

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
DIRECCION GENERAL DE MINAS

## PLAN NACIONAL DE LA MINERIA

# programa nacional de explotación minera

Aprovechamiento integral de minerales piríticos  
y complejos



50015

**PROGRAMA NACIONAL DE EXPLOTACION MINERA**  
**Aprovechamiento integral de minerales piríticos y complejos**

**MINISTERIO DE INDUSTRIA**  
**DIRECCION GENERAL DE MINAS**

**Queda prohibida cualquier reproducción del Plan Nacional de la Minería, total o parcialmente,  
sin el consentimiento de la Dirección General de Minas**

**El "Estudio del Aprovechamiento Integral de Minerales Piriticos y Complejos" constituye la sección novena del Programa Nacional de Explotación Minera, que, a su vez, está integrado dentro del Plan Nacional de la Minería, como capítulo segundo.**

**El Plan Nacional de la Minería consta de una Introducción general y de los cuatro capítulos siguientes:**

**Capítulo I**

**Programa Nacional de Investigación Minera**

**Capítulo II**

**Programa Nacional de Explotación Minera**

**Capítulo III**

**Programa Nacional de Legislación Minera**

**Capítulo IV**

**Programa Nacional de Política Social Minera**

## GRUPO DE TRABAJO

### *Ponente:*

Jullán Prado Calzado

### *Vocales:*

Martín Cabanna Manso  
Arcadio Calvo García  
Agustín de Churruca y Arellano  
Ramón de Churruca y Arellano  
Rafael Foguet  
Renato Lorient  
Carlos Mingarro Lassosa  
Juan E. Morera  
José María Múgica Echarte  
Fernando Mulas Jiménez  
José Luis Niño de Oláiz  
Jaime Ortiz de la Torre  
José Luis Otero de la Gándara  
Rafael Suárez del Villar  
Francisco J. Sitges  
Carlos Sundheim  
Joaquín Vega de Seoane  
Ángel Vian Ortuño

### *Colaboradores:*

Antonio de Diego  
Conrado Iriarte  
Antonio Martín Morales  
Rafael Martín Moyano  
Aurelio de la Villa

## **SUMARIO**

	Páginas		Páginas
1. MEMORIA .....	15	2.3.2 Aprovechamiento de los minerales complejos .....	40
1.1 Informe provisional .....	17	2.3.3 Promoción de la puesta a punto de las investigaciones de desarrollo .....	40
1.1.0 Introducción .....	17	2.3.4 Otras investigaciones interesantes .....	41
1.1.1 Métodos de aprovechamiento posibles de las diversas materias primas .....	18	2.4 Inversiones y financiación .....	41
1.1.2 Conclusiones .....	18	2.4.1 Inversiones .....	41
1.2 Informe complementario final .....	24	2.4.2 Financiación .....	41
1.2.1 Necesidad de un aprovechamiento integral .....	24	3. ANEJOS .....	43
1.2.2 Conclusiones finales .....	25	3.1 Resumen de los conocimientos actuales en el sector de minerales complejos .....	45
1.2.3 Investigación: Temas e inversiones .....	26	3.1.0 Introducción .....	45
1.2.4 Disponibilidad de cenizas .....	26	3.1.1 Reservas .....	45
1.2.5 Proceso CR (De Duisburger Kupferhütte, DKH) .....	28	3.1.2 Análisis de las técnicas de tratamiento .....	46
1.2.6 Proceso CV (De DKH-LURGI) .....	29	3.1.3 Instalaciones existentes .....	48
1.2.7 Proceso ME (De Montecatini-Edison)...	30	3.1.4 Instalaciones en proyecto .....	48
1.2.8 Proceso PE (Piratas Españolas-AUXINI)	31	3.1.5 Producciones previstas según el método de tratamiento .....	52
1.2.9 Proceso PE para la recuperación de cinc de las leñas de lixiviación de cenizas .....	32	3.1.6 Conclusiones .....	52
1.2.10 Proceso VIP (De CIE Européenne d'Équipement Industriel, CEEI) .....	33	3.2 Tratamiento de las piratas .....	52
2. CONCLUSIONES GENERALES .....	35	3.2.1 Hornos mecánicos .....	52
2.1 Justificación del aprovechamiento integral de minerales piríticos .....	37	3.2.2 Hornos de lecho fluidizado .....	53
2.1.1 Defensa de la minería nacional de piratas .....	37	3.3 Tratamiento de las cenizas de piratas .....	55
2.1.2 El elevado porcentaje de reservas metálicas estimadas en los minerales piríticos .....	37	3.3.1 Proceso de tostación clorurante (CR) ...	55
2.1.3 La gran revalorización de la materia prima con el elevado montaje de valor añadido que puede suponer para la economía nacional .....	37	3.3.2 Proceso de volatilización clorurante (CV) .....	56
2.1.4 La notable incidencia positiva de la balanza comercial .....	37	3.3.3 Proceso Montecatini-Edison (ME) .....	56
2.1.5 Correlación entre el sector minero y los sectores químico, metalúrgico y siderúrgico .....	38	3.3.4 Proceso VIP (CEEI) .....	56
2.2 Métodos posibles para el aprovechamiento de los minerales piríticos españoles .....	38	3.3.5 Proceso Kowa-Seiko .....	57
2.2.1 Para las piratas .....	38	3.3.6 Lixiviación nítrico-clorurada (INI) .....	57
2.2.2 Para las cenizas de pirita .....	40	3.3.7 Recuperación de cinc y cadmio de leñas de lixiviación de cenizas (INI) .....	58
2.2.3 Para los minerales complejos .....	40	3.4 Tratamiento de minerales complejos .....	58
2.3 Aprovechamiento integral de los minerales piríticos españoles .....	40	3.5 Estudio sobre los minerales magnéticos del suroeste .....	58
2.3.1 Aprovechamiento inmediato de las cenizas de pirita .....	40	3.5.1 Tratamiento .....	58
		3.5.2 Reservas .....	59
		3.6 Programa general y financiación de las investigaciones recomendadas .....	59
		3.6.1 Comercialización .....	59
		4. BIBLIOGRAFÍA .....	61

## **1. MEMORIA**



## 1.1 INFORME PROVISIONAL

### 1.1.0 INTRODUCCION

#### 1.1.0.1 Justificación y generalidades

El aprovechamiento integral de las piritas de España y otros minerales afines se justifica al considerar, de una parte, el elevado montante del valor añadido que puede suponer para la economía española, de otra, la favorable incidencia que este aprovechamiento ha de tener en la balanza de pagos, y, por último, por el valor multiplicador de las producciones derivadas, conocida la relación de causa a efecto que liga a los productos de la pirita con sectores tan económicamente importantes como son el minero, el químico, el metalúrgico y el siderúrgico.

Con este espíritu se han considerado detenidamente todos estos aspectos del problema y elaborado las bases generales para llevar a cabo el tratamiento integral de las piritas, minerales complejos y minerales de hierro magnéticos del sudoeste español, cuya realización se considera de absoluta prioridad para la economía y desarrollo industrial del país.

El desarrollo deseable presenta unos condicionantes que de modo sucinto se van a tratar a continuación:

— En primer lugar, debe consolidarse técnica y económicamente la minería nacional de piritas de forma que se asegure:

— el abastecimiento de los dos millones de toneladas anuales que para 1973-1974 necesitará el mercado interior;

— el cupo de mineral que pueda ser exportado para esas fechas, cantidad que no es fácil de predecir ahora, dada la fluidez actual del mercado del azufre.

— Debe promoverse la puesta en valor de la importante minería de complejos existente en el país, de manera que sea posible la utilización de sus componentes metálicos —plomo, cinc, cobre—, y, si fuera posible, el azufre y el hierro. Ello contribuiría apreciablemente a paliar el déficit español de metales no férreos, e incluso el de mineral siderúrgico, si logra aprovecharse la pirita contenida.

— Es imprescindible abordar los puntos anteriores para poder garantizar a nuestra industria química suministros de azufre en competencia con el de cualquier otra materia prima. Pero, por más de una razón, esto no será económicamente posible si no se sabe aprovechar y valorar todo lo que acompaña al azufre en la pirita española, ya que es en este aprovechamiento en donde des-

cansa la competitividad de la pirita frente a las demás materias primas de la industria sulfúrica.

— A su vez, la valoración de la parte no sulfurosa —y aun sulfurosa— de la pirita lleva implícita una problemática muy compleja.

De una parte, esta valorización puede conseguirse por la clásica vía de tostación-ácido sulfúrico, según dos direcciones de trabajo:

a) Logrando tostar la pirita en unidades de gran capacidad —de 500 a 1.000 t/día— para romper el cuello de botella que hoy es el horno de tostación en la secuencia fabril de la síntesis del ácido sulfúrico;

b) Consiguiendo que esas grandes unidades de tostación produzcan unas cenizas en condiciones aptas para ser tratadas posteriormente y obtener de ellas sus valores metálicos (cobre, plomo, cinc, oro, plata, etc.), y un mineral de hierro útil, en cantidad, forma y composición, para suministrar a nuestra siderurgia y liberarla así, en parte, de las gravosas importaciones a que su expansión la obliga hoy y la obligará más en un futuro inmediato.

Aparte la vía clásica de tostación, el pretendido beneficio integral a gran escala podría perfilarse también tratando las piritas y los complejos por un método que podría llamarse de semitostación, que lleva a la obtención de azufre elemental, dióxido de azufre —para ácido sulfúrico, etc.— y cenizas beneficiables. Este método está actualmente en desarrollo y, de tener éxito, podría servir para el aprovechamiento integral deseado y para eliminar las importaciones de azufre elemental.

Otra posibilidad, más lejana, pero que está siendo estudiada intensamente en España, consiste en la descomposición total de las piritas o complejos por vía húmeda, que acaso llegue a permitir liberar todo el azufre del mineral en forma elemental, con recuperación de las demás sustancias metálicas, férreas y no férreas.

Tanto los aspectos técnico-económicos como los relativos a la investigación de nuevos procesos para el cumplimiento de los objetivos propuestos han sido estudiados en España y se encuentran hoy en situación de aplicación inmediata o en desarrollo potencial, según los casos.

Las posibilidades tecnológicas actuales apuntan caminos de beneficio muy sugestivos, pero no todas ellas se encuentran en el mismo grado de desarrollo. Por una parte, el poder utilizar una tecnología propia de vanguardia, pero al mismo tiempo con las máximas garantías, exigiría aplazar la ejecución del plan un tiempo precioso, incompatible con la urgencia antes señalada. Por otra, tampoco sería aconsejable estructurar todo el plan sobre

métodos foráneos, algunos no específicamente concebidos y adaptados a las características de los minerales españoles.

— Independientemente de lo anterior, parece necesario potenciar al máximo posible la actual industria española que utiliza las cenizas de pirita. Por ello, y dadas las circunstancias de su ubicación y disponibilidades de materia prima, es aconsejable la expansión de la fábrica establecida en Bilbao hasta el tope de producción deseado de 600.000 t/año.

Para que los comentados supuestos condicionantes puedan ser adecuadamente combinados y se llegue a una solución pronta e idónea se considera necesario que participen en la tarea todas las empresas industriales y grupos de investigación afectados, aportando ciencia, técnica, experiencia y recursos económicos. No parece que el Estado deba quedar ausente de esta problemática, tanto por el grado de ambigüedad que le caracteriza como por las especiales medidas financieras y fiscales que se prevé habrán de habilitarse para hacer frente a fuertes riesgos y conseguir que sean viables unos objetivos que se consideran tan necesarios.

#### 1.1.0.2 Materias primas

##### PIRITA

La demanda de piritas en España y la capacidad de producción de las minas del sector, según estimaciones de la Sección Piritas y Minerales Complejos y Cobrizos (Plan Nacional de Minería) es la siguiente:

	1968	1970	1975	1980
Demanda interior × × 1.000 t. ....	1.559	1.880	2.215	2.683
Demanda exterior × × 1.000 t. ....	1.038	864	1.255	1.410
Demanda total × × 1.000 t. ....	2.597	2.744	3.470	4.093
Capacidad de producción de las minas del Sector (pirita granular)	3.117	3.416	3.965	4.480

Las reservas españolas de piritas, al ritmo actual de extracción, son suficientes, como mínimo, para unos cien años.

##### COMPLEJOS

La producción en 1970 de minerales complejos es muy pequeña, pero potencialmente, su producción en 1975-1980 puede ser elevada. Las reservas actuales se han estimado en unos 80 millones de toneladas. Con tratamientos adecuados, podrían producirse, como subproducto, entre 1.000.000 y 1.500.000 t/año de piritas finas concentradas.

##### CENIZAS DE PIRITA

Teniendo en cuenta la estructura actual y futura previsible del tratamiento por tostación de piritas en España,

se prevé un tonelaje total de cenizas para 1973-1974 de 1.400.000 t/año. La producción se reparte entre unas cuarenta y cinco unidades de tostación, localizadas en cuatro grandes zonas geográficas. La calidad de estas cenizas por sus especificaciones químicas y físicas es muy variable.

##### MINERALES MAGNÉTICOS DEL SUDOESTE

La posible utilización siderúrgica en el futuro de los minerales magnéticos existentes en la zona sudoeste de España, representa un tema de interés, en relación con su posible incorporación al esquema de aglomeración de los productos resultantes del tratamiento de cenizas de pirita, en especial par aquellos procesos que requieren una aglomeración posterior del mineral de hierro, obtenido en los mismos en forma de pelets. Es, pues, muy importante definir lo antes posible las características, reservas y, en general, cuantos factores tienen alguna relación con las posibilidades futuras de estos minerales.

#### 1.1.1 METODOS DE APROVECHAMIENTO POSIBLES DE LAS DIVERSAS MATERIAS PRIMAS

En la figura 1.1-1 pueden verse de forma esquemática los métodos posibles relacionados con el tratamiento integral de piritas y minerales complejos.

##### 1.1.1.1 Para piritas

Existen numerosos procedimientos técnicos para llevar a cabo el tratamiento de las piritas. En el cuadro 1.1-2 se resumen sus principales ventajas y limitaciones, desde el punto de vista de su aplicación a las piritas españolas. En el anejo 3.2 se hace una breve descripción monográfica de cada uno de ellos.

##### 1.1.1.2 Para minerales complejos

En el anejo 3.4 se hace una breve descripción de las posibilidades de tratamiento de estos minerales.

##### 1.1.1.3 Para el tratamiento de cenizas de pirita

Dado el estado actual de la técnica se han considerado como viables varios procesos de tratamiento de cenizas, de los que se resumen sus principales ventajas y limitaciones en el cuadro 1.1-3. En el anejo 3.3 se hace una breve descripción monográfica de cada uno de ellos.

##### 1.1.1.4 Para el aprovechamiento de magnetitas

En el anejo 3.5 se señalan algunas posibles líneas de incorporación de estos minerales al esquema general de aprovechamiento de las cenizas de pirita.

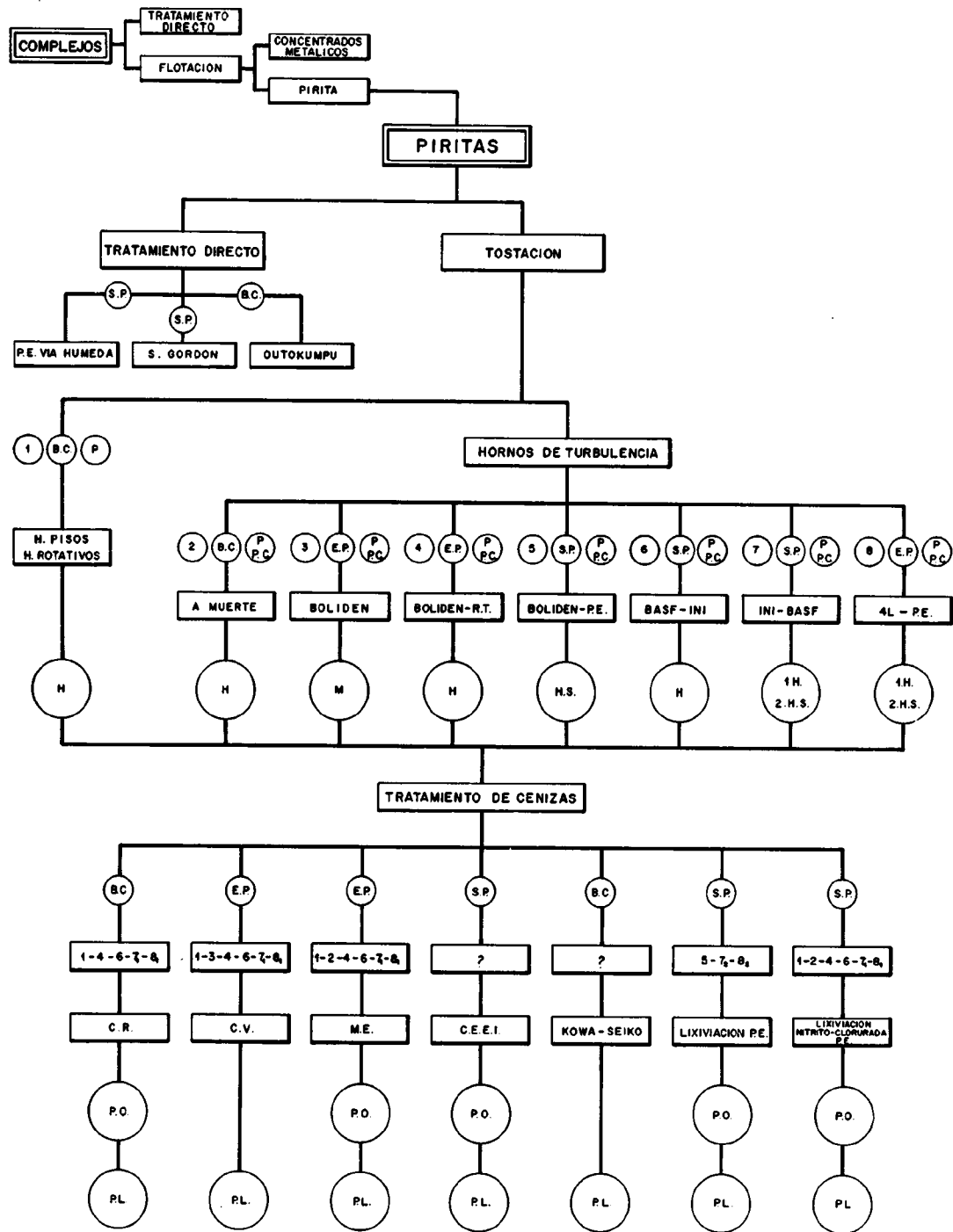
#### 1.1.2 CONCLUSIONES

##### 1.1.2.1 Iniciar el aprovechamiento de cenizas

Para el año horizonte de 1973-1974, las cenizas de pirita disponibles, después de atender las necesidades de la ins-

(1) Según la Acedamia: SUDOESTE.

# TRATAMIENTO INTEGRAL DE PIRITAS



CLAVE	
(P) = PIRITA GRANULAR	(H) = HEMATITES
(P.C) = PIRITA CONCENTRADA	(M) = MAGNETITA
(B.C) = PROCESO BIEN COCIDO	(H.S) = HEMATITES SULFATADAS
(E.P) = PROCESO EN PRUEBA	(P.O) = MINERAL PURPURA
(S.P) = PROCESO SIN PROBAR	(P.L) = PELLETS

Figura 1.1-1

## METODOS DE TRATAMIENTO DE PIRITAS ESPAÑOLAS ARSENICALES POR TOSTACION

PROCESO	Estado de la técnica	Principales ventajas	Principales limitaciones	Observaciones
<i>Hornos mecánicos de pisos .....</i>	— Aplicable con total seguridad.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Experiencia sólida.</li> <li>— Buena calidad de las cenizas (eliminación de As, Pb y Sb, muy buena).</li> <li>— Buena recuperación de vapor.</li> <li>— Buen control de temperatura y de operación.</li> <li>— Amplia flexibilidad de marcha.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Muy alta inversión de primera instalación, por tonelada de piritita tostada.</li> <li>— Mantenimiento caro.</li> <li>— Costes de operación muy elevados.</li> <li>— Bajo rendimiento de recuperación en azufre.</li> <li>— Bajo rendimiento específico de tostación.</li> <li>— Impone especificaciones en la granulometría de las piritas.</li> <li>— Necesitan excesiva mano de obra para operarlos correctamente.</li> <li>— Su capacidad unitaria máxima está limitada a unas 120 toneladas.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Se aplica a escala industrial en numerosos países.</li> <li>— Estado mayoritario del hierro en la ceniza como hematites.</li> </ul>
<i>Hornos rotativos .....</i>	— Aplicable con total seguridad.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Experiencia grande.</li> <li>— Buena calidad de las cenizas (eliminación de As, Pb y Sb, buena).</li> <li>— Aceptable control de temperaturas.</li> <li>— Flexibilidad de marcha aceptable.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Alta inversión de primera instalación, por tonelada de piritita tostada.</li> <li>— Mala recuperación de vapor.</li> <li>— Mantenimiento muy caro.</li> <li>— Costes de operación elevados.</li> <li>— Impone especificaciones en la granulometría de las piritas.</li> <li>— Su capacidad unitaria máxima está limitada a unas 225 t/día.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Se aplica a escala industrial en numerosos países.</li> <li>— Estado mayoritario del hierro en la ceniza como hematites.</li> </ul>
<i>Hornos de lecho fluidizado. Tostación a muerte .....</i>	— Aplicable con total seguridad.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Experiencia amplia.</li> <li>— Muy buena recuperación de vapor.</li> <li>— Operación sencilla.</li> <li>— Gran flexibilidad de marcha.</li> <li>— Inversión de primera instalación muy baja.</li> <li>— Mantenimiento barato.</li> <li>— Capacidad unitaria muy alta.</li> <li>— Rendimiento específico de tostación muy alto.</li> <li>— Costes de operación bajos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Calidad de las cenizas, mala (prácticamente nula eliminación de As, Pb y Sb).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Se aplica a escala industrial principalmente para piritas no arsenicales.</li> <li>— Estado mayoritario del hierro en la ceniza como hematites.</li> <li>— Utiliza una sola cámara de tostación.</li> </ul>
<i>Hornos de lecho fluidizado. Tostación Boliden .....</i>	— Aplicable con seguridad.	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Experiencia aceptable.</li> <li>— Buena recuperación de vapor.</li> <li>— Inversiones de primera instalación bajas.</li> <li>— Rendimiento específico de tostación alto.</li> <li>— Costes de operación bajos.</li> <li>— Aceptable calidad de las cenizas (eliminación de As buena y aceptable para Pb y Sb).</li> <li>— Capacidad unitaria muy alta.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Las cenizas obtenidas por su contenido en magnetita tienen ciertas limitaciones en el proceso CR de tostación clorurante.</li> <li>— Requiere un buen control de operación.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Se aplica a escala industrial en Suecia.</li> <li>— Estado mayoritario del hierro en las cenizas como magnetita.</li> <li>— Utiliza una sola cámara de tostación.</li> </ul>

CUADRO 1.1.-2 (Continuación)

PROCESO	Estado de la técnica	Principales ventajas	Principales limitaciones	Observaciones
<i>Hornos de lecho fluidizado. Tostación Boliden-Río Tinto</i>	— Aplicable con seguridad.	Las mismas del proceso Boliden. — Obtiene cenizas de hematites.	— Requiere un excelente control de operación.	— Se aplica a escala industrial en España por Río Tinto (Huelva). — Estado mayoritario del hierro en las cenizas como hematites. — Utiliza una cámara de tostación y otra de postoxidación.
<i>Hornos de lecho fluidizado. Tostación Boliden-INI</i>	— Sin probar. Aplicable a plazo medio, con seguridad mediana.	Las mismas del proceso Boliden. — Obtiene cenizas sulfatadas.	— Requiere un excelente control de operación por tener que operar en continuo la etapa sulfatante con la necesaria flexibilidad.	— Estado mayoritario del hierro en las cenizas como hematites. — Utiliza una cámara de tostación y otra de sulfatación.
<i>Hornos de lecho fluidizado. Tostación BASF-INI</i>	— Aplicable en plazo breve, con bastante seguridad.	— Buena recuperación de vapor. — Inversiones de primera instalación, razonables. — Rendimiento total específico de tostación excelente. — Costes de operación bajos. — Aceptable calidad de las cenizas (eliminación de As buena y aceptable para Pb y Sb). — Capacidad unitaria alta.	— Experiencia escasa. — Requiere un excelente control de operación, por tener que operar en continuo las dos etapas de tostación.	— Se aplica a escala industrial en Alemania. — Estado mayoritario del hierro en las cenizas como hematites. — Utiliza dos cámaras de tostación.
<i>Hornos de lecho fluidizado. Tostación INI-BASF</i>	— Aplicable a plazo medio con seguridad, no bien conocida.	— Buena recuperación de vapor. — Aprovecha en grado máximo la economía de escala. — Inversiones de primera instalación bajas, aunque no totalmente conocidas. — Rendimiento específico de tostación alto. — Costes de operación muy bajos. — Excelente calidad de las cenizas (eliminación de As, Pb y Sb, buena). — Capacidad unitaria muy alta. — Permite obtener cenizas sulfatadas.	— Su experiencia industrial es muy limitada. — Requiere un gran control de la operación.	— Se aplica en escala piloto. — Utiliza una sola cámara de tostación.
<i>Hornos de lecho fluidizado. Tostación 4L-INI</i>	— Aplicable en plazo razonable, con seguridad no bien conocida.	— Permite obtener azufre elemental. — Costes de operación normales. — Buena calidad de las cenizas (eliminación de As, Sb y Pb, buena). — Permite obtener cenizas sulfatadas.	— Experiencia escasa. — El control de la operación es crítico. — Rendimiento específico de tostación regular. — Producción de vapor muy baja. — Las inversiones de primera instalación pueden ser elevadas, aunque no totalmente conocidas.	— Se aplica en gran escala piloto. — Utiliza varias cámaras de tostación.

## METODOS DE TRATAMIENTO DE CENIZAS DE PIRITAS

PROCESO	Estado de la técnica	Principales ventajas	Principales limitaciones	Observaciones
<i>Tostación clorurante (CR)</i> .....	— Aplicable de inmediato, con total seguridad.	— Experiencia sólida.	— Especificaciones estrechas en las cenizas (As, Pb, Sb). — Productos de calidad discutible en el futuro y mercado limitado. — Exige aglomeración. — Inversión alta, pero bien conocida.	— Se aplica a escala industrial en Alemania, España y Portugal. — Utiliza cloruro sódico. — Utiliza horno de pisos.
<i>Volatilización clorurante (CV)</i> .....	— Aplicable en plazo breve, con seguridad razonable.	— Elimina la limitación en el Pb y Zn de las cenizas. — Obtiene buen mineral de hierro aglomerado.	— Mantiene especificaciones duras en las cenizas (As y Sb). — Supone inversiones elevadas, aunque no conocidas totalmente.	— Se aplica a escala semiindustrial en Alemania. — Utiliza cloro gaseoso. — Utiliza horno de lecho fijo.
<i>Prerreducción, volatilización y cloruración (ME)</i> .....	— Aplicable a plazo corto, con seguridad mediana.	— Elimina las limitaciones de As, Sb, Pb y Zn en cenizas. — Obtiene buen mineral de hierro.	— Su experiencia es limitada. — Exige aglomeración. — Sus inversiones pueden ser elevadas, aunque no conocidas totalmente.	— Se aplica a escala semiindustrial en Italia. — Utiliza cloro gaseoso. — Utiliza lecho fluidizado.
<i>Volatilización clorurante (VIP)</i> .....	— Aplicable a plazo medio, con seguridad no bien conocida.	— Elimina las limitaciones de As, Sb, Pb y Zn en las cenizas. — Obtiene buen mineral de hierro.	— Su experiencia es muy limitada. — Exige aglomeración. — Sus inversiones pueden ser razonables, pero no ciento por ciento conocidas.	— Se aplica a escala semiindustrial en Francia. — Utiliza ácido clorhídrico. — Utiliza lecho fluidizado.
<i>Proceso de lixiviación nítrico-clorada (INI)</i> .	— Aplicable a plazo medio, con seguridad no bien conocida.	— Elimina todas las limitaciones de los procesos. — No exige otros procesos previos. — Supone una aplicación ciento por ciento de ideas españolas.	— Su experiencia industrial es muy limitada. — Exige aglomeración. — Sus inversiones y resultados prácticos no son ciento por ciento conocidos, sobre todo en lo relativo a leñas residuales.	— Se aplica en escala piloto.
<i>Volatilización clorurante (KS)</i> .....	— Aplicable en plazo breve, con seguridad razonable.	— Experiencia en otros minerales. — Buenos resultados con contenidos metálicos bajos. — Util como segunda etapa de tratamiento. — Inversiones razonables.	— Experiencia escasa con minerales del tipo español. — Limitaciones muy duras en las especificaciones de cenizas. — Necesita combustible no hidrogenado para su marcha.	— Se aplica a escala industrial en Japón. — Utiliza cloruro cálcico. — Utiliza horno rotativo.
<i>Otros procesos INI</i> ...	— Existen procesos hidrometalúrgicos originales (en especial, la recuperación de Zn por cambio iónico) y otra tecnología INI, que son aplicables indistintamente a los procesos anteriores.			

talación existente de Bilbao, alcanzarán unas 800.000 t/año, de las que unas 140.000 t/año son de calidad muy difícil de tratar actualmente, o se encuentran en localidades de acceso y salida antieconómica; por ello, el tonelaje total de cenizas tratables hoy y disponible sería de unas 660.000 toneladas/año.

En el período 1975-1976 podría alcanzarse un tonelaje útil, bien por ampliación del consumo de pirita o por puesta a punto de procesos que hagan tratables la totalidad de las cenizas, de 1.000.000 t/año, aproximadamente.

Las especificaciones medias de este tonelaje, en cuanto

a su contenido y calidad de metales valiosos e impurezas, aunque son fuertemente dependientes de muchos factores, como su origen y los procesos de tratamiento previo, tienen que estar dentro de un cierto margen, para hacer posible o económico su tratamiento. Parece condicionante general el contenido de cobre (mínimo, 0,7-0,9 por 100) de la ceniza y la calidad del mineral de hierro obtenido (con máximos permitidos en contenidos de granulometría y su S, P, Cu, Pb, Zn, As, Sb, además de otros elementos).

Las cenizas de piritas de flotación y de las obtenidas por tratamiento de complejos, siempre que reúnan ciertas

condiciones, semejantes a los restantes minerales, no presentan problemas para ser tratadas conjuntamente, por lo menos, en las cantidades previsibles en España.

Además, se producen cantidades importantes de cenizas finas residuales (polvo de ciclón, tragante, electrofiltro, etc.), equivalentes a 10 por 100 del total. Su tratamiento exigirá procesos especiales.

A la vista de las cenizas de piritas disponibles, parece viable y resulta urgente el establecer un nuevo centro de tratamiento de cenizas de piritas en España, lo cual se justifica perfectamente si se respetan los condicionantes señalados en 1.1.0.

#### CAPACIDAD DE LA INSTALACIÓN EN PROYECTO

Aunque es función de cada proceso y de otras muchas variables, se estima que la mínima económica no es inferior a 500.000-600.000 t/año de cenizas, mientras que la óptima económica se sitúa hoy en 1.000.000 t/año, aproximadamente. Algunas fases del tratamiento pueden ser afectadas por consideraciones ajenas al propio proceso; por ejemplo, aglomeración.

La capacidad recomendada para la nueva instalación es:

AÑOS	Toneladas de cenizas/año
1973-74 .....	660.000
1975-76 .....	1.000.000

Toda la infraestructura de la planta se deberá preparar y estudiar desde el principio para la capacidad óptima de un millón de toneladas anuales, si bien conviene prever posibilidades de ampliación futura.

El nuevo proyecto respeta, pues, el mercado de las 600.000 t/año de cenizas necesarias, con objeto de saturar la actual planta de Bilbao que utiliza el proceso CR.

#### LOCALIZACIÓN DE LA INSTALACIÓN EN PROYECTO

Todos los procesos tienen importantes condicionantes para su localización, bien de carácter técnico o de carácter económico. Un estudio cuantitativo preliminar, pero que ha tenido en cuenta todos los factores cualitativos necesarios, ha alcanzado las siguientes conclusiones:

— Para proyectos que consideren una capacidad de tratamiento de 500.000-600.000 t/año de cenizas, mínima económica estimada hoy, la planta puede localizarse en zonas que dispongan de por lo menos el 75 por 100 de estas cenizas en un área de transporte rentable, independientemente de la situación de los consumidores del mineral de hierro obtenido. La única localidad previsible en estas condiciones es Huelva.

— Para proyectos que alcancen capacidad de 1.000.000 de toneladas/año de cenizas, la conclusión no está claramente definida, pues oscila entre situar la planta en las proximidades del mayor centro de producción de cenizas; por ejemplo, Huelva; y el mayor consumidor de mineral de hierro, es decir, una siderurgia que, en principio, no se sitúe en el norte de España; por ejemplo, Sagunto.

— En función de la selección final de proceso, cabe una solución intermedia de situar dos plantas próximas al mínimo económico de 500.000-600.000 t/año, una en la

zona productora de cenizas y otra en la consumidora de mineral de hierro, pero esta solución es, a largo plazo, menos rentable comparada con las dos primeras.

#### PROCESOS DISPONIBLES PARA EL TRATAMIENTO DE CENIZAS

Los procesos viables en la actualidad son los CR y CV, y recuperación INI de Zn por cambio iónico; a corto plazo se podrían considerar viables los ME, VIP e INI (lixiviación nítrico-clorurada) y a medio y/o largo plazo estarán también a punto a escala industrial algunos de los otros procesos INI.

En el estado actual de la técnica en todos los procesos disponibles, la escala, en alguna sección del tratamiento, está limitada a unas 250.000-330.000 t/año, por ello, la primera etapa de 660.000 t/año exigirá duplicar alguna sección de la instalación. Esta deberá comenzar, por tanto, con dos líneas paralelas (y todos los elementos comunes disponibles), con capacidad para unas 660.000 t/año, basada en un mismo proceso que garantice el mínimo económico o bien en procesos diferentes, si esta solución presenta ventajas sobre la anterior. La ampliación hasta 1.000.000 de t/año, con una nueva unidad, se basaría en un proceso igual o diferente, según las ventajas que ofrezca, a los anteriores y las futuras ampliaciones previsibles se ajustarán a los criterios vigentes en el momento adecuado.

#### CREACIÓN DE UNA EMPRESA PARA EL APROVECHAMIENTO DE CENIZAS

Se recomienda la constitución de una empresa, o sociedad de estudios, mixta, con capital privado y público, con el objeto social inmediato de emprender el desarrollo de detalle de todo el plan de acción aquí esbozado.

Se cree que esta nueva empresa podría, en un periodo de seis a doce meses, realizar un proyecto definitivo que abarcara:

- Definición de especificaciones aceptables para la siderurgia.
- Proceso a utilizar en primera etapa: licencias y "know-how".
- Capacidad en primera y sucesivas etapas.
- Localización de la planta.
- Inversiones y estudio económico financiero definitivo.
- Planeamiento de ejecución y puesta en marcha.
- Programa de coordinación industria-investigación.

En función de la información actual sobre estos temas, la instalación de tratamiento de cenizas podría comenzar sus operaciones dos años y medio después de la fecha en que se tome la decisión de construirla.

Para la ejecución de la primera etapa, 660.000 t/año, antes esbozada, en base de la información hoy disponible, y suponiendo la localización en Huelva, se estiman unas inversiones del orden de 2.800 millones de pesetas, y para el conjunto de las dos etapas, 1.000.000 t/año, unos 4.000 millones de pesetas.

Ante la importancia del plan de aprovechamiento integral propuesto aquí en sus líneas generales y ante los numerosos factores de influencia en la economía del proyecto, elevadas inversiones, tecnología avanzada, infraestructura del complejo en etapas, productos sometidos a variaciones de precios, efecto multiplicativo de la instalación, etc., hacen recomendable el establecer para dicho plan estímulos por parte de la Administración, equivalentes

tes a los de Sectores Preferentes o Polos de Promoción y Desarrollo.

#### 1.1.2.2 Ampliar las investigaciones de desarrollo

Es muy importante que, con la máxima urgencia, se conceda una oportunidad real de puesta a punto, en escala industrial, a la investigación y procesos españoles patrocinados por el INI y otras empresas. No pueden alcanzarse resultados sin disponer de recursos financieros suficientes y sin la existencia de una infraestructura industrial, que permita experimentar en gran escala los tratamientos industriales de las piritas y sus cenizas, así como de los minerales complejos y minerales de hierro magnéticos del sudoeste.

#### 1.1.2.3 Subvencionar las investigaciones de desarrollo, facilitar su puesta a punto y promover, si procede, su industrialización

Las investigaciones de desarrollo relativas a piritas, cenizas y complejos, deberán ser subvencionadas, tanto en los gastos de primera instalación como en los de funcionamiento, en las cuantías que se detallan en el anejo 6, según cada uno de los proyectos considerados de urgencia inmediata. La subvención de gastos a financiar se estima hoy en un total de 390 millones de pesetas, para un período de trabajo de cuatro años, distribuidos en: 295 millones de pesetas en concepto de inversión y 95 millones de pesetas en concepto de gasto, y excluidas las materias primas utilizadas en los programas de investigación.

Habrà también que arbitrar una solución idónea para la ubicación de las instalaciones de desarrollo en aquellas plantas industriales del sector, ya en funcionamiento o en proyecto, que mejor se estimen, teniendo en cuenta la disponibilidad de las materias primas necesarias, la existencia de servicios generales y auxiliares adecuados, que permitan absorber, almacenar o transformar los productos resultantes de la experimentación de desarrollo. Esta prestación de servicios, por parte de la planta o plantas elegidas, al desarrollo de los proyectos, se deberá hacer en condiciones económicas razonables y será objeto de posterior análisis y puntualización.

En el caso de la experimentación de desarrollo relativo al beneficio de cenizas, se recomienda que sea en la nueva planta de aprovechamiento donde tal tarea se verifique, por lo que la gestión de dicha empresa deberá incluir la coordinación de sus planes industriales con los de desarrollo relativos a las cenizas.

Dado que hasta 1975-76 no parece posible alcanzar la capacidad óptima de 1.000.000 de t/año, existe un período de tiempo transitorio (¿dos años?) entre el comienzo de las operaciones a escala 660.000 t/año y la decisión de ampliación, que permitirá experimentar de forma integral los procesos españoles en desarrollo de beneficio de cenizas, y tratar de incorporar a la misma los que resulten satisfactorios, técnica y económicamente.

Las investigaciones de desarrollo sobre todos estos temas deberán continuar siendo dirigidas, canalizadas y financiadas, fundamentalmente, a través del Instituto Nacional de Industria; en todo caso, si se pretenden alcanzar los fines aquí recomendados, con prontitud y eficacia, es condición indispensable el mantener un perfecto espíritu de coordinación entre la investigación y la industria.

Por lo que respecta a las magnetitas del sudoeste, se recomienda que se efectúen las investigaciones necesarias

para su integración en estos programas. Por la índole del tema, podrían llevarse a cabo por parte de la Empresa Nacional Adaro de Investigaciones Mineras, S. A., y del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. En las necesidades de financiación antes mencionadas, están ya incluidas las cantidades que se estiman precisas para esta específica tarea.

## 1.2 INFORME COMPLEMENTARIO FINAL

### 1.2.1 NECESIDAD DE UN APROVECHAMIENTO INTEGRAL

Cualquiera que sea el proceso seguido para su tratamiento, de las cenizas de pirita se obtiene una serie de productos de los que nuestro país es deficitario, especialmente mineral de hierro y cáscara de cobre que contiene Ag y Au.

Dado el gran impulso y desarrollo de la industria siderúrgica, las necesidades de mineral de hierro en el país, en 1974, superarán con mucho los valores de la producción, por lo que tiene importancia desarrollar al máximo los recursos propios, y cabe considerar el interés de disponer de cerca de un millón de t. de un mineral de hierro, con la particularidad de que sólo es posible obtenerlo previo un tratamiento que permita recuperar cantidades importantes de otros metales, que en su mayor parte tienen que ser importados.

Conviene recordar que nuestro país, exportador de mineral de hierro hasta el año 1965, ha pasado a ser importador de este mineral y que para el año 1974 las importaciones pueden llegar a ser del orden de 4-6 millones de t. de minerales de alta calidad y granulometría controlada, gruesos y pelets, y que esta cifra seguirá aumentando en años posteriores si no se habilitan con decisión y rapidez los recursos disponibles en el país. Es fácil deducir el efecto que estas importaciones tendrán en la economía española.

Aparte de las ventajas económicas de disponer de los productos recuperados en el tratamiento de los residuos de la tostación de las piritas nacionales, la solución satisfactoria de este difícil y complejo problema, las colocará en una situación favorable ante la grave competencia comercial entablada por otros productos, especialmente por el azufre elemental. Así, será posible el desarrollo progresivo del mercado exterior del mineral y con él —si es el caso— el de la tecnología que con este motivo se ponga a punto por entidades españolas.

En el informe provisional de junio de 1970 del Grupo de Trabajo de Aprovechamiento Integral de Minerales Piríticos y Complejos, del Plan Nacional de Minería, ya se expuso que el aprovechamiento integral de las piritas ibéricas y de otros minerales afines se justifica al considerar:

- el elevado montante del valor añadido que puede suponer para la economía española;
- la favorable incidencia que este aprovechamiento ha de tener en la balanza de pagos;
- el valor multiplicador de las producciones derivadas, dada la relación de causa a efecto que liga a los productos de la pirita con sectores tan importantes como son el minero, el químico, el metalúrgico y el siderúrgico.



Con este espíritu, el citado Grupo de Trabajo consideró detenidamente todos los aspectos del problema y elaboró las directrices previas para llevar a cabo el tratamiento integral de las piritas, minerales complejos y minerales de hierro magnético del sudoeste español, cuya realización se considera de absoluta prioridad para la economía y desarrollo industrial del país. Así se llegó a las siguientes conclusiones provisionales:

- Iniciar el aprovechamiento de las cenizas.
- Ampliar las investigaciones de desarrollo, recogidas en el informe previo (junio 1970).

Ambas conclusiones se elevan ahora a definitivas, manteniéndose básicamente las líneas del citado informe, que se considera válido en su cuerpo y anejos, en cuanto no se modifica por el presente estudio, que, en lo que sigue, aporta la necesaria concreción de los puntos que no pudieron precisarse entonces.

## 1.2.2 CONCLUSIONES FINALES

### 1.2.2.1 Conclusión primera: Iniciar el aprovechamiento de las cenizas

Según se detalla más adelante, para el año horizonte de 1973-74 las cenizas de piritas disponibles, después de atender las necesidades de la instalación existente en Bilbao, alcanzarán unas 800.000 t./año, de las que unas 140.000 ó 150.000 son de calidad muy difícil de tratar actualmente o bien se encuentran en localidades de acceso y salida no rentables. Por ello, el tonelaje de cenizas a tratar se estima en unas 660.000 t/año.

En el periodo 1975-76 la estimación del tonelaje útil alcanza a 1.000.000 t/año, aproximadamente.

Así, pues, la capacidad nominal de la instalación en proyecto deberá ser de un millón de t/año, al menos en lo que afecta a la infraestructura y elementos comunes. Es aconsejable escalonar su construcción, comenzando por la necesaria para las 660.000 t. disponibles, en lo que se refiere a aquellos elementos que necesariamente deben multiplicarse para lograr la capacidad deseada y a su montaje.

En principio, la localidad que presenta mayores ventajas es Huelva, pero cabe la posibilidad de que la fábrica se erigiese en una zona de gran consumo de mineral de hierro, que podría ser Sagunto. La decisión, al respecto, no puede ponderarse con los datos que hoy se poseen.

Los procesos viables en la actualidad son los métodos integrales CR y CV, y la recuperación de Zn por cambio iónico según método de Piritas Españolas-Auxini. A corto plazo se podrían considerar viables los métodos integrales ME, VIP y PE (lixiviación nítrico clorurada). Dadas las perspectivas económicas que parece ofrecer el proceso PE, es muy aconsejable activar su realización en planta semiindustrial, según se propone en la segunda conclusión.

### 1.2.2.2 Conclusión segunda: Ampliar las investigaciones de desarrollo

Es muy importante que, con la máxima urgencia, se conceda una oportunidad real de puesta a punto en escala industrial a los procesos españoles descubiertos y desarrollados por Piritas Españolas y otras empresas, sobre todo en lo que atañe a la lixiviación de cenizas de minerales piríticos. No se pueden alcanzar resultados úti-

les sin disponer de recursos financieros suficientes para experimentar en gran escala los tratamientos industriales de las piritas y sus cenizas, así como de los minerales complejos y minerales de hierro magnéticos del sudoeste español.

Las plantas semiindustriales son imprescindibles, desde el punto de vista tecnológico, para completar la información que requiere el proyecto de las instalaciones a gran escala, en las que pueden aplicarse estos procesos.

Desde el punto de vista de la comercialización de los procesos, también son imprescindibles las plantas piloto semiindustriales, pues ninguna empresa, nacional ni extranjera, aplicará en sus instalaciones un proceso, por muy bueno que parezca a la luz de los datos disponibles, si no existe una planta en funcionamiento que lo utilice.

### 1.2.2.3 Conclusión tercera: Creación de una empresa para el aprovechamiento de cenizas

Se recomienda la constitución de una empresa mixta, con capital privado y público, que emprenda el inmediato desarrollo del plan aquí esbozado.

Esta nueva empresa desarrollará en un plazo máximo de 18 meses un anteproyecto que abarcará:

- Especificaciones de los productos finales.
- Procesos a utilizar.
- Capacidad.
- Localización de la planta.
- Inversiones y estudio económico-financiero.
- Plan de ejecución y puesta en marcha.
- Programa de coordinación industria-investigación.

Para la ejecución de esta parte del plan se estiman necesarios unos recursos económicos comprendidos entre los 3.000 y 3.900 millones de pesetas, según el o los procedimientos que hayan de elegirse. De estos recursos, un 80-85 por 100 corresponden a las inversiones físicas en las instalaciones industriales necesarias. Las cifras indicadas se han estimado con una cierta flexibilidad para tener en cuenta las incidencias que pueda causar el tiempo en la capitalización.

La importancia del plan aquí propuesto en líneas generales, su novedad —y riesgo consiguiente— y su influencia en la economía de la nación, hacen recomendable que la Administración le dote de estímulos equivalentes a los que disfrutaban los Sectores Preferentes o los Polos de Promoción y Desarrollo.

Se recomienda la subvención de las investigaciones de desarrollo relativas a piritas, cenizas y complejos. El presupuesto de gastos a financiar en un periodo de cuatro años se estima en 465 millones de ptas., distribuidos 362 millones en concepto de inversiones y 103 millones en concepto de gastos de experimentación.

Se recomienda la ubicación de las instalaciones de desarrollo en las plantas industriales más adecuadas del sector, teniendo en cuenta la disponibilidad de las materias primas necesarias, la existencia de servicios generales y auxiliares y la absorción de los productos resultantes de la experimentación de desarrollo.

Las investigaciones de desarrollo sobre todos estos temas deben continuar siendo dirigidas, canalizadas y financiadas fundamentalmente a través del Instituto Nacional de Industria, con la colaboración necesaria de las empresas del sector.

Por lo que respecta a las magnetitas del sudoeste, se recomienda que se efectúen las investigaciones necesarias

para su integración en estos programas. Por la índole del tema, la investigación debe llevarse a cabo a través de la Empresa Nacional Adaro de Investigaciones Mineras, Sociedad Anónima, y del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. En las necesidades de financiación antes mencionadas ya se han incluido las cantidades que se estiman necesarias para esta tarea específica.

### 1.2.3 INVESTIGACION: TEMAS E INVERSIONES

#### 1.2.3.1 Investigaciones de desarrollo sobre piritas, cenizas y minerales complejos

Los procedimientos más importantes, que actualmente se encuentran a punto para pasar a la fase de investigación de desarrollo, así como las instalaciones requeridas, son los que siguen:

##### TOSTACIÓN EN "HORNO TÚNEL"

Instalación para tratar 200 t. de pirita/día, aneja a una fábrica de ácido sulfúrico, de capacidad suficiente para poder absorber los gases sulfurosos de la planta demostrativa.

##### TOSTACIÓN EN HORNO "PE-4L"

Instalación para tratar 100 t. de pirita/día, al igual que en el caso anterior, aneja a una planta de ácido sulfúrico.

##### LIXIVIACIÓN NÍTRICO-CLORURADA

Instalación para tratar 100 t. de cenizas/día, concebida para utilizar diversas leñas lixivadoras con cenizas de distinta procedencia. Se completa con una planta de tratamiento de leñas que tiene un doble objeto: estudiar la interconexión entre ambas instalaciones y ayudar a la economía de la investigación con la venta de los productos obtenidos, que pagarán en parte los gastos de experimentación.

##### OTRAS TÉCNICAS DE LIXIVIACIÓN

Instalación semiindustrial, cuya finalidad preferente será la lixiviación dinámica de finos de cenizas, con independencia de la naturaleza del agente de lixiviación.

##### REFINO DE AZUFRE BRUTO

Esta instalación incluye la condensación y refino del azufre producido en la instalación PE-4L, antes indicada, y sería, por tanto, complementaria de la misma.

##### DEPURACIÓN DE GASES SULFUROSOS RESIDUALES

Instalación para depurar los gases de cola procedentes de una planta convencional de 200 t. de ácido sulfúrico/día.

##### RECUPERACIÓN DE CADMIO

Instalación de cambio iónico, aneja a una planta comercial de recuperación de cinc por cambio aniónico, a partir de leñas de lixiviación de cenizas de pirita.

## INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO DE MINERALES COMPLEJOS

Estudio desde escala de laboratorio de métodos piro e hidrometalúrgicos, hasta posibles instalaciones semi-industriales. Se cree factible poder aprovechar parte de las instalaciones anteriormente reseñadas, con algunas obras de adaptación.

### PRESUPUESTO

El presupuesto necesario para estos fines se estima en unos 415 millones de ptas., correspondiendo 327 millones a inversiones y 88 millones a gastos totales de funcionamiento durante cuatro años, excluidas materias primas.

Dado el volumen de la investigación de desarrollo que se pretende, pudiera parecer que la cifra de inversiones resulta sorprendentemente baja. Esto se debe a que muchos de los temas se encuentran en una fase de estudio muy avanzada, habiéndose invertido previamente en los mismos importantes cantidades.

La utilidad de las instalaciones propuestas no se limita al estudio de los procesos que se enumeran en los apartados anteriores, ya que será posible utilizarlas posteriormente para la investigación de procesos semejantes y como plantas piloto, paso necesario anterior a las instalaciones industriales, cuando exista variación en las materias primas o procesos de tratamiento.

Por otra parte, todas estas instalaciones y programas deberán coordinarse con el esfuerzo investigador paralelo realizado por otras empresas, bien a través de acciones concertadas con el Estado o por iniciativa propia.

#### 1.2.3.2 Investigaciones sobre las magnetitas del sudoeste

##### PREPARACIÓN Y ACONDICIONAMIENTO DE LA MENA

Comprende estudios de laboratorio que, de obtener resultados positivos, serían seguidos a escala semiindustrial, en planta de 48 t/día localizada en bocamina, para efectuar ensayos de molienda, separación magnética y flotación, hasta llegar a concentrados peletizables en mezcla con mineral púrpura.

El presupuesto necesario se estima en 45 millones de pesetas, de los que 35 millones corresponden a inversión y el resto a gastos totales de funcionamiento.

##### PELETIZACIÓN CON MINERAL PÚRPURA

Comprende la preparación de muestras, adecuándolas a su posterior tratamiento de peletización, así como los ensayos de caracterización siderúrgica de los "pelets", estudios técnico-económicos del proceso y control de la experimentación que, eventualmente, pudieran efectuar firmas especializadas.

El presupuesto estimado para estos fines es de 5 millones de ptas., dedicado totalmente a funcionamiento.

### 1.2.4 DISPONIBILIDAD DE CENIZAS

#### 1.2.4.1 Procedencia

Teniendo en cuenta las disponibilidades de cenizas para el año 1973-74, sus distintas procedencias y el proceso de tostación primario utilizado para su obtención, se ha llegado a un análisis estimado, que sirva de base para los cálculos de la planta de tratamiento de cenizas,

considerando su capacidad en 1.000.000 de t/año, con una primera fase de 660.000 t/año.

Se calcula que para el año 1973-74 se dispondrá en Huelva de unas 400.000 t/año de cenizas, procedentes de las plantas HQ1 y HQ2, actualmente en operación, y HQ4 en avanzado estado de proyecto. El resto, hasta completar las 660.000 t. necesarias para la primera fase de ejecución del proyecto, se tomarán de las cenizas producidas en la zona que se denomina Centro-Sur, que comprende, además de Huelva, las provincias de Sevilla, Málaga, Granada, Almería, Ciudad Real, Cáceres y Salamanca, completando con algunas partidas procedentes de Valencia, Castellón y Alicante, respetando siempre los compromisos de Metalquímica del Nervión, para que esta empresa pueda cubrir sus necesidades de cenizas, hasta una capacidad en Bilbao de 600.000 t/año.

Para completar la capacidad estimada de 1.000.000 de t/año de la nueva instalación serán necesarias 340.000 toneladas/año de cenizas, que no se puede anticipar dónde se producirán, aunque está previsto en 1975 la entrada en producción de HQ-5 y otras plantas en la costa mediterránea, pero si se puede pensar fundadamente que se tratará de cenizas procedentes de tostación de pirritas en hornos de lecho fluidizado, por cualquier pro-

ceso que permita la eliminación de arsénico de los residuos y una reducción del contenido de plomo, que permita el tratamiento posterior de estas cenizas, si bien esta reducción de plomo es importante o no, en función del proceso de cenizas seleccionado (cuadro 1.2-1).

Atendiendo al tipo de tostación primaria a que se hayan sometido las pirritas, se puede hacer la siguiente estimación sobre las clases de cenizas de que se podrá disponer:

Primera fase: 660.000 t/año:

	Toneladas
— cenizas de hornos de pisos	320.000
— cenizas de hornos de lecho fluidizado .....	340.000
	660.000

Segunda fase: 1.000.000 t/año:

— cenizas de hornos de pisos	320.000
— cenizas de hornos de lecho fluidizado .....	680.000
	1.000.000

## ESTIMACION DE LAS DISPONIBILIDADES DE CENIZAS EN ESPAÑA EN 1973-74. (Unidad: t/año)

CUADRO 1.2-1

ZONA GEOGRAFICA	Arsenicales (1)	NO ARSENICALES		Totales no arsenicales	Total general
		Pisos o rotativos	Lecho fluidizado		
Centro-Sur (2) .....	43.500	251.750	274.000	525.750	569.250
Levante-Cataluña (3) .....	88.000	234.500	165.000	399.500	487.500
Norte (4) .....	48.500	260.500	—	260.500	309.000
Canarias .....	—	51.000	—	51.000	51.000
<b>TOTAL</b> .....	<b>180.000</b>	<b>797.750</b>	<b>439.000</b>	<b>1.236.750</b>	<b>1.416.750</b>

Tiene en cuenta el cuadro anterior las acciones estimadas hasta el año de referencia, sobre nuevos proyectos y cierres de plantas obsoletas.

(1) Por el sistema de tostación practicado (son todas procedentes de hornos de lecho fluidizado con tostación a muerte en una etapa).

(2) Incluye: Huelva, Sevilla, Málaga, Granada, Almería, Puertollano, Cáceres y Salamanca.

(3) Incluye: Cartagena, Alicante, Valencia, Palma de Mallorca, Castellón, Tarragona, Barcelona, Lérida y Zaragoza.

(4) Incluye: Pontevedra, La Coruña, Oviedo, Santander, Vizcaya, Guipúzcoa, Navarra y Huesca.

Previsiones para el año 1975-76: 1.600.000 t. de cenizas.

### 1.2.4.2 Análisis

De acuerdo con estas previsiones, se ha llegado a los siguientes análisis químico y granulométrico, que servirán de punto de partida para el estudio de los distintos procesos:

Análisis químico:

	Base
Cu .....	0,8 %
Pb .....	0,6 %
Zn .....	3,25 %
S, total .....	3,5 %
S= .....	2,7 %
Fe .....	57,0 %
As .....	0,06 %
Sb .....	0,02 %
Ag .....	30 g/t.
Au .....	0,6 g/t.

Análisis granulométrico:

Milímetros	660.000 t/año	1.000.000 t/año	
	%	%	
+ 8,00 .....	0,5	0,5	55,5
+ 6,00 .....	3,0	1,5	
+ 4,00 .....	7,5	5,0	
+ 2,00 .....	15,0	10,5	
+ 1,00 .....	11,0	8,5	
+ 0,5 .....	7,5	6,0	
+ 0,25 .....	7,0	6,0	
+ 0,15 .....	7,0	7,5	
+ 0,10 .....	10,0	13,5	
+ 0,075 .....	10,0	13,0	
— 0,075 .....	21,5	28,0	
			78,0

Elementos contenidos en las cenizas:

	660.000 t/año Toneladas	1.000.000 t/año Toneladas
Cu .....	5.280	8.000
Pb .....	3.960	6.000
Zn .....	21.450	32.500
S, total .....	23.100	35.000
Fe .....	376.200	570.000
As .....	396	600
Sb .....	132	200
Ag .....	19,8	30
Au .....	0,396	0,6

## 1.2.5 PROCESO CR (DE DUISBURGER KUPFERHÜTTE, DKH)

### 1.2.5.1 Generalidades

Utiliza cloruro sódico como agente de cloruración. Este proceso, perfectamente conocido en sus líneas generales, ha sido continuamente perfeccionado a lo largo de los años y sobre él trabajan hoy todas las plantas industriales de tratamiento de residuos de piritas ibéricas (Duisburgo, Hamburgo, Barreiro, Bilbao) y alguna otra con materiales diferentes (Oskarham). La solubilización de los metales no féreos mediante su cloruración y sulfatación es buena (mínimo del 88 por 100 y normal del 95 por 100) y se cumplen la mayoría de las condiciones impuestas a los productos obtenidos. El proceso CR ha sido modificado en los últimos años en puntos claves, respetando su esquema general. Estas mejoras abarcan cinco puntos esenciales:

- Modificación importante en el régimen de temperaturas y marchas del horno de tostación clorurante, con el fin de obtener aumento de las presiones parciales de  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$  en la capa de material (mejorando la sulfatación y cloruración simultáneas), aumento de los tiempos de residencia de los tamaños gruesos en los hornos y de medios para impedir las reacciones reversibles de la cloruración que pueden producirse en los pisos fríos.
- Durante la lixiviación, el proceso determinante de la solubilidad es el movimiento a través de los poros del grano y no, como se creía, la velocidad de la percolación. Por ello, se incrementó la permeabilidad del lecho filtrante mediante la inyección de vapor en él; se modificó la impregnación del residuo clorurado previamente a la carga en la cuba de lixiviación; se disminuyó la viscosidad de la solución por elevación de la temperatura, y se cubrieron las cubas, para mantener condiciones isotérmicas en la lixiviación.
- Se modificaron los sistemas de lavado de gas de tostación, reduciendo la emisión de  $\text{SO}_2$  y polvos en forma sustancial y mejorando los recobros. Se estructuró de nuevo la precipitación de cobre, reduciendo previamente el cobre bivalente a monovalente, lo que influyó en un menor contenido de hierro en las aguas residuales, al mismo tiempo que a mejorar los recobros de compuestos de Cu, así como su calidad.
- Se consiguió lixiviar el oro de forma simultánea a los otros elementos.
- De gran importancia, respecto al CR clásico, será la recuperación de cinc mediante resinas de intercambio iónico, por el procedimiento de Piritas Español-

las, que permitirá conseguir elevados rendimientos en la recuperación de este metal.

### 1.2.5.2 Limitaciones

Este proceso tiene limitaciones, que a pesar de las mejoras sucesivas, indicadas anteriormente, sigue subsistiendo, sin que puedan ser resueltas definitivamente por ser impuestas por el proceso en sí.

Entre estas limitaciones se pueden destacar:

- Capacidad limitada en los hornos de tostación clorurante, con la consiguiente repercusión desfavorable en el aprovechamiento de la economía de escala, para grandes instalaciones, que se traduce en una gran inversión de primera instalación.
- Granulometría de las cenizas de pirita. Las modificaciones y mejoras introducidas en la lixiviación han permitido tratar cenizas finas procedentes de tostación en hornos de turbulencia, en mezclas con otras cenizas procedentes de tostación en hornos de pisos, con la consiguiente repercusión económica al incrementarse los costes de operación; pero la marcada tendencia a la tostación de piritas en hornos de turbulencia dará lugar a que la proporción de cenizas finas llegue a ser tan importante, que resulte imposible el tratamiento de estas cenizas en los hornos de tostación clorurante, característicos de este proceso.  
Como se indica anteriormente, para la primera fase del proyecto, de las 660.000 t/año de cenizas, aproximadamente, el 49 por 100 serán procedentes de tostación en hornos de pisos y el resto en hornos de turbulencia. Esta proporción no supondría un inconveniente insuperable, ya que D.K.H. trabaja actualmente con mezclas de parecida composición y con resultados aceptables, aunque la economía del proceso viene afectada por los costes adicionales que supone la lixiviación de estas cenizas, pero para la planta de 1.000.000 t/año, la proporción se puede estimar en alrededor de 32 por 100 de cenizas de hornos de pisos y 68 por 100 de cenizas de turbulencia, lo cual daría lugar a serias dificultades en la tostación clorurante de estas cenizas.
- Calidad del mineral púrpura. La mezcla de cenizas que se dispondrá para su tratamiento tendrá un contenido en Pb de 0,5 a 0,6 por 100. La imposibilidad de eliminar cantidades importantes de Pb en este proceso, dará lugar a la obtención de un mineral púrpura con un contenido de plomo lo suficientemente elevado como para aumentar las dificultades de comercialización de este producto. Los contenidos en Cu y Zn, en el mineral púrpura, son también demasiado altos, dadas las especificaciones cada día más estrictas que imponen los siderúrgicos, para el tratamiento de este mineral de hierro en sus instalaciones.
- De acuerdo con los estudios que se han venido realizando, en los próximos años no se dispondrá en España de plantas con capacidad suficiente para la sinterización de este producto, o al menos de su totalidad. Por esta razón se ha incluido en el presente informe una planta de peletización para la totalidad del mineral púrpura obtenido por la fábrica de cenizas que se propone.

Esta paletización posterior del mineral púrpura, permitiría su paletización en mezcla con otros concentrados de hierro, como podrían ser los concentrados magnéticos del sudoeste, con lo cual se aprovecharía de manera notable la economía de escala, de gran importancia en plantas de peletización, con capacidades lineales muy superiores a las disponibilidades del mineral púrpura que se podría obtener por este proceso.

En caso de una peletización conjunta de mineral púrpura con otros minerales de hierro, habría que hacer un estudio muy detenido por los problemas tecnológicos que pudiera presentar. La colaboración del CENIM, por su experiencia en este campo, será valiosísima al respecto.

### 1.2.5.3 Inversión total

Incluyendo la recuperación de metales no férreos y la peletización del mineral púrpura, se estima para una capacidad de 1.000.000 t. de cenizas/año en:

	Millones de ptas.
Inversión total para el área de procesos.	2.660
Inversión total fuera del área de procesos.	540
<b>Total general</b>	<b>3.200</b>

### 1.2.5.4 Productos

#### MINERAL DE HIERRO

Se obtendrá en forma de pelets, cuya composición se puede estimar en:

	Porcentaje
Fe .....	62,0 - 63,0
Cu .....	0,05 - 0,06
Pb .....	0,4 - 0,5
Zn .....	0,15 - 0,20
As .....	0,04 - 0,05
Sb .....	0,02
S .....	0,5 - 0,6

Como se puede ver, la composición química de los pelets no es muy satisfactoria, especialmente por su alto contenido en Pb, lo cual dará lugar a dificultades en la comercialización de este producto.

No siendo posible disminuir el contenido de Pb en los "pelets" por el proceso CR, se tendrá que estudiar un proceso adicional que permita rebajar las impurezas y, concretamente, el contenido de Pb a límites que resulten atractivos para los siderúrgicos y permita una valoración satisfactoria de los "pelets".

#### COBRE

Se obtendrá en forma de "cáscara de Cu", por cementación del cobre con chatarra de hierro, y con un contenido en Cu de alrededor de 85,0 por 100. Conjuntamente con el cobre, se recuperará en la cáscara Ag y Au.

#### CINC

Se recuperará en forma de óxido de Zn, de gran pureza, según el proceso de Piritas Españolas.

## PROCESO CR

PRODUCTOS	Kg/t. ceniza	660.000 t.	1.000.000 t.	Recobro porcentaje
Pelets (62,0-63,0 por 100 Fe)...	500	594.000	900.000	95,0
Cáscara (85,0 por 100 Cu) .....	8,94	5.900	8.940	
Cobre .....	7,6	5.016	7.600	95,0
Plata .....	0,0255	16,8	25,5	85,0
Oro .....	0,00039	0,257	0,39	65,0
Oxido de Zn (70 por 100 Zn) .	42,25	27.885	42.250	
Cinc .....	29,575	19.519	29.575	91,0

### 1.2.6 PROCESO CV (DE DKH-LURGI)

#### 1.2.6.1 Generalidades

El proceso de cloruración volatilizante (CV) de la Duisburger Kupferhütte (DKH), que utiliza cloro gaseoso como agente de cloruración, consiste en las siguientes etapas principales:

Las cenizas, después de tamizadas, secas y molidas se mezclan con bentonita y agua, pasando a un tambor de peletización; los "pelets" "verdes" producidos, una vez secos, se tratan en un horno de lecho fijo, en el que se inyecta gas de combustión de fuel-oil, cloro y aire a distintos niveles. Los gases que contienen los metales no férreos, en forma de cloruros, pasan a un dispositivo de lavado, donde se obtiene una solución de cloruros, de la que se recuperan por último los metales no férreos por procesos hidrometalúrgicos. Los "pelets", una vez realizadas las reacciones de cloruración y prácticamente libres de los metales no férreos, se descargan por la parte inferior del horno de cloruración.

#### 1.2.6.2 Ventajas e inconvenientes

El incremento en las cantidades de cenizas de granulometría muy fina, procedentes de la tostación de piritas en hornos de lecho fluidizado, que da lugar a dificultades y encarecimiento del tratamiento de estas cenizas por el proceso normal de DKH (CR), ha sido el principal aliciente para tratar de desarrollar este nuevo proceso, apto para toda clase de cenizas en cuanto a granulometría se refiere, ya que previamente deben ser sometidas a una molienda muy fina, para poder estar peletizadas.

Otro objetivo buscado y logrado ha sido la eliminación de un porcentaje mayor de los metales no férreos.

No se puede olvidar que las exigencias de los siderúrgicos son cada vez más fuertes, en cuanto a especificaciones del mineral de hierro se refiere, marcando límites de tolerancia para las impurezas (Cu, Pb, Zn, As, P, etcétera), tan estrictos, que resulta imposible cumplir con estas exigencias en el mineral de hierro obtenido por el proceso CR. La buena calidad química del mineral de hierro obtenido, unida a su obtención en forma de pelets, de adecuada calidad física, que puedan ser alimentados directamente al horno alto, ha hecho que este proceso tenga un enorme interés e importancia para el tratamiento de nuestras cenizas.

El proceso CV ha venido a resolver de forma práctica el tratamiento de cenizas de bajos contenidos en metales no férreos, ya que, por su contenido en estos metales, no son aptas para su tratamiento siderúrgico, y, al mismo tiempo, su bajo contenido en metales (especialmente Cu, As y Au), hacen prohibitivo su tratamiento, desde el punto de vista económico, por el proceso CR de DKH.

En las condiciones de trabajo de la instalación, según confirman la experiencia y los cálculos termodinámicos y cinéticos, no se logra la eliminación de algunos elementos, tales como el arsénico y cobalto; por ello, deben mantenerse los procesos de tostación desarsenicante, como paso previo para el tratamiento de nuestros minerales arsenicales.

El punto más importante, sin embargo, y que controla todo el posible interés del proceso, es el consumo de cloro, pues de él depende la economía del tratamiento. La posible recuperación económica del cloro empleado y la puesta a punto de procesos, según principios de "reacción en contracorriente", son las líneas de trabajo actual para aclarar este aspecto.

#### 1.2.6.3 Inversión total

Incluyendo la recuperación de metales no férreos, la inversión para una capacidad de 1.000.000 de t. cenizas/año se estima en:

	Millones de pesetas
Inversión total para el área de procesos.	2.500
Inversión total fuera del área de procesos	540
Total general .....	

#### 1.2.6.4 Productos

##### MINERAL DE HIERRO

Se obtendrán unas 900.000 t. en forma de "pelets". Con un consumo de cloro de 1,4-1,6 x estequiométrico, la calidad de los "pelets" producidos, se puede estimar en:

	Porcentaje
Fe .....	62,0 -63,0
Cu .....	< 0,02- 0,03
Zn .....	0,12- 0,15
Pb .....	< 0,05- 0,07
As .....	0,04- 0,05
S .....	0,02- 0,03

La calidad de los "pelets", desde el punto de vista de su composición química, es bastante satisfactoria, ya que su contenido total en elementos no férreos es del orden de 0,19-0,25 por 100, y el total de elementos "tramp", del orden de 0,25-0,33 por 100.

El alto contenido en S de las cenizas, trae como consecuencia una gran fragilidad en los "pelets", que hace imposible su uso en siderurgia. Sin embargo, con una desulfuración previa a la peletización de las cenizas, se espera conseguir una resistencia mecánica adecuada. Debe estudiarse a fondo la economía marginal de esta desulfuración y recuperación de este azufre en forma combinada.

##### PLOMO

La recuperación de este metal se realizará en forma de  $SO_4Pb$  por adición a la solución que contiene los cloruros metálicos, de una solución de sulfato sódico.

##### COBRE

Se recuperará en forma de "cáscara de cobre", por cementación con chatarra de hierro, con una riqueza

en Cu de cerca de 90 por 100, conteniendo además Ag y Au.

##### CINC

Se aplicará el proceso de recuperación de Zn por cambio iónico, según proceso de Piritas Españolas, en forma de óxido de cinc de gran pureza.

El azufre podría recuperarse como ácido sulfúrico o como sulfato amónico (por ejemplo, según licencia Piritas Españolas).

Los resultados conseguidos en la planta de Duisburg de 100 t/día, con cenizas de bajos contenidos en metales no férreos, han sido francamente buenos, llegándose a conseguir "pelets" de excelente calidad.

La aplicación de este proceso a las cenizas ibéricas, con altos contenidos en metales no férreos, está actualmente en fase de experimentación, habiéndose realizado ya algunos ensayos con distintos tipos de cenizas. La eliminación de los metales no férreos (Cu, Ag, Au, Zn, Pb) se ha conseguido de forma que se puede considerar satisfactoria, con excepción del Zn, cuyo contenido mínimo en los "pelets" ha sido de 0,12-0,15 por 100.

#### PROCESO CV

PRODUCTOS	Kg/t. ceniza	660.000 t.	1.000.000 t.	Reconro %
Pelets (62-63 por 100 Fe) .....	900	594.000	900.000	
Cáscara 90,0 por 100 Cu .....	8,8	5.803	8.800	
Cobre .....	7,92	5.227	7.920	99,0
Plata .....	0,0267	17,6	26,7	89,0
Oro .....	0,000564	0,372	0,564	94,0
Sulfato de plomo (con 60 por 100 Pb) .....	8,6	5.676	8.600	
Plomo .....	5,16	3.406	5.160	86,0
Oxido de Zn crudo (70 por 100 Zn). .....	42,25	27.885	42.250	
Cinc .....	29,575	19.519	29.575	91,0

#### 1.2.7 PROCESO ME (DE MONTECATINI-EDISON)

##### 1.2.7.1 Generalidades

El proceso Montecatini-Edison se caracteriza por las siguientes etapas principales de tratamiento de las cenizas de pirita (hematites): una etapa de pre-reducción parcial en hornos de lecho fluidizado, en donde se reducen parcialmente a magnetita, por medio de la inyección directa de fuel-oil; y una segunda etapa en que las cenizas parcialmente reducidas son elevadas a hornos de cloruración volatilizante, donde son tratadas con una mezcla de aire y cloro. Los cloruros de los metales no férreos se volatilizan y se recogen por disolución, se precipitan y se tratan hidrometalúrgicamente para la recuperación de los metales no férreos.

Las cenizas de pirita que salen del horno de cloruración se someten posteriormente a una etapa de aglomeración.

##### 1.2.7.2 Ventajas e inconvenientes

Este proceso tiene teóricamente indudables ventajas técnicas sobre los estudiados anteriormente CR y CV,

pero se encuentra actualmente en una etapa de ensayos en escala piloto, que necesitará aún unos meses antes de llegar a unos resultados con la suficiente garantía y solidez, para que puedan ser extrapolados con un riesgo admisible a una planta industrial de la importancia de la que ha de tratar 1.000.000 de t. anuales de cenizas.

Su principal ventaja radica en que no exige ninguna limitación en la calidad de las cenizas, tanto en su granulometría como en sus impurezas, especialmente su contenido en arsénico, que se pretende eliminar en la fase de prerreducción y cloruración.

Esta posibilidad de eliminar el arsénico durante el proceso, hasta límites admisibles para el tratamiento siderúrgico del mineral de hierro resultante, supone una gran ventaja, por la flexibilidad que permite a la tostación primaria de las piritas ibéricas.

En el caso particular de la planta recomendada, donde se dispondrá de cenizas de muy distintas procedencias y características, resulta especialmente atractiva esta posibilidad de tratar cenizas diversas, sin las limitaciones que imponen otros procesos, siendo posible incorporar cenizas arsenicales, de valor muy escaso por no ser adecuadas actualmente para su tratamiento.

El hecho de que el producto final se encuentre en forma de material muy fino, deja abierto un campo muy interesante, por la posibilidad de peletizar conjuntamente este material con otros minerales de hierro (magnetitas del sudeste), de la misma forma que se indicaba en el proceso CR, con peletización posterior del mineral púrpura, con lo que se conseguiría una reducción importante en los costes de producción de estos "pelets".

En definitiva, se trata de un proceso con objetivos muy ambiciosos, pero con muchos puntos que tendrán que ser resueltos antes de que puedan ser aplicados a escala industrial.

Es claro que se seguirá trabajando en esta línea de tratamiento, pero se cree que antes de llegar a un final aceptable será necesario superar muchas dificultades, que al menos limitarán en el tiempo la solución de estos problemas.

### 1.2.7.3 Inversión total

Incluyendo la recuperación de metales no férreos y peletización, la inversión para una capacidad de 1.000.000 de t. cenizas/año será:

	Millones de pesetas
Inversión total para el área de procesos.	2.300
Inversión total fuera del área de procesos.	540
<b>Total general</b>	<b>2.840</b>

### 1.2.7.4 Productos

#### MINERAL DE HIERRO

En forma de "pelets", de calidad adecuada y, aproximadamente, de la siguiente composición:

	Porcentaje
Fe .....	62,0-63,0
Pb .....	0,05
Cu .....	0,03
Zn .....	0,05-0,15 máx.
S, total .	0,04
As .....	0,03

(partiendo de cenizas con 0,3-0,4%)

#### COBRE

Se recuperará en forma de cáscara, por cementación con chatarra de hierro, incluyendo la plata y oro cementados.

#### PLOMO

Se recuperará en forma de cementación de plomo, con una riqueza de 90 por 100.

#### CINC

Según la línea propuesta por Montecatini-Edison, se recuperará en forma de hidróxido de cinc; de todas formas parece aconsejable aplicar el proceso de Piritas Españolas, recuperando el cinc en forma de óxido de cinc crudo de gran pureza.

### PROCESO ME

PRODUCTOS	Kg/t. ceniza	660.000 t.	1.000.000 t.	Recobro %
Pelets (61,0- 62,0 por 100 Fe) .....	900	594.000	900.000	
Cáscara (90 por 100 Cu) .....	8,44	5.570	8.440	
Cobre .....	7,6	5.016	7.600	95
Plata .....	0,018	11,88	18,0	60
Oro .....	0,00036	0,237	0,36	60
Cementación de plo- mo .....	6,00	3.960	6.000	
Plomo .....	5,4	3.564	5.400	90
Oxido de cinc cru- do .....	42,25	27.885	42.250	
Cinc .....	29,575	19.519	29.575	91,0

### 1.2.8 PROCESO PE (PIRITAS ESPAÑOLAS, AUXINI)

#### 1.2.8.1 Generalidades

En este proceso hidrometalúrgico, la lixiviación se realiza en reactores continuos alimentados con una suspensión de ceniza en la lejía lixivadora y después de cada fase se separan líquido y sólido mediante filtración, sometiéndose la torta a los lavados convenientes. Las fases sólida y líquida se ponen en contacto, siguiendo el principio de contracorriente. Se utilizan lejías que contienen proporciones variables de ácido nítrico, clorhídrico y cloruro sódico, según las características físicas y químicas de las cenizas.

#### 1.2.8.2 Ventajas e inconvenientes

- Su concepción dinámica es ventajosa, pues las cenizas recorren la instalación sin necesidad de operaciones manuales de carga y descarga.
- Transforma en ventaja la proporción creciente de finos en las cenizas, contrariamente a lo que ocurre en otros procesos.
- Permite capacidades unitarias muy superiores a las de los procesos clásicos, con lo que se aprovecha de la "economía de escala", contrariamente a los otros procesos existentes, que solamente pueden elevar su capacidad multiplicando el número de unidades.
- Permite el aprovechamiento conjunto de otros minerales de hierro (magnetitas del sudoeste, por ejemplo).

— El procedimiento se conoce con todo detalle, pero en escala pequeña, pues su estado de desarrollo se encuentra algo retrasado respecto a los procedimientos antes descritos. Otro inconveniente es la solubilización de una proporción mayor de hierro, cuando se fuerza el tratamiento para eliminar las impurezas de cierto tipo de cenizas, pero este inconveniente puede no sólo paliarse, sino superarse si se recupera el hierro disuelto como pigmento, según procedimiento de Auxini - Piritas Españolas.

La instalación que seguidamente se valora se ha concebido para utilizar diversas leñas lixivadoras con cenizas de distintas procedencias, dando excelentes resultados para aquellas que tienen elevados contenidos de arsénico y plomo.

### 1.2.8.3 Inversión total

La inversión estimada en el estado actual del proceso, para una capacidad de 1.000.000 t. de cenizas/año, incluyendo recuperación de metales no féreos y la planta de peletización, es:

	Millones de ptas.
Inversión total para el área de procesos.	2.025
Inversión total fuera del área de procesos.	450
<b>Total general</b>	<b>2.475</b>

### 1.2.8.4 Productos

Se obtienen 850.000 t. de "pelets" de calidad siderúrgica. Los metales no féreos que se obtienen son: el cobre, como cáscara de cobre; el plomo, como cloruro de plomo; el cinc, como óxido de cinc y pigmentos de hierro de alta calidad y carga.

#### PROCESO PE

PRODUCTOS	Kg/t. ceniza	600.000 t.	1.000.000 t.	Recobro %
Pellets siderúrgicos.	850	561.000	850.000	
Cáscara (85 por 100 Cu)	8,94	59.000	8.940	
Cobre	7,6	5.016	7.600	95
Plata	0,018	11,88	18	60
Oro	0,00036	0,24	0,36	60
Cloruro de plomo (con 74 por 100 Pb)	7,7	5.082	7.700	
Plomo	5,70	3.762	5.700	95
Oxido de Zn (70 por 100 Zn)	42,25	27.885	42.250	
Cinc	29,575	19.519	29.575	91
Pigmento de hierro de calidad	7	4.620	7.000	
de carga	62	40.920	62.000	

Los datos experimentales que posee el equipo investigador que estudia este procedimiento, le han dado pie para evaluar, estimativamente y por analogía, otros datos de interés económico. Así cree conveniente avanzar, por su particularidad, las siguientes consideraciones:

— Los costes fijos de producción serán sólo un 25 por 100 de los totales (fijos + variables), lo que sitúa el punto crítico de utilización de la planta en un 40 por 100 de la capacidad del proyecto.

— La rentabilidad bruta que puede esperarse de la misma es del orden del 25 por 100, correspondiente a un valor de ventas de 2.134 millones de ptas/año, unos costes de 1.535 millones de ptas/año y la cifra de capital ya citada.

## 1.2.9 PROCESO PE PARA LA RECUPERACION DE CINCO DE LAS LEÑAS DE LIXIVIACION DE CENIZAS

### 1.2.9.1 Generalidades

Se considera conveniente el describir este proceso por separado por su novedad y por formar parte de cualquiera de los procesos de tratamiento de cenizas que se estudian.

En las plantas de tratamiento hidrometalúrgico de las cenizas de piritas se obtienen unas leñas residuales con contenidos de cinc del orden de 20 a 70 gr/litro, cuya recuperación, por los métodos hasta ahora utilizados, es tan costosa que no se lleva a cabo en la mayor parte de las plantas existentes.

Piritas Españolas ha desarrollado un procedimiento original que permite la recuperación del cinc en condiciones económicas.

El procedimiento tiene una gran flexibilidad de aplicación. Puede utilizarse con leñas sulfúricas procedentes de lixiviar cenizas CR, con las leñas obtenidas en la lixiviación nítrico-clorurada y con las disoluciones de cloruros metálicos que resultan en los diferentes métodos de volatilización clorurante. Es decir, es aplicable a las disoluciones metálicas obtenidas en todos los métodos hoy conocidos para el tratamiento de leñas, con independencia de que estén o no descobrizadas, lo que pone de manifiesto su repercusión económica.

Se encuentra en vías de ejecución, en Barreiro (Portugal) para CUF, una primera instalación industrial que empezará a funcionar en 1972, con proyecto, licencia y asesoramiento técnico de Piritas Españolas. Por ello, se dispone totalmente de la ingeniería del procedimiento y datos detallados sobre consumos de materias primas y servicios, mano de obra, inversiones, etc. Así, para una producción anual de 7.300 t. de Zn contenido, se espera conseguir una rentabilidad bruta del orden del 30 por 100, con una inversión de unos 82 millones de pesetas.

El proceso, cubierto por las patentes españolas números 270.878 y 326.551, consta de dos etapas fundamentales:

- Cambio iónico.
- Tratamiento del eluido.

La primera se basa en el hecho de que el cinc en solución forma, en presencia de ion cloruro, el complejo clorurado  $Cl_2Zn^{2-}$ , intercambiable con el anión móvil de una resina aniónica. La retención del cinc por la resina es selectiva cuando la concentración del ion cloruro en la leña es, aproximadamente, 2 millones. Después de la retención, la resina saturada de cinc se somete a un lavado cuya misión es eliminar las impurezas retenidas mecánicamente y, posteriormente, a una elución con agua, lo que es posible por destruirse el complejo  $Cl_2Zn^{2-}$  al no existir ion cloruro en el eluyente.

En la segunda etapa, el cinc contenido en el eluido se precipita mediante amoníaco a una temperatura relativamente elevada.



### 1.2.9.2 Inversión total

La inversión para una capacidad de 1.000.000 t. de cenizas/año será:

	Millones de pesetas
Inversión total para el área de procesos.	216
Inversión total fuera del área de procesos.	43
Total general .....	259

### 1.2.9.3 Productos

El cinc se obtiene como una mezcla de óxido e hidróxido con una concentración mínima del 70 por 100 de cinc.

Se prevé la obtención, en una planta para tratar 1.000.000 de t. de cenizas/año, de 40.000 t. de óxido de cinc con un contenido de 28.000 t. de cinc.

### 1.2.10 PROCESO VIP (DE CIE. EUROPEENNE D'EQUIP-MENT INDUSTRIEL, CEEI)

No se repite la descripción de este proceso por ser válida, sin modificación, la incluida en el informe provisional de junio de 1970.

En contra de las previsiones que se recogieron en dicho informe, los resultados del proceso con cenizas españolas no están disponibles todavía en la fecha de redacción del presente informe.

La empresa CEEI ha preparado, en diciembre de 1970, un documento informativo sobre su proceso aplicado a cenizas españolas, para una capacidad de 1.000.000 de toneladas/año, sobre las bases provisionales de sus primeros resultados en la planta piloto de Lyon.

Los datos técnico-económicos que se aportan por CEEI confirman las cifras anteriormente disponibles del proceso VIP. Sus perspectivas reales de viabilidad siguen su curso de comprobación, trabajando con cenizas de minerales españoles.

## **2. CONCLUSIONES GENERALES**

## 2.1 JUSTIFICACION DEL APROVECHAMIENTO INTEGRAL DE MINERALES PIRITICOS

### 2.1.1 DEFENSA DE LA MINERIA NACIONAL DE PIRITAS

Se ha llegado a la previsión siguiente:

	1968	1970	1975	1980
Demanda interior...	1.559	1.880	2.215	2.683
Demanda exterior...	1.038	1.864	1.255	1.410
<b>Demanda total.</b>	<b>2.597</b>	<b>2.744</b>	<b>3.470</b>	<b>4.093</b>
Capacidad de producción de las minas del sector:				
Pirita granular ...	3.117	3.416	3.965	4.480
Pirita flotada .....	83	84	1.065	1.570
<b>PIRITA TOTAL ...</b>	<b>3.200</b>	<b>3.500</b>	<b>5.030</b>	<b>6.050</b>

Unidad: miles de t.

La demanda total, incluida la exterior, siempre problemática como consecuencia de la creciente presión competitiva del azufre elemental, apenas cubrirá el 70 por 100 en 1975 y el 65 por 100 en 1980, de la capacidad de producción de las minas del sector.

Habida cuenta esta competencia exterior, que incluso puede inducir a una reconsideración a fondo de la estrategia comercial de la Duisburger Kupfer Hütte (DKH), única planta europea importante de tratamiento de cenizas de pirita, puede considerarse el momento actual como el crítico para salvar nuestro sector de minerales piríticos, que cuenta con las mayores reservas mundiales conocidas hasta el momento, del orden de 400 millones de toneladas, si se les considera mena primordial de minerales metálicos (cobre, cinc, plomo, hierro, oro, plata, etc.) y secundariamente de azufre.

Este enfoque conduce, una vez más, al aprovechamiento integral que, en sus etapas posteriores, podría incluso facilitar la comercialización de nuestras piritas.

### 2.1.2 EL ELEVADO PORCENTAJE DE RESERVAS METALICAS ESTIMADAS EN LOS MINERALES PIRITICOS

	MILES DE TONELADAS					
	Cobre	Cinc	Plomo	Hierro	Oro	Plata
250 millones t. piritas .....	1.600	3.000	2.880	110.000	190	5.100
80 millones t. complejos ..	400	3.200	1.200	30.000	80	2.500
<b>TOTAL .....</b>	<b>2.000</b>	<b>6.200</b>	<b>3.080</b>	<b>140.000</b>	<b>270</b>	<b>7.600</b>
De la minería convencional (a la vista)	972	2.378	2.000	589.000	50	1.130

### 2.1.3 LA GRAN REVALORIZACION DE LA MATERIA PRIMA CON EL ELEVADO MONTANTE DE VALOR AÑADIDO QUE PUEDE SUPONER PARA LA ECONOMIA NACIONAL

De la tostación dirigida de un millón de toneladas de pirita, de ley media normal, resultan los siguientes productos después de los correspondientes tratamientos metalúrgicos:

	Toneladas	Millones ptas.
Azufre elemental .....	160.000	280
Anhidrido sulfuroso .....	31.000	50
Acido sulfúrico .....	700.000	770
Anhidrido arsenioso .....	2.000	15
Sulfato amónico .....	35.000	114
Cobre metal .....	6.000	442
Plomo metal .....	7.500	145
Cinc metal .....	12.000	243
Oro metal .....	0,750	63
Plata metal .....	20	56
Pelets 63 por 100 Fe .....	700.000	840
Vapor a. p. ....	1.100	126
<b>Valor de 1.000.000 t. de pirita .....</b>		<b>3.144</b>
<b>Coefficiente de revalorización .....</b>		<b>825</b>
		<b>369%</b>

Del tratamiento hidrometalúrgico de un millón de toneladas de cenizas de pirita, que constituye el primer objetivo, los productos recuperables serian (en metales contenidos):

	Toneladas	Millones ptas.
Cobre metal .....	8.000	590
Plomo metal .....	5.200	100
Cinc metal .....	29.500	597
Oro metal .....	0,500	51
Plata metal .....	26	72
Pelets 63 por 100 Fe .....	900.000	1.080
<b>Valor de 1.000.000 t. de cenizas ..</b>		<b>2.490</b>
<b>Coefficiente de revalorización .....</b>		<b>500</b>
		<b>498%</b>

### 2.1.4 LA NOTABLE INCIDENCIA POSITIVA EN LA BALANZA COMERCIAL

Del tratamiento anual de 200.000 toneladas de cenizas (ampliación prevista sobre las 400.000 t. de la actual Metalquímica para 1973-1974), de 1.000.000 (objetivo de la nueva Metalquímica para 1975-1976) y de 1.500.000 de minerales complejos (objetivos para el quinquenio 1975-1980), se recuperarían los siguientes productos:

## METALQUIMICA ACTUAL

Productos tratados: 200.000 toneladas de cenizas.

	Cu	Pb	Zn	Au	Ag	Fe
Productos recuperables (toneladas/año) .....	1.800	---	10.000	0,120	6	200.000

La recuperación del cinc corresponde a las 600.000 t., ya que en la actualidad no se realiza.

## METALQUIMICA FUTURA

Productos tratados: 1.000.000 de toneladas de cenizas.

Productos recuperables (toneladas/año) .....	8.000	5.200	29.500	0,500	26	900.000
----------------------------------------------	-------	-------	--------	-------	----	---------

## MINERALES COMPLEJOS

Productos tratados: 1.500.000 toneladas.

	Cu	Pb	Zn	Pirita flotada
Productos recuperables (t/año) .....	6.100	18.000	55.000	1.300.000

## CONJUNTO

Productos tratados: 1.000.000 toneladas de cenizas; 1.500.000 toneladas complejos.

	Cu	Pb	Zn	Au	Ag	Fe	Pirita flotada
Productos recuperados (t/año).	15.900	23.200	94.500	0,620	32	1.100.000	1.300.000
Valor actual parcial (millones de ptas.) .....	1.173	448	1.913	52	89	1.150	275

VALOR ACTUAL TOTAL: 5.100 millones de pesetas.

Deduciendo el valor de la pirita flotada, en cuyo sector minero las previsiones de producción son superiores a las de mercado, restan 4.825 millones de pesetas de sustancias básicas, de las que tanto España como Europa occidental son deficitarias. Esta cifra representa el 38 por 100 del déficit comercial de 1969, correspondiente a minerales y metales, excluidos los productos siderúrgicos.

El valor del concentrado vendible de hierro se ha deducido así:

Metalquímica actual: 200.000 t.  $\times$  350 pesetas = 70 millones de ptas.  
(Finos concentrados del 60 por 100 Fe, para sinterización.)

Metalquímica futura: 900.000 t.  $\times$  1.200 pesetas = 1.080 millones de ptas.  
(Pelets, 63 por 100 Fe.)

La pirita flotada resultante del tratamiento de complejos tendrá leyes aproximadamente de 48 por 100 S, 43 por 100 Fe, 1,5 por 100 Pb + Zn, 0,20 por 100 Cu y 50 gr. Ag, y 1 gr. Au por tonelada.

### 2.1.5 CORRELACION ENTRE EL SECTOR MINERO Y LOS SECTORES QUIMICO, METALURGICO Y SIDERURGICO

La conocida relación de causa a efecto liga a los productos de la pirita con sectores tan económicamente importantes como son el minero, el químico, el metalúrgico y el siderúrgico, con sus repercusiones favorables en el valor añadido, en el producto nacional bruto y en el aspecto social.

En el sector minero, la incidencia puede ser decisiva, hasta el punto de que permita la evolución de uno de los subsectores que cuenta con mayores recursos en el país, el de los minerales piríticos, hacia metas acordes con sus reservas, en vez de una actividad vegetativa en plan de minería colonial, basada en la exportación del producto bruto a precios impuestos por coyunturas de competencia.

En el sector químico, promoviendo la adecuada reestructuración para eliminar la dispersión actual de las fábricas de sulfúrico —casi medio centenar—, consiguiendo la concentración en áreas geográficas convenientes, y en grandes unidades de tostación que produzcan cenizas uniformes y aptas para ser tratadas posteriormente.

En el siderometalúrgico, potenciándolo merced al suministro de los concentrados correspondientes a los metales recuperables (hierro, cobre, plomo, cinc, etcétera).

No debe olvidarse la repercusión en el campo de la tecnología, que sólo podrá ser desarrollada racionalmente en plantas pilotos adecuadas, aprovechando la infraestructura de las fábricas de tratamiento integral.

### 2.2 METODOS POSIBLES PARA EL APROVECHAMIENTO DE LOS MINERALES PIRITICOS ESPAÑOLES

#### 2.2.1 PARA LAS PIRITAS

Via clásica de tostación: se emplean los hornos mecánicos de pisos, los rotativos y los de lecho fluidizado en los que el estado de conocimiento de su técnica se encuentra en fase de aplicación con total seguridad.

# FABRICA CONSUMO INTERIOR DE PIRITAS

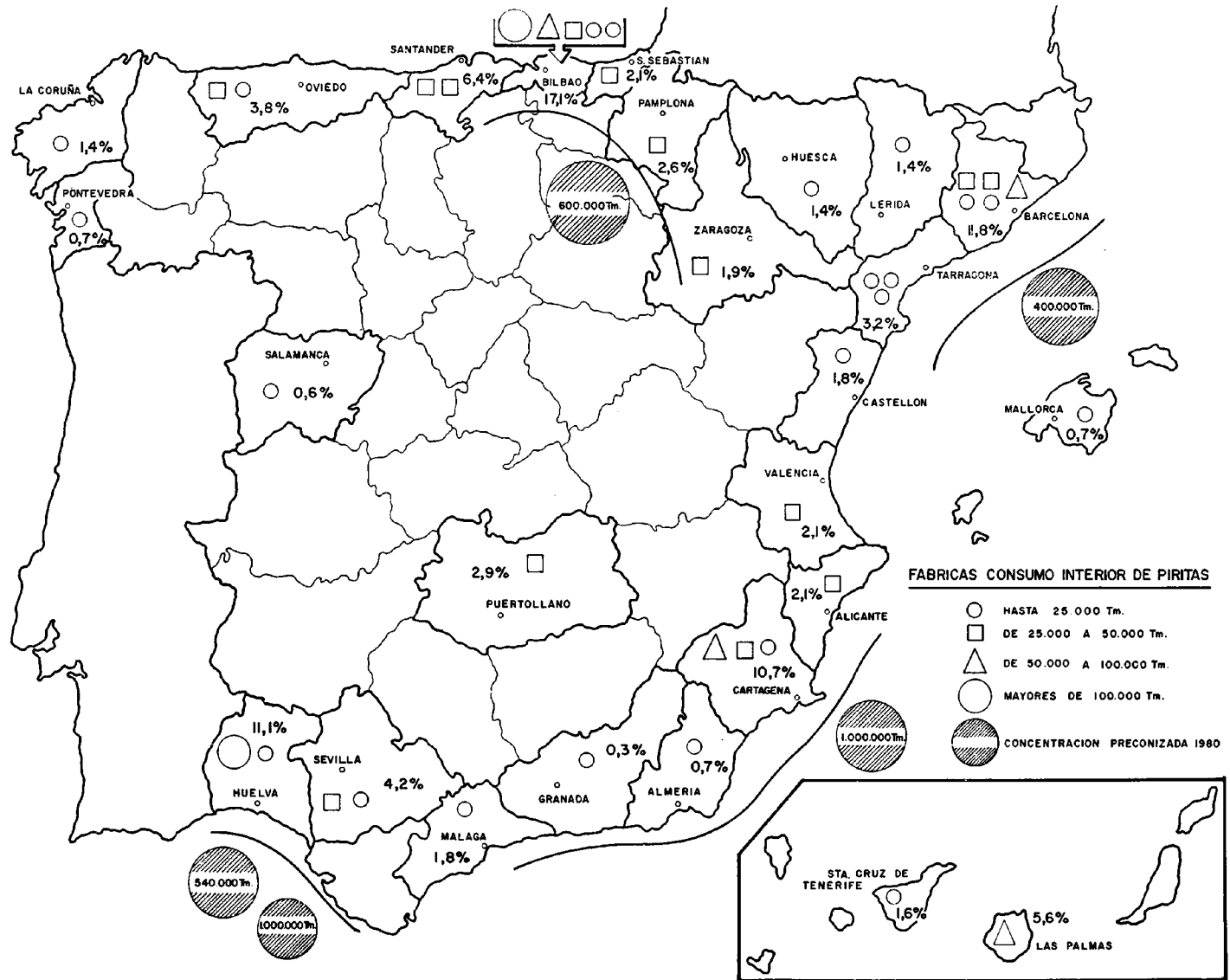


Figura 2.2-1

Existen variantes de los últimos, de indudable interés, cuya técnica estará a punto en plazo breve.

Nuevas técnicas de tostación: tendentes a la obtención en forma de azufre elemental de parte del contenido en las piritas; resultan de extraordinario interés para España, ya que rompe la limitación actual del sólo empleo de obtención de sulfúrico para el tratamiento masivo de las piritas conceptuadas como mena de los metales contenidos.

En fase de estudio avanzado, reclaman el desarrollo de la investigación a escala piloto semiindustrial.

Posibilidades por vía húmeda: de aplicación a más largo plazo, están siendo estudiadas intensamente en España y consisten en la descomposición total de las piritas o los complejos por vía húmeda, para liberar todo el azufre del mineral en forma elemental, con recuperación de los contenidos metálicos féreos y no féreos.

## 2.2.2 PARA LAS CENIZAS DE PIRITA

*Procesos viables en la actualidad:* de aplicación inmediata, con seguridad razonable, son el de tostación clorurante (CR), utilizado por DKH, y el de volatilización clorurante (CV), empleado por DKH-Lurgi.

También se encuentra en este estadio de su técnica la recuperación del cinc por cambio iónico.

*Procesos viables a corto plazo:* dada la avanzada fase de estudio en que se encuentran, podrá contarse, en uno o dos años, con el concurso de los métodos de prerreducción con volatilización y cloruración (ME), volatilización clorurante (VIP) y lixiviación nítrico-clorurada (PE).

Por las perspectivas económicas que, en principio, ofrece el proceso PE, de desarrollo tecnológico netamente nacional, es muy aconsejable activar su realización en planta semiindustrial.

Los otros dos se ensayan en plantas a esta escala: el primero en Folónica (Italia) y el segundo en Lyon (Francia).

*Procesos viables a medio plazo:* en plazo no superior a cuatro o cinco años pueden también estar a punto, a escala industrial, otros procesos INI, si continúa la investigación a ritmo adecuado.

## 2.2.3 PARA LOS MINERALES COMPLEJOS

Se estudian métodos piro e hidrometalúrgicos y de flotación por espumas para su aprovechamiento integral.

Este último, por lo general bien conocido, parece, por el momento, el más adecuado cuando el contenido de la mena en sulfuros metálicos no féreos es suficiente para garantizar la rentabilidad de la explotación sin valorar la pirita residual, que es el caso de la casi totalidad de las reservas reseñadas.

Existen dos tendencias fundamentales para la separación parcial de los mesocomponentes: flotación global y flotación diferencial. El concentrado global es el producto adecuado para el proceso de tostación-lixiviación-electrolisis; los concentrados diferenciales son de más elevado valor de venta.

## 2.3 APROVECHAMIENTO INTEGRAL DE LOS MINERALES PIRITICOS ESPAÑOLES

### 2.3.1 APROVECHAMIENTO INMEDIATO DE LAS CENIZAS DE PIRITA

#### 2.3.1.1 Fomentar la ampliación de la metalquímica actual

Desde hace unos años funciona, en la zona norte de España, una planta hidrometalúrgica con capacidad anual de tratamiento de 300.000 a 400.000 toneladas de cenizas y en la que, utilizando el proceso CR, se recupera el cobre, el oro y la plata, y el resto queda como mineral púrpura de hierro.

Esta planta se encuentra en fase de ampliación hasta 600.000 t/año, que deberá estar concluida para 1973-1974.

Debe fomentarse ésta, teniendo en cuenta, por una parte, su zona natural de influencia para la adquisición de las 600.000 t. de cenizas, y, por otra, la necesidad perentoria de que en la mencionada ampliación se incluya la recuperación del cinc por cambio iónico.

La ampliación de la capacidad de tratamiento hasta 600.000 t. anuales de cenizas de la Metalquímica actual con la aconsejable instalación de recuperación del cinc, debe estar concluida y a ritmo normal de funcionamiento para 1975.

#### 2.3.1.2 Iniciar, también de manera inmediata, el aprovechamiento de las restantes cenizas de pirita. Nueva metalquímica

Con relación a las previsiones de consumo interior, para los años 1973-1974 las disponibilidades de cenizas nacionales serán del orden de 1.400.000 t. Deduciendo las 600.000 destinadas a la Metalquímica actual y otras 140.000 a 150.000 no aprovechables de momento por su deficiente calidad o por encontrarse en localidades de acceso antieconómico, resta un tonelaje de 660.000 de cenizas a tratar.

Para los años 1976-1977 esta cantidad de cenizas tratable ascenderá a 1.000.000 de toneladas.

Al objeto de tratar estas cenizas, se recomienda la constitución de una empresa mixta, con capital privado y público, que desarrollará durante 1971 el proyecto de la instalación para el tratamiento de 1.000.000 de t. de cenizas de pirita, cuyo montaje de las dos primeras baterías, de 330.000 t. cada una, deberá realizarse durante 1972-1973 de forma tal que se encuentre a ritmo normal de funcionamiento en 1974. Durante 1976-1977 se montaría la tercera batería, y en 1978 la planta habría alcanzado su capacidad prevista de 1.000.000 de toneladas.

### 2.3.2 APROVECHAMIENTO DE LOS MINERALES COMPLEJOS

Existen dos proyectos en pleno desarrollo: uno por flotación global y otro por flotación diferencial, cuya capacidad total es de 1.500.000 t. de minerales complejos a tratar anualmente. Debe realizarse la fase de montaje en 1972-1975 de forma que en 1976 hayan alcanzado la capacidad total.

### 2.3.3 PROMOCION DE LA PUESTA A PUNTO DE LAS INVESTIGACIONES DE DESARROLLO

Las investigaciones de desarrollo relativas a piritas, cenizas de pirita, minerales complejos y minerales mag-

néticos del sudoeste deberán ser subvencionadas tanto en los gastos de primera instalación como en los de funcionamiento. Se trata de complementar la producción de los yacimientos más importantes del mundo de estas sustancias minerales y la de los españoles una vez conocida la tecnología nacional idónea para su tratamiento.

#### 2.3.3.1 Lixiviación nítrico-clorurada (PE)

Instalación para tratar 100 toneladas diarias de cenizas, que se montarán simultáneamente con la primera fase del 2.3 de forma tal, que complete la investigación a escala semiindustrial durante 1974-1975 y pueda contarse con este proceso, completamente estudiado, para la segunda fase, cuyo montaje debe realizarse en 1976-1977. Esta instalación permitirá el estudio de otras técnicas de lixiviación.

#### 2.3.3.2 Tostación en "horno túnel" y tostación en horno "Pe-4L", con refino de azufre bruto

Instalación para tratar 200 t/día de pirita en "horno túnel" y 100 diarias en horno "PE-4L", con inclusión de la planta de condensación y refino del azufre producido. Estos pilotos deben ser montados con la máxima urgencia, a fin de confirmar la tecnología adecuada para la posterior etapa, que tiende al aprovechamiento integral de la pirita en ciclo completo, con recuperación de parte del azufre contenido en forma elemental.

#### 2.3.4 OTRAS INVESTIGACIONES INTERESANTES

Parte de las instalaciones anteriores, con las modificaciones necesarias, permitirán ampliar la investigación a la depuración de gases sulfurosos residuales, recupera-

ción del cadmio, métodos pirometalúrgicos de tratamiento de minerales complejos, etcétera.

## 2.4 INVERSIONES Y FINANCIACION

### 2.4.1 INVERSIONES

	Millones ptas.
Inversiones pendientes para la ampliación Metalquímica actual con planta de recuperación del cinc con cambio iónico .....	300
Nueva Metalquímica para 1.000.000 t., incluyendo recuperación de metales no féreos y planta de peletización .....	3.200
Instalaciones para explotación y tratamiento de 1.500.000 t. de mineral complejo (incluidos en minería de plomo-cinc) .....	3.500
Investigaciones .....	400
<b>TOTAL .....</b>	<b>7.400</b>

### 2.4.2 FINANCIACION

	CAPITAL EN MILES DE PTAS.	
	Privado	Estatal
Ampliación Metalquímica actual .....	300	—
Nueva Metalquímica .....	1.300	1.900
Explotación y tratamiento complejos .....	3.500	—
Investigaciones .....	—	400
<b>TOTAL .....</b>	<b>5.100</b>	<b>2.300</b>

Sobre las inversiones del sector privado debe preverse un crédito oficial del orden de 2.500 millones de ptas. para facilitar la financiación de las mismas.

### **3. ANEJOS**



### 3.1 RESUMEN DE LOS CONOCIMIENTOS ACTUALES EN EL SECTOR DE MINERALES COMPLEJOS

#### 3.1.0 INTRODUCCION

En el presente trabajo se resumen los conocimientos actuales en relación con los complejos piríticos, particularmente en lo que se refiere a reservas y producciones de mineral, método de tratamiento, instalaciones en marcha, plantas de tratamiento de construcción y proyectos futuros.

##### 3.1.0.1 Definición de piritas complejas

Se entiende por piritas complejas, a efectos del trabajo a desarrollar por esta Subcomisión de Flotación de Complejos, aquellas que se encuentran íntimamente asociadas con uno o más de los sulfuros de plomo, cinc y cobre. Las reservas de piritas de este tipo son muy importantes, como se verá más adelante, en las zonas de Sevilla, Huelva, Santander, Galicia y Murcia. Las piritas cobrizas de Huelva y Galicia se incluyen en este grupo, puesto que dan lugar a una posible producción de piritas flotadas. No se han incluido, por el contrario, en este trabajo las reservas y producciones de Santander y Murcia, puesto que éstas se recogen en la evaluación ya expuesta en esta sección. De hecho, las piritas de estas dos zonas, aunque son de flotación, encuentran salida y se aprovechan en la actualidad como piritas normales, pero no sus cenizas.

##### 3.1.0.2 Clasificación de piritas complejas

Se puede establecer dos tipos de clasificación de las piritas complejas: primero, por la estructura de su criadero, y, segundo, por su riqueza.

Por la estructura de su criadero, se pueden distinguir tres categorías bien diferenciadas:

Complejos filonianos.  
Masas complejas.  
Masas cobrizas.

Por su riqueza en metales no férreos, se pueden considerar dos tipos de complejos:

De rentabilidad asegurada.  
De rentabilidad marginal.

Los primeros, son aquellos en los que la suma de los contenidos en plomo, cinc y cobre rebasan el 6 por 100;

los segundos, son los que sólo alcanzan una ley global del 5 por 100 en metales no férreos. Aquéllos no precisan aprovechar la pirita residual, aunque esto siempre sería interesante, para asegurar su rentabilidad. Los últimos, por el contrario, precisan del aprovechamiento de la pirita residual, si se quieren explotar económicamente.

Se puede establecer esta clasificación, no obstante la disparidad de valores de los metales involucrados, pues la proporción en que éstos intervienen es bastante uniforme, y así resulta que en la mayoría de los yacimientos mencionados por cada unidad de plomo hay dos de cinc y de cuarto a un medio de cobre.

#### 3.1.1 RESERVAS

Las reservas de cada tipo de piritas complejas, así como las empresas a quienes pertenecen las concesiones mineras correspondientes, se detallan a continuación.

##### 3.1.1.1 Según las estructuras del criadero

	Criadero	Empresa	Reservas (10 <sup>6</sup> xt)
Complejos filonianos ...	Sierrecilla ...	Explosivos Río Tinto	(en investigación)
	Romerita ...	Asturiana de Zinc	0,6
	Aguas Tefi-das .....	Francesa de Piritas Asturiana de Zinc	(en investigación)
TOTAL CONOCIDO .....			0,6
Masas complejas .....	Aznalcóllar	Andaluza de Piritas	40,0
	Sotiel - Coronada ...	Piritas Españolas	32,8
	Castillo-Buitrón .....	Asturiana de Zinc	3,0
	Lomero Po-yatos .....	Francesa de Piritas	0,5
	San Telmo	San Telmo Ibérica-Minera	0,5
	La Joya .....	Hijos de Vázquez López	0,3
	San Platón .	Sociedad Minero-Metalúrgica de Peñarroya	(en investigación)
TOTAL CONOCIDO .....			77,1
Masas cobrizas .....	Cerro Colorado .....	Río Tinto Patiño	39,0
	Santiago ...	Río Tinto Patiño	10,5
	Alfredo .....	Explosivos Río Tinto	10,0
	Corta Lago .	Explosivos Río Tinto	8,0
	M. <sup>a</sup> Luisa ...	Hidronitro	1,0
TOTAL CONOCIDO .....			68,5

### 3.1.1.2 Según su riqueza

		Criadero	Empresa	Reservas (10 <sup>6</sup> xt)
				(en investigación)
De rentabilidad asegurada	Complejos Pb, Zn, Cu	Sierrecilla	Explosivos Río Tinto	0,6
		Romerita	Asturiana de Zinc	40,0
		Aznalcóllar	Andaluza de Piritas	27,9
		Sotiel-Coronada	Piritas Españolas	1,5
		Castillo Buitrón	Asturiana de Zinc	0,5
		Lomero Poyatos	Francesa de Piritas	0,5
		San Telmo	San Telmo Ibérica-Minera	0,3
		La Joya	Hijos de Vázquez López	
		Total conocido		71,3
		Masas cobrizas	Cerro Colorado	Río Tinto Patiño
Santiago	Río Tinto Patiño		10,5	
Alfredo	Explosivos Río Tinto		10,0	
Corta Lago	Explosivos Río Tinto		8,0	
María Luisa	Hidronitro		1,0	
Total conocido			68,5	
De rentabilidad marginal		Sotiel-Coronada	Piritas Españolas	4,9
		Castillo Buitrón	Asturiana de Zinc	1,5
	Total conocido		6,4	
TOTAL GENERAL				145,2

Es decir, la reserva de complejos con rentabilidad muy estudiada por su contenido en sulfuros de metales no férreos, asciende a 138,8 millones de t. de mineral bruto; de las cuales, 71,3 millones corresponden a complejos de Pb, Zn, Cu y 67,5 millones a masas cobrizas sin Pb ni Zn.

Siguen los trabajos de investigación minera y mine-

ralúrgica, esperando descubrir nuevas reservas de complejos rentables y convertir las actuales marginales en rentables, en un futuro más o menos próximo.

### 3.1.1.3 Estimación por clases y zonas de las disponibilidades de cenizas de pirita en España (1973-1974)

#### ESTIMACION POR CLASES Y ZONAS DE LAS DISPONIBILIDADES DE CENIZAS DE PIRITA EN ESPAÑA EN 1973-74 (T/AÑO)

##### No arsenicales

ZONA GEOGRAFICA	Arsenicales (1)	Pisos o rotativos	Lecho fluidizado	Totales no arsenicales	Total general
Centro - Sur (2)	43.500	251.750	274.000	525.750	569.250
Levante-Cataluña (3)	88.000	234.500	165.000	399.500	487.500
Norte (4)	48.500	260.500	---	260.500	309.000
Canarias	---	51.000	---	51.000	51.000
	180.000	797.750	439.000	1.236.750	1.416.750

(1) Por el sistema de tostación practicado (son todas procedentes de hornos de lecho fluidizado).

(2) Incluye: Huelva, Sevilla, Málaga, Granada, Almería, Puertollano, Cáceres y Salamanca.

(3) Incluye: Cartagena, Alicante, Valencia, Palma de Mallorca, Castellón, Tarragona, Barcelona, Lérida y Zaragoza.

(4) Incluye: Pontevedra, La Coruña, Oviedo, Santander, Vizcaya, Guipúzcoa, Navarra y Huesca.

Tiene en cuenta el cuadro anterior, las acciones estimadas hasta el año de referencia, sobre nuevos proyectos y cierres de plantas obsoletas. Previsiones para el año 1975: 1.600.000 t. cenizas.

### 3.1.2 ANALISIS DE LAS TECNICAS DE TRATAMIENTO

#### 3.1.2.1 El esquema general

La flotación por espumas es tan sólo una fase preliminar del tratamiento de complejos con vistas a su aprovechamiento integral. Sin embargo, el tratamiento puede quedar reducido únicamente a esta fase, cuando el contenido de la mena en sulfuros de metales no férreos es suficiente para garantizar la rentabilidad de la explotación sin comercializar la pirita residual. No debe olvidarse que en este caso se encuentran la casi totalidad de las reservas antes mencionadas y que, si así se procediese, no se aprovecharía una gran parte de la riqueza encerrada en estos complejos. Por tanto, desde el punto

de vista nacional, es del máximo interés fomentar el aprovechamiento integral de estos minerales.

Para fijar ideas y evitar confusiones se expone un esquema general de tratamiento. La figura 3.1-1 establece las cinco fases fundamentales en que se puede dividir el aprovechamiento integral de la pirita compleja, según las tecnologías conocidas actualmente.

La primera fase, trituración y molienda, aunque no implica ningún proceso extractivo, es indispensable para preparar el mineral para las subsiguientes operaciones.

La segunda fase, flotación por espuma, es opcional y está condicionada a que la riqueza y distribución de los sulfuros de Pb, Zn y Cu sea suficiente y adecuada para justificar su recuperación parcial en forma de concentrados vendibles. La tecnología empleada en esta etapa

ESQUEMA GENERAL DE TRATAMIENTO DE PIRITAS COMPLEJAS

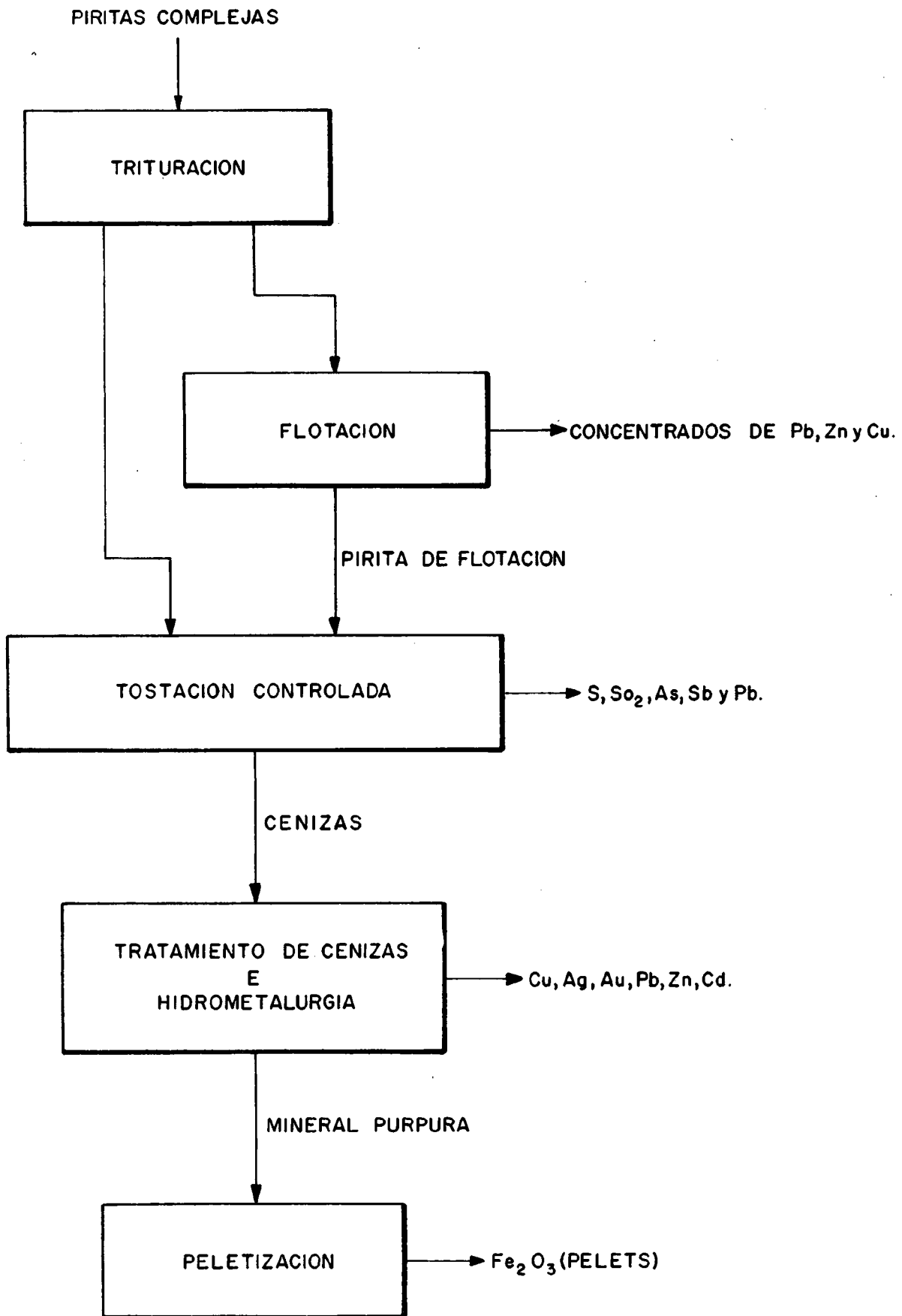
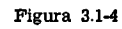


Figura 3.1-1

Figura 3.1-3

### Diagrama de molienda, flotación y filtrado



### 3.1.5 PRODUCCIONES PREVISTAS SEGUN EL METODO DE TRATAMIENTO

#### 3.1.5.1 Por flotación global

La Asturiana de Zinc, empleando la flotación global Pb, Cu y Zn, obtiene concentrados con ley de:

30-40 por 100 Zn.  
10-15 por 100 Pb.  
1- 3 por 100 Cu.  
20-25 por 100 Fe.

que trata por electrólisis, previa tostación especial y lixiviación ácida del material tostado.

Sin embargo, la planta de flotación sólo producirá pirritas residuales, susceptibles de tratamiento integral, cuando trate masas complejas (Castillo de Buitrón u otros), ya que la cantidad de pirita contenida en los complejos filonianos, es tan reducida que no justifica su recuperación.

Se prevén, por tanto, las producciones siguientes:

Procedencia	PRODUCCIÓN ANUAL	
	Concentrado global (t.)	Pirita residual (t.)
Complejo filoniano .....	30.000	—
Masas complejas .....	25.000	150.000
<b>TOTALES .....</b>	<b>55.000</b>	<b>150.000</b>

Unidad: t.

#### 3.1.5.2 Por flotación diferencial

Tomando por base los ensayos que viene realizando Andaluza de Pirritas, S. A., con la colaboración de Sachleben Metal Gesellschaft, y contando con el tratamiento de 5.000 t/día, se calcula la producción de concentrados siguientes:

Productos	Leyes (%)	Producción anual (t.)
Concentrado Pb .....	40 Pb	45.000
Concentrado Zn .....	50 Zn	110.000
Concentrado Cu .....	25 Cu	25.000
Pirita residual .....	48 S	1.150.000

La pirita residual es de tipo arsenical y sus contenidos en Pb + Zn y en Cu del orden de 1,5 por 100 y 0,1 - 0,2 por 100, respectivamente. La pirita así obtenida tendrá, además, de 40-50 gr. de plata por tonelada.

Puesto que los ensayos se han efectuado a escala de laboratorio, sobre muestras procedentes de testigos de sondeos, no se pueden considerar como definitivos, y, por tanto, las cifras anteriores sólo pueden servir de orientación para las posibilidades de este criadero.

#### 3.1.5.3 Por flotación del mineral de cobre

Las masas cobrizas de Cerro Colorado y Santiago permiten prever la producción de concentrados de cobre que se indican a continuación:

Procedencia	Productos	Leyes (%)	Producción anual (t.)
Cerro Colorado ....	Pirita	18,0 Cu	135.000
Santiago .....	Pirrotina	18,5 Cu	36.000
Cerro Colorado ....	Pirita	49 S	80.000
Santiago .....	Pirrotina	37 S	60.000

Ambos productos pueden tener el 0,5 por 100 Cu. La pirita de Cerro Colorado alcanzaría el 0,30 por 100 de As, mientras que la pirrotina de Santiago sólo tendría el 0,02 por 100 de As.

No se pueden prever aún las producciones anuales del criadero de Alfredo ni las de Corta Lago, de Explosivos Río Tinto, pero ambos minerales son fuertemente piritosos, de forma que la proporción de pirritas residuales que se obtendría, sería de 25 a 30 por 100 del bruto en el caso de Alfredo, y aproximadamente el 50 por 100 en el caso de Corta Lago. Las leyes en azufre se pueden estimar en 49 por 100 de S para ambos casos y las de cobre y arsénico en 0,50 y 0,25 por 100 de Cu, y 0,40 y 0,15 por 100 de As, respectivamente.

### 3.1.6 CONCLUSIONES

A la vista de lo que antecede, es evidente que se esté ante la realidad indiscutible de una existencia de reservas muy importante de mineral complejo beneficiable por flotación, que permitirá obtener un incremento muy apreciable de concentrados de cobre, plomo y cinc, de los que actualmente España es deficitaria y tiende a serlo cada vez más, dado el ritmo de crecimiento del consumo interior.

Es particularmente interesante notar que el beneficio de estos minerales, daría también lugar a la producción de un fuerte tonelaje de pirita residual, que en un futuro, más o menos próximo, se pueden resumir así:

PROCEDENCIA	Producción anual Toneladas
Lavadero de Cueva de la Mora .....	150.000
Aznalcóllar .....	1.150.000
Cerro Colorado .....	135.000
Santiago .....	60.000
<b>TOTAL .....</b>	<b>1.495.000</b>

que, unida a las 75.000 t. de pirritas flotadas de Murcia y Santander, dan un total de 1.570.000 t. en el año 1980.

Esta cifra podría alcanzar los tres millones de toneladas anuales el día que se pongan en marcha las minas de Sotiel-Coronada, Alfredo, Corta Lago y otras, antes mencionadas.

## 3.2 TRATAMIENTO DE LAS PIRITAS

### 3.2.1 HORNOS MECANICOS

#### 3.2.1.1 Hornos mecánicos de pisos

Los hornos mecánicos de pisos han sido empleados, hasta hace muy poco tiempo, de forma preferente para el tratamiento de las pirritas arsenicales. Su extensa utilización estaba justificada, al garantizar la producción de unas cenizas con muy buenas cualidades generales para

su posterior tratamiento. Su capacidad unitaria máxima ha alcanzado 100-120 t/día de pirita, en los tipos más modernos provistos de recirculación de gases.

La ventaja principal de los hornos de pisos, para el caso de las piritas españolas, es la garantía de poder conseguir en ellos una buena eliminación del As, Sb y Pb, contenidos en la mayor parte de estas piritas. Esta buena eliminación se logra por las especiales condiciones en que se lleva a cabo la tostación en estos hornos: tostación lenta, amplios márgenes para el control de las temperaturas de los diferentes pisos, así como del contenido de oxígeno en los gases, tiempo de residencia del mineral en el horno adecuado, etcétera.

Este tipo de horno tiene todavía una utilización muy extensa en plantas instaladas con anterioridad, pero, en este momento, se estima han sido ya desplazados totalmente para la tostación de piritas en las plantas a instalar en el futuro.

La anterior conclusión se basa en los siguientes factores característicos de estos hornos, que los hace muy vulnerables a la competencia de otros procedimientos:

- Altas inversiones de primera instalación.
- Bajo rendimiento global de recuperación de azufre.
- Generan costes muy altos de mantenimiento y reparación.
- Necesitan excesiva mano de obra para conducirlos correctamente.
- Su capacidad unitaria máxima es baja, lo que impide aprovechar las ventajas derivadas de la economía de escala.

### 3.2.1.2 Hornos rotativos

Aunque en menor extensión que los hornos de pisos, los hornos de tipo rotativo se han empleado también durante muchos años para la tostación de piritas arsenicales. En la actualidad, el mayor horno de este tipo en marcha tiene una capacidad unitaria de 120-140 t/día, aunque técnicamente podrían alcanzarse unas 200-225 toneladas/día, por horno.

La tostación de piritas arsenicales en hornos rotativos, permite también la obtención de unas cenizas de aceptable calidad para su comercialización y tratamiento posterior, aunque algo inferior a la calidad de las cenizas producidas en los hornos de pisos.

Las ventajas sobre los hornos de pisos son su menor coste específico de inversión, menor consumo de energía eléctrica y necesitar menos mano de obra de conducción. Sin embargo, el manejo de estos hornos debe ser muy cuidadoso y producen mayor cantidad de polvo que los hornos de pisos; esto repercute en la disminución de la cantidad de ceniza útil por tonelada de pirita tostada. Otro inconveniente propio de estos hornos es que suelen necesitar paradas muy frecuentes, si su funcionamiento no es todo lo regular que requieren. Además, su mantenimiento es caro, debido a que la duración del revestimiento refractario es inferior a la de otros hornos, y la recuperación de calor es inferior a la que se consigue en los hornos de pisos o de lecho fluidizado.

Del mismo modo que los hornos de pisos, en su estado actual de desarrollo, estos hornos tampoco representan la solución deseable para el tratamiento primario de las piritas arsenicales, aunque en este caso, al no haberse llegado a la puesta en práctica de todas sus posibilidades, quizá en el futuro podrían aportar factores de interés que mejorasen sus perspectivas.

## 3.2.2 HORNOS DE LECHO FLUIDIZADO

### 3.2.2.1 Tostación a muerte

Los procedimientos de tostación de piritas en hornos de lecho fluidizado, basados en producir la reacción en una atmósfera fuertemente oxidante, en una sola etapa "tostación a muerte", son plenamente aplicados en la actualidad a gran escala industrial y su tecnología es totalmente conocida y dominada.

Sus principales ventajas son:

- Alto rendimiento específico de tostación.
- Buena recuperación de vapor.
- Buena flexibilidad de marcha.
- Costes reducidos de inversión y operación.

Son especialmente aplicables a las piritas pobres en arsénico y plomo, de forma que puede decirse que, para este tipo de minerales, han desplazado totalmente a los hornos clásicos de pisos y rotativos, especialmente desde que las exigencias de las plantas de tratamiento de cenizas se hicieron menos rigurosas en cuanto a la granulometría fina de las mismas.

Sin embargo, para el tratamiento de las piritas españolas, por sus características generales, especialmente por su alto contenido en As y Pb, no pueden ser empleados, si se pretende conservar el valor de las cenizas para las plantas de tratamiento que sigan procedimientos convencionales de tostación clorurante y posterior lixiviación (por ejemplo, DKH, Metalquímica, CUF, etcétera).

La razón de lo antes manifestado es consecuencia de haberse comprobado que, en estos hornos, en los que la tostación es fuertemente oxidante, no se puede conseguir en una sola cámara de reacción la eliminación, por volatilización, del As y el Pb, contenidos normalmente en las piritas españolas, en la cuantía requerida para que las cenizas, resultantes de esta tostación, sean adecuadas para su tratamiento posterior en las plantas convencionales actualmente existentes.

Está comprobado que en estos hornos de fluidización, tostando piritas arsenicales, el arsénico queda fijado en las cenizas de piritas como arseniados de hierro de gran estabilidad, favoreciéndose la formación de estos compuestos por la presencia en el espacio de reacción del horno del óxido de hierro hematítico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Al estudio y conocimiento del mecanismo físico-químico de esta fijación de As en las cenizas ha contribuido de forma muy destacada el equipo investigador de Piritas Españolas.

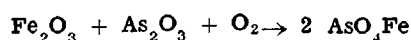
La gran importancia que tiene, desde el punto de vista económico, el valor de las cenizas de pirita en los costes de producción de ácido sulfúrico, y la imperiosa necesidad para las piritas españolas de tener que competir en los mercados internacionales con el azufre elemental y con piritas de otras procedencias, justifica que este procedimiento de tostación, hasta ahora, no haya sido adoptado en gran escala para nuestras piritas, a pesar de sus claras ventajas técnicas sobre los hornos de pisos y rotativos.

Este procedimiento de tostación, aplicado a las piritas españolas, únicamente podría ser aplicado en gran escala si se pusiese a punto, en el futuro, un nuevo procedimiento de tratamiento de cenizas, en el que la eliminación del As y el Pb pudiese ser realizada con éxito, y en la cuantía requerida por la siderurgia en la etapa de tratamiento secundario (por ejemplo, Procesos CEEI y Montecatini-Edison).

### 3.2.2.2 Tostación Boliden

En los últimos años, la compañía sueca Boliden Aktiebolag, ha desarrollado a escala industrial un procedimiento de una sola etapa de tostación, para pirritas de flotación conteniendo arsénico, que permite la eliminación de este elemento en porcentajes aceptables. La tecnología de este procedimiento, actualmente, es totalmente conocida y dominada. Basados en este procedimiento, están en funcionamiento tres plantas en Suecia y en construcción dos plantas en Tasmania.

El fundamento técnico de este proceso, descrito brevemente, es el siguiente: la tostación de las pirritas arsenicales se lleva a cabo de forma estequiométricamente incompleta, al comprobarse experimentalmente que la separación del arsénico se favorece en los hornos de turbulencia, cuanto menor sea el exceso de aire y cuanto más próxima esté de la magnetita la composición de la ceniza. Esta última condición se justifica por el conocido mecanismo de la formación de los arseniatos de hierro, según reacción tipo:



Así, pues, en el proceso Boliden, al conducirse la reacción de tostación, mediante la regulación de la relación Piritas/Aire, de forma que el hierro se encuentre en los residuos en forma de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), se impide la combinación del As con el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , y se pueden conseguir unas cenizas con un contenido de arsénico aceptable para un proceso posterior en las actuales plantas de tratamiento de cenizas de pirita.

Por tratarse de una tostación en lecho fluidizado, en la que normalmente se produce un importante transporte de cenizas con los gases de tostación que salen de la cámara de reacción del horno, debe diseñarse convenientemente el ciclón de proceso, situado inmediatamente después del horno, en el cual la temperatura de los gases no debe bajar de ciertos límites, pues en caso contrario existiría el peligro de una contaminación de las cenizas con los elementos indeseables (As y Pb), volatizados en el horno.

Como consecuencia de las condiciones en que tiene lugar la tostación en el horno tipo Boliden, el gas a la salida del ciclón del proceso, contiene una cierta proporción de azufre elemental. Este hecho obliga a introducir posteriormente cierta cantidad de aire secundario, en una cámara de postcombustión, situada antes de pasar los gases por la caldera de recuperación de vapor, donde tiene lugar la combustión del azufre elemental presente en los gases. Como consecuencia de la inyección de este aire secundario, la concentración de  $\text{SO}_2$  se reduce del 15-16 por 100 al 13-14 por 100.

El comportamiento general de las cenizas producidas en la tostación Boliden de pirritas españolas, en el proceso tradicionalmente practicado por la D. K. H., en Alemania, es más desfavorable para este tipo de cenizas con gran proporción de magnetita, respecto a las cenizas que contienen gran proporción de hematites.

Los principales inconvenientes de las cenizas de magnetita, obtenidas según el proceso Boliden, para su tratamiento posterior, según procedimiento de tostación clorurante y lixiviación posterior, son:

- Una pérdida de la capacidad unitaria de los hornos de pisos, empleados para llevar a cabo la tostación clorurante.

- Inferior porcentaje de sulfatación de los elementos no férricos, y, en consecuencia, disminución de la recuperación total del cobre y, sobre todo, del cinc.
- Posibles inconvenientes debidos a la formación de ferritas, aunque posteriormente se ha podido comprobar que el aspecto cuantitativo de este fenómeno es de escasa influencia en los rendimientos globales de recuperación de cobre y cinc.

### 3.2.2.3 Tostación Boliden-Río Tinto

Con objeto de eliminar prácticamente los inconvenientes, antes citados, que presentan las cenizas de magnetita, obtenidas en la tostación según el proceso Boliden original, en los procesos de tratamiento tipo DKH, la empresa Río Tinto ha desarrollado recientemente un nuevo esquema para llevar a cabo el proceso Boliden a las pirritas españolas, partiendo de pirita granular de seis milímetros, o de pirita de flotación. Este nuevo esquema ha sido experimentado en Huelva con resultados satisfactorios a escala industrial (horno de 350 t/día de pirita).

En esencia, el proceso Boliden-Río Tinto, salvo en detalles concretos de ingeniería, se basa en las líneas generales del proceso Boliden, puesto a punto para la pirita de flotación, complementado con la instalación de unos dispositivos de postoxidación de las cenizas de magnetita, muy sencillos de operar y de construcción económica.

La postoxidación de la magnetita, tal como ha sido prevista por Río Tinto en su nueva instalación de Huelva, permitirá resolver los inconvenientes señalados para las cenizas de magnetita al hablar del proceso Boliden original. Mediante esta postoxidación, el hierro en las cenizas de pirita se encontrará prácticamente en forma de hematites ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Al mismo tiempo es posible recuperar cierta cantidad adicional de vapor por medio de unos elementos de refrigeración, instalados en el interior de estos postoxidadores. También, como otra ventaja marginal, pero de gran valor práctico, se consigue eliminar graves inconvenientes mecánicos, que se presentan normalmente en el manejo de cenizas a altas temperaturas en los transportadores tipos "reddler".

### 3.2.2.4 Tostación Boliden-Ini

Consiste, en esencia, en una tostación en dos etapas, empleando en la primera etapa la técnica del proceso Boliden, que supone la tostación de la pirita hasta, poco más o menos, transformarla en magnetita; este producto, que no reúne condiciones idóneas para su aprovechamiento directo por el método CR, se puede tratar inmediatamente, es decir, aprovechando la temperatura a que sale del horno Boliden, en una segunda etapa de contacto fluidizado, en la que los gases que se emplean para acabar la tostación de fluidizar, son mezcla de aire y gases de tostación. La atmósfera en el horno es rica en  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$ , y si la temperatura se mantiene entre 550 y 750 grados centígrados, se puede conseguir que en el producto final, el hierro esté como óxido férrico y el cobre, el cinc y el plomo, como sulfatos; los sulfatos de cobre y cinc son así fácilmente lixiviables por cualesquiera de los métodos conocidos. El sulfato de plomo se puede eliminar y recuperar junto a los otros por lixiviación nítrico-clorurada.

El procedimiento ha sido ensayado en escala piloto.

### 3.2.2.5 Tostación BASF-INI

Corresponde a un numeroso grupo de patentes de ambas firmas. En resumen, consiste en tostar en dos etapas,



la primera de las cuales es desarsenicante, por no llegarse a formar  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , y la segunda sirve para agotar el azufre y acabar de oxidar el hierro ferroso a férrico.

Existe una instalación de demostración montada por BASF en Ludwigshafen, de 100-150 t/día de pirita. También muy recientemente ha sido montada una instalación de tostación de 200 t/día, de pirita, para Giullini Gebrüders (Ludwigshafen, Alemania), y en estos momentos se encuentra en fase avanzada de montaje otra instalación para Bayer, en Uerdingen (Alemania), con capacidad para 400 t/día de pirita. En etapa inicial de montaje existe otra instalación de este tipo en Portugal, perteneciente a la firma CUF, de capacidad semejante a la de Bayer.

Puede disponerse de los procedimientos inmediatamente, solicitándolos a BASF o a Piritas Españolas, que tienen convenidos los pormenores de la instalación con empresas de ingeniería de gran prestigio.

### 3.2.2.6 Tostación INI-BASF

Corresponde al desarrollo más reciente en la técnica de tostación de piritas. Se materializa en el llamado horno túnel. Responde a patentes de Piritas Españolas, para cuyo más rápido desarrollo, BASF aporta su experiencia y reconocida competencia en la ingeniería de procesos análogos.

Constituye el horno túnel, una nueva concepción de horno en lecho fluidizado, con el que se persigue que la tostación de la pirita tenga lugar de manera gradual y progresiva, sin perder las ventajas del lecho fluidizado. Para ello, la superficie de la parrilla presenta una elevada relación longitud/anchura, alimentando la pirita por un extremo y descargando las cenizas por el opuesto longitudinalmente.

Las características estructurales y operativas del horno túnel, permiten evitar los inconvenientes de una mezcla prematura de gránulos en diferentes grados de transformación, y favorecer los procesos de eliminación de arsénico y de plomo, así como las reacciones de salinificación de los metales no féreos en formas solubles (sulfatos) o volátiles (cloruros).

Se estima que este tipo de horno podrá tener una capacidad límite muy superior a los actuales, lo que supondrá mejorar apreciablemente la economía de la fabricación de ácido sulfúrico a partir de piritas, por disminución de costes y por descenso de inversiones, al no necesitarse fraccionar la parte de las instalaciones correspondientes a tostación.

En los momentos actuales, se está elaborando el anteproyecto para una primera planta de demostración de 200 t/día de pirita.

### 3.2.2.7 Tostación 4 L - INI

Consta de cuatro etapas, correspondientes a otros tantos lechos superpuestos, que trabajan por fluidización, pasando los gases de abajo arriba. El primer lecho es de precalentamiento de la pirita; el segundo, de destilación de azufre lábil; el tercero, de tostación incompleta de la pirita, y el cuarto, termina la tostación de la pirita y precalienta los gases fluidizantes frescos, que son el aire y el gas recirculado, que se emplea para controlar las temperaturas de los lechos 3 y 4 (exotérmicos).

El procedimiento se ensayó por Piritas Españolas, primero a escala piloto, con buenos resultados, y, en la actualidad, en una instalación semiindustrial de 15-30 t. de

pirita/día de capacidad, montada en Puertollano. Por lo que hasta ahora puede decirse, el procedimiento se ha confirmado plenamente, y para su industrialización no quedan más que estudiar la conveniencia de pasar por una etapa intermedia y montar una instalación demostrativa del orden de 100 t. de pirita/día.

Una singularidad de este horno es que puede obtener unos 150-180 kg de azufre elemental por tonelada de pirita, además de cenizas de buena calidad y el resto del azufre como  $\text{SO}_2$ .

Este azufre elemental resulta impuro y puede refinarse por el método clásico. Hay ideado otro procedimiento español para el refinado del azufre de esta procedencia, que actualmente se ensaya en planta piloto, y cuyo fundamento consiste en la oxidación de las impurezas, sin pérdida de azufre, con recuperación del arsénico y el consumo de reactivos se reduce prácticamente a agua y oxígeno del aire.

## 3.3 TRATAMIENTO DE LAS CENIZAS DE PIRITA

### 3.3.1 PROCESOS DE TOSTACION CLORURANTE (CR)

#### 3.3.1.1 Clásico

Utiliza cloruro sódico como agente de cloruración. Este proceso, perfectamente conocido en sus líneas generales, ha sido continuamente perfeccionado a lo largo de los años, y sobre él trabajan hoy todas las plantas industriales de tratamiento de residuos de piritas ibéricas (Duisburgo, Hamburgo, Barreiro, Bilbao) y alguna otra con materiales diferentes (Oskarham). La solubilización de los metales no-férreos, mediante su cloruración y sulfatación, es buena (mínimo del 88 por 100 y normal del 95 por 100) y se cumplen la mayoría de las condiciones impuestas a los productos obtenidos. El punto débil es, quizá, la granulometría y calidad del mineral de hierro, conocido como "mineral púrpura" o PO, que obliga a una comercialización poco flexible; sin embargo, se adapta con mejor o peor rendimiento a casi todas las calidades de residuos, lo que le ha hecho mantenerse en primer plano tantos años. No puede tratar exclusivamente partículas muy finas (por ejemplo, menor de 0,250 mm.), o bien su economía exige una proporción de finos bien definida y no superior.

Su rentabilidad depende de tantos factores como elementos químicos trata, y eso le hace completamente dependiente de aspectos de localización o de condiciones muy particulares.

#### 3.3.1.2 Mejorado

Ante la aparición de los procesos de tostación en lecho fluidizado, que producen tamaños de grano de los residuos muy inferiores a los de los hornos mecánicos, y el continuo estrechamiento de los márgenes en los contenidos de impurezas en el PO, el proceso CR ha sido modificado en los últimos años en puntos claves, respetando su esquema general. También influyeron en estas modificaciones las medidas de sanidad ambiental establecidas en las zonas industriales de Alemania occidental.

Estas mejoras abarcan cuatro puntos esenciales:

- Modificación importante en el régimen de temperaturas y marchas del horno de tostación clorurante, con el fin de obtener: aumento de las presiones par-

ciales de  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$  en la capa de material (mejorando la sulfatación y cloruración simultáneas), aumento de los tiempos de residencia de los tamaños gruesos en los hornos, e impedir las reacciones reversibles de la cloruración que pueden producirse en los pisos fríos.

- Durante la lixiviación, el proceso determinante de la solubilidad es el movimiento a través de los poros del grano y no, como se creía, la velocidad de la percolación. Por ello, se incrementó la permeabilidad del lecho filtrante, mediante la inyección de vapor en él, se modificó la impregnación del residuo clorurado previamente a la carga en la cuba de lixiviación, se disminuyó la viscosidad de la solución por elevación de la temperatura y se cubrieron las cubas para mantener condiciones isotérmicas en la lixiviación.
- Se modificaron los sistemas de lavado del gas de tostación, reduciendo la emisión de  $\text{SO}_2$  y polvos en forma sustancial y mejorando los recobros. Se estructuró de nuevo la precipitación de cobre, reduciendo previamente el cobre bivalente a monovalente, lo que influyó en un menor contenido de hierro en las aguas residuales, al mismo tiempo que a mejorar los recobros de compuestos de Cu, así como su calidad.
- Se consiguió lixiviar el oro, de forma simultánea a los otros elementos, al mismo tiempo que se hicieron mejoras en la planta de sulfato sódico y de recuperación de cinc.

Todas estas mejoras han permitido reducir los tiempos de lixiviación, disminuir los contenidos finales de impurezas del PO y tratar en la práctica cualquier clase de residuos, sin atender a su granulometría.

El proceso CR modificado se adapta especialmente bien a las cenizas de piritas ibéricas, pero también es aplicable a mezclas muy amplias, en lo que es perfectamente comparable al CR clásico.

Sus limitaciones siguen siendo la gran inversión de primera instalación, que limita una rentabilidad aceptable solamente a escalas de producción altas, y la calidad física del mineral de hierro obtenido, que presenta dificultades para su venta.

### 3.3.2 PROCESO DE VOLATILIZACIÓN CLORURANTE (CV)

El proceso de cloruración volatilizante (CV) de la Duisburger Kupferhütte (DKH), que utiliza cloro gaseoso como agente de cloruración, consiste en las siguientes etapas principales:

Las cenizas, después de tamizadas, secadas y molidas, se mezclan con bentonita y agua, pasando a un tambor de pelletización; los pellets "verdes" producidos, una vez secos, alimentan a un horno de lecho fijo, en el que se inyecta gas de combustión de fuel-oil, cloro y aire a distintos niveles. Los gases que contienen los metales no férricos en forma de cloruros, pasan a un dispositivo de lavado, donde se obtiene una solución de cloruros, de la que se recuperan, por último, los metales no férricos por procesos hidrometalúrgicos. Los pellets, una vez realizadas las reacciones de cloruración, y prácticamente libres de los metales no férricos, se descargan por la parte inferior del horno de cloruración.

Los principales objetivos buscados por este procedimiento son:

- El empleo de cenizas con cualquier granulometría, por utilizarse un sistema previo de aglomeración en pellets. Esto permite obtener como producto final un pellet endurecido.
- Reducir los contenidos de metales no férricos a los límites admisibles por las empresas siderúrgicas.
- Modificar la relación inversión-capacidad, con influencia en la economía de escala de las instalaciones.

Los resultados con piritas bajas en cobre, cinc y plomo, han sido totalmente satisfactorios, e igualmente han sido positivos los realizados con cenizas de piritas ibéricas, con altos contenidos en metales no férricos.

La termodinámica y cinética de las reacciones de cloruración, así como las condiciones de trabajo de la instalación, presentan dificultades para eliminar elementos como el arsénico y cobalto, por ejemplo, e incluso el cinc, en altas concentraciones, debe considerarse como un problema. También puede concluirse que las tostaciones primarias desarsenicantes de la pirita, deben mantenerse como paso previo de tratamiento de nuestros minerales arsenicales. La volatilización clorurante del plomo con cloro gaseoso, sin embargo, es una operación que no presenta dificultades.

El punto más importante, sin embargo, y que controla todo el posible interés del proceso, es el consumo de cloro, pues de él depende la economía del tratamiento. La posible recuperación económica del cloro empleado y la puesta a punto de procesos según principios de "reacción en contracorriente", son las líneas de trabajo actual para aclarar este aspecto.

### 3.3.3 PROCESO MONTECATINI-EDISON (ME)

El proceso Montecatini-Edison se caracteriza por las siguientes etapas principales de tratamiento de las cenizas de pirita: las cenizas de pirita, hematites, se pasan primero por una etapa de pre-reducción parcial en hornos de lecho fluidizado, en donde reducen parcialmente a magnetita, por medio de la inyección directa de fuel-oil. Las cenizas parcialmente reducidas se tratan en los hornos de cloruración volatilizante, con una mezcla de aire y cloro. Los cloruros de los metales no férricos se volatilizan y se recogen por disolución, se precipitan y se tratan hidrometalúrgicamente para la recuperación de los metales no férricos.

Las cenizas de pirita que salen del horno de cloruración se someten posteriormente a una tapa de aglomeración.

Este proceso está siendo experimentado en la actualidad con cenizas españolas en escala semiindustrial, en Italia. Su ventaja principal consiste en la eliminación de las limitaciones en los contenidos de As, Sb, Pb y Zn en las cenizas.

### 3.3.4 PROCESO VIP (CEEI)

(Valorización integral de la pirita)

Se está desarrollando en Francia, por la Compagnie Européenne d'Équipement Industriel (C. E. E. I.). Se basa este procedimiento, en líneas muy generales, en el tratamiento de las cenizas de pirita en un horno de lecho fluidizado, en el cual se inyecta directamente ácido clorhídrico, para conseguir la volatilización de los elementos in-

deseables y no féreos presentes en las cenizas en forma de cloruros volátiles.

Según sus autores, la corriente del gas de fluidización y la temperatura adecuada para el proceso (800 grados centígrados máximo) se logra por combustión de productos petrolíferos o gas natural. La atmósfera del horno es, pues, reductora. De esta forma, se descargan las cenizas del horno con aproximación al 80 por 100 de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , y, al mismo tiempo, se favorece la volatilización del Cu, Pb, Zn y As, como cloruros volátiles. Las cenizas, sin los elementos eliminados, pueden ser peletizadas por procedimientos convencionales, con o sin enriquecimiento magnético, de acuerdo con el contenido en Fe de estas cenizas.

Según la patente francesas que ampara este proceso, es posible obtener los siguientes rendimientos de eliminación para los elementos presentes en la ceniza (como cloruros):

	Porcentaje
Cobre .....	85-95
Cinc .....	90
Plomo .....	90
Arsénico .....	90

En la patente antes mencionada se indica también, como característica importante del proceso, la posibilidad de recuperar una parte del ácido clorhídrico inyectado en el horno, por la reacción entre ácido sulfúrico diluido (10 por 100) y los cloruros de los elementos volatilizados.

Se encuentra actualmente este proceso en su fase de escala semiindustrial. Ha sido instalada una planta con este objeto en Lyon-St. Fons (Francia), en la que se tienen programados unos ensayos con cenizas españolas.

### 3.3.5 PROCESO KOWA-SEIKO

En el Japón, la Compañía Kowa-Seiko Co. Ltd., ha desarrollado a escala industrial un proceso para el tratamiento de cenizas de pirita. Basado en este procedimiento, está actualmente en funcionamiento una planta en Tobata (Japón), con una capacidad de producción anual de unas 240.000 toneladas de pelets.

La materia prima, pirita, empleada en dicha planta, es un concentrado de flotación, obtenido del tratamiento previo de ciertos minerales complejos, fundamentalmente, sulfuros de hierro, cobre y cinc, extraídos por la compañía Dowa Mining Co., en sus minas de Kosaka y Hanoaka. Un análisis típico de la ceniza obtenida después de la tostación es el siguiente: Fe: 61,1 por 100; S: 0,37 por 100; Cu: 0,49 por 100; Pb: 0,14 por 100; Zn: 0,48 por 100; As: 0,04 por 100.

Estas cenizas de pirita, una vez enfriadas hasta unos 60 grados centígrados, se riegan con una solución de cloruro cálcico al 30 por 100. A continuación se pasan por un molino de bolas, antes de formar los "pelets" húmedos, los cuales se secan después, mediante un dispositivo de banda, hasta unos 250 grados centígrados, y, finalmente, se tratan en un horno rotativo de diseño especial, en donde se consigue una temperatura de 1.250 grados centígrados, como máximo.

En el horno rotativo, el Pb, Zn y Cu se volatilizan en forma de cloruros; el sulfato cálcico que se produce en el proceso, se descompone a 1.200-1.250 grados centígrados. Los pelets obtenidos en la planta de Tobata son de buena calidad.

Los gases que salen del horno rotativo, conteniendo los cloruros volátiles, se pasan, primero, por una cámara de precipitación de polvo, y después, a una torre de lavado, donde se disuelven los cloruros. De la solución que contienen los cloruros de los metales no féreos, se precipita el cobre, por cementación con chatarra de hierro. Tienen prevista también la recuperación del oro, plata y plomo.

En este proceso, el calor que es necesario aportar al horno rotativo se proporciona por combustión de gas de horno alto o mezcla de estos gases con gas de síntesis. Esto obliga a situar las plantas de tratamiento de cenizas junto a un establecimiento siderúrgico y/o gran complejo químico, lo que es un condicionante importante para su aplicación práctica.

El proceso Kowa-Seiko proporciona muy buenos resultados para cenizas con contenidos metálicos bajos. La posibilidad de aplicación del proceso Kowa-Seiko a las cenizas españolas, con sus contenidos normales en elementos metálicos, no parece en estos momentos demostrada desde el punto de vista de su tratamiento total; no obstante, puede ser útil para una etapa secundaria o complementaria de otros tratamientos.

### 3.3.6 LIXIVIACION NITRICO-CLORURADA (INI)

Este tipo de lejías de lixiviación son aplicables a cualquier clase de cenizas, si bien son especialmente adecuadas para aquellas que tienen elevados contenidos de arsénico y de plomo. Las lejías son disoluciones acuosas de  $\text{NO}_3\text{H}$  y  $\text{ClNa}$ , o bien  $\text{NO}_3\text{H}$ ,  $\text{ClH}$  y  $\text{ClNa}$ , en proporciones variables, que dependen de las características de las cenizas a tratar. Si las cenizas han sido obtenidas en condiciones de tostación favorables, basta emplear lejías de lixiviación relativamente diluidas en  $\text{NO}_3\text{H}$  y  $\text{ClNa}$ , para llegar a un mineral púrpura con el que después se obtienen sinterizados o pelets con las especificaciones siderúrgicas. Cuando, por el contrario, la pirita se ha tostado en condiciones menos favorables, los metales quedan en la ceniza más difícilmente solubles, por lo que su lixiviación requiere forzar las concentraciones de  $\text{NO}_3\text{H}$  y  $\text{ClNa}$ , e incluso incorporar algo de  $\text{ClH}$ . En este caso, se disuelven mayores cantidades de hierro que con las lejías nítrico-cloruradas más diluidas. Sin embargo, este problema está también estudiado, pues se dispone de un método concurrente que permite, después, recuperar este hierro, así como el que se incorpora para cementar el cobre, en forma de oxihidróxido de características pigmentarias.

Pero, es más, teniendo en cuenta las disponibilidades de magnetita, a que se ha hecho referencia en el apartado 3.1-1, podría incluso soslayarse la lixiviación de estas cenizas de mala calidad con lejías más fuertes, lixivando con las lejías suaves de  $\text{NO}_3\text{H}/\text{ClNa}$ . Aunque en estas condiciones, el contenido en componentes indeseables del mineral púrpura, sea superior al de las especificaciones siderúrgicas, podría después disminuirse, hasta los límites requeridos, peletizándole mezclado con magnetita en las proporciones convenientes, o por otros procesos adecuados.

De las lejías obtenidas en la lixiviación, se pueden separar los componentes minoritarios solubilizados de la siguiente forma: el plomo y el arsénico por precipitación, el cobre por cementación y el cinc y el cadmio por cambio de ion. De las lejías residuales, cabe después recuperar el cobalto y obtener, como ya queda indicado, los pigmentos y minios de hierro. Asimismo pueden emplearse, en parte, como vehículo humectante para peletizar el mineral púrpura.

### 3.3.7 RECUPERACION DE CINCO Y CADMIO DE LEJÍAS DE LIXIVIACIÓN DE CENIZAS (INT)

La recuperación de cinc y de cadmio puede realizarse mediante resinas de intercambio aniónico, con elevados rendimientos de recuperación, y, si se desea, con selectividades específicas, hasta llegar a productos de gran pureza. El procedimiento tiene una gran flexibilidad de aplicación. Puede utilizarse para lejías sulfúricas procedentes de lixiviar cenizas CR, para las lejías obtenidas en la lixiviación nítrico-clorurada y para las disoluciones de cloruros metálicos que resultan en los diferentes métodos de volatilización clorurante. Es decir, es aplicable a las disoluciones metálicas obtenidas en todos los métodos hoy conocidos para el tratamiento de lejías, con independencia de que estén o no descobrizadas, lo que pone de manifiesto sus repercusión económica.

Se encuentra en vías de ejecución en Setúbal (Portugal), para CUF, una primera instalación industrial, que empezará a funcionar en 1972, bajo licencia de Auxini - Piritas Españolas. Por ello, se dispone totalmente de la ingeniería del procedimiento, y datos detallados sobre consumos de materias primas y servicios, mano de obra, inversiones, etc. Así, para una producción anual de 7.300 t. de Zn contenido, en forma de oxihidróxido, se consigue una rentabilidad bruta superior al 30 por 100, con una inversión de unos 82 millones de pesetas.

En la actualidad se investiga en la extensión del procedimiento a metales valiosos del grupo del cinc y a diferentes formas de beneficio del precipitado de cinc obtenido.

### 3.4 TRATAMIENTO DE MINERALES COMPLEJOS

La estructura y composición de los minerales complejos del sudoeste español, es variable de unos yacimientos a otros, e incluso dentro de un mismo yacimiento. A título de ejemplo, pueden señalarse para los de Sotiel Coronada las características siguientes:

- Se trata de minerales sin apenas ganga. Así, una muestra representativa de los mismos arroja por análisis un insoluble total del 1,45 por 100 y un contenido en cal, alúmina y magnesia del 1,15 por 100, lo que arroja un total de estéril del 2,60 por 100.
- Poseen un contenido en arsénico y cobre similares al de las piritas ibéricas (no ferrocobrizas):

$$\text{As} = 0,57 \text{ por } 100 \quad ; \quad \text{Cu} = 0,52 \text{ por } 100.$$

para la muestra representativa de referencia.

- Su característica sobresaliente es el alto contenido en plomo (3-5 por 100) y cinc (7-10 por 100).

Para otros complejos (véase anexo 3-2), las características diferenciales se encuentran principalmente en los dos primeros apartados anteriores.

La vía de beneficio más inmediata, es una flotación global para obtener un concentrado vendible de sulfuros de cinc y plomo y una pirita flotada residual de grano muy fino, conteniendo casi la totalidad del arsénico del mineral de partida y cantidades todavía apreciables de Pb y Zn y de los demás elementos contaminantes de la mena pirítica. Ello hace que tal residuo sea de escaso o nulo valor comercial, pese a su riqueza en azufre y hierro. Tal beneficio, único disponible en el momento presente, está muy lejos de ser satisfactorio, por el despilfarro de

materia prima que lleva consigo, lo que hace que la cotización actual de los minerales complejos sea baja; del orden de las 1.000 ptas/t para los de Sotiel.

Cabe intentar una flotación diferencial, como la que tiene en estudio Piritas Españolas y la Empresa Nacional Adaro para los complejos de Sotiel, por un lado, y Andaluza de Piritas y Metalgesellschaft para los de Aznalcóllar, por otro, para obtener sendos concentrados de sulfuro de cinc y sulfuro de plomo, de más valor que el global del tratamiento antes señalado, pero que deja también una pirita arsenical residual contaminada y de tamaño de grano muy fino, de valor comercial prácticamente nulo.

La tostación directa del mineral en bruto, sin previa flotación, conduciría a la obtención de gas sulfuroso, dejando una ceniza arsenical fuertemente refractaria a la lixiviación. En estas condiciones, la ceniza no sería aprovechable ni como mena de hierro, mineral púrpura, o aglomerado hematítico de calidad siderúrgica, ni como mena de plomo, cinc y cobre (obtenibles en forma de sales solubles por lixiviación), pero es que, además, existen dificultades técnicas para la tostación ordinaria o escalonada a elevada temperatura en lecho fluidizado de tales minerales.

Se impone, pues, comenzar la explotación gradual de los complejos del sudoeste para beneficiarlos inicialmente por vía de la flotación, perfeccionar al máximo esta técnica e investigar y desarrollar paralelamente un procedimiento piro o hidrometalúrgico directo, que eluda las dificultades antes señaladas y con el que se consiga elevar al máximo el valor intrínseco de los complejos. La diferencia de valor añadido en estos tratamientos, se cree que puede soportar el incremento de gastos inherente al beneficio racional completo de estos minerales.

Hay que señalar, por último, que existen procedimientos españoles, que se cree pueden adaptarse y ponerse a punto en un plazo relativamente corto, para lograr dicho beneficio racional. Estos procedimientos se basan en una tostación sulfatante y desarsenicante por etapas, a temperaturas moderadas, y posterior lixiviación de las cenizas con lejías nítrico-cloruradas, para separar el cobre, el cinc, el plomo y el arsénico residual. Se estima de interés promover tales investigaciones, para incorporar el arranque y beneficio de complejos al plan nacional de aprovechamiento integral de nuestras piritas.

### 3.5 ESTUDIO SOBRE LOS MINERALES MAGNÉTICOS DEL SUDOESTE

#### 3.5.1 TRATAMIENTO

El incluir en este estudio el aprovechamiento de este tipo de minerales, tiene por objeto simplificar, facilitar y abaratar el tratamiento de las cenizas. En efecto, la economía de escala de las plantas de peletización requiere una capacidad superior a la de cenizas, hoy por hoy, disponibles. La peletización, de mineral púrpura-magnetita, permitiría complementar con esta última el déficit de mineral púrpura, sin necesidad de recurrir a tostar mayores cantidades de pirita.

Según investigaciones exploratorias realizadas en el CENIM, parece que su beneficio podría iniciarse con una concentración magnética, previa molienda a tamaño muy fino, unas 200 mallas, para favorecer la separación del cobre en la fracción no magnética. Se obtendría así un mineral de 65 a 69 por 100 de hierro, con un contenido en estériles del 3,5 al 6 por 100. Este es el mineral que sería peletizado en mezcla con mineral púrpura.

### 3.5.2 RESERVAS

— Reservas a la vista:

	Millones de toneladas
Cala (Huelva) .....	30
San Guillermo (Badajoz) .....	14
Ferlo (Badajoz) .....	11
Taillerfer (Badajoz) .....	2
<b>TOTAL</b> .....	<b>57</b>

— La ley media en hierro de las magnetitas consideradas es del orden del 45 por 100, permitiendo todas ellas concentración magnética por vía húmeda, para obtener concentrados del 60 al 68 por 100 de Fe.

Las magnetitas de Cala tienen impregnación cobrizada, del orden de 4 kg. de cobre metal por toneladas de todo-uno.

Para la recuperación de este cobre contenido se obtendrán los siguientes concentrados de hierro:

	Vía húmeda	Flotación
Granulometría .....	0,5 a 1,0 mm.	200 mallas
Hierro .....	64 %	66 %
Sílice .....	6,2 %	4,2 %
Cal .....	1 %	0,8 %
Alúmina .....	0,7 %	0,5 %
Azufre .....	0,5 %	0,3 %
Fósforo .....	23 milésimas	21 milésimas
Manganeso .....	207 milésimas	207 milésimas
Cobre .....	70 milésimas	60 milésimas

Resulta muy interesante comprobar estos resultados, como media ponderada del año 1970, a fin de realizar el estudio para la posible incorporación de estas magnetitas al ciclo de peletización del mineral de hierro resultante del tratamiento de las cenizas de piritas.

La producción prevista para 1973-1974 de magnetitas del sudoeste es de 700.000 toneladas de la zona de Cala y 500.000 de la de Badajoz.

### 3.6 PROGRAMA GENERAL Y FINANCIACION DE LAS INVESTIGACIONES RECOMENDADAS

#### 3.6.1 COMERCIALIZACION

##### 3.6.1.1 Demanda interior

La demanda interior seguirá creciendo a un ritmo de 6 por 100 anual; es posible que en años determinados y al ponerse en marcha grandes unidades de producción de ácido sulfúrico, la demanda de piritas aumente en ese año, pero la variación cíclica media se estima que no pasará de ese porcentaje de incremento.

##### 3.6.1.2 Demanda exterior

Es mucho más difícil de predecir qué pasará con la demanda de este mercado, donde las cantidades en juego son mucho mayores, las producciones de ácido están influenciadas por las producciones marginales de ácido fosfórico (producido en la metalurgia de metales y otras fuentes), así como en la evolución de producciones y consumos de azufre.

No obstante, ello debe estimarse con un criterio realista, que la demanda de exportaciones, con el incremento incesante de la producción de abonos y otros consumos básicos, debe evaluarse razonablemente en una media de 3 por 100 anual. Esta cifra no puede tomarse de todas formas más que como indicativa, por no haber datos que puedan confirmarla. De todos modos, los adelantos de la técnica moderna para la tostación de piritas arsenicales con los procedentes, Basf-Lurgi-Boliden-RT-Vetrocoke-Montecatini y Piritas Españolas, y la importancia que deben tomar, cada día con mayor intensidad, la utilización del hierro de alta calidad y el valor del cobre, cinc y plomo de las cenizas de la tostación del mineral crudo, nos hacen ser optimistas en este sentido.

Con estos datos básicos, que se han obtenido de los razonamientos anteriores y estimando que la capacidad de producción de las minas debe ser en todo momento de un 20 por 100 mayor que la demanda, supondría dos años de adelanto en el consumo, para poder atender debidamente a las necesidades del mercado, con lo que puede deducirse la previsión siguiente:

	1968	1970	1975	1980
Demanda interior .....	1.559	1.880	2.215	2.683
Demanda exterior × 1.000 t. ....	1.038	1.864	1.255	1.410
<b>Demanda total</b> .....	<b>2.597</b>	<b>2.744</b>	<b>3.470</b>	<b>4.093</b>
Capacidad de producción de las minas del sector (pirita granular) .....	3.117	3.416	3.965	4.480

Unidad: miles de t.

### 3.6.2 INVESTIGACIONES PARA EL DESARROLLO DE LAS MATERIAS PRIMAS

#### 3.6.2.1 Investigaciones de desarrollo sobre piritas, cenizas y minerales complejos

Los procedimientos que actualmente se encuentran a punto para poder pasar a la fase de investigación de desarrollo, así como las instalaciones requeridas, son los que siguen:

##### — Tostación INI-BASF (Horno túnel)

Instalación para tratar 200 t. de piritas/día, anexa a una fábrica de ácido sulfúrico, de capacidad suficiente para poder absorber los gases sulfurosos de la planta piloto.

##### — Tostación 4 L - INI

Instalación para tratar 100 t. de piritas/día, al igual que en el caso anterior, anexa a una planta de ácido sulfúrico.

- *Lixiviación nítrico-clorurada INI*  
Instalación para tratar 100 t. de cenizas/día, anexa a una planta de cenizas. No se incluye el tratamiento de las leñas, que, en principio, se incorporarían a las obtenidas en la planta fabril.
- *Otras técnicas de lixiviación INI*  
Instalación semiindustrial, cuya finalidad preferente será la lixiviación dinámica de finos de cenizas, con independencia de la naturaleza del agente de lixiviación.
- *Aprovechamiento de finos de piritas*  
Instalación semiindustrial para preparar "pelets" "verdes" a partir de finos de piritas, de difícil tratamiento en los hornos convencionales.
- *Refino de azufre bruto*  
Esta instalación incluye la condensación y refino del azufre producido en la instalación 4L-INI, y es complementaria de la misma.
- *Depuración de gases sulfurosos residuales*  
Instalación para depurar los gases de cola procedentes de una planta convencional de 200 t. de ácido sulfúrico/día.
- *Recuperación de cadmio*  
Instalación de cambio iónico, anexa a una planta comercial de recuperación de cinc por cambio aniónico, a partir de leñas de lixiviación de cenizas de pirita.
- *Investigación y desarrollo de minerales complejos*  
Estudio, a escala de laboratorio, de métodos piro e hidrometalúrgicos, así como posibles instalaciones semiindustriales. Se cree factible poder aprovechar parte de las instalaciones anteriormente reseñadas, previas obras de adaptación.

La subvención necesaria para estos fines se estima en unos 340 millones de pesetas, correspondiente 260 millones a inversiones y 80 millones a gastos totales de funcionamiento, durante cuatro años, excluidas materias primas.

Dado el volumen de la investigación de desarrollo que se pretende, pudiera parecer que la cifra de inversiones resulta sorprendentemente baja. No hay que olvidar, sin embargo, que muchos de los temas se encuentran en una fase de estudio muy avanzada.

### 3.6.2.2 Investigaciones sobre las magnetitas del sudoeste

- *Preparación y acondicionamiento de la mena*  
Comprende estudios de laboratorio que, de obtener resultado positivo, serían seguidos a escala semiindustrial, en planta de 48 t/día localizada en bocamina, para efectuar ensayos de molienda, separación magnética y flotación, hasta llegar a concentrados peletizables en mezcla con mineral púrpura.  
La subvención necesaria se estima en 45 millones de pesetas, de los que 35 millones corresponden a inversión y 10 millones a gastos totales de funcionamiento.
- *Peletización con mineral púrpura*  
Comprende la preparación de muestras, adecuándolas a su posterior tratamiento de peletización, así como los ensayos de caracterización siderúrgica de los pelets, estudios técnico-económicos del proceso y control de la experimentación que, eventualmente, pudieran efectuar firmas constructoras.  
La subvención estimada para esos fines es de 5 millones de pesetas dedicado totalmente a funcionamiento.

#### **4. BIBLIOGRAFIA**

1. I. PINEDO VARA: "Piritas de Huelva. Su historia, minería y aprovechamiento". Editorial Summa, S. L. Madrid, marzo 1965.
2. A. VIAN ORTUÑO: "Hacia el aprovechamiento integral de las piritas ibéricas". Tomo I, págs. 3-18, de la Memoria del XXXVII Congreso Internacional de Química Industrial, noviembre 1967.
3. A. VIAN ORTUÑO, C. IRIARTE FERNÁNDEZ, A. ROMERO GONZÁLEZ y V. MARTÍN MUNICIO: "Nuevo procedimiento para recuperar  $\text{SO}_2$  residual y evitar la contaminación sulfurosa de la atmósfera". Tomo I, pág. 619, de la Memoria del XXXVII Congreso Internacional de Química Industrial, noviembre 1967.
4. S. JIMÉNEZ GÓMEZ y J. M. QUINCOCES MORALES: "Método original para recuperar cadmio de la ceniza de pirita". Tomo I, p. 609, de la Memoria del XXXVII Congreso Internacional de Química Industrial, noviembre 1967.
5. A. VIAN ORTUÑO y A. SOLER ANDRÉS: "Oxydation du  $\text{SO}_2$  adsorbe sur des resines pyridiniques". Congrès International du Soufre. Toulouse, 1967.
6. A. VIAN ORTUÑO y V. MARTÍN MUNICIO: "Oxydation du  $\text{SO}_2$  et  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ , en presence de bases organiques liquides". Congrès International du Soufre. Toulouse, mayo 1967.
7. ANÓNIMO: "Procedimiento Kowa Seiko para el beneficio integral de pirita", p. 29, de *Sulphur*, núm. 69, 1967.
8. A. VIAN ORTUÑO, V. MARTÍN MUNICIO, C. IRIARTE FERNÁNDEZ y A. ROMERO GONZÁLEZ: "Un nuevo sistema para la tostación fluidizada de piritas complejas (Horno Túnel). I. Ecuación de velocidad". XXXVII Congreso Internacional de Química Industrial. Tomo I, pp. 613-17, Madrid, noviembre 1967.
9. MINAMOTO, K., y MANABE, H.: "La tostación de pirita en un horno de lecho fluidizado, tipo BASF-Lurgi". *Ryusan*, 20, número 11, pp. 225-64, 1967.
10. G. O. ARGALL, JR.: "Outokumpu añade un segundo reactor catalítico para elevar el rendimiento en azufre de la pirita al 91 por 100", *World Mining*, 20, pp. 42-46, marzo 1967.
11. — "Azufre y dióxido de hierro a partir de pirita", *Brit. Chem. Eng. Process*, supl., núm. 11, p. 112, 1967, Outokumpu.
12. COLOMBO, U., y OTROS: "Procedimiento Montecatini de tratamiento de piritas", *Eng. and Min. J.*, vol. 166, pp. 94-97, 1965.
13. COLOMBO, U., y SIRONI, G.: "Producción de nódulos a partir de cenizas de pirita", *Revue de l'Ind. Minerales*, vol. 48, número 5, pp. 1-11, 1966.
14. COLOMBO, U., y OTROS: "Enriquecimiento de los minerales de hierro por reducción a magnetita en lecho fluidizado", *Revue de l'Industrie Minerale*, vol. 49, núm. 7, pp. 1-9, 1967.
15. J. PRADO CALZADO: "La minería de la pirita ante el Plan de Desarrollo y en el Mercado Común Europeo", *Economía Industrial*, diciembre 1967.
16. YAZUTAKE OKUBO: "Procedimiento Kowa Seiko de pelletización clorurante". Utilización integral de piritas de hierro, *J. of Metals*, vol. 20, núm. 3, p. 63, 1968.
17. WOLF H. y GÖSELE, W.: "Nuevo procedimiento de BASF para la tostación fluidizada de piritas arsenicales", *Chem. Ing. Tech.*, 40, núm. 9-10, pp. 441-45, 1968.
18. A. VIAN ORTUÑO, F. LÓPEZ MATEOS, F. OCÓN GÓMEZ y J. MOLINA DE FRANCISCO: "Aprovechamiento de disoluciones ferrosas residuales". Comunicación científica presentada a la sesión de Ingeniería Química de la R. S. E. F. Q., celebrada el 8 de julio de 1968.
19. A. VIAN ORTUÑO, S. JIMÉNEZ GÓMEZ y J. Díez RONCAL: "Nuevo procedimiento para purificar azufre arsenical". Comunicación científica presentada a la sesión de Ingeniería Química de la R. S. E. F. Q., celebrada el 8 de julio de 1968.
20. C. MINGARRO LASSOSA y A. DE DIEGO SÁNCHEZ: "Las piritas españolas como materia prima". Revista *Metal*, año XXXVII, número 21, pp. 12-34, 1968.
21. ANÓNIMO: "El proceso de cloruración volatilizante para el tratamiento de cenizas de piritas", *Sulphur*, núm. 79, pp. 31-33, 1968.
22. ANÓNIMO: "Procedimiento Gordon Sheritt para la producción de azufre elemental y de hierro a partir de piritas", *Sulphur*, núm. 76, pp. 33-37, mayo-junio 1968.
23. J. PRADO CALZADO: "Panorama de la minería de piritas", *Economía Industrial*, junio 1969.
24. C. IRIARTE FERNÁNDEZ: "En torno al aprovechamiento industrial de los minerales piríticos españoles". Revista *Metal*, número 36, enero 1970.
25. A. VIAN ORTUÑO, ANGEL ROMERO GONZÁLEZ, C. IRIARTE FERNÁNDEZ y V. MARTÍN MUNICIO: "Nuevo método para precupear  $\text{SO}_2$  y evitar la contaminación sulfurosa". *Ingeniería Química*, II, núm. 19, 9-15, octubre 1970.
26. ANÓNIMO: "Tratamiento "VIP" de cenizas de piritas", *Sulphur*, núm. 90, pp. 39-41, 1970.
27. C. MINGARRO LASSOSA: "Postoxidación de cenizas de minerales sulfurados", *Ingeniería Química*, año II, núm. 19, octubre 1970.
28. LIPPERT, K. K., y OTROS: "Recuperación de las impurezas de metales no férricos a partir de "pelets" de menas de hierro por cloración (proceso VC o LDK), *Bull. Inst. Min. Metall*, núm. 751, C98-C107, 1969.
29. H. PITSCH y H. WALDEN: "Aprovechamiento de cenizas de piritas por cloruración volatilizante", Revista de *Metallurgia* (CENIM), vol. 6, núm. 5, 1970.
30. J. PRADO CALZADO: "Coyuntura de la minería metálica nacional". *Economía Industrial*, abril 1970.
31. — "Nuevo procedimiento de BASF para la tostación fluidizada de piritas arsenicales", *Chemie-Ing. Tech.*, vol. 40, número 9-10, pp. 441-445, 1968.
32. — "BASF Double Stage Process, Turbulent Layer Roasting of Arsenical Pyrites", *Sulphur*, núm. 78, septiembre-octubre 1968.
33. F. PRADOS SÁNCHEZ: "El mercado internacional de los metales no férricos", *Economía Industrial*, VII, núm. 79, pp. 51-64, 1970.