita y magnetita sólidas, o a la formación de ferritas, compuestos sólidos que dificultan el proceso y el manejo del horno.

- Las reacciones de oxidación del ZnS (reacción 6) y del FeS (reacciones 7 y 8), son reacciones bastante exotérmicas. El calor liberado por estas reacciones puede contribuir a disminuir el consumo de energía para el proceso.
 - El zinc gaseoso que sale del baño fundido, se oxidará hasta ZnO, debido a la presencia del oxígeno no reaccionado o que ha sido alimentado en exceso para quemar el combustible. Esta es una dificultad que no ha sido superada por la tecnología actual para obtener zinc metálico por este proceso, pero permite la obtención de ZnO de elevada pureza y libre de hierro, que puede ir a lixiviación ácida para luego recuperar el zinc por electrólisis, con amplias ventajas tecnológicas.
 - La reducción directa de ZnS presente en concentrados con elevado contenido de sulfuros de hierro puede ser una alternativa para la obtención de ZnO de elevada pureza, conseguido por la oxidación del zinc gaseoso obtenido en el proceso, si se consigue un buen control de las presiones de oxígeno y SO₂, de manera de evitar la formación de los compuestos sólidos magnetita y ferrita.
6. HOANG, J., REUTER M. A., MATUSEWIZ, R., HUGHES, S., PIRET, N. "Top submerged lance direct zinc smelting". *Minerals Engineering*. Elsevier. Vol. 22, Pg. 742-751, 2009.
 7. VERNON, P. N., BURKS, S. F. "The application of Ausmelt technology to base metal smelting, now and in the future". *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*. Pag. 89-98. Mayo/Junio de 1977.
 8. HUGHES, S.; REUTER, M., BAXTER, R., KAYE, A. "Ausmelt technology for lead and zinc processing". En: *Lead and Zinc 2008*. The Southern African Institute of Mining and Metallurgy. 2008
 9. KUBASCHEWSKI, ALCOCK. *Metallurgical thermochemistry*. 5ta edición. Oxford, Inglaterra: The Pergamon textbook. 1979.
 10. BARIN, I., KNACKE, O., KUBASCHEWSKI. *Thermochemical properties of inorganic substances*, suplemento. Düsseldorf, Alemania: Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1977. ISBN 3-514-00192-8.
 11. ROINE, A., y otros. HSC 6.0. Outokumpu Technology. 2006.
 12. JOFFRÉ E., JUAN. *Termodinámica Metalúrgica*. Oruro, Bolivia: Editorial Universitaria, Universidad Técnica de Oruro. 2014.
 13. LANDBOLT-BÖRNSTEIN. *Thermodynamic properties of inorganic material scientific*. Scientific Group Thermodata Europe (SGTE). Berlin: Springer Verlag, 1979.
 14. ROSENQVIST, T. "Phase equilibria in the Pyrometallurgy sulfide ores". *Metallurgical Transactions B*. American Society for Metals and the Metallurgical Society of AIME. volumen 9, septiembre de 1978, pg. 337 – 350.

Referencias

1. YAZAWA, A. "Thermodynamic Evaluations of Extractive Metallurgical Processes". *Metallurgical Transactions B*. American Society for Metals and the Metallurgical Society of AIME. Volumen 10B, septiembre de 1979, pag. 307- 321.
2. DAVEY, T. R. A, TURNBULL, A. G. "The direct smelting of zinc sulfide concentrate". En: *Australia-Japan Metallurgy Symposium 1980*, Australia, 1980.
3. FOO, K; WHELLOCK, J. G.; GELMER, R. S. "Direct fuming of zinc from sulfide ores y concentrates". En: *Anales del SME Annual Meeting*. U.S.A.,
4. THEMELIS N. J., KELLOGG, H. H., "Principles of sulfide smelting". En: SOHN, H. Y., GEORGE, D. B., ZUNKEL, A. D. *Advances in Sulfide Smelting*, Vol. 1. USA: The Metallurgical Society of AIME, 1983, pág. 1-27, ISBN 0-89520-463-0.
5. Patente US 5372630 A. USA.