

Henry Howe y la reducción selectiva de minerales oxidados de cobre a inicios del siglo XX en Chile

Henry Howe and the selective reduction of oxidized copper minerals at the beginning of the 20th century in Chile

Rodrigo Allende y Bernd Schulz

Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile
rodrigo.allende@usach.cl

Resumen

El presente trabajo muestra los aspectos necesarios para la comprensión de un proceso propuesto por Henry Howe para la reducción selectiva de óxidos de cobre en presencia de óxidos de hierro mediante el control de la razón de presiones de CO/CO₂. El trabajo se divide en cuatro partes. En la primera, se presenta una reseña bibliográfica de Henry Howe y su paso por Chile, luego se ilustran la construcción de Diagramas Ellingham de óxidos, posteriormente se muestra al carbono como reductor y cómo la escala P_{CO}/P_{CO₂} se convierte en un símil de la escala de oxígeno para la determinación de los óxidos estables a razón P_{CO}/P_{CO₂} constante. Finalmente, se presenta, como ejemplo, un sistema diatérmico, compuesto por wustita y tenorita, en el que mediante el uso de Diagramas de Ellingham se justificará el desarrollo de la reducción selectiva propuesto por el profesor Howe tras su paso por Chile a fines del siglo XIX.

Palabras Clave: Henry Howe; Reducción selectiva; Óxidos de cobre, Diagramas de Ellingham.

Abstract

This article shows necessary aspects for the understanding of a process proposed by Henry Howe for the selective reduction of copper oxides in the presence of iron oxides by controlling the pressure ratio of CO/CO₂. The paper has been divided in four parts. In first one, a bibliographic review of Henry Howe and his passage through Chile is presented, then the construction of Ellingham Diagrams of oxides is illustrated, later carbon as reductor and how the P_{CO}/P_{CO₂}'s scale becomes in a simile of the oxygen's scale for the determination of stability for oxides when the ratio P_{CO}/P_{CO₂} is constant is shows. Finally a diathermal system compound by wüstite and tenorite is studied under consideration of Ellingham's Diagrams for explain the development of the selective reduction proposed by the professor Henry Howe after your stay in Chile at the end of the 19th century.

Keywords: Henry Howe; Selective reduction; Copper oxides; Ellingham's diagrams.

Henry Howe

Henry Marion Howe (nacido el 2 de marzo de 1848 en Boston, EEUU) es el tercero de cinco hermanos de la pareja formada por Samuel Gridley Howe y Julia Ward Howe ambos activistas de causas sociales (Figura N° 1). Su padre fue uno de los principales partidarios de la abolición de la esclavitud en Estados Unidos y un defensor del derecho a la educación de no videntes. Su madre fue una activista de la segunda oleada del feminismo y la compositora de la letra de *"The Battle Hymn of the Republic"*, himno de los Patriotas durante la Guerra de Secesión de los Estados Unidos.

Henry estudió en el Departamento de Ingeniería en Minas del Massachusetts Institute of Technology, graduándose en 1871 de Ingeniero en Minas. Probablemente el nacer bajo el alero de estos críticos del *status quo* de la sociedad de su época, fue el motor de su carrera que lo llevó a ser considerado como uno de los que llevó el proceso de siderurgia desde un arte a una ciencia (AIST, 2017). En reconocimiento por la labor desarrollada es que la AIST (Association for Iron & Steel Technology) ha entregado anualmente desde 1924 (bianualmente desde 2003) el premio Howe Memorial Lecture Award. El último galardonado fue el Profesor Dr. Harry Bhadeshia quien presentó su trabajo *"Extremely Strong Steels - The Mechanism and Prevention of Hydrogen Embrittlement"* en 2017 (Bhadeshia, 2016).

La carrera del Profesor Howe en lo relativo al desarrollo de la siderurgia como ciencia ha sido presentada en extenso en la conferencia que lleva su nombre por el Dr. John Stubbles (Stubbles, 1998).

Pese a que la mayor parte de su carrera fue enfocada al acero, durante los años 1875 y 1882 abocó sus conocimientos a, prestar asesorías en la industria del metal rojo en Chile y Canadá. De estas asesorías y de las notas de sus observaciones de los procesos en 1885 ve la luz su primer libro *"Copper Smelting"* (Howe, 1885), en el que entre muchas descripciones de procesos, entre las que se encuentra el proceso de horno reverbero para la obtención de cobre metálico desde minerales sulfurados, se encuentra la base se una patente para la obtención de cobre metálico desde minerales oxidados. En el libro mencionado escribe:

"En el caso de minerales oxidados y cobre nativo la gran afinidad del hierro y la mayoría de los otros metales pesados por el oxígeno, es empleada para

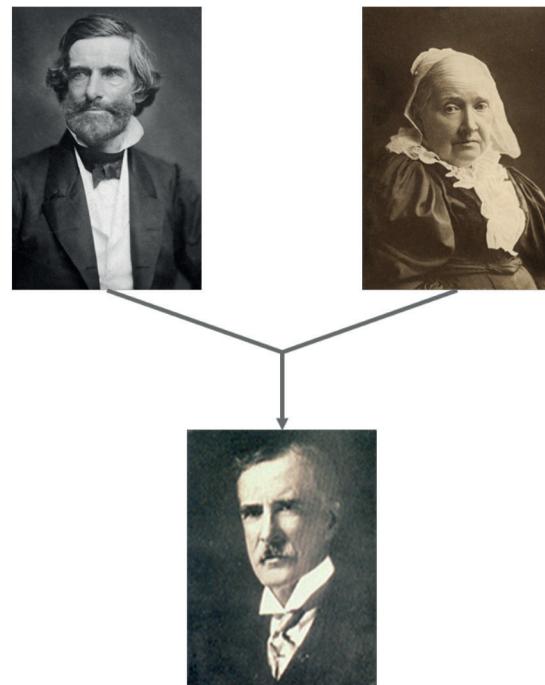


Figura N° 1. Henry y sus padres Samuel y Julia.

su eliminación" ... "Podemos exponer minerales oxidados en una mezcla de gases oxidantes y reductores capaces de reducir el cobre (pero no el hierro) al estado metálico y remover el hierro como escoria..."¹

Hoy en día estas aseveraciones parecieran ser triviales considerando el trabajo de Harold Ellingham en relación con los procesos metalúrgicos de reducción de óxidos y sulfuros (Ellingham, 1944). No obstante, se debe considerar que este trabajo se desarrolló con casi 60 años de posterioridad, dejando intacto el mérito del trabajo hecho por Henry.

Los procesos de explotación de cobre por esos años se encontraban bajo la sombra de la extracción salitrera, a pesar de que 20 años antes Chile ya había sido el mayor productor de cobre a nivel mundial pues se estaban sentando las bases para la era eléctrica. La industria cuprífera nos parecería hoy irreconocible, pues estaba basada en la extracción en un gran número de pequeños yacimientos de muy buenas leyes y con alta ocupación de mano de obra (Ministerio de Minería de Chile, 2018). El verdadero boom de la industria del cobre estuvo determinado por un brusco aumento

¹ Traducción del trabajo original de Henry Howe (Stubbles, 1998) por Rodrigo Allende.

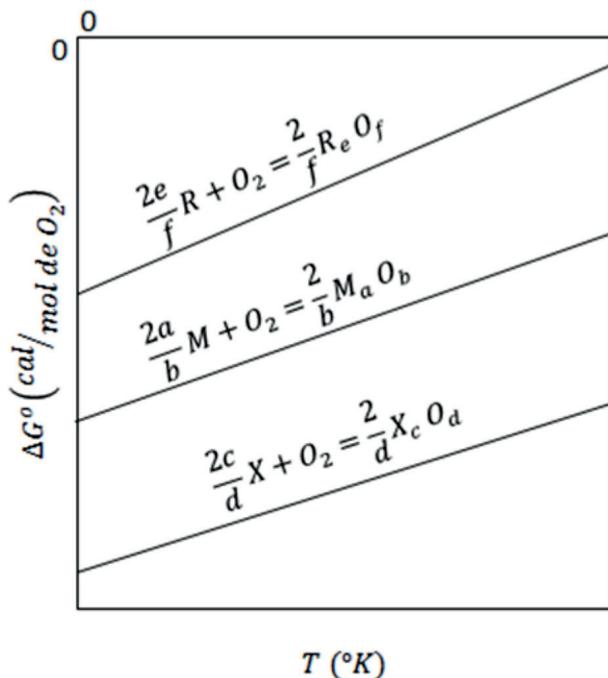


Figura N° 2. Esquema de los Diagramas Ellingham.

de la demanda mundial, debido a la expansión de la industria eléctrica y de la construcción. Fueron procesos como el propuesto por Howe los que hicieron rentables la explotación en gran escala de minerales con bajo contenido de cobre (1%-2%). Por esos años Howe tenía una edad cercana a los 30 años.

Tras el desarrollo de tecnologías que permitieran explotar yacimientos de baja ley es que en Chile se comenzaron a desarrollar proyectos de gran minería. En 1904 entra en operación El Teniente y en 1915 Chuquicamata.

En lo que sigue se presentan las bases del proceso de reducción selectiva de óxidos, mediante el uso de los Diagramas de Ellingham.

Diagramas de Ellingham

Los metales se extraen de sus compuestos por procesos que involucran la reducción de un óxido, sulfuro, etc. Inicialmente el mineral se concentra y este concentrado se reduce a metal. Generalmente el metal así obtenido se refina por oxidación selectiva de impurezas. Finalmente se realiza una etapa de desoxidación para eliminar el exceso de oxígeno. En las tres últimas etapas son de suma importancia la estabilidad de los compuestos, enten-

diéndose por tales las energías libres de formación de los compuestos. En lo que sigue se estudiará la representación gráfica de estabilidad de compuestos en la forma de los Diagramas de Ellingham (Ellingham, 1944).

Se tiene para la formación de un óxido (o, equivalentemente para sulfuros y cloruros, ext., reemplazando O por S, Cl, etc.):

$$a M(s, l) + \frac{b}{2} O_2(g) = M_a O_b(s, l, g) \quad (I)$$

$$\Delta G^\circ \left(\text{cal/mol } M_a O_b \right) = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -RT \cdot \ln(k) \quad (1)$$

O bien:

$$\frac{2a}{b} M(s, l) + O_2(g) = \frac{2}{b} M_a O_b(s, l, g) \quad (II)$$

Por lo tanto, cuando las especies se encuentran en equilibrio, se tendrá:

$$\Delta G^\circ (\text{Por mol de } O_2) = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -RT \cdot \ln \left(\frac{a_{M_a O_b}^{2/b}}{a_M^{2a/b} \cdot P_{O_2}} \right) \quad (2)$$

De la ecuación (2) se obtiene la presión de oxígeno de equilibrio entre metal y el óxido puro suponiendo $a_M=1$ y $a_{M_a O_b}=1$:

$$\Delta G^\circ (\text{Por mol de } O_2) RT \cdot \ln(P_{O_2}) \quad (3)$$

Además:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = A + B \cdot T \cdot \log(T) + C \cdot T \quad (4)$$

Tanto ΔH° y ΔS° , son casi constantes, de manera que las curvas ΔG° vs T resultan casi rectas en la práctica, es decir, que el término B de la ecuación (4) es aproximadamente igual a cero.

Además, debido a la reacción de $O_2(g)$ cuando se forma $M_a O_b$, y dado que la entropía de los gases es considerablemente mayor que la de los sólidos, ΔS° resulta negativo, y dado que la pendiente de las curvas está dado por $-\Delta S^\circ$, esta resulta ser positiva, con lo que los gráficos de las curvas ΔG° vs T, se presentarían en conformidad a lo establecido en la Figura N° 2.

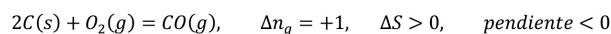
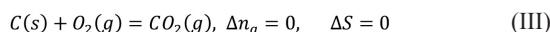
En la Figura N° 2, se aprecia que las pendientes de las curvas que representan el estado de equilibrio poseen pendientes bastante parecidas, que tiene

su justificación en el predominio entrópico del oxígeno (fase gaseosa), que se observa al determinar una expresión para el cambio de entropía de la reacción (II) m expresado en la ecuación (5).

$$\Delta S^o = \frac{2}{b} S_{M_a O_b}^o - \frac{2a}{b} S_M^o - S_{O_2}^o \quad (5)$$

El carbono como reductor

El carbono puede actuar como reductor, oxidándose a su vez ya sea en $CO(g)$ o $CO_2(g)$ según las reacciones:

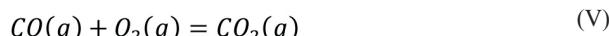


En el caso de la oxidación de C a $CO(g)$, se produce, a diferencia del caso general, la aparición de un mol de gas adicional en la reacción lo que hace que ΔS sea positivo y la pendiente de la línea negativa. Así, como se aprecia en el Diagrama de Ellingham para óxidos (Figura N° 3), la línea del CO corta prácticamente a todas las de los óxidos metálicos, por lo que el carbono, puede, en principio, actuar como reductor de cualquier metal si la temperatura es suficientemente alta. Por ello se dice que el carbono es el reductor universal, con las limitaciones dadas por otras consideraciones como la formación de carburos con V, Mo, Cr, Ti, entre otros.

La escala auxiliar P_{CO_2}/P_{CO}

Las razones de presiones parciales CO_2/CO se utilizan para caracterizar y/o controlar la presión de oxígeno en varios sistemas experimentales y algunas operaciones metalúrgicas (alto horno, conversión, etc.)

En el Diagrama de Ellingham para óxidos (ver Figura N° 3), se observan escalas auxiliares con dichas variables. Su construcción se basa, en el caso CO_2/CO , en la reacción obtenida de las reacciones III:



Que tiene una energía libre dada por:

$$\Delta G_C^o = \Delta H_C^o - T \cdot \Delta S_C^o = -R \cdot T \cdot \ln(K_C) \quad (6)$$

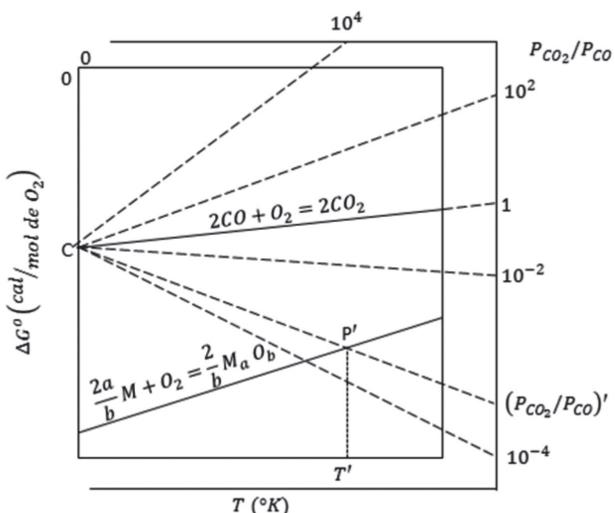


Figura N° 3. Construcción de escala auxiliar de P_{CO_2}/P_{CO} .

Como la constante de equilibrio de esta reacción es:

$$K_C = \frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO}^2 \cdot P_{O_2}} \text{ se tiene } P_{O_2} = \frac{1}{K_C} \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right)^2 \quad (7)$$

De esta última relación se observa claramente que la razón CO_2/CO es una medida de la presión de oxígeno en un sistema en equilibrio. La ventaja práctica de utilizar CO_2/CO es que generalmente esta razón toma valores medibles en muchos casos en que la presión de oxígeno de equilibrio es extremadamente pequeña. Combinando las ecuaciones (6) y (7) se obtiene:

$$\Delta G_C^o = RT \ln(P_{O_2}) - 2RT \ln\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right) \quad (8)$$

Combinando esta con la ecuación (6) se llega a:

$$RT \ln(P_{O_2}) = \Delta G_C^o = \Delta H_C^o + \left[2R \ln\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right) - \Delta S_C^o \right] T \quad (9)$$

O bien:

$$\Delta G_C^o = a + bT \text{ en que } a = \Delta H_C^o \text{ y } b = 2R \ln\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right) - \Delta S_C^o \quad (10)$$

Por lo tanto, el lugar geométrico buscado consiste en líneas rectas (siempre que ΔH_C^o y ΔS_C^o se consideren independientes de T) queemanan desde el punto C ($T=0, \Delta G_C^o = \Delta H_C^o$, denominado polo, y con pendientes dadas por $2R \ln\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right) - \Delta S_C^o$).

Para cada valor de $\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$ escogido se puede determinar la pendiente, y trazando la recta desde el

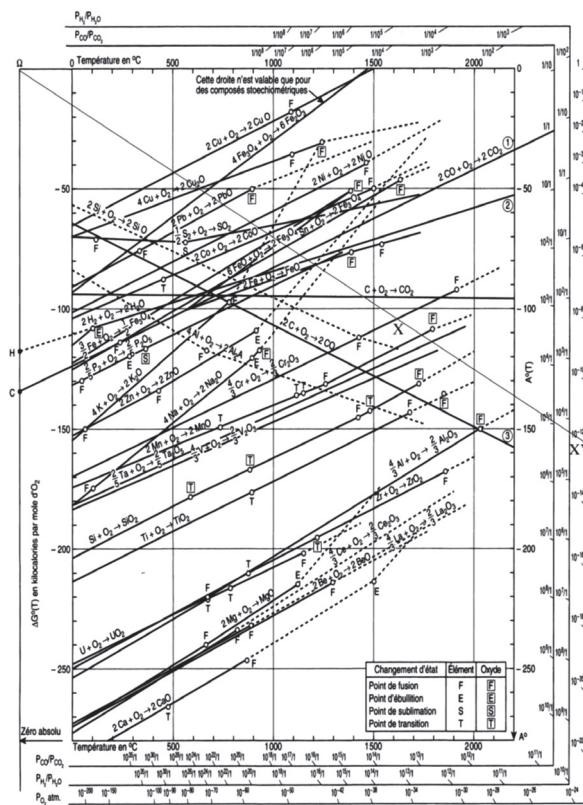


Figura N° 4. Diagrama de Ellingham para óxidos.

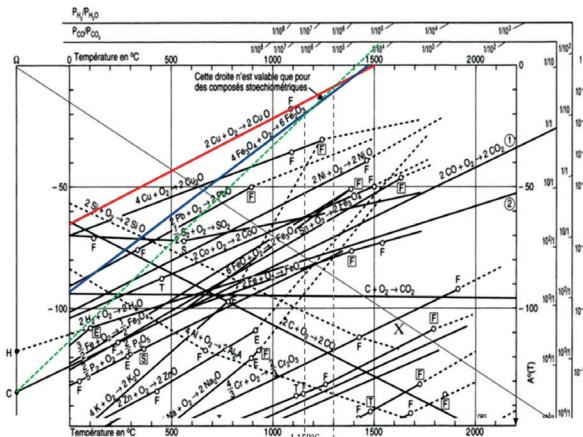


Figura N° 5. Sección de Diagrama de Ellingham para óxidos. Se resaltan curvas de formación de tenorita y wustita.

polo ΔH_c° fijar el punto correspondiente de la escala auxiliar. Así por ejemplo, si $\frac{P_{CO2}}{P_{CO}} = 1$, se tendrá $\Delta G_c^\circ = \Delta H_c^\circ - T \cdot \Delta S_c^\circ$, por lo que esta línea coincide con el ΔG_c° de la reacción (V), sobre cuya prolongación se deberá encontrar por lo tanto el valor unitario de la escala. Para valores mayores y menores de la razón, la pendiente también adopta valores mayores o menores, como se puede apreciar en la Figura N° 3, y así se generará la escala deseada.

La aplicación más directa de esta escala es la determinación de la razón CO_2/CO (ó H_2O/H_2) en equilibrio con una determinada pareja metal-óxido a una cierta temperatura. Para ello se parte desde T' en forma vertical hasta la línea del óxido deseado, determinando el punto P' (ver Figura N° 3). Luego se traza una recta a través de C y P' , la cual corta la escala en el valor deseado de P_{CO2}/P_{CO} . La Figura N° 4 ilustra el diagrama de Ellingham para óxidos y algunas escalas auxiliares.

Reducción selectiva de óxidos de cobre en presencia de óxidos de hierro modificando la relación CO/CO_2 .

La Figura N° 5 representa una sección del Diagrama de Ellingham para óxidos, que resalta las curvas de energía libre estándar de formación para la wustita (azul) y la tenorita (roja), además se dibuja la curva verde que representa la razón $\frac{P_{CO2}}{P_{CO}} = 2 \cdot 10^{-4}$, (razón estimada considerando una presión de oxígeno de 0,2 atm, presión típica en horno reverbero) (Gilson, 1974). La intersección se la curva verde y la azul se da a una temperatura aproximada de 1150°C mientras que la intersección de las curvas verde y roja se da aproximadamente a los 1300°C. en el primer caso se puede comentar que a temperaturas bajo los 1150°C el equilibrio está desplazado a la reducción de wustita a magnetita, mediante la oxidación de CO a CO_2 , mientras que a temperaturas mayores la wustita es estable. Análogamente para la tenorita que tenderá a reducirse a cobre metálico en presencia de CO a temperaturas bajo los 1300°C.

Consideremos un sistema diatérmico (permite el intercambio de energía con el entorno, pero no de materia) compuesto por wustita y tenorita en presencia de una razón de $\frac{P_{CO2}}{P_{CO}} = 2 \cdot 10^{-4}$. A temperaturas mayores a 1300°C la wustita y tenorita (en presencia de CO y CO_2) tendrán una energía libre estándar de formación mayor a cero, por lo que las fases oxidadas serán estables. Por otro lado, la reducción de ambas fases será posible a temperaturas menores a 1150°C. El caso de reducción selectiva de óxidos como el propuesto por Henry Howe se encuentra entre estas dos temperaturas superiores a los 1150°C la reducción de wustita será imposible, por carecer de fuerza motriz. Análogamente a temperaturas superiores a los 1300°C para el caso de la tenorita. Por lo que a temperatu-

ras entre los 1150 y 1300°C será posible la reducción de tenorita a cobre metálico sin reducción de wustita a magnetita.

Comentarios finales

La vida y obra de Henry Howe, considerado por muchos como el padre de la siderurgia es un ejemplo de lo que un acabado conocimiento de la ciencia básica disponible puede hacer sobre una industria. Sus propuestas fueron basadas en detalladas observaciones de los procesos, equipos y materiales disponibles en su época, además de la consideración de un profundo entendimiento del conocimiento disponible en la época.

Hoy sería impensable tratar óxidos por la vía de la pirometalurgia. No obstante, a inicios del siglo XX se hacía un proceso rentable dada la alta dispo-

nibilidad de minerales oxidados de cobre. Menos aplicable sería el uso del horno reverbero, dadas sus altas emisiones de gases combustibles. Han sido mentes inquietas y críticas del status quo de los procesos quienes han permitido el avance de la ciencia aplicada y el desarrollo de las sociedades.

Hoy nos encontramos en terreno fértil para la actualización de procesos y materiales para el procesamiento de minerales. Por lo que se hace imperioso la consideración de la ciencia básica (bien asentada) como una herramienta fundamental para el desarrollo. No se trata de innovar solo para hacer más rentables los procesos, pues hoy más que nunca tenemos la responsabilidad de además hacerlos sustentables y responsables con el entorno social. No hay progreso sin cambios, ni cambios sin ciencia.

Referencias

AIST (Association for Iron & Steel Technology), 2017. Howe Memorial Lecture. <https://www.aist.org/about-aist/awards-recognition/board-of-directors-awards/howe-memorial-lecture>

Bhadeshia HKDH. 2016. Prevention of hydrogen embrittlement in steels. *ISIJ international* 56: 24-36.

Ellingham HJT. 1944. Reducibility of oxides and sulfides in metallurgical processes. *J Soc Chem Ind* 63: 125-133.

Gibson N. 1974. The application of oxygen in a copper smelter. *J Southern Afric Inst Mining Metal* 74: 303-311.

Howe HM. 1885. Copper smelting No. 26. US Government Printing Office.

Ministerio de Minería de Chile. 2018. Historia de la minería en Chile. <http://www.mineria.gob.cl/%C2%BFque-es-la-mineria/historia-de-la-mineria-en-chile>

Stubbles J. 1998. Who Was Henry Howe? *Metallurgical and Materials Transactions B* 29: 5-16.