

10579

ANALISIS DE LOS PROCESOS TECNOLOGICOS DE TRATA-
MIENTO DE MINERALES PIRITICOS EXISTENTES EN EL -
MUNDO. - APLICABILIDAD EN ESPAÑA

T O M O II

Marzo de 1976

El presente estudio ha sido realizado por la empresa -
FRASER ESPAÑOLA, S. A., en régimen de contratación
con el INSTITUTO GEOLOGICO Y MINERO DE ESPAÑA

INDICE

	<u>Página</u>
	<u>TOMO I</u>
INTRODUCCION.	
1. Planteamiento del trabajo.	2
2. Objetivos y metodología del estudio.	5
MINERAL PIRITICO COMPLEJO.	
I. Vía Todo - Uno.	12
1. Introducción.	13
2. Procedimiento Sherrit - Gordon.	15
3. Procedimiento Auxini - Piritas (Vía húmeda).	27
4. Procedimiento Minemet.	39
5. Procedimiento Auxini - Piritas (Tostación dirigida/ Lixiviación dinámica).	48
6. Perspectivas de aplicación práctica.	57
II. Vía flotación.	58
1. Introducción.	59
2. Flotacion global. Tratamiento de concentrados.	61
3. Flotación mixta. Tratamiento de concentrados.	65
4. Flotación diferencial.	66
5. Perspectivas de aplicación práctica.	69
PIRITA FLOTADA.	70
I. Vía directa.	73
1. Introducción.	74
2. Procedimiento Outokumpu.	75
3. Procedimiento Sherrit - Gordon.	88
4. Procesos bacteriológicos.	93
5. Perspectivas de aplicación práctica.	94

INDICEPáginaTOMO I

INTRODUCCION.

- | | |
|---|---|
| 1. Planteamiento del trabajo. | 2 |
| 2. Objetivos y metodología del estudio. | 5 |

MINERAL PIRITICO COMPLEJO.

- | | |
|--|----|
| I. Vía Todo - Uno. | 12 |
| 1. Introducción. | 13 |
| 2. Procedimiento Sherrit - Gordon. | 15 |
| 3. Procedimiento Auxini - Piritas (Vía húmeda). | 27 |
| 4. Procedimiento Minemet. | 39 |
| 5. Procedimiento Auxini - Piritas (Tostación dirigida/
Lixiviación dinámica). | 48 |
| 6. Perspectivas de aplicación práctica. | 57 |
| II. Vía flotación. | 58 |
| 1. Introducción. | 59 |
| 2. Flotación global. Tratamiento de concentrados. | 61 |
| 3. Flotación mixta. Tratamiento de concentrados. | 65 |
| 4. Flotación diferencial. | 66 |
| 5. Perspectivas de aplicación práctica. | 69 |

PIRITA FLOTADA.

- | | |
|---|----|
| I. Vía directa. | 73 |
| 1. Introducción. | 74 |
| 2. Procedimiento Outokumpu. | 75 |
| 3. Procedimiento Sherrit - Gordon. | 88 |
| 4. Procesos bacteriológicos. | 93 |
| 5. Perspectivas de aplicación práctica. | 94 |

PIRITA GRANULAR.

I. Vía tostación.	4
1. Introducción.	5
2. Tostación en hornos mecánicos.	7
2.1. Tostación en hornos de pisos.	7
2.2. Tostación en hornos rotativos.	11
3. Tostación en hornos de lecho fluidizado.	13
3.1. Tostación a muerte.	13
3.2. Tostación Boliden.	16
3.3. Tostación Boliden - Río Tinto.	19
3.4. Tostación Boliden - Auxini.	21
3.5. Tostación Basf - Auxini.	23
3.6. Tostación dirigida Auxini -Piritas.	27
4. Tratamiento de cenizas.	32
4.1. Procedimiento C.R. o de tostación clorurante.	32
4.2. Procedimiento Montedison.	41
4.3. Procedimiento Kowa - Seiko.	55
4.4. Proyecto A.I. P. S. A.	66
4.5. Procedimiento lixiviación dinámica (Auxini - Piritas).	72
4.6. Procedimiento V.I. P.	76
4.7. Procesos bacteriológicos.	88
5. Perspectivas de aplicación práctica.	90
II. Vía directa.	92
1. Introducción.	93

Página

2. Procedimiento Orkla.	94
3. Procedimientos bacteriológicos.	100
4. Procedimiento Sherrit - Gordon.	103
5. Perspectivas de aplicación práctica.	104
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES TECNOLOGICAS.	105

INDICE DE GRAFICOSPáginaTOMO I

Nº 1. - Inventario tecnológico.	4
Nº 2. - Procedimiento Sherrit - Gordon para minerales complejos.	24
Nº 3. - Procedimiento Minemet (Esquema básico).	43
Nº 4. - Procedimiento Minemet (Variante sobre el esquema básico).	45
Nº 5. - Procedimiento Auxini - Piritas (Tostación Dirigida/Lixiviación Dinámica).	54
Nº 6. - Esquema de flotación diferencial de mineral pirítico complejo.	68
Nº 7. - Diagrama de flujo del Procedimiento Outokumpu.	78
Nº 8. - Procedimiento Sherrit - Gordon (Pirita flotada).	90

TOMO II

Nº 9. - Esquema simplificado de un horno de pisos.	9
Nº 10. - Esquema del horno tipo Boliden.	18
Nº 11. - Esquema del horno tipo Basf dos etapas.	25
Nº 12. - Esquema de tostación dirigida (Auxini - Piritas).	30
Nº 13. - Procedimiento C. R. o de Tostación Clorurante.	38
Nº 14. - Diagrama de flujo del Procedimiento Montedison.	50
Nº 15. - Procedimiento Kowa - Seiko.	62
Nº 16. - Esquema de lixiviación dinámica (Auxini - Piritas).	74
Nº 17. - Esquema del Procedimiento V. I. P.	85
Nº 18. - Procedimiento Bacteriológico.	101
Nº 19. - Ponderación de algunos de los conceptos más relevantes de los procesos tecnológicos inventariados.	111
Nº 20. - Inventario Tecnológico. Grado de aptitud de los procedimientos.	114

PIRITA GRANULAR

Según I. Pinedo, se entiende por pirita aquella agrupación de sulfuros entre los que predomina el bisulfuro de hierro. La composición química tipo de una pirita española arroja los siguientes porcentajes:

S	45,25 - 50,25 %
Fe	39,73 - 46,05 %
Cu	0,45 - 2 %
Pb	0,20 - 1,38 %
Zn	0,20 - 2,26 %
As	0,17 - 0,50 %
Sb	0 -600 g/t
Co	0 -530 g/t

y microconstituyentes, entre los que se encuentran metales preciosos.

Con una panorámica amplia, pueden contemplarse dos grandes vías de tratamiento de piritas:

- VIA TOSTACION : Consistente en un primer tratamiento de tostación seguido de una serie de procesos de recuperación de metales contenidos en sus cenizas.
- VIA DIRECTA : Consistente en una serie de tratamiento, totales o parciales, sin tostación previa.

Dentro de la VIA TOSTACION hay que señalar que, bajo el epígrafe "Pirita", se considerará, conjuntamente, tanto a la pirita granular, extraída de mina, como el residuo procedente de la flotación de sulfuros complejos -pirita flotada- que, en las condiciones convenientes, puede considerarse semejante a aquella y, por tanto susceptible de sufrir un tratamiento similar.

La calidad de las cenizas procedentes de la tostación depende entre otros factores, del tipo de horno empleado en la misma. Por ello se analizarán, en primer lugar, los diferentes tipos de hornos utilizados en la tostación.

En la VIA DIRECTA, se tratarán los procesos bacteriológicos con obtención de azufre o de ácido sulfúrico según el tipo de bacteria empleada, así como aquellos procedimientos -Sherrit - Gordon y Orkla-, que van precedidos del paso de pirita a pirrotita con la consiguiente separación de azufre.

CAPITULO I. - VIA TOSTACION

1. INTRODUCCION

Se encuentran comprendidos dentro de la Vía Tostación aquellos procesos de tostación previa en los que la reacción exotérmica de oxidación de la pirita origina dióxido de azufre y un residuo de - tostación o cenizas.

La inmediata aplicación del gas desprendido la constituye, fundamentalmente, la fabricación de ácido sulfúrico. De cualquier forma el objetivo de aprovechamiento integral viene determinado - por la recuperación de cada uno de los elementos valorables integrados en la composición de la pirita.

Si bien la elección de un proceso de tostación debe considerar, en principio, las características específicas de cada tipo de piritas, también ha de tenerse en cuenta la forma de realizar la tostación; el tratamiento primario de tostación condiciona, totalmente, la - recuperación de los elementos presentes al influir en el estado físico y químico de los mismos. Estas circunstancias determinan el aprovechamiento de las cenizas resultantes, posibilitando o no, la recuperación de los metales no férricos y la obtención de un mineral de hierro de calidad siderúrgica.

Por otra parte, la presencia en la pirita española de elementos - perjudiciales como es el caso del arsénico, provoca una discriminada aplicación de las técnicas de tostación.

Debe indicarse que en el caso de que la carga de los hornos de tostación esté constituida por pirita flotada, ésta debe ser convenientemente acondicionada antes de su entrada en el horno. La razón de este acondicionamiento estriba en su fina granulometría. Por otra parte, el residuo pirítico enriquecido en azufre procedente del tratamiento de los minerales piríticos complejos por los métodos Auxini-Piritas (Vía Húmeda) y Minemet, presenta, prácticamente, el mismo inconveniente, por lo que puede ser exigible también, su acondicionamiento previo.

Entre las técnicas susceptibles de ser empleadas para este acondicionamiento pueden citarse la aglomeración, formación de pellets verdes, etc.

Teóricamente, otra posible solución podría basarse en el acondicionamiento adecuado de la parrilla del horno, quedando así en disposición de recibir, directamente, la carga de pirita flotada en forma de papilla.

En el presente capítulo se analizarán, en primer lugar, los diferentes tipos de hornos -mecánicos y de lecho fluidizado- dedicados a la tostación de pirita, procediendo, posteriormente, al estudio de los tratamientos existentes para el aprovechamiento de cenizas.

2. TOSTACION EN HORNOS MECANICOS.

2.1. TOSTACION EN HORNOS DE PISOS.

- Producto de partida :
 - . Pirita granular arsenical.

- Generalidades :

Las características principales de la tostación en este tipo de hornos pueden concretarse en : existencia de amplios márgenes para el control de las temperaturas de los pisos y del contenido de oxígeno en los gases, lenta tostación del mineral y tiempo de residencia en el horno adecuado.

Estas características garantizan la buena eliminación del As y Pb, siempre presentes en las piritas españolas, obteniéndose, por tanto, unas cenizas pobres en estos elementos que resultan totalmente adecuadas para su tratamiento y aprovechamiento posterior.

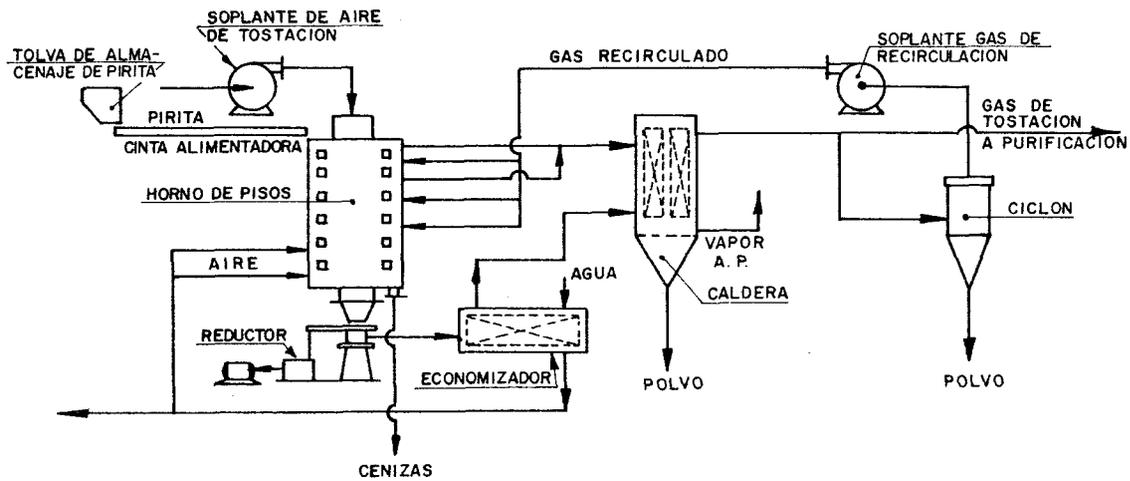
La aplicación práctica de estos hornos está sobradamente experimentada ya que funcionan industrialmente en numerosos países y localidades españolas.

La capacidad unitaria de tratamiento de este tipo de hornos es pequeña. Incluso los más modernos -con recirculación de gases- no ha superado la cifra de 125 t/día. La recirculación -

de gases ha originado, además, un mayor rendimiento específico de la tostación, así como una mejor recuperación de vapor.

Existen, además, una serie de factores desfavorables inherentes a este tipo de hornos, entre los que cabe destacar : elevadas inversiones de primera instalación, regulares rendimientos globales de azufre, costes excesivos de mantenimiento y reparación y numerosa mano de obra para su operación.

En la figura siguiente, se indica esquemáticamente, el procedimiento de tostación en un horno de pisos con recirculación de gases. (Gráfico nº 9).



		FRASER ESPAÑOLA S.A. DIVISION DE ESTUDIOS	
PLANO DE		GRAFICO Nº 9	
COMPROBADO		ESQUEMA SIMPLIFICADO DE	
FECHA		DE UN HORNO DE PISOS	
ESCALA			

- Resultados:

Los gases desprendidos en la tostación están compuestos, fundamentalmente, por SO_2 y SO_3 .

Las cenizas presentan una composición mayoritaria de hematites desarsenicada y metales no férreos, fundamentalmente, en forma de óxidos.

- Conclusiones:

A pesar de las evidentes ventajas que los hornos de pisos presentan para la tostación de piritas españolas, la escasa capacidad unitaria y otros condicionantes económicos en su aplicación limitan gravemente sus posibilidades futuras.

2.2. TOSTACION EN HORNOS ROTATIVOS.

- Producto de partida:
 - . Pirita granular arsenical.

- Generalidades:

Las características principales de la tostación en este tipo de hornos pueden concretarse en: aceptable control de temperaturas y flexibilidad de marcha.

Eliminan, al igual que los hornos de pisos, el As y Pb, aunque en menor proporción que éstos, obteniéndose unas cenizas de buena calidad para su posterior aprovechamiento.

La capacidad unitaria de tratamiento, aunque pequeña, es superior a la de los hornos de pisos, pues pueden llegar a tratar - 200 - 225 t/día.

Industrialmente, se viene aplicando en diversos países. En España, existe una instalación de este tipo perteneciente a la empresa SEFANITRO.

Presentan, frente a los hornos de pisos, una serie de ventajas que pueden concretarse en: menor coste específico -aunque alto- de inversión y más bajo consumo de energía eléctrica, así como mano de obra más reducida. No obstante, obtienen menor

cantidad de ceniza por tonelada de pirita tostada ya que producen mayor cantidad de polvo. Asimismo, se exige que su funcionamiento sea muy regular para evitar frecuentes paradas. Además, su mantenimiento es caro por dos razones importantes: corta duración del revestimiento refractario y escasa recuperación de calor.

- Resultados:

Los gases desprendidos en la tostación están compuestos, fundamentalmente, por SO_2 y SO_3 .

Las cenizas presentan una composición mayoritaria de hematites desarsenicada y metales no férreos, fundamentalmente, en forma de óxidos.

- Conclusiones:

Si bien se contempla alguna posibilidad de desarrollo tecnológico para estos tipos de hornos, en su concepción actual tampoco suponen la solución óptima para la tostación de las piritas españolas.

3. TOSTACION EN HORNOS DE LECHO FLUIDIZADO

Actualmente, los hornos de lecho fluidizado u hornos de turbulencia constituyen el procedimiento más apropiado para la tostación de piratas pobres en arsénico y plomo debido, fundamentalmente, a su alto rendimiento específico de tostación, gran capacidad unitaria de tratamiento, buena flexibilidad de marcha y costes reducidos de inversión y operación.

La fina granulometría de las cenizas obtenidas, originada por la fuerte decrepitación de la pirita, creaba una serie de inconvenientes para el posterior tratamiento de aquellas, que ya han sido superados.

Cabe significar, además, que los hornos de lecho fluidizado permiten obtener una producción de vapor y unos contenidos de SO_2 en el gas de tostación mayores que en los hornos mecánicos, factores éstos que, unidos a los ya señalados, han hecho que los hornos de lecho fluidizado hayan desplazado a los mecánicos para el tratamiento de piratas pobres en arsénico y plomo.

3.1. TOSTACION A MUERTE

- Producto de partida:

- . Pirita, granular o flotada, pobre en arsénico y plomo.

- Generalidades:

La operación se realiza en una sola cámara produciéndose la reacción en atmósfera fuertemente oxidante.

Este tipo de tostación no es adecuado para pirritas españolas ya que, en estos hornos, no se puede conseguir, utilizando una sola cámara de reacción, la eliminación por volatización del As, Sb y el Pb. La presencia, en el espacio de reacción del horno, de óxido de hierro hematítico (Fe_2O_3) favorece la fijación del arsénico en las cenizas, formándose arseniatos de hierro de gran estabilidad.

A pesar de la baja calidad de las cenizas, este tipo de tostación presenta innumerables ventajas, como son: capacidad unitaria de tratamiento muy alta, inversión de primera instalación muy baja, mantenimiento económico, flexibilidad de marcha, bajos costes de explotación, muy buena recuperación de vapor y elevado rendimiento específico de tostación. Puede añadirse, además, que, la tostación a muerte, goza de dilatada experiencia a escala industrial.

- Resultados:

Los gases desprendidos en la tostación están compuestos, fundamentalmente, de SO_2 y SO_3 .

Las cenizas presentan una composición mayoritaria de hematites y metales no férreos, fundamentalmente, en forma de óxidos. Son de baja calidad, pues el As, en forma de arseniato de hierro, queda fijado en ellas.

- Conclusiones:

A pesar de las evidentes ventajas que de tipo técnico tienen los hornos de lecho fluidizado con tostación a muerte sobre los hornos de pisos y rotativos, no son aptos para el tratamiento de piritas españolas si, posteriormente, no se aplica un tratamiento desarsenicante a sus cenizas.

3.2. TOSTACION BOLIDEN

- Producto de partida:

- . Pirita flotada con discreto contenido en As.

- Generalidades:

En el interior de una sola cámara se lleva a cabo una tostación estequiométricamente incompleta. Se ha comprobado experimentalmente que la separación del As 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. Al conducirse la reacción regulando la relación pirita/aire, de forma que el hierro se encuentre en los residuos como Fe_3O_4 , se impide la combinación del arsénico con el Fe_2O_3 , consiguiéndose cenizas de bajo contenido en este elemento. También se consigue una aceptable eliminación de Pb y Sn.

Es recomendable lograr en el horno una temperatura relativamente alta, unos $900^{\circ}C$, tanto en el lecho como en el ciclón de proceso situado a la salida del horno.

Las condiciones de aplicación de este tipo de hornos vienen determinadas por las siguientes características: capacidad unitaria de tratamiento muy alta, reducidas inversiones de primera instalación, alto rendimiento específico de tostación, costes de operación bajos y buena recuperación de vapor. Sin embargo,

cabe significar la necesidad de controlar rigurosamente el volumen de aire que interviene en la operación de tostación.

La tecnología de este proceso está ampliamente experimentada, siendo variâs las plantas industriales existentes, entre las que se pueden señalar las instaladas en Suecia.

- Resultados:

Los gases desprendidos en la tostación están compuestos, fundamentalmente, de SO_2 y SO_3 .

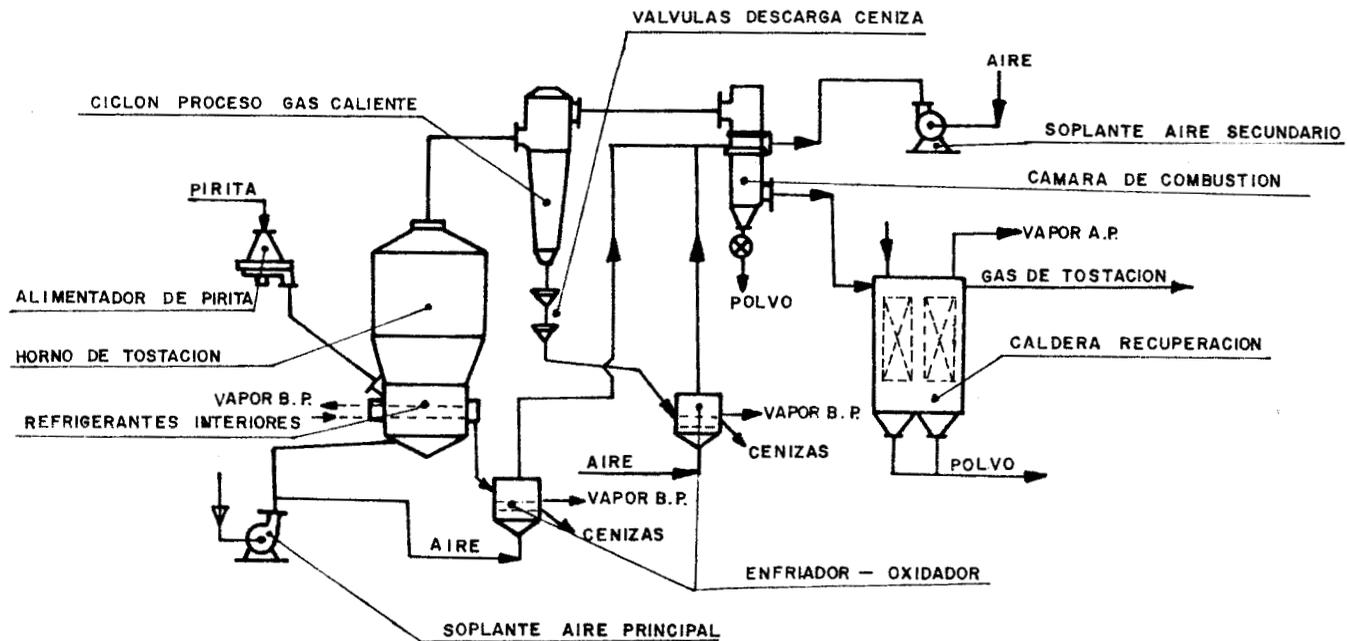
Las cenizas presentan una composición mayoritaria de magnetita desarsenicada y metales no férreos, fundamentalmente, en forma de sulfuros.

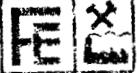
- Conclusiones:

A pesar de las aceptables eliminaciones de As, Pb y Sb, las cenizas no alcanzan la calidad de las procedentes de hornos - de pisos. Además, por sus contenido en magnetita, presentan ciertas limitaciones para su posterior tratamiento en un proceso de tostación clorurante, tipo C. R.

Con objeto de eliminar estas dificultades y hacer apto el proceso para piritas españolas, tanto granulares como flotadas, la empresa Río Tinto ha introducido una serie de modificaciones en el procedimiento que se analizarán a continuación.

A continuación en la figura siguiente puede observarse un esquema del horno tipo Boliden.(Gráfico nº 10).



	FRASER ESPAÑOLA. S. A.	
	DIVISION DE ESTUDIOS	
PLANO	GRAFICO Nº 10	
ESTUDIO	ESQUEMA DEL HORNO TIPO	
COMPROB.	BOLIDEN	
FECHA		
ESCALA		

3.3. TOSTACION BOLIDEN - RIO TINTO

- Producto de partida:

. Pirita, granular o flotada, arsenical.

- Generalidades:

Este procedimiento se basa, en líneas generales, en el proceso Boliden, complementándolo con la incorporación de una cámara de postoxidación que permite la transformación de magnetita a hematites. De esta forma, se evitan los inconvenientes que, para su posterior tratamiento, suponía la composición mayoritaria en magnetita de las cenizas.

Presenta las mismas ventajas que el Boliden original, permitiendo, además, la recuperación de una cantidad adicional de vapor mediante unos refrigeradores instalados en la cámara de postoxidación. Requiere por otra parte, al igual que aquel proceso, un excelente control de la operación.

En la actualidad, este proceso se encuentra implantado a escala industrial, en la provincia de Huelva.

- Resultados:

Los gases desprendidos en la tostación están compuestos, fundamentalmente, de SO_2 y SO_3 .

Las cenizas presentan una composición mayoritaria de hematites desarsenicada y metales no férreos, fundamentalmente en forma de óxidos.

- Conclusiones:

Por ser apto este procedimiento para el tratamiento de pirritas españolas, tanto granulares como flotadas, y resuelto el problema que suponía la aparición de magnetita en las cenizas, presenta un futuro esperanzador ya que proporciona - unas cenizas de calidad adecuada para ser aprovechadas por una amplia gama de tratamientos posteriores.

3.4. TOSTACION BOLIDEN - AUXINI

- Producto de partida:

- . Pirita, granular o flotada, arsenical

- Generalidades:

El procedimiento consiste en una tostación en dos etapas; en la primera de ellas se sigue la técnica del proceso Boliden, mientras que en la segunda -etapa de contacto fluidizado- se aprovecha la temperatura a la que sale la magnetita resultante de la etapa anterior, para acabar de tostarla con una mezcla de aire y gases de tostación. De esta forma, se origina una atmósfera en el horno rica en SO_2 y O_2 que permite, mediante un control de la temperatura entre 550° y 750° C, obtener el hierro como hematites y sulfatos de metales no férricos.

Además de presentar las mismas ventajas que el procedimiento Boliden original, obtiene sulfatos fácilmente lixiviables. Sin embargo, requiere un riguroso control de la operación por la necesidad de sincronizar la marcha de las dos etapas.

Este procedimiento, sólo ha sido experimentado a nivel de planta piloto por el INI.

- Resultados:

Los gases desprendidos en la tostación están compuestos, fundamentalmente, de SO_2 y SO_3 .

Las cenizas presentan una composición mayoritaria de hematites desarsenicada y metales no férricos en forma de sulfatos.

- Conclusiones:

A pesar de los interesantes resultados conseguidos por este tipo de tostación, la falta de experiencia a escala industrial impide la formulación de unas conclusiones definitivas sobre este procedimiento.

3.5. TOSTACION BASF - AUXINI

- Producto de partida:

- . Pirita, granular o flotada, arsenical

- Generalidades:

El procedimiento se basa en la utilización de dos cámaras de reacción. En la primera, se realiza una tostación parcial, impidiéndose la formación de Fe_2O_3 , para evitar la aparición de arseniatos que supondrían la presencia del As en las cenizas. Asimismo es de significar en esta etapa una aceptable eliminación de Pb y Sb.

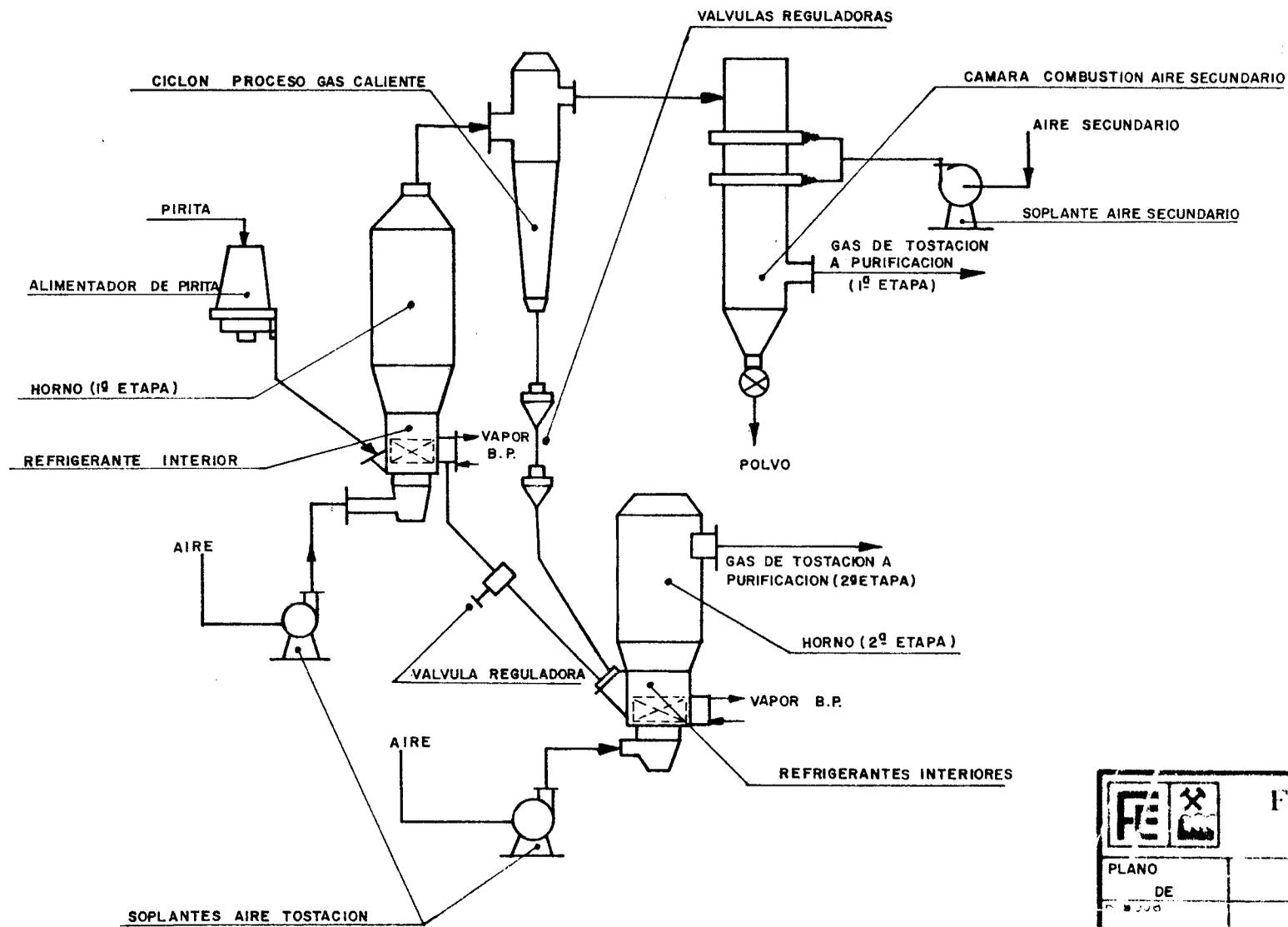
La tostación parcial origina, lógicamente, un contenido alto de azufre en los productos sólidos que salen de este primer lecho y por dicha razón se utiliza una segunda cámara de reacción en la que se agota este azufre en condiciones de tostación a muerte, obteniéndose unas cenizas en las que el hierro se encuentra, fundamentalmente, como hematites.

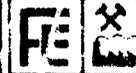
Este tipo de tostación goza de una serie de ventajas, como son: buena recuperación de calor, discretas inversiones de primera instalación, excelente rendimiento total específico de tostación, reducidos costos de operación, flexibilidad de ésta con la mena, alta capacidad unitaria de tratamiento y aceptable calidad de las cenizas antes consideradas. La limitación princi

pal radica en el riguroso control de operación que es necesario mantener para poder operar en continuo las dos etapas - de tostación.

En la actualidad se encuentra aplicado industrialmente en - Barreiro (Portugal).

En la figura siguiente se indica, esquemáticamente, el procedimiento de tostación Basf en dos etapas. (Gráfico nº 11).



 FRASER ESPAÑOLA S.A. DIVISION DE ESTUDIOS	
PLANO DE	GRAFICO Nº 11
COMPROB.	ESQUEMA DEL HORNO TIPO BASF - DOS ETAPAS
FECHA	
ESCALA	

- Resultados:

Los gases desprendidos en la tostación están compuestos, fundamentalmente, por SO_2 y SO_3 .

Las cenizas presentan una composición mayoritaria de hematites desarsenicada y metales no férreos, fundamentalmente, en forma de óxidos.

- Conclusiones:

La aceptable calidad de las cenizas obtenidas y la constancia de unos resultados satisfactorios a escala industrial tratando pirita ibérica, permiten contemplar con optimismo el futuro de este procedimiento.

3.6. TOSTACION DIRIGIDA AUXINI - PIRITAS

- Producto de partida:

. Pirita, granular o flotada, arsenical.

- Generalidades:

El procedimiento está basado en la utilización de dos etapas de tostación progresivas en lecho fluidizado, con el fin de alcanzar una elevada solubilización de los elementos metálicos. En el transcurso de la segunda etapa, se tiende a la sulfatación máxima de los metales no férreos. No obstante, y con objeto de garantizar sulfataciones del 90%, se ha previsto la adición de una tercera etapa-reparante- consistente en la incorporación de un horno rotativo.

En la primera etapa, se realiza una tostación parcial a 700°-750°C en defecto de aire, de forma que el residuo resultante contenga el azufre necesario para conseguir que el cobre y el cinc se encuentren en forma de sulfuros y recogerlo íntegramente en el residuo, junto al hierro. El arsénico y parte del plomo y del azufre lábil se volatizan en los gases.

En la segunda etapa el residuo procedente de la etapa anterior, constituido esencialmente por subpirrotita y sulfuros de metales no férreos, se introduce, en caliente, en un segundo horno que trabaja a 650°C con un exceso de aire del -

50% sobre el estequiométricamente necesario. De esta forma todo el hierro pasa a hematitas y los sulfuros de metales no férricos a sulfatos. No obstante, existe la posibilidad de que, simultáneamente, se forme una pequeña cantidad de óxidos metálicos. Esta circunstancia, provocaría la aplicación de la etapa reparante.

Esta tercera etapa se realizaría en un horno rotativo alimentado por pelets verdes obtenidos mediante la humectación de las cenizas sulfatadas, procedentes de la etapa anterior, con una solución acuosa de ácido sulfúrico y sulfato férrico en las proporciones que aconsejen las cantidades de óxidos de cinc y de cobre presentes en aquéllas. La operación se realiza a 600°C, consiguiéndose que los óxidos de cobre y de cinc, bien como tales o en forma de ferritos, pasan a sulfatos. Se precisa operar a esta temperatura para favorecer la cinética de las reacciones de descomposición de los sulfatos de hierro sin alterar la estabilidad de los otros sulfatos.

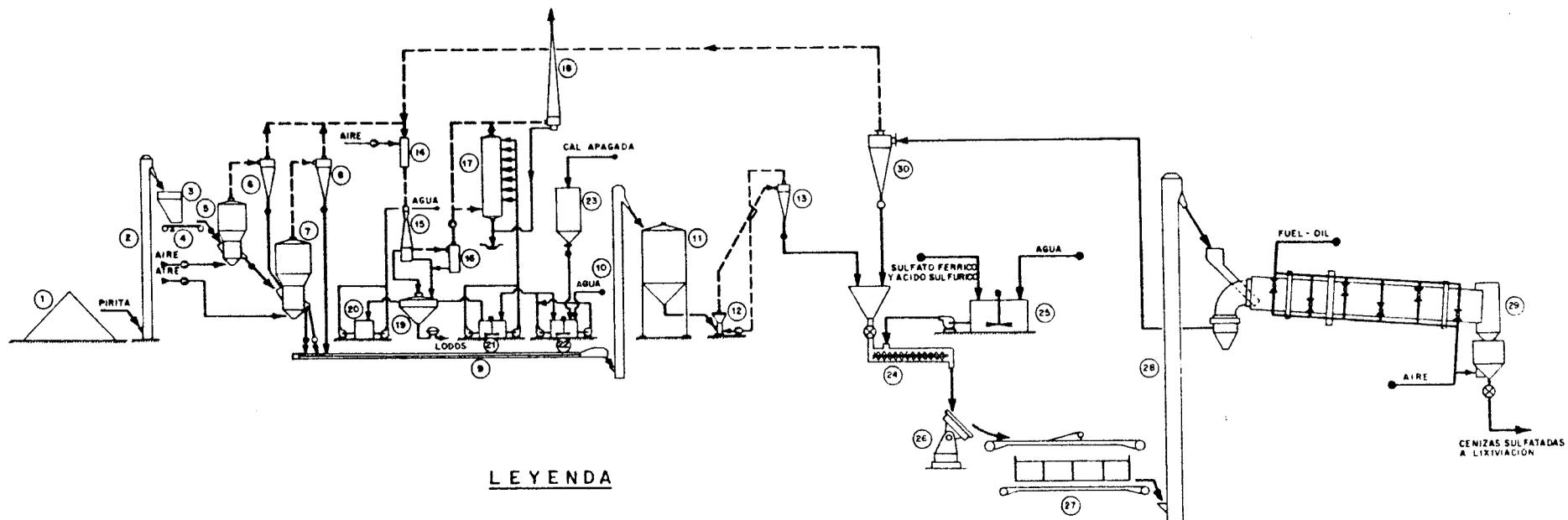
La calidad de las cenizas obtenidas, con la presencia en las mismas de los metales no férricos en forma de sulfatos de fácil lixiviación posterior, constituye la principal ventaja del proceso. A este respecto cabe señalar que Auxini-Piritas ha desarrollado un procedimiento de lixiviación dinámica para la recuperación de estos metales.

Sin embargo, la rentabilidad de este tipo de tostación se vería sensiblemente afectada por la necesidad de utilizar la etapa reparante.

En la actualidad, se encuentra en avanzado montaje una planta piloto en Valverde del Camino (Huelva), con una capacidad de tostación de 24 t/día.

Este tipo de tostación ya ha sido tratado en el punto 5. del Capítulo I. del estudio relativo a "MINERAL PIRITICO COMPLEJO".

La figura siguiente ofrece un esquema de este tipo de tostación. (Gráfico nº 12).



LEYENDA

- | | |
|----------------------|---|
| ① PARQUE DE MINERAL | ⑩ ELEVADOR |
| ② ELEVADOR | ⑪ TOLVA DE CENIZA (A LIXIVIACION SI LA SULFATACION HA SIDO TOTAL) |
| ③ TOLVA | ⑫ MOLINO |
| ④ CINTA DOSIFICADORA | ⑬ CICLON |
| ⑤ HORNO 1ª ETAPA | ⑭ CAMARA DE POST-COMBUSTION |
| ⑥ CICLON 1ª ETAPA | ⑮ LAVADOR VENTURI |
| ⑦ HORNO 2ª ETAPA | ⑯ CICLON HUMEDO |
| ⑧ CICLON 2ª ETAPA | ⑰ TORRE DE ABSORCION |
| ⑨ TRANSPORTADOR | ⑱ TANQUE ESPESADOR |
| | ⑳ DEPOSITO DE CIRCULACION |
| | ㉑ DEPOSITO DE CIRCULACION |
| | ㉒ DEPOSITO LECHADA DE CAL |
| | ㉓ SILO DE CAL |
| | ㉔ AMASADORA |
| | ㉕ DEPOSITO DE ALIMENTACION |
| | ㉖ PELETIZADOR |
| | ㉗ PARQUE MADURACION DE PELETS |
| | ㉘ ELEVADOR |
| | ㉙ HORNO ROTATIVO |
| | ㉚ CICLON SEPARADOR |

	FRASER ESPAÑOLA S.A. DIVISION DE ESTUDIOS
	GRAFICO N° 12
	ESQUEMA DE TOSTACION DIRIGIDA AUXINI-PIRITAS

- Resultados:

Los gases desprendidos en la tostación están compuestos, fundamentalmente, de S, SO_2 y SO_3 .

Las cenizas presentan una composición mayoritaria de hematites desarsenicada y metales no férreos, fundamentalmente, en forma de sulfatos.

- Conclusiones:

La característica esencial del presente procedimiento consiste en que ha sido desarrollado específicamente para el tratamiento de piritas ibéricas. La posibilidad de prescindir de la etapa reparante proporcionaría excelentes perspectivas. De cualquier forma los resultados que próximamente se obtengan en la planta piloto darán la auténtica medida del procedimiento.

4. TRATAMIENTO DE CENIZAS

4.1. PROCEDIMIENTO C. R. O DE TOSTACION CLORURANTE

- Producto de partida:

Cenizas de pirita con especificaciones muy rigurosas en cuanto a su máximo contenido en As, Pb y Sb, con objeto de que el mineral "púrpura" resultante presente posibilidades de tratamiento siderúrgico.

En España se utilizan cenizas procedentes de hornos mecánicos. En proporción aproximada no superior al 10%, pueden tratarse, mezcladas con éstas, cenizas de pirita granular de hornos de turbulencia tipo Boliden -R.T. o Basf-INI-. Esto es debido a que las cenizas procedentes de estos hornos aportan unas cantidades de As y Pb que, aunque pequeñas, no se ajustan a las estrechas especificaciones exigidas por el procedimiento C.R.

El análisis en seco de la ceniza tratada en Metalquímica del Nervión, arroja, aproximadamente, los siguientes porcentajes:

Cu	1,1	- 1,2 %
Zn	1,84	%
Pb	0,40	%
As	0,09	- 0,1 %
Fe	58	%
SiO ₂	5,5	%
S	4,65	%
SO ₄	1,25	%
Au	0,8	gr/t
Ag	32	gr/t

- Condiciones de aplicación :

El procedimiento exige que el producto de entrada en el horno - - sea previamente aglomerado, limitándose, al máximo, la proporción de partículas finas. Por otra parte, sólo es adecuado para - altas escalas de producción a fin de paliar las elevadas inversiones de primera instalación.

- Situación tecnológica actual :

El proceso de tostación clorurante desarrollado por la firma alemana Duisburger Kupferhutte goza de amplia experiencia a escala industrial, pues se aplica en diversas factorías (Alemania, España, Portugal), con capacidades de tratamiento que oscilan entre 250.000 y 2.200.000 t/año.

- Descripción del proceso :

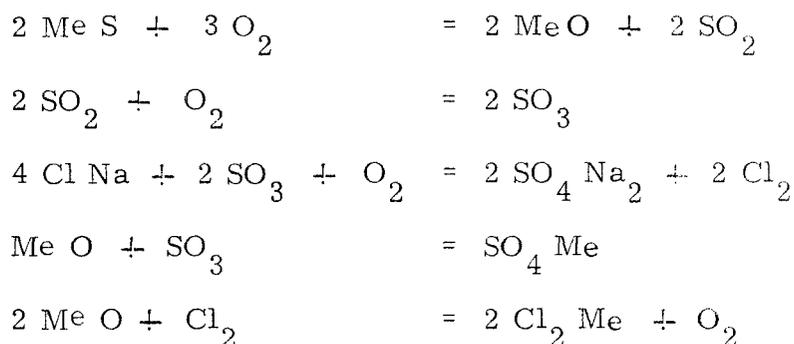
El objetivo de la tostación clorurante consiste en hacer solubles los metales que acompañan al hierro en las cenizas, para lograr su disolución posterior y tratar por vía húmeda las lejías que los contienen.

El procedimiento consta de tres fases fundamentales : tostación, lixiviación y cementación.

En la fase de tostación, las cenizas de pirita se mezclan, previamente, con 10% de Cl Na que hace de agente de cloruración. La mezcla, molida hasta un tamaño de 4 - 5 mm., se trata en horno de pisos en el que los dientes rascadores, situados en la parte inferior de los brazos, están orientados en sentido contrario -

en cada piso con objeto de conseguir mayor tiempo de residencia del mineral en el horno.

Durante la fase de tostación se obtiene una mezcla de cloruros y sulfatos de los metales, de acuerdo con las siguientes reacciones :



Es fundamental, en esta fase, la formación de SO_3 para convertir los óxidos metálicos en sulfatos solubles y generar el cloro que, a su vez, convierte los óxidos metálicos en cloruros. Ahora bien, la formación de SO_3 sólo tiene lugar si el hierro de las cenizas se encuentra en forma de hematites, lo que condiciona el proceso de tostación de que derivan estas cenizas.

Se ha comprobado experimentalmente que el rendimiento de la extracción posterior de Cu y Zn viene influenciado, en esta fase, por la producción de SO_2 respecto al volumen de aire y por la marcha de los tamaños gruesos y finos a través del horno. Por tanto, para mejorar la extracción de los metales sería necesario :

- Incrementar la presión parcial de SO_2 - SO_3
- Procurar un largo período de permanencia en el horno de los tamaños gruesos.
- Prevenir las reacciones inversas en los tamaños finos.

El método más idóneo para conseguir estas metas es la variación de la temperatura; el aumento de la altura del lecho y, por lo tanto, el tiempo de residencia del mineral a igual capacidad del horno, variando la velocidad, también conduce al mismo fin.

Factor importante en la marcha y rendimiento del horno es, así mismo, la cantidad de $\text{S}^=$ en la mezcla, oscilando la proporción óptima entre 2 - 2'5 %.

El mineral tostado, que sale del horno a una temperatura de 400° C, se transporta a la sección de impregnación donde recibe una lluvia de agua y de lejía circulante, proveniente de la siguiente fase del tratamiento, con objeto de evitar el polvo y prepararlo para la lixiviación.

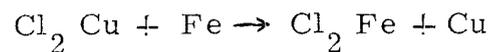
La siguiente fase, lixiviación, se realiza en unas cubas provistas de lecho filtrante a través del cual pasan las lejías para su recirculación en circuito cerrado o para su envío a la siguiente sección, la de precipitación del cobre. Debajo de estas cubas, hay otras exactamente iguales donde se almacenan las distintas lejías para su tratamiento posterior o para su envío a la cuba que convenga.

El mineral tostado e impregnado se carga en las cubas por las que se hace pasar, en contracorriente, una mezcla de vapor y aire comprimido a través del lecho filtrante, durante 4 horas. El vapor, aparte de favorecer el comienzo de la lixiviación, al hacer más fluida la pasta, aumenta la permeabilidad del mineral al expulsar el aire ocluido en el mismo. A continuación se ataca el mineral por la lejía de circulación que estaba almacenada en las cubas inferiores. A su paso por el mismo se concentra en cobre, disolviendo también a los metales preciosos. Esta lejía, que se lleva a cementación, es la que se denomina L-A y supone aproximadamente $0'5 \text{ m}^3/\text{t}$. de mineral tostado. Seguidamente se vierte agua caliente en las cubas y se origina una disolución de cobre residual, fluuyendo, por la parte inferior de las mismas, una lejía de circulación a la que se denomina L-R y que supone aproximadamente $0'5 \text{ m}^3/\text{t}$. de mineral tostado. A esta lejía se le añade cloro gas y, una vez clorada, se introduce en otra cuba que haya terminado su fase previa de vapor, para producir la lejía cargada de cobre, L-A, que pasa a cementación y se va repitiendo el ciclo.

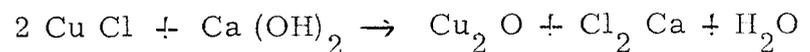
Finalmente, las cubas se lavan con agua caliente para expulsar los últimos restos de lejía y queda en ellas, como producto final, un residuo denominado mineral "púrpura".

La acidez de las lejías se regula por la adición de un ácido de aproximadamente 6% de ClH, obtenido en el lavado de gases en contracorriente.

A la fase de cementación llega la lejía L-A que adicionada con chatarra de hierro, se lleva a precipitar en unos trómeles giratorios obteniéndose una "cáscara de cobre" que contiene, además, los metales preciosos. La emulsión de "cáscara" que sale por la parte inferior de los trómeles se bombea a unas tolvas decantadoras y, una vez concentrada, pasa a filtros de vacío donde se eliminan las impurezas. La reacción esquemática de la cementación es la siguiente :

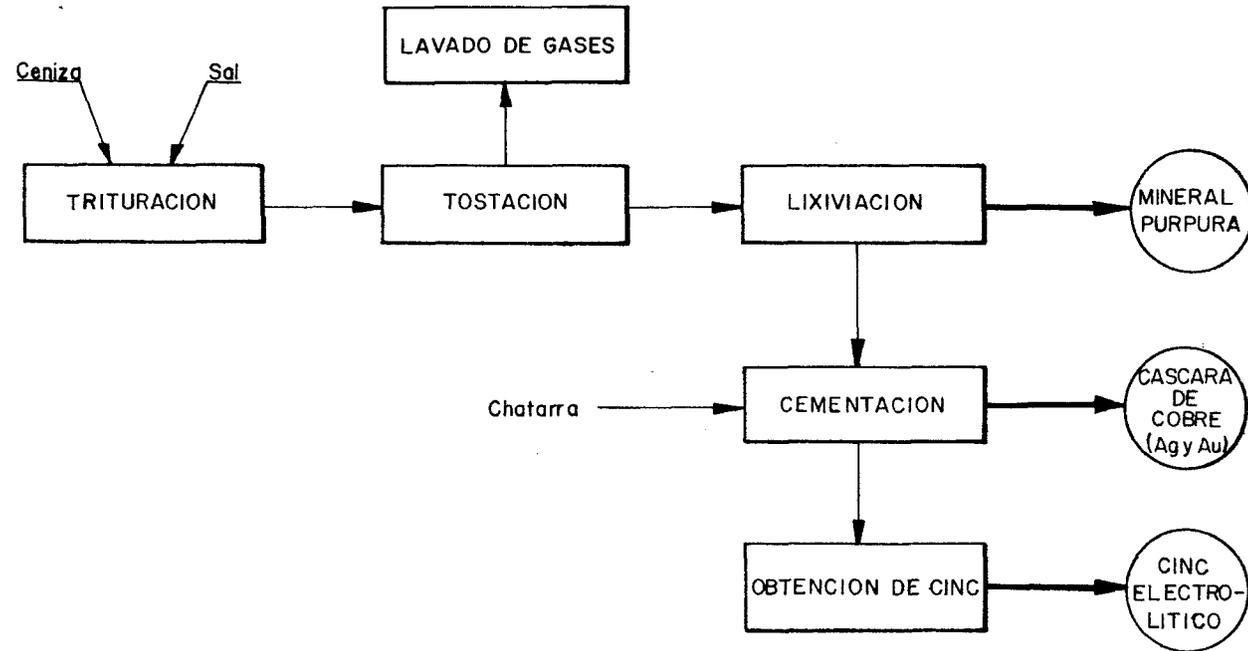


Esta cementación es la que se practica en todas las factorías europeas, a excepción de Duisburger Kupferhutte. En esta última se sigue, actualmente, un proceso continuo para extraer el cobre de las lejías, obteniéndose un óxido de cobre del 70 % con Ag y Au. El procedimiento está basado en la siguiente reacción :



El objetivo fundamental de este nuevo proceso es reducir el contenido de Fe de las lejías que pasan a las siguientes secciones de tratamiento.

A continuación, aparece esquematizado el procedimiento C. R. en un diagrama de bloques. (Gráfico nº 13).



		FRASER ESPAÑOLA. S. A. DIVISION DE ESTUDIOS
PLANO DE DIBUJO	GRAFICO Nº 13	
COMPROBOS	PROCEDIMIENTO C. R. O DE TOSTACION CLORURANTE	
FECHA		
FIRMA		

Los gases procedentes de los hornos de tostación son lavados en contracorriente, eliminándose el Cl que arrastraban y rebajándose su temperatura y su proporción de SO_2 .

- Resultados:

Por el procedimiento de tostación clorurante se obtienen, fundamentalmente, dos productos: cáscara de cobre en la que se recupera, junto con los metales preciosos, aproximadamente el 95% del cobre contenido en la ceniza, y un mineral "púrpura" residual.

En el supuesto del tratamiento de 1 t. de ceniza de la composición ya señalada, los resultados obtenidos oscilarían en torno a las siguientes cifras:

- 13 Kg. de cáscara de cobre
 - ~ 10'6 Kg. de Cu (82%)
 - ~ 26 - 30 gr. de Ag.
 - ~ 0,5 gr. de Au
- 943 Kg. de mineral púrpura de la siguiente composición media:

Cu	Zn	Pb	As	Fe	S	SO_4	CaO	Ins.	SiO_2	H_2O	%
0,06	0,16	0,40	0,06	61,50	0,80	0,70	0,12	6,50	5,50	16-17	

Siguiendo el tratamiento de las lejías se pueden obtener cantidades importantes de Zn, SO_4Na_2 , Co, Cd, e incluso metales ra -

ros. A este respecto cabe significar que, próximamente, Metalquímica del Nervión tratará la lejía de cinc proveniente de la filtración del polvo de cobre precipitado por cementación. El proceso constará de dos ciclos de extracción con disolventes orgánicos acoplados a una instalación convencional de electrolisis de cinc. Por este procedimiento, y siguiendo en el supuesto del tratamiento de 1 t. de ceniza, se obtendrían 17,5 kg. de cinc electrolítico, cantidad que corresponde a una recuperación aproximada del 95% del Zn contenido en la ceniza.

- Resumen y conclusiones:

A pesar de la indudable ventaja que supone la dilatada experiencia a escala industrial de este procedimiento, el hecho de que necesite tratar, fundamentalmente, cenizas procedentes de hornos de pisos, unido a la paulatina desaparición de éstos, así como la discreta calidad siderúrgica del mineral "púrpura" obtenido, hacen que el futuro del mismo se presente incierto.

A título orientativo, puede indicarse que la inversión necesaria para una planta que tratara 400.000 t/año de ceniza, alcanzaría la cifra de 1.000 millones de pts. Adicionalmente, la obtención de cinc electrolítico supondría una inversión de 400 millones de pesetas.

4.2. PROCEDIMIENTO MONTEDISON.

- Producto de partida :

Cenizas de piritas procedentes de cualquier tipo de horno de tostación, con independencia de su contenido en metales no ferreos. El procedimiento consigue una eliminación considerable de As.

La composición química de una ceniza susceptible de ser tratada por el presente procedimiento y que servirá de base para la obtención posterior de resultados es la siguiente :

Fe	55,8 %
Cu	0,98 %
Zn	2,10 %
Pb	0,88 %
As (total)	0,20 %
As (Insoluble) (⊛)	0,17 %
S	2,27 %
Ag	37,0 gr/t.
Au	0,4 g/t.

(⊛) Insoluble en solución ácida de pH = 2

- Condiciones de aplicación :

El procedimiento exige que el producto de entrada en el horno sea previamente aglomerado. Por otra parte, las inversiones de primera instalación no son del todo conocidas aunque bien podrían ser elevadas.

- Situación tecnológica actual :

El procedimiento Montedison ha sido desarrollado en una planta piloto con capacidad de tratamiento de 60 t/día de cenizas de piritas localizada en el área industrial de Scarlino - Follonica, en Italia. Los resultados obtenidos en dicha planta pueden calificarse de muy buenos, pudiéndose significar experimentaciones con evidente éxito llevadas a cabo con cenizas de piritas ibéricas.

AIPSA proyecta en la actualidad la implantación industrial de este procedimiento si bien, al parecer, introducirá en él mismo sensibles modificaciones.

- Descripción del proceso :

El procedimiento permite la eliminación de los metales no ferreos y del As de las cenizas hematíticas procedentes de la tostación de piritas mediante una prerreducción parcial y posterior cloruración volatilizante.

Las cenizas así depuradas y posteriormente peletizadas, constituyen un mineral de hierro de calidad siderúrgica. Por otra parte, los metales no ferreos, eliminados en forma de cloruros, son después recuperados por vía hidrometalúrgica.

El procedimiento, en líneas generales, se desarrolla de la forma siguiente :

Las cenizas, producto de partida, se secan en un horno rotativo y, después de molidas y cribadas, son alimentadas en un reactor de lecho fluidizado donde se calientan hasta 700-800°C, por los gases producto de la combustión de fuel-oil con aire. En la atmósfera reductora, creada por la combustión incompleta de fuel-oil, se consigue un determinado grado de reducción de la hematites contenida en las cenizas consiguiendo aproximadamente un 80 % de magnetita.

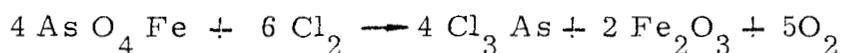
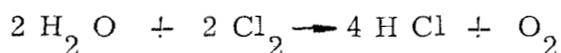
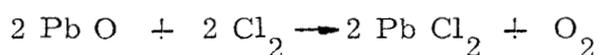
En el curso de estas operaciones se elimina casi por completo el azufre residual existente, así como parte del arsénico. El primero por formación de SO_2 con el oxígeno presente en los gases de combustión y el segundo por volatización del As_2O_3 , producto de la descomposición de los arseniatos de hierro provocada por las condiciones reductoras.

Las cenizas calientes y parcialmente reducidas alimentan a un segundo reactor de lecho fluidizado, donde tiene lugar la fase de cloruración en atmósfera ligeramente oxidante a una temperatura de 900 - 950° C. La cloruración tiene lugar por la acción de cloro gaseoso mezclado con aire que se introduce por debajo de la parrilla del horno. La concentración de cloro en los gases puede oscilar entre un 10 y un 15 % en volumen. El calor necesario para alcanzar la temperatura es suministrado por la reacción de reoxidación de la magnetita que tiene lugar durante esta operación.

El empleo de magnetita como agente aportador de calor evita el uso de fuel-oil, cuya combustión supondría un aporte de -

vapor de agua al reactor que, además de reaccionar con el Cl y formar ClH de menor reactividad en la cloruración, provoca la hidrólisis y su consiguiente paso a óxidos de los cloruros ya formados.

Las principales reacciones que tienen lugar durante la fase de cloruración son las siguientes :



Si la atmósfera en el reactor de cloruración fuera neutra o ligeramente reductora, se produciría también la cloruración de parte del óxido de hierro con las consiguientes pérdidas de concentración en Fe de las cenizas depuradas y, por tanto, en los pellets posteriores.

Los sulfuros aún presentes en las cenizas reaccionarían con el cloro según la reacción :



El azufre elemental formado en esta reacción se une al oxígeno desprendido de las reacciones de cloruración y con el aportado por el aire de los gases de fluidización tiene lugar la formación de SO_2 .

Para alcanzar un grado de reacción aceptable y para eliminar los metales no férreos es necesario mantener la temperatura antes indicada, ya que las altas temperaturas favorecen la volatilización de los cloruros. De aquí la importancia que para la marcha del proceso tiene conseguir un adecuado grado de reducción en las cenizas, es decir, una correcta proporción de magnetita, agente aportador de calor.

Por otro lado, para favorecer la eliminación del arsénico de acuerdo con la ecuación antes expresada, es preciso mantener baja la proporción de oxígeno presente en el reactor.

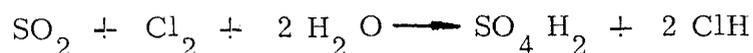
Más del 95 % de las cenizas cloruradas se descargan del lecho y son susceptibles de un tratamiento que da como resultado un producto de calidad siderúrgica.

Los gases desprendidos del reactor, que arrastran los cloruros metálicos volatilizados, son enfriados y lavados en un dispositivo Venturi. Puestos en solución, cobre, cinc y parte de la plata quedan en la misma, mientras que el cloruro de plomo rico en oro y el resto de la plata precipitan mezclados con las finas cenizas escapadas del reactor.

El producto sólido es decantado y filtrado dando lugar a una - torta de la que hidrometalúrgicamente se recuperarán los metales contenidos. El rebose del espesador se destina, asimismo, a un tratamiento hidrometalúrgico. Parte de la solución es enfriada y reciclada con el agua necesaria. Las soluciones vienen conteniendo normalmente de 20 - 40 g/l. de cobre.

En resumen, se han obtenido hasta el momento los siguientes productos intermedios :

- Una solución de cloruros de cobre, cinc y parte de plata, fuertemente acidulada por ácidos clorhídrico y sulfúrico. Ambos se formaron mediante la reacción :

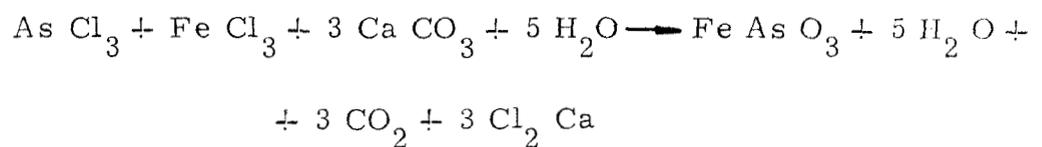


- Unas cenizas purificadas. Se lixivian a la salida del - reactor con ácido sulfúrico (pH = 2) para eliminar las impurezas solubles.
- Una torta mezcla de finas cenizas y cloruros de plomo, - oro y pequeña parte de plata. Aquellas, tras su recuperación, se incorporarán a las cenizas ya purificadas.

La recuperación de cobre y cinc se desarrolla como sigue :

Cabe significar que la solución de cloruros lleva también consigo el arsénico, que puede precipitar en la posterior operación

de cementación de cobre e impurificar el producto obtenido. - De ahí que, previamente, sea necesario realizar una neutralización desarsenicante con caliza, con lo que además de precipitar el arsénico, se eleva el pH hasta 2,5 consiguiéndose, así, disminuir el consumo de chatarra de hierro en la cementación



Se producen además las siguientes reacciones :



Así pues, se consigue eliminar la acidez libre en la solución y se mantiene el pH en 2,2, que es el correspondiente a la acidez de equilibrio de los cloruros presentes.

El yeso y los arseniatos producidos se separan de la solución por decantación, filtración y lavado.

Sobre la solución ya neutralizada se lleva a cabo una cementación con chatarra de hierro con lo que se obtiene una cáscara de cobre con el 80 - 90 % de Cu y que contiene además cantidades apreciables de plata y oro.

Otra alternativa contempla la posibilidad de tratar la solución mediante extracción con disolvente originando un sulfato de cobre del que se obtendría el metal electrolíticamente.

La solución, liberada del cobre, se mantiene agitada a 80° C mientras se burbujea aire y se añade caliza para mantener el pH entre 3,5 y 4. De esta forma se consigue precipitar un hidróxido de hierro -goetita- fácilmente decantable y filtrable.

La solución, libre de hierro, se trata de forma continua con cal, precipitando hidróxido de cinc. Manteniendo la temperatura a 80° C se puede obtener un producto fácilmente decantable, filtrable y lavable. La solución residual, ya agotada, presenta 200 - 300 g/l. de cloruro de calcio.

La recuperación de plomo y oro se desarrolla de la siguiente forma :

La torta que contiene estos metales se trata con una solución de 200 - 300 g/l. de cloruro cálcico. Se utiliza una proporción sólido/líquido de $1/2$ a $1/4$ para solubilizar el plomo a 80° C. El oro es arrastrado en la solución por oxidación, burbujeando una pequeña cantidad de cloro cuando disuelve el cloruro de plomo. Durante esta etapa también otros cloruros metálicos, si se completa la impregnación de la torta, son arrastrados en la solución. Tras el espesamiento, filtración y lavado, las cenizas finas pueden tratarse junto con aquellas ya purificadas que se descargaron en el lecho del reactor de cloruración.

Los metales en la solución son recuperados por cementación con hierro.

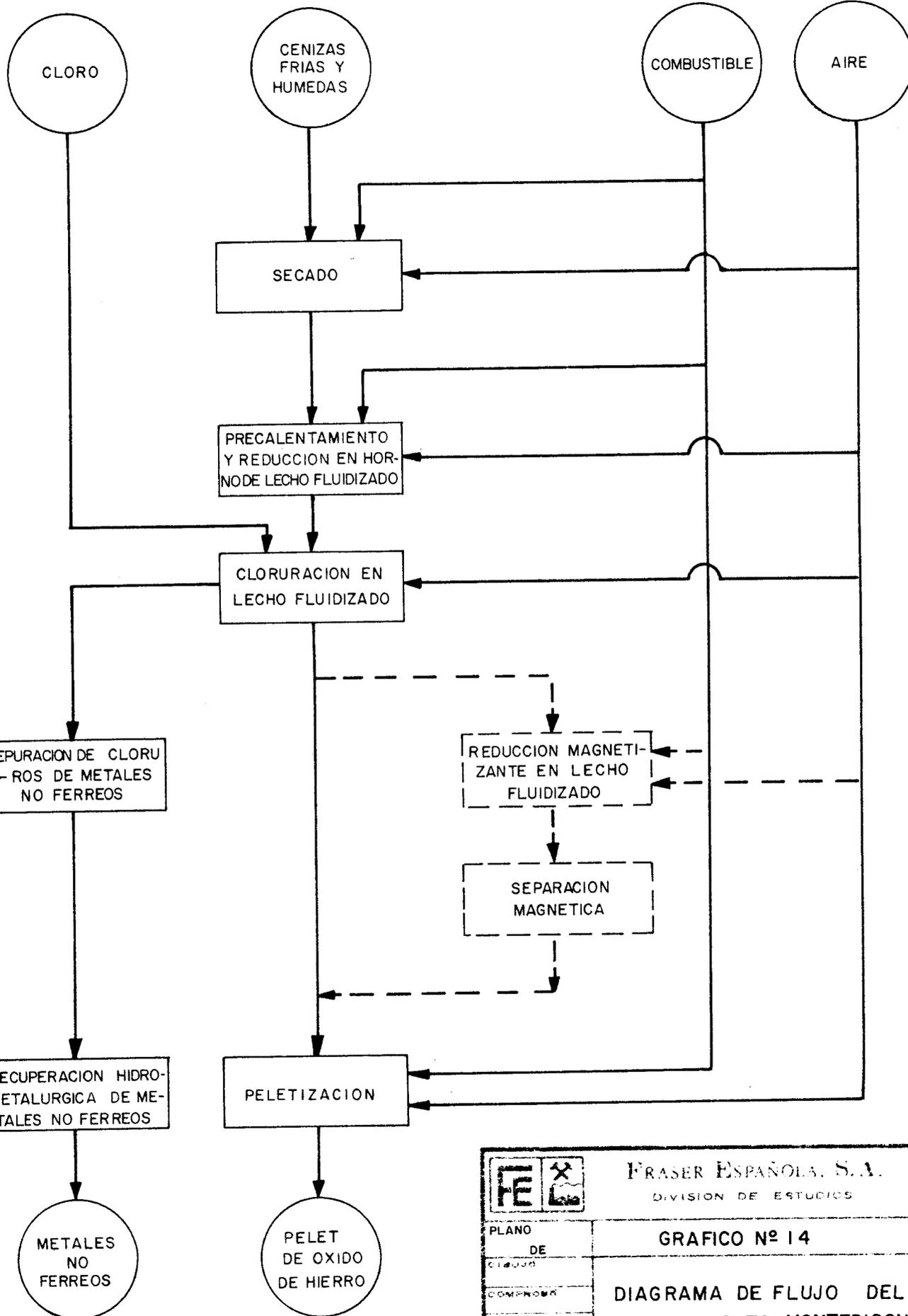
La papilla que contiene el cemento de plomo y los metales preciosos es decantada y filtrada. La solución agotada se mezcla con aquel producto de hierro y cinc obtenido tras la cementación del cobre.

Otra alternativa contempla la posibilidad de mezclar la solución cargada de cinc con aquella que contenía cobre y hierro - después de la eliminación de ClH , $\text{SO}_4 \text{H}_2$ y arsénico. Esto tolera una completa cementación de los metales preciosos junto con el cobre. La solución resultante tratada con cal puede ofrecer un precipitado conteniendo plomo, cinc y hierro dis-puesto para la fusión.

Se estudia, por último, la transformación de las cenizas clo--ruradas, importante resultado del procedimiento, para su adecuación al uso siderúrgico.

Estas cenizas fuertemente depuradas pueden ser peletizadas - de forma convencional para obtener las características físi--cas requeridas. Humedecidas debidamente y aglomeradas con bentonita se obtendrían unos pellets que, después de cocidos a 1.350°C aproximadamente, presentarían las características idóneas de resistencia a la compresión, resistencia a la abra--sión, hinchamiento y reductibilidad que permitieran su alimen--tación al horno alto.

La figura siguiente, muestra un esquema del procedimiento - Montedison para el tratamiento de cenizas. (Gráfico nº 14).



FRASER ESPAÑOLA S.A.
DIVISION DE ESTUDIOS

PLANO DE
DISEÑO
COMPROBADO
FECHA
ESCALA

GRAFICO Nº 14
DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCEDIMIENTO MONTEDISON

- Resultados :

Empleando como producto de partida unas cenizas cuyo análisis fué detallado en el primer apartado, dichas cenizas, tras la reducción experimentada en el primer horno, ofrecerían - la siguiente composición en hierro, azufre y arsénico :

Fe (total)	59,3 %
Fe (ferroso)	20,5 %
S	1,10 %
As (total)	0,11 %
As (insoluble) (*)	0,66 %

(*) Insoluble en solución acuosa de pH = 2

Tras la cloruración efectuada en el segundo horno las cenizas presentan la composición :

Fe (total)	61,5 %
Cu	0,03 %
Zn	0,05 %
Pb	0,05 %
As (total)	0,03 %
S	0,09 %
Ag (g/t.)	6,0
Au	trazas

Por último, desarrollando el procedimiento mediante los tratamientos hidrometalúrgicos descritos, y en el supuesto de -

tratar 1 tonelada de cenizas de la composición referida, las -
cantidades obtenidas de productos serían, aproximadamente -
las siguientes :

- 11,3 kg. de cemento de cobre de la siguiente composición media :

Cu	82 %
Fe	4,1 %
As	0,2 %
Cl	0,3 %
Ag	1.740 g/t.
Au	2 g/t.

- 8,4 kg. de cemento de plomo de composición media aproximada :

Pb	94 %
Fe	4 %
Cl	0,3 %
Ag	930 g/t.
Au	35 g/t.

- 27,0 kg. de óxido de cinc crudo de la siguiente composición media :

Zn	71 %
Co	0,2 %
Cd	0,2 %
Pb	0,5 %
Cl	0,6 %

- Hidróxido de hierro en forma de goetita, que equivale a - 896 kg. de pelets cuya composición media sería, aproximadamente, la siguiente :

Fe	61 - 63 %
Pb	0,05 %
Cu	0,03 %
Zn	0,05 %
S	0,09 %
As	0,03 %

- Y otros productos de menor importancia como escamas de cloruro cálcico, yeso y arseniatos de calcio y hierro.

- Resumen y conclusiones :

Una primera conclusión positiva del procedimiento radica en la no limitación de calidad de las cenizas a tratar debido a la intensa depuración a que las somete. El hecho de eliminar el As en las etapas de prerreducción y cloruración, permite llegar hasta el tratamiento de cenizas procedentes de una tostación a muerte. En consecuencia, puede aplicarse indistintamente a cenizas con alta o baja ley en metales no férreos y arsénico.

La peletización es posterior e independiente del proceso de depuración de las cenizas, con lo que queda abierto el camino para peletizarlas conjuntamente con minerales finos de hierro como podrían ser, en el caso español, las magnetitas del Su-

roeste. Ello conduciría a una gran planta de pelets de mejores resultados económicos.

El procedimiento puede, por otra parte, aplicarse directamente a las cenizas calientes producidas en los hornos de tostación en cuyo caso el primer reactor, de calentamiento y prerreducción, no sería necesario, bastando mantener la temperatura mediante el control oportuno en el inmediato reactor de cloruración.

Puede significarse, además, la oportunidad de tratar sulfuros complejos ricos en metales como níquel, cobalto ... cuya recuperación por cloruración está plenamente asegurada.

En conclusión, el procedimiento Montedison ofrece una serie de características altamente favorables para las cenizas procedentes de la tostación de pirita ibérica cuya próxima aplicación por AIPSA, a escala industrial, evidenciará, de forma definitiva, el alcance de sus posibilidades.

4.3. PROCEDIMIENTO KOWA - SEIKO.

- Producto de partida :

Cenizas procedentes de la tostación de piritas en hornos de -
pisos, Boliden - R.T. o Basf Auxini, fundamentalmente. En
Japón, país donde se ha desarrollado el procedimiento, las -
cenizas proceden de la tostación en horno de lecho fluidizado
Dorr - Oliver de un concentrado de flotación obtenido del tra-
tamiento previo de ciertos minerales complejos tipo "kuroko".
El "kuroko" o "mineral negro", es un mineral complejo for-
mado por una mezcla de galena, blenda y baritas, normalmen-
te acompañadas de calcopirita y pirita, con oro y plata.

El análisis típico de la ceniza tratada por este procedimiento
en la planta de Tobata (Japón), arroja los siguientes porcen-
tajos :

Fe	61	%
S	0,37	%
Cu	0,49	%
Pb	0,14	%
Zn	0,48	%
As	0,04	%
Au	0,94	g/t.
Ag	45	g/t.

- Condiciones de aplicación :

El procedimiento exige que el contenido en metales no férreos de las cenizas sea bajo con objeto de obtener un pelet muy puro. Hasta ahora sólo existe constancia de buenos resultados para contenidos metálicos inferiores al 1,5 %. Sin embargo, cabe suponer, que esta cifra podría llegar al 2 %.

Asimismo, es de señalar, como limitación importante del procedimiento, la necesidad de utilizar combustible no hidrogenado para la aportación del calor requerido en los procesos de cloruración. El combustible empleado viene siendo gas de horno alto o mezcla de éste con gas de síntesis, lo que provoca situar la planta junto a un complejo siderúrgico o químico.

- Situación tecnológica actual :

En Japón funcionan tres plantas industriales por este procedimiento, con una capacidad de tratamiento conjunto que supera el millón de toneladas/año de cenizas, destacando, entre ellas, la de Tobata con más de 10 años de servicio.

- Descripción del proceso :

Como operación preliminar se realiza la tostación de los concentrados antes indicados, obteniéndose anhídrido sulfuroso y cenizas. Con los objetivos de recuperar cobre, plomo, oro, plata y otros metales, y transformar las cenizas en pelets de calidad siderúrgica, fué adoptado un proceso de volatilización clorurante con Cl_2 Ca. Este proceso, conocido como

Kowa - Seiko, consta fundamentalmente de las siguientes etapas : peletización de las cenizas, tostación (volatilización) y recuperación de los metales no férreos procedentes de los vapores volatilizados.

En la etapa de peletización, las cenizas procedentes de la tostación, pasan calientes a través de un transportador refrigerado de cadena a un refrigerador cilíndrico, donde su temperatura se reduce a 50 - 60° C por medio de un riego con solución de Cl_2 Ca al 30 %.

Debido a la inadecuada distribución de tamaños para la fabricación de nódulos verdes y a una naturaleza porosa que dificulta el humedecimiento uniforme, las cenizas han de pasar seguidamente a la sección de peletización y secado de la planta. Dentro de la misma las cenizas, ya enfriadas y humedecidas, pasan a unos depósitos mezcladores de donde son recicladas antes de alimentar con ellas, sucesivamente, un molino de bolas de especial diseño, una amasadora (donde se regula el contenido de humedad) y un tambor de peletización. De aquí las cenizas consolidadas ya como pellets de 10 a 15 mm. de diámetro pasan a un transportador secador en donde, al reducirse la humedad a menos del 1 %, se eleva la resistencia de los pellets verdes de forma considerable.

Comienza ahora la sección de "cocido" donde se desarrolla la etapa de volatilización clorurante propiamente dicha. Los finos y el material de menor tamaño se separan haciéndolos pasar por un tamiz de 7 mm. de donde se devuelven a los de-

pósitos mezcladores. Los pellets, mediante un alimentador - de peso constante, son introducidos como carga en un horno - rotativo, donde, al cabo de 110-140 minutos, se completa la - volatilización a una temperatura no superior a 1.240° C. De - esta forma, Au, Ag, Cu, Zn, Pb y Bi se volatilizan y separan como cloruros, obteniéndose pellets resistentes y de buena calidad que son enfriados hasta una temperatura de 100° C.

Los resultados numéricos de la volatilización clorurante quedan expresados a continuación :

	<u>Fe</u>	<u>S</u>	<u>Cu</u>	<u>Pb</u>	<u>Zn</u>	<u>As</u>	<u>Au</u>	<u>Ag</u>
	<u>%</u>	<u>%</u>	<u>%</u>	<u>%</u>	<u>%</u>	<u>%</u>	<u>—</u>	<u>—</u>
Pelets secos	59,2	0,61	0,47	0,18	0,59	0,05	0,94g/t	33,66g/t
Pelets cocidos	61,5	0,03	0,04	0,01	0,01	0,05	0,05g/t	7,0 g/t
Volatilización	casi nula	96,5	91	97	97	casi nula	95%	80%

Los gases de salida del horno, después de la separación del - polvo arrastrado en cámaras de polvos, son enfriados liberán- doles de su contenido en ácido clorhídrico, cloruros y sulfatos, mediante un lavado con agua de mar. Las sales metálicas y - los ácidos libres se disuelven y recuperan. Los humos ácidos y las nieblas de sales de plomo residuales, se separan, poste- riormente, en un purificador de humos Cottrell, descargándo- se los gases limpios a la atmósfera.

La solución madre extraída, se enfría, posteriormente, en un refrigerador de vacío y se recircula para permitir la recupe--

ración de los metales valiosos. Su análisis es el siguiente :

Cu	19,9 g/l.
Pb	3,3 g/l.
Zn	29,5 g/l.
Fe	4,5 g/l.
SO ₃	31,9 g/l.
Cl ₂ (*)	155,4 g/l.
Au	0,3 g/m ³
Ag	69,6 g/m ³

(*) Includo el cloro aportado por el agua de mar.

En la fase de recuperación de los metales la solución madre se neutraliza por adición de caliza en polvo que precipita y recupera el SO₃ como SO₄ Ca. 2H₂ O ; este producto se lleva a cristalizar y tras su oportuna deshidratación queda como producto comercializable.

Tras la eliminación del yeso precipitado en la solución, la cementación del cobre se efectúa con chatarra de hierro en un trómel, produciéndose un cemento de cobre del 72-75% de Cu. La chatarra consumida es aproximadamente 1,2 t/t de Cu. La mayor parte del oro y plata contenida en la solución precipita junto con el cobre. El cemento de cobre es entonces filtrado.

Puesto que una importante cantidad de hierro, disuelta a través de la reacción de sustitución con cobre, permanece en la

solución en estado bivalente, es necesaria su completa eliminación antes de la recuperación del cinc. El hierro bivalente, por lo tanto, es oxidado a trivalente mediante la acción del ácido nitroso obtenido de la oxidación del amoníaco. Cuando el pH es llevado a 3,5 - 4 por adicción de una papilla de caliza, el hierro precipita como hidróxido. El hierro precipitado puede ser continuamente usado como material de partida para la fabricación de pelets después de una filtración practicada en filtro de tambor.

Por su parte, el plomo se ha volatilizado como sulfato, principalmente, aunque una parte se encuentre en forma de cloruro. El sulfato de plomo se recoge en un Cotrell húmedo.

Puesto que el resto del plomo permanece en la solución como $\text{Cl}_2 \text{Pb}$ o como sal compleja, una pequeña cantidad de cloro gas es aplicada a oxidación complementaria. Cuando el pH es elevado a 5 por adicción de una lechada de cal, el plomo y pequeñas cantidades de manganeso, cobalto y otros metales, precipitan como óxidos. Estos óxidos son filtrados después en un filtro prensa. Por otra parte, en el reciclado de la solución en la torre de lavado y enfriamiento, se disuelve algo de plomo que aparece en las aguas residuales de la cementación y que se recupera como sulfuro SPb juntamente con SCu mediante sulfuros alcalinos. La mayor parte del oro se encuentra en los lodos del espesador y precipitado de plomo. La plata se halla dispersa en los lodos del espesador, cemento de cobre y precipitados de plomo, de los que se recupera. Por lo que respec-

ta al bismuto se recupera de las aguas madres como Bi OCl que, susceptible de tratarse electrolíticamente, originaría bismuto metal.

En definitiva las recuperaciones de los metales volatilizados más interesantes son : 95 % de Cu, 60-80 % de Pb, 90 % de Au, 95 % de Ag.

Los cloruros de cinc, calcio y hierro, se hallan en las aguas residuales tras la precipitación del cobre. En la actualidad se experimenta su recuperación por varios procedimientos.

En la planta de Amagasaki, la recuperación del cinc presente en la solución se lleva a cabo en dos etapas. En la primera se adiciona una lechada de cal llevando la solución hasta un pH 7. De esta forma se precipita una cantidad importante del metal en forma de hidróxido de cinc puro, obteniéndose tras las subsiguientes operaciones de filtración y secado, un producto terminado. Adicionando de nuevo al filtrado lechada de cal hasta un pH 9, el cinc restante puede precipitarse a continuación. Este segundo precipitado, hidróxido de cinc crudo, se usa como reactivo auxiliar en el proceso de precipitación de hierro antes mencionado.

En lo que al Cl_2 Ca se refiere, éste se encuentra en la solución, ya purificada, en un porcentaje aproximado al 10 %. Debidamente enriquecido con otros residuos hasta un 30 % puede utilizarse de nuevo como agente clorurante en la operación de volatilización.

A continuación, se presenta, en la figura siguiente, un esquema simplificado del procedimiento Kowa - Seiko tal y como se desarrolla en la planta japonesa de Tobata. (Gráfico nº 15).

- Resultados :

Por el procedimiento Kowa - Seiko, se obtiene, fundamentalmente, los siguientes productos : pellets de hierro de excelente calidad, cemento de cobre, sulfato de plomo, óxido de plomo e hidróxido de cinc.

En el supuesto del tratamiento de 1 t. de ceniza, los resultados obtenidos oscilarían en torno a las siguientes cifras (1) :

— 975 kg. de pellets de hierro.

— 4 kg. de cemento de cobre :

~ 3 kg. de Cu (72-75 %).

y cantidades muy pequeñas de plomo, plata y oro.

(1) El cálculo numérico de los productos fundamentales, se ha elaborado en función de los resultados obtenidos en la planta de Amagasaki, tratando una ceniza de composición similar a la ya expresada. Cabe significar que en este supuesto, las composiciones respectivas del pellets y solución madre son las siguientes :

<u>Pelets</u>							
<u>Fe</u>	<u>S</u>	<u>Cu</u>	<u>Pb</u>	<u>Zn</u>	<u>As</u>	<u>Au</u>	<u>Ag</u>
61-62 %	0,01 %	0,03-0,05 %	0,01-0,03 %	0,03-0,05 %	0,03-0,05 %	Tr.	0,3 g/t.

Solución madre

<u>Cu</u>	<u>Zn</u>	<u>Pb</u>	<u>Fe</u>	<u>ClH</u>	<u>SO₃</u>
11-13	7-10	1,5 - 2	2 - 2,5	100 - 200	20 - 30 g/l.

- 0,5 kg. de sulfato de plomo :
 - ~ 0,3 kg. de Pb (62 %).
 - ~ 1,65 gr. de Ag.
 - ~ 85 mg. de Au.
- 0,6 kg. de óxido de plomo :
 - ~ 0,3 kg. de Pb (50 %).
- 6 kg. de hidróxido de cinc:
 - ~ 4 kg. de Zn (64 %).

Además de los productos indicados, en el transcurso del procedimiento, se obtienen, en cantidades variables, otros, como son: yeso, oxiclорuro de bismuto, hidróxido de hierro, cloruro cálcico, hidróxido de cinc crudo, óxidos de cobalto y manganeso y sulfuros metálicos.

- Resumen y conclusiones :

El procedimiento Kowa - Seiko, cuyo desarrollo industrial está más que probado, proporciona muy buenos resultados para cenizas de bajo contenido metálico, entre los que cabe destacar un pelet de excelente calidad siderúrgica. Sin embargo, para piritas ibéricas con contenidos metálicos normales la práctica del procedimiento no está de ningún modo solucionada. No obstante, el procedimiento Kowa - Seiko, puede ser útil como etapa complementaria - "tratamiento de colas"- de otros procesos dirigidos al aprovechamiento de cenizas. Con este sentido, va a ser adoptado en el proyecto AIPSA.

Cabe señalar por último, que, a la vista de los datos de costes que se conocen y teniendo en cuenta el capital invertido, parece estar más que asegurada la rentabilidad del proceso.

4.4. PROYECTO A.I.P.S.A.

En el presente apartado, se contempla el Proyecto AIPSA (Aprovechamiento Integral de Piritas) elaborado, conjuntamente, por las empresas E.R.T., Tharsis y Metalquímica del Nervión, en el que se ha desarrollado un esquema de beneficio para las cenizas de piritas ibéricas, basado en los procedimientos Montedison y Kowa - Seiko, anteriormente analizados.

- Producto de partida :

Cenizas de pirita ibérica procedentes de la tostación en cualquier tipo de horno mecánico o de lecho fluidizado, sin limitaciones químicas ni granulométricas.

El proyecto original -proceso Montedison- estaba desarrollado para el tratamiento de 1.000.000 t/año de cenizas, de la siguiente composición aproximada :

Fe	58	%
Cu	1	%
Pb	0,7	%
Zn	2,5	%
As	0,2	%
Ag	30	g/t.
Au	0,6	g/t.

Posteriormente, al sustituir la peletización convencional de las cenizas depuradas en el proceso Montedison, por una peletización

tización siguiendo el procedimiento Kowa - Seiko, se tiene la oportunidad de incorporar directamente a éste 100.000 t/año de cenizas no arsenicales sin tratamiento previo con lo que la capacidad de la planta ascenderá a 1.100.000 t/año de cenizas.

- Condiciones de aplicación :

Además de ciertas circunstancias de aplicación inherentes a los procesos de depuración y peletización desarrollados en el presente proyecto, debe indicarse la necesidad de conseguir un elevado grado de utilización durante la vida de la planta, al objeto de paliar los elevados costes de mantenimiento que este tipo de instalación comporta.

- Situación tecnológica actual :

El proyecto AIPSA, aprobado en su planteamiento primitivo por el Consejo de Ministros con fecha 22 de Octubre de 1971, estará ubicado en Huelva en los terrenos de la zona del Polo de Desarrollo.

Está previsto que la planta entre en funcionamiento a los 3 años de iniciados los trabajos de ingeniería básica. Se estima que a partir del tercer año de funcionamiento, el grado de utilización de la planta sea del 100 % mientras que para los dos primeros sea del 80 % y 90 %, respectivamente.

- Descripción del proceso :

El proceso AIPSA se desarrolla según dos etapas fundamentales. La primera consiste en una preparación y depuración de 1.000.000 t/año de cenizas arsenicales y no arsenicales por el proceso Montedison. A las cenizas así depuradas se añadirán, aproximadamente, 100.000 t/año de cenizas sin tratar que serán peletizadas conjuntamente en una segunda etapa según la técnica Kowa - Seiko.

Con esta idea se someten previamente las cenizas de piritas, tanto arsenicales como no arsenicales, a una depuración por inyección de cloro gas en horno de lecho fluidizado y posterior lixiviación con solución ácida. Las cenizas así depuradas por el procedimiento Montedison, se mezclan, de acuerdo con la técnica Kowa - Seiko, con cloruro cálcico y, una vez peletizadas, se tratan en hornos rotativos a temperaturas superiores a 1.200° C, con lo cual, además de obtener pelets con buenas propiedades físicas, se realiza una segunda fase de depuración que garantiza un contenido mínimo de impurezas en el pelet producido.

Por otra parte, mediante el tratamiento hidrometalúrgico según la técnica Kowa - Seiko, de las lejías recogidas en el enfriamiento y lavado de los gases de cloruración del proceso Montedison y de los gases procedentes de los hornos de peletización, se procede a la recuperación de cobre, plomo, cinc, cadmio, plata y oro. También es posible, posteriormente, la recuperación de otros elementos minoritarios, bismuto y cobalto, principalmente.

- Resultados :

Los productos que se obtendrán con la puesta en marcha del proyecto son, fundamentalmente, pelets de hierro (62-63 % Fe), cemento de cobre con metales preciosos (80 % Cu), hidróxido de cinc (60 % Zn), sulfato de plomo con plata (65 % Pb) y concentrado de cadmio.

Es de señalar, que el proyecto AIPSA ofrece la alternativa de recuperar el plomo en forma de carbonato en función de la utilidad y necesidad de los fundidores y del mercado en general.

Tomando como base el análisis de partida de las cenizas de pirita expresado anteriormente, las cantidades de los productos señalados que se obtendrán a partir del tratamiento de 1 t. de ceniza, son las que a continuación se relacionan :

— 909,1 kg. de pelets de la siguiente composición :

Fe	62-63	%
Cu	0,02	%
Zn	0,02	%
Pb	0,02	%
As	0,03-0,04	%
S	0,02	%

— 11,25 kg. de cemento de cobre de composición aproximada :

Cu	80	%
Zn	0,2	%
Pb	1,0	%
Fe	2,0	%
Bi	0,55	%
Au	0,176	g.
Ag	12,6	g.

con cierta humedad residual.

- 35,42 kg. de hidróxido de cinc de la siguiente composición :

Zn	60,0	%
Cd	0,01	%
Co	0,01	%
Mn	0,003	%

- 8,08 kg. de sulfato de plomo de composición :

Pb	65,0	%
Ag	1,94	g.
Cl	0,13	%

con cierta humedad residual.

- 0,87 kg. de concentrado de cadmio, cuya composición es la siguiente :

Cd	9,0	%
Zn	50,0	%
Pb	0,5	%

con cierta humedad residual.

- Resumen y conclusiones :

El proyecto AIPSA se caracteriza por dar a la tostación primaria de las piritas arsenicales españolas la máxima flexibilidad, no poniendo ninguna limitación a la calidad de las cenizas producidas. Además, obtiene un pelet de buena calidad siderúrgica con lo que disminuyen las dificultades que, para el abastecimiento de esta materia prima básica, puede tener en un futuro la siderurgia nacional. Por otra parte, reduce el actual déficit minero del país con la producción de concentrados de cobre, plomo, cinc y cadmio.

Por último, cabe señalar que la inversión necesaria para la construcción de una planta que opere según el presente procedimiento con una capacidad de tratamiento de 1.100.000 t/año de cenizas, sería ligeramente superior a los 6.000 millones de pesetas.

4. 5. PROCEDIMIENTO LIXIVIACION DINAMICA (AUXINI-PIRITAS).

- Producto de partida :

El procedimiento está especialmente diseñado para las cenizas - procedentes de la tostación dirigida de piritas por el método Auxini - Piritas. Sin embargo, también sería susceptible de ser - aplicado a las cenizas procedentes de la tostación tipo Boliden-Auxini.

- Condiciones de aplicación :

Son las mismas que las indicadas en el punto 5 del Capítulo I relativo a "Mineral Pirítico Complejo".

Debe indicarse que el campo de aplicación del procedimiento es tá constituido por cenizas sulfatadas y desarsenicadas.

- Situación tecnológica actual :

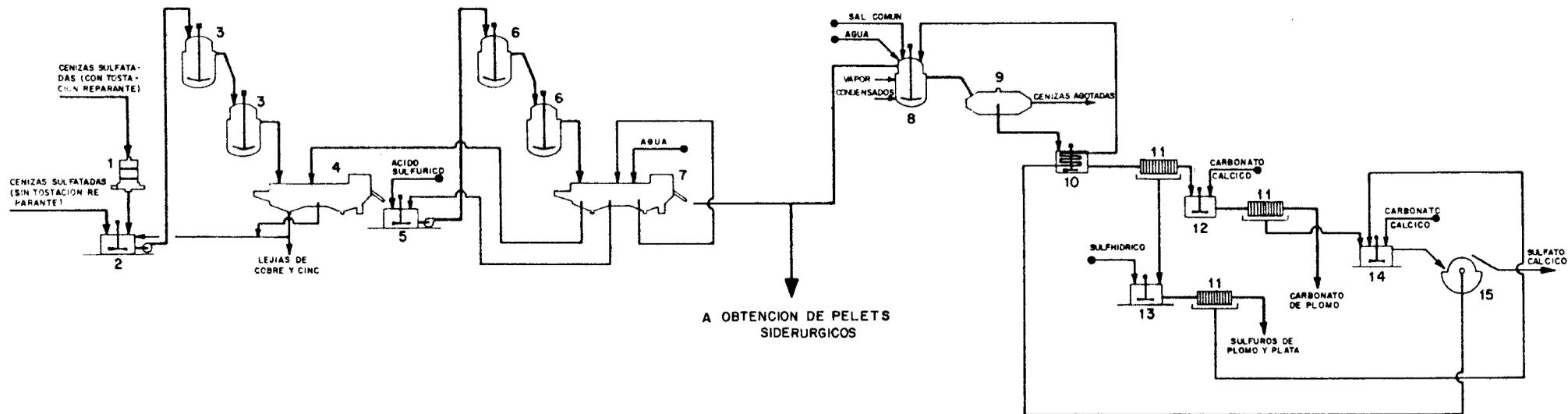
Fué comentada en el punto al que se ha hecho referencia.

- Descripción del proceso :

El procedimiento se encuentra descrito en las fases 2a, 3a, y 4a. del punto 5 antes mencionado. De forma muy general consiste - en dos fases de lixiviación, una primera con disoluciones ligeramente ácidas para solubilizar cobre y cinc y otra posterior para la solubilización de plomo y plata.

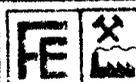
La primera fase de lixiviación ácida se efectúa en sistema di námico con agitación a temperatura muy poco superior a la - del ambiente, empleándose como agente lixivante agua lige ramente acidulada con SO_4H_2 . En la segunda se extrae el - plomo y gran parte de la plata de forma simultánea. Teniendo en cuenta que como consecuencia de la forma de descomposi ción de sulfato de plata en la ceniza de pirita, en ésta pueden coexistir sulfato de plata, plata metálica, sulfuro de plata y óxido de plata, se ha desarrollado un procedimiento salino-ácido que permite llegar a concentrados de plomo y de plata con elevados contenidos en ambos metales al tiempo que - se recuperan la sal y el ácido incorporados.

A continuación, en la figura siguiente, se presenta un esquema de la lixiviación dinámica según el procedimiento Auxini-Piritas, en el que se contempla la alternativa de haber utilizado o no una tostación reparante previa. (Gráfico nº 16).



LEYENDA

- | | |
|---------------------------------------|--|
| 1.- MOLINO DE PELETS | 9.- FILTRO |
| 2.- DEPOSITO DE ALIMENTACION | 10.- DEPOSITO DE PRECIPITACION Cl_2 Pb |
| 3.- REACTORES DE LIXIVIACION 1ª ETAPA | 11.- FILTRO PRENSA |
| 4.- FILTRO 1ª ETAPA | 12.- REACTOR PRECIPITACION CO_3 Pb |
| 5.- DEPOSITO DE ALIMENTACION | 13.- REACTOR PRECIPITACION DE Pb Y Ag |
| 6.- REACTORES DE LIXIVIACION 2ª ETAPA | 14.- REACTOR PRECIPITACION SO_4 Ca |
| 7.- FILTRO 2ª ETAPA | 15.- FILTRO ROTATIVO |
| 8.- REACTOR DE LIXIVIACION | |

	FRASER ESPAÑOLA, S.A. DIVISION DE ESTUDIOS
PLANO DE DIBUJO COMPROBADO PEGHA RESCALA	GRAFICO Nº 16
ESQUEMA DE LIXIVIACION DINAMICA AUXINI - PIRITAS	

- Resultados :

Los productos obtenidos tras la aplicación del presente procedimiento a unas cenizas de pirita procedentes de la tostación dirigida Auxini - Piritas, son, fundamentalmente, los siguientes :

- Cemento de cobre
- Oxido de cinc
- Sulfuro de plomo y plata (o bien carbonato de plomo y sulfuro de plata).

Aunque la información disponible sobre este procedimiento está referida al tratamiento Vía "Todo-Uno" del mineral pirítico complejo, es lógico suponer que las recuperaciones obtenidas tratando cenizas de pirita ibérica sean similares a las que se expresaron para aquel caso.

- Resumen y conclusiones :

Son válidas las consideraciones hechas a este respecto en el punto 5 del Capítulo I relativo a "Mineral Pirítico Complejo".

4.6. PROCEDIMIENTO V.I.P.

- Producto de partida :

Cenizas procedentes de la tostación de piritas en hornos mecánicos, a muerte, Boliden - RT o Basf - Auxini. El procedimiento elimina en definitiva las limitaciones en cuanto a los contenidos en arsénico, plomo, antimonio y cinc presentes en las cenizas. Según la patente francesa que ampara este proceso, la eliminación, bajo la forma de cloruros volátiles, de estos elementos, incluso del cobre, es de, aproximadamente, el 90 %. En conclusión, el procedimiento VIP va dirigido al tratamiento de los óxidos metálicos producidos en la tostación de las piritas o pirrotitas.

A título de ejemplo se ofrecerán, posteriormente, los resultados obtenidos mediante la aplicación del presente procedimiento a una ceniza de pirita ibérica de la siguiente composición :

S	2,0 %
Fe	60,0 %
Cu	0,9 %
Zn	2,5 %
Pb	0,6 %
As	0,4 %
Au	0,6 g/t.
Ag	30,0 g/t.

- Condiciones de aplicación :

El procedimiento exige que el producto de entrada en el horno sea previamente aglomerado, limitándose la proporción de partículas finas. Las inversiones necesarias para el desarrollo del proceso pueden ser razonables, aunque no son perfectamente conocidas.

- Situación tecnológica actual :

El procedimiento se encuentra desarrollado en Francia a escala semi-industrial por la Compagnie Européenne d'Equipement Industrial (C. E. E. I.), en la localidad de Saint-Fons próxima a Lyon.

- Descripción del proceso :

El proceso V. I. P. (Valorisation Intégrale de la Pyrite), se basa, en líneas 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, en forma de cloruros, de los metales no férreos presentes en las cenizas.

Se han previsto diversas formas de suministro del agente de cloruración -ácido clorhídrico-, tales como gaseosa, acuosa, como cloruro amónico o como cloruro de hierro, dependiendo, principalmente, de la naturaleza y contenido de impurezas en las cenizas de pirita. Así por ejemplo, cuando las cenizas son ricas en metales no férreos se empleará gas clorhídrico como

agente de cloruración, mientras que si son pobres es más indicado el empleo de una solución acuosa al 20 % de ClH.

El procedimiento utiliza tres reactores consecutivos de lecho fluidizado. Las cenizas son introducidas en el primer reactor, que opera a una temperatura entre 600° y 800° C, donde son descompuestos los sulfuros que permanecen después de la tostación. A continuación de este pretratamiento, las cenizas calientes pasan a un segundo reactor, donde son tratadas con ácido clorhídrico en alguna de las formas anteriormente indicadas. El ácido es acompañado, normalmente, de un gas portador que puede tener propiedades oxidantes, inertes o reductoras, dependiendo de la especie química en que los metales estén presentes en las cenizas. Una atmósfera reductora en el primer reactor convierte, subsiguientemente, los óxidos de hierro en magnetita y un separador magnético es usado, posteriormente, para separar el 70 % del hierro contenido. La magnetita es peletizada y calentada en una atmósfera oxidante para convertirla en hematites. El pellet obtenido presenta un elevado grado de compresibilidad.

Los gases que salen del segundo reactor -donde tiene lugar la hidrocioruración- contienen los cloruros de todos los metales no férricos presentes originalmente en las cenizas, conjuntamente con un exceso de gas clorhídrico. El vapor pasa por un absorbedor que recoge la mayor parte del ácido y los cloruros, obteniéndose una disolución concentrada de los mismos.

La separación y recuperación de los metales no férreos puede ser efectuada por diversos caminos que dependen de la forma en que vayan a ser vendidos. Los metales pueden ser recuperados en estado elemental o en forma combinada tal como óxidos, carbonatos u otras sales. Esto determina que el ácido clorhídrico usado en el proceso se recupere, prácticamente, en su totalidad.

Con el fin de ilustrar más claramente las posibles variaciones del proceso, se describen, seguidamente, dos sistemas de tratamiento entre los de aplicación posible.

Sistema 1.

Es el adecuado para la eliminación y recuperación de cobre, cinc, plomo, arsénico y sílice de cenizas de piritas que contienen 0,5 % de Cu, 2 % de Zn, 2,5 % de Pb, 0,1 % de As y 13 % de SiO_2 .

Se emplean dos reactores de hidrocioruración en serie, alimentados con ácido clorhídrico, para convertir las cenizas en magnetita.

En el primer reactor de pretratamiento las cenizas son precalentadas a 800°C y simultáneamente desulfuradas. Después, las cenizas pasan al primer reactor de hidrocioruración, que opera a 700°C en atmósfera semirreductora y luego al segundo reactor, que opera a 750°C en condiciones de reducción.

más limitada. Las cenizas altamente magnéticas que salen del segundo reactor son previamente lavadas con agua y, mediante separación magnética, separada la sílice, mientras que los gases de salida van a la torre de absorción en la que los cloruros de los metales no férreos son absorbidos en solución diluída de ácido clorhídrico (20 %) recirculado de la etapa de separación del óxido arsenioso.

Después de la absorción, la solución de cloruros es decantada y el exceso de ácido clorhídrico es destilado hasta dejar una solución con un 37 % en ácido clorhídrico para la separación de óxido arsenioso. La pasta resultante es diluída con agua para disolver completamente los cloruros de cobre y de cinc; el cloruro de plomo es luego eliminado por filtración. El plomo es recuperado del cloruro por cementación con cinc metálico, mientras que la solución conteniendo los cloruros de cobre y cinc pasa a la siguiente etapa del proceso.

El cobre es precipitado como oxiclорuro -fungicida comercial- con carbonato cálcico, y el líquido resultante es tratado con sulfato de cinc para eliminar las pequeñas cantidades de calcio y plomo, todavía presentes, como sulfatos insolubles. El cinc es recuperado de la disolución como sulfato -

por adición de ácido sulfúrico y el ácido clorhídrico producido en esta reacción es posteriormente destilado. El sulfato de cinc es cristalizado como monohidrato $ZnSO_4 \cdot H_2O$, centrifugado y secado, mientras que el líquido madre es recirculado para la separación del calcio y del plomo, después de la precipitación del cobre como oxiclорuro.

En este proceso el arsénico es completamente eliminado con ácido clorhídrico (37 %) resultante de la destilación después de la absorción y recuperado como sulfuro As_2S_3 por reacción de SH_3 con la solución ácida. El sulfuro arsenioso es eliminado por filtración y el ácido clorhídrico que queda es fraccionado para producir solución al 20 % de ácido clorhídrico empleada en la torre de absorción y otra fracción de ácido clorhídrico anhidro, que es usada, después de formada, en los reactores de cloruración.

Un análisis aproximado del producto magnético obtenido por este sistema es : 69 % de Fe, 0,03 % de Cu, menos 0,1 % de Zn y Pb y menos de 0,02 % de As.

Sistema 2.

Es el aplicado a pirrotitas calcinadas que contengan 1 % de cobre, menos del 0,2 % de cinc, menos de 0,2 % de arsénico y alrededor de 5 % de sílice.

Las pirrotitas calcinadas son precalentadas a 800°C en el primer reactor, en presencia de un exceso de aire para eliminar los sulfuros residuales. El producto que sale de este reactor pasa al reactor de hidrocioruración, mientras que los gases pasan por un ciclón y luego por un cambiador de calor, para precalentar el aire de combustión, antes de ser arrojados a la atmósfera.

En el reactor de hidrocioruración es mantenida una atmósfera reductora mediante control de la admisión de fuel, y por el fondo del lecho fluidizado es inyectada la solución de Cl_2Fe que contiene un 20 % de exceso de ácido clorhídrico. En las condiciones de operación del reactor, el cloruro de hierro es hidrolizado a óxido de hierro -que se extrae con las cenizas tratadas- y ácido clorhídrico que reacciona con los metales no férreos presentes.

Los gases de salida de este reactor contienen todos los metales presentes en las cenizas, y las partículas sólidas son previamente separadas en un ciclón antes de alimentarlas a la torre de absorción. Aquí, la solución recirculante de cloruro de cobre enfría el gas, absorbiendo simultáneamente los cloruros metálicos, ácido clorhídrico y vapor de agua producidos en el reactor. En la recirculación de la solución de cloruro de cobre es colocado

un intercambiador para mantener su temperatura dentro de la torre de absorción a 30° C.

De la torre de absorción la solución de cloruros pasa a un decantador donde son eliminadas las partículas todavía presentes y parte de ésta es recirculada a la torre de absorción, mientras que el resto es sometida al proceso siguiente. El polvo suspendido es eliminado por filtración y después de esta etapa se realiza la sangría para evitar la acumulación de cinc y arsénico. La solución sangrada se neutraliza con óxido cálcico y después de agotada es descargada.

La solución de cloruros es alimentada a un tanque de cementación de cobre, donde se utiliza chatarra de hierro para desplazar el cobre de la solución. El cobre cementado es filtrado y secado, mientras que la solución de cloruro de hierro resultante es recirculada al reactor de hidrocioruración.

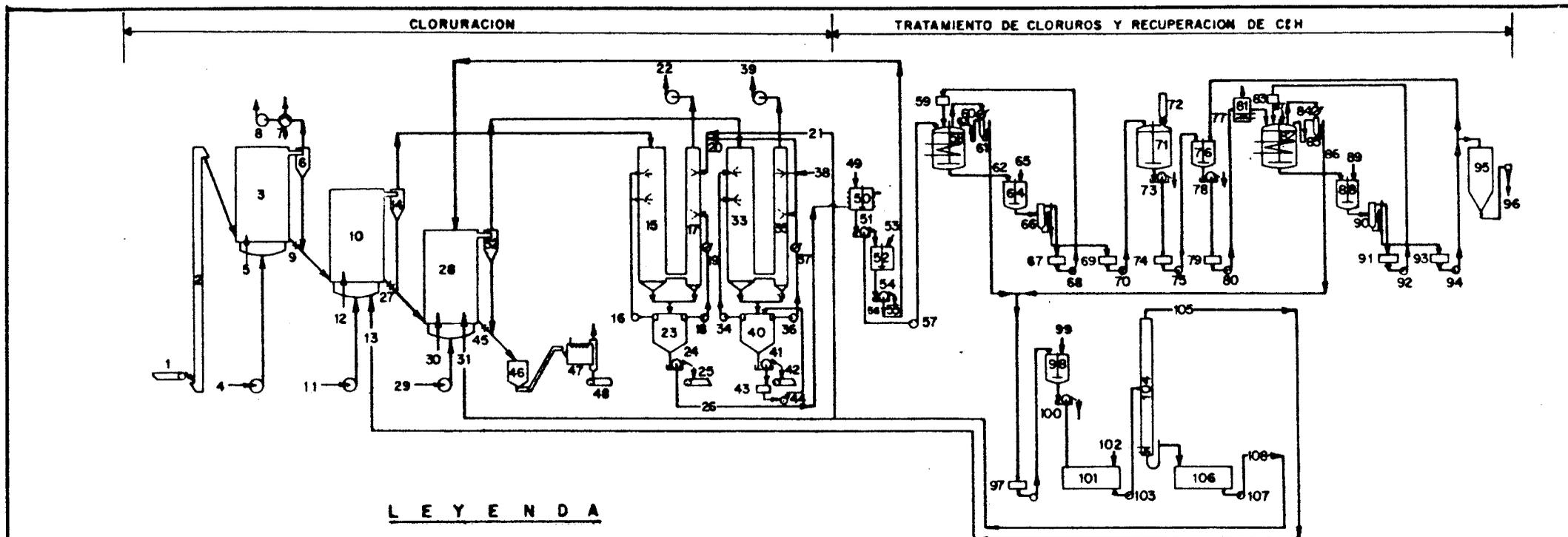
La solución de cloruro de hierro, resultante de la cementación del cobre, es usada para proporcionar el ácido clorhídrico y el sistema no incluye el separador magnético dado que el contenido en sílice no es excesivo. La cloruración tiene lugar en el segundo reactor en presencia de un gas reductor, con lo que el 80% de la hematites presente es

convertida en magnetita.

El cinc y el arsénico no son recuperados con este sistema particular pero son separados para evitar su acumulación por la incorporación del 5 % de la solución de cloruros sangrados. El cloruro perdido de esta forma es reemplazado mediante la adición de ácido clorhídrico.

El óxido de hierro producido y purificado con este sistema contiene aproximadamente el 80 % del hierro como magnetita y un contenido de cobre de sólo 0,03 %.

A continuación en la figura siguiente se indica un esquema del presente procedimiento tal como podría aplicarse a cenizas de piritas españolas. (Gráfico nº 17).



L E Y E N D A

- 1.- BANDAS DOSIFICADORAS
- 2.- ELEVADORES
- 3.- REACTOR DE PRECALENTAMIENTO
- 4.- LLEGADA DE AIRE
- 5.- LLEGADA DE COMBUSTIBLE
- 6.- CICLON
- 7.- CALDERA DE RECUPERACION
- 8.- VENTILADOR
- 9.- DISTRIBUIDOR
- 10.- REACTOR DE CLORURACION POR GAS C2H
- 11.- LLEGADA DE AIRE
- 12.- LLEGADA DE COMBUSTIBLE
- 13.- LLEGADA DE GAS C2H
- 14.- CICLON
- 15.- COLUMNA DE REFRIGERACION Y SUPRESION DE FINOS
- 16.- BOMBA
- 17.- COLUMNA DE CONDENSACION
- 18.- BOMBA
- 19.- REFRIGERANTE
- 20.- RETORNO
- 21.- LLEGADA DE C2H AL 20%
- 22.- VENTILADOR
- 23.- DECANTADOR
- 24.- FILTRO
- 25.- BANDA TRANSPORTADORA
- 26.- SOLUCION DE CLORUROS HACIA SECCION DE TRATAMIENTO
- 27.- DISTRIBUIDOR
- 28.- REACTOR DE CLORURACION POR C2H AL 20%
- 29.- LLEGADA DE AIRE
- 30.- LLEGADA DE COMBUSTIBLE
- 31.- LLEGADA DE C2H AL 20%
- 32.- CICLON
- 33.- COLUMNA DE REFRIGERACION Y SUPRESION DE FINOS
- 34.- BOMBA
- 35.- COLUMNA DE CONDENSACION
- 36.- BOMBA

- 37.- REFRIGERADOR
- 38.- LLEGADA DE AGUA
- 39.- VENTILADOR
- 40.- DECANTADOR
- 41.- FILTRO
- 42.- BANDA TRANSPORTADORA
- 43.- DEPOSITO INTERMEDIO
- 44.- BOMBA
- 45.- DISTRIBUIDOR
- 46.- TOLVA
- 47.- TAMBOR DE HUMIDIFICACION
- 48.- BANDA TRANSPORTADORA DE MAGNETITA
- 49.- LLEGADA DE LA SOLUCION DE CLORUROS
- 50.- REFRIGERACION Y CRISTALIZACION DE PbCl2
- 51.- FILTRADO DE PbCl2
- 52.- CEMENTACION DEL PLOMO
- 53.- LLEGADA DE CHATARRA DE HIERRO
- 54.- FILTRO
- 55.- SALIDA DEL CEMENTO DE PLOMO
- 56.- SALIDA DE LA SOLUCION DE C2H Pb HACIA EL REACTOR
- 57.- BOMBA
- 58.- DESTILACION DEL EXCESO DE ACIDO
- 59.- DEPOSITO DEL DISOLVENTE
- 60.- CONDENSADOR
- 61.- DECANTADOR
- 62.- SOLUCION ACUOSA DE C2H Y AN C2H
- 63.- RETORNO DEL DISOLVENTE
- 64.- DISOLUCION DE CLORUROS EN AGUA
- 65.- LLEGADA DE AGUA
- 66.- DECANTADOR
- 67.- DEPOSITO INTERMEDIO
- 68.- BOMBA DE RETORNO PARA EL DISOLVENTE
- 69.- DEPOSITO INTERMEDIO DE LA SOLUCION DE CLORUROS
- 70.- BOMBA
- 71.- PRECIPITACION DEL OXICLORURO DE COBRE
- 72.- LLEGADA DEL CARBONATO DE CALCIO

- 73.- FILTRADO DEL OXICLORURO DE COBRE
- 74.- DEPOSITO INTERMEDIO
- 75.- BOMBA
- 76.- PRECIPITACION DE SO4 Ca Y SO4 Pb
- 77.- LLEGADA DE LA SOLUCION DE SO4 Zn
- 78.- FILTRADO DE SO4 Ca Y SO4 Pb
- 79.- DEPOSITO INTERMEDIO
- 80.- BOMBA
- 81.- EVAPORADOR
- 82.- TRANSFORMACION DE C2H Zn EN CO2 Zn Y RECUPERACION DE C2H
- 83.- DEPOSITO DEL DISOLVENTE
- 84.- CONDENSADOR
- 85.- DECANTADOR
- 86.- SOLUCION ACUOSA DE C2H Y AN C2H
- 87.- LLEGADA DE SO4 H2
- 88.- DISOLUCION DE CLORUROS EN AGUA
- 89.- LLEGADA DE AGUA
- 90.- DECANTADOR
- 91.- DEPOSITO INTERMEDIO
- 92.- BOMBA DE RETORNO PARA EL DISOLVENTE
- 93.- DEPOSITO INTERMEDIO DE LA SOLUCION DE CLORUROS
- 94.- BOMBA
- 95.- ATOMIZADOR
- 96.- SALIDA DE SH2
- 97.- DEPOSITO DE LA SOLUCION DE C2H Y C2H AN
- 98.- PRECIPITACION DE S2 AN
- 99.- LLEGADA DE SH2
- 100.- FILTRADO DE S2 AN
- 101.- DEPOSITO DE C2H AL 35%
- 102.- LLEGADA DE C2H
- 103.- BOMBA
- 104.- COLUMNA DE FRACCIONAMIENTO DE C2H AL 35%
- 105.- SALIDA DE C2H
- 106.- DEPOSITO DE C2H AL 20%
- 107.- BOMBA
- 108.- SALIDA DE C2H

	FRASER ESPAÑOLA. S.A. DIVISION DE ESTUDIOS
PLANO DE DIBUJO	GRAFICO Nº 17
COMPROB. FECHA	ESQUEMA DEL PROCEDIMIENTO VIP
ESCALA	

Debe significarse, en el esquema anterior, la presencia de tres reactores en cascada. En el primero, las cenizas son precalentadas, se acaba su secado y se tuesta el azufre residual. En el segundo se consigue la eliminación de Cu, Zn, Pb, Au y Ag. En el tercero, la hematites es reducida a magnetita en presencia de ClH al 20 %, terminando la depuración con la neta eliminación del arsénico.

El cobre es separado bajo la forma de oxiclорuro del que una parte puede ser vendida, mientras que el resto es disuelto en ácido sulfúrico con recuperación del ácido clorhídrico combinado : el sulfato puede ser vendido y el excedente electrolizado. Si el precio de la energía eléctrica fuese elevado, sería preferible disolver el oxiclорuro en el ácido clorhídrico y cementar el cloruro de cobre.

El plomo será recuperado como cemento y el cinc como sulfato, que puede ser electrolizado o transformado en óxido.

- Resultados :

Tomando como punto de partida una tonelada de cenizas de piritas ibérica de la composición química indicada en el primer apartado, y en el supuesto de aplicar a las mismas el presente procedimiento, tal y como se encuentra desarrollado en el esquema anterior, los productos obtenidos serían los siguientes :

- 30 kg. de anhídrido sulfuroso.
- 846 kg. de magnetita (67 % de Fe).
- 4,9 kg. de plomo (en cemento).
- 6,5 kg. de trisulfuro de arsénico.
- 8,7 kg. de cobre (en cemento).
- 67,1 kg. de sulfato de cinc.

- Resumen y conclusiones :

La ventaja fundamental del procedimiento estriba en que elimina los problemas inherentes a la calidad de las cenizas. Así mismo, los rendimientos previstos en la recuperación de los metales no férreos son altos y el producto magnético obtenido tiene un elevado porcentaje de hierro y es susceptible de ser peletizado por los sistemas convencionales.

Sin embargo, el hecho de que sólo haya sido desarrollado a escala semi-industrial y la falta de conocimiento de la cuantía real de la inversión necesaria, no permiten la obtención de conclusiones definitivas sobre el mismo.

4.7. PROCESOS BACTERIOLOGICOS.

La técnica de utilizar ciertas bacterias -como por ejemplo *Thiobacillus ferróxidans*, *Thiobacillus thioxidans*- que son activas en medios fuertemente ácidos para solubilizar los metales no férreos en los minerales sulfurados, ha sido empleada en varios casos. Una mina en Canadá basa toda su producción de uranio en procesos bacteriológicos. En España, la Junta de Energía Nuclear investiga este tipo de procedimientos para el mismo elemento.

Los investigadores de la Escuela Técnica Superior de Trondheim (Noruega) han realizado trabajos para aplicar estas técnicas al tratamiento de cenizas muy impurificadas por metales. En ciertas condiciones de tostación primaria, temperatura y pH de lixiviación y, con minerales noruegos, los resultados han sido muy prometedores alcanzándose recuperaciones de cobre hasta del 90 - 95 %.

No puede aún hacerse extensivo el procedimiento a minerales españoles y debería aplicarse en escala experimental para alcanzar alguna conclusión sobre ello. En principio, la economía de un proceso que no consume agentes clorurantes ni requiere grandes inversiones parece atractivo. Solamente serían precisos los agentes nutrientes de las bacterias (nitrógeno, fósforo, CO_2 y oxígeno) y en cantidades realmente pequeñas.

Estos procesos deben aún demostrar su capacidad potencial antes de despertar un interés definitivo para los minerales piríticos españoles, pero es muy recomendable dedicar trabajo investigador en este campo científico.

Estas técnicas son comentadas con más amplitud en el punto 3 del Capítulo II de este estudio relativo a "Pirita".

5. PERSPECTIVAS DE APLICACION PRACTICA.

De los hornos de tostación anteriormente analizados, solo ofrecen perspectivas de aplicación industrial aquellos en que se obtengan cenizas suficientemente desarsenicadas. A este respecto, la "Tostación Dirigida" desarrollada por Auxini - Piritas ofrece, además, la ventaja de obtener cenizas sulfatadas de fácil lixiviación posterior.

De cualquier forma, es sobre el aprovechamiento de las cenizas donde debe volcarse mayor esfuerzo investigador, ya que esta etapa se encuentra menos resuelta.

El procedimiento C.R. o de Tostación Clorurante ha representado, hasta ahora, el único aplicado a cenizas de pirita ibérica. Sin embargo, sus fuertes limitaciones sobre la calidad de las mismas sólo le han permitido utilizar, en gran medida, las procedentes de hornos mecánicos.

A corto plazo, procesos como el de Tostación Dirigida /Lixiviación Dinámica -desarrollado por Auxini - Piritas- y Montedison, ambos en incipiente desarrollo, podrían ofrecer resultados satisfactorios.

Por otra parte, la técnica Kowa - Seiko, si bien ampliamente aplicada, parece requerir, en el producto de partida, condicionantes distintos que los ofrecidos por las cenizas españolas, por lo que parece más oportuno su empleo como tratamiento de colas, tal y

como se contempla en el Proyecto AIPSA.

Este Proyecto constituye, tanto por el tonelaje de las cenizas a -
tratar como por sus escasas limitaciones a la calidad de éstas, -
la realidad más inmediata para el aprovechamiento de cenizas ibé-
ricas.

Otras alternativas de tratamiento, si bien de bastante menor enti-
dad, son las representadas por el Procedimiento V.I.P. y los -
Procesos Bacteriológicos.

CAPITULO II. - VIA DIRECTA

1. INTRODUCCION

El aprovechamiento Vía Directa de la pirita granular, comprende aquellos procedimientos que no requieren la tostación clásica del mineral.

Actualmente, no funciona ninguna instalación industrial basada en procedimientos que pudiera incluirse en la presente vía de tratamiento.

De los procesos que a continuación se analizan el Proceso Sher-rit-Gordon y los Procesos Bacteriológicos, representan una posibilidad futura de tratamiento, más concreta en el caso del primero.

Por su parte, el método noruego Orkla -hoy totalmente abandonado- ofreció en el pasado buenos resultados, siendo incluso utilizado por Río Tinto. Su abandono fué debido, fundamentalmente, a falta de competitividad en el mercado de azufre.

Además de los procedimientos señalados han existido otros - británico y aleman- que no han sido más que simples patentes por lo que no se hará ningún comentario sobre los mismos.

2. PROCEDIMIENTO ORKLA.

- Producto de partida :

Pirita granular. El procedimiento está especialmente indicado para minerales con un contenido en cobre superior al 1,5 %. La composición química media de la pirita que fué tratada en la planta de Thamshaven (Noruega) por este procedimiento, es la siguiente :

S	41,7 %
Fe	38 %
Cu	1,9 %
Zn	1,9 %
SiO ₂	13,7 %

En España, se aplicó el procedimiento a piritas mucho más pobres en cobre, pero de mayores leyes en azufre por lo que se obtenía un gran rendimiento en este elemento procedente del átomo lábil. Sin embargo, las piritas ibéricas contienen cierta cantidad de arsénico, inconveniente de mayor entidad que la presencia de selenio en los sulfuros noruegos.

- Condiciones de aplicación :

Actualmente el procedimiento Orkla, por razones fundamentalmente económicas, no es competitivo con otros procedimientos de tratamiento de piritas. El principal motivo de su falta de competitividad es su baja recuperación en cobre para piritas no muy ricas en este metal, así como el no valorar el contenido

de hierro del mineral por aparecer éste en forma de escoria no utilizable para procesos siderúrgicos.

La falta de competitividad de este procedimiento, frente a la obtención de azufre frash y del procedente de los procesos anticontaminantes, puede relegar indefinidamente la aplicación del mismo.

- Situación tecnológica actual :

Por las razones económicas anteriormente expuestas, en la actualidad se encuentran cerradas todas las instalaciones basadas en este procedimiento. Las más importantes fueron Thamshaven (Noruega), Santo Domingo (Portugal) y Río Tinto (España).

- Descripción del proceso :

Fundamentalmente se trata de un proceso de fusión escorificante de la pirita en hornos de cuba modificados y refrigerados por medio de water jackets. Estos hornos van provistos de un sistema de carga con doble cierre, para evitar la entrada de aire durante sus operaciones de carga.

Las condiciones reductoras de la atmósfera de estos hornos tienen por objeto favorecer la destilación del azufre lábil de pirita y la presencia de este azufre elemental en los gases de salida. Junto con el gas rico en azufre elemental se produce también durante la fusión una mata de cobre de baja ley

(7 % Cu con piritas del 2 % de Cu), de la que se recupera una parte importante del cobre contenido en las piritas por tratamiento de la misma en un horno ordinario de fusión de minerales de cobre y conversión posterior mediante soplado con aire.

En los hornos Orkla se recupera aproximadamente el 55 % del azufre contenido en las piritas que forman parte de la carga. Los gases impurificados que salen del horno, y que contienen además del azufre S_2C , SO_2 , SCO , SH_2 y otros compuestos de As y Pb y de elementos minoritarios, después de pasar por una cámara de sedimentación de polvo, se depuran en un sistema de electrofiltros calientes, a donde llegan con una temperatura de 380 - 400° C. Después de estos electrofiltros, el azufre elemental presente en los gases se condensa en intercambiadores de calor verticales, dispuestos en serie, en los que los gases pasan por unos tubos de acero refrigerados por agua. En la primera caldera se enfrían los gases hasta unos 160 ó 170°, y en la segunda, hasta 130 ó 140°. El vapor de baja presión producido en esta caldera por el calor cedido por los gases se utiliza fundamentalmente para la calefacción de aquellas tuberías y depósitos de las distintas secciones de la planta, en donde se mantiene el azufre en estado líquido.

Mediante este enfriamiento de los gases se consigue una condensación del 70 al 80 % del azufre producido en los hornos y sale por los fondos de los condensadores.

A continuación, los gases se pasan por un sistema de electrofiltros fríos, en los que se separan las partículas de azufre que todavía arrastran. Desde aquí los gases, ya prácticamente sin azufre elemental, se pueden enviar a la atmósfera.

El azufre líquido que se separa en los electrofiltros fríos, unido al que sale de los condensadores, es necesario someterlo a unos procesos de purificación, pues contiene, en el caso de proceder de piritas españolas, aproximadamente un 2 % de arsénico y otras impurezas, principalmente plomo. Esta purificación se realiza en unos depósitos de reacción, a los que se adiciona una lechada de cal, en una proporción determinada y calentada con vapor hasta unos 120° C en un autoclave.

La lechada de cal reacciona con el arsénico formando un licor arsenical que, junto con otras impurezas, flota en el azufre, permitiendo su fácil separación posterior.

El azufre purificado se canaliza a unos tanques provistos de un agitador, desde los cuales se envía a unos filtros-prensa, para separar las cenizas y partículas sólidas, que todavía pueden tener en suspensión. La calidad de este azufre es perfectamente aceptable en el mercado para cualquier uso.

Por otra parte, el comportamiento de los elementos minoritarios, en este tratamiento, es el siguiente :

- Tanto el selenio como el arsénico escapan en los gases y van a parar al azufre.
- Níquel y cobalto son impurezas inocuas que en su mayor parte van a la mata.
- Oro y plata, son absorbidos por el cobre de la mata en altas proporciones. Su recuperación, en casos concretos, puede ser interesante.
- El cinc que se encuentra en forma de sulfuro pasa a óxido, pudiendo disolverse en las escorias disminuyendo su fluidez y dificultando, por tanto, la separación de la mata.
- El plomo es, igualmente, perjudicial y arrastra, junto al cinc, gran porcentaje de plata.

Del proceso Orkla se tiene en España una gran experiencia al haberse operado durante muchos años por Río Tinto, en la provincia de Huelva, una planta de recuperación de azufre, basada en este procedimiento. Esta compañía, en el año 1959, introdujo importantes mejoras al mismo, para aumentar el porcentaje de recuperación del azufre contenido en las piritas empleadas en el proceso. Con este objeto se diseñó y construyó una instalación de producción de ácido sulfúrico por catálisis húmeda que trabajaba con los gases de salida de los electrofiltros fríos, que durante muchos años se descargaron directamente a la atmósfera, y que se purificaban con un lavado en

contracorriente con azufre elemental líquido. Estos gases, a pesar de su baja concentración de SO_2 y sus componentes sulfocarbonados, se convertían catalíticamente en SO_3 en la instalación antes mencionada, obteniéndose de los mismos ácido sulfúrico del 98 % de concentración.

- Resultados :

Fundamentalmente, el procedimiento Orkla obtiene una mata de cobre, azufre elemental y escoria de hierro. En el supuesto del tratamiento de 1 tonelada de pirita de la composición ya señalada, se obtienen los siguientes resultados :

- 45,7 kg. de mata de cobre (33,87 % Cu)
- 117,5 kg. de escoria de hierro (43 % Fe)
- 355,9 kg. de azufre elemental (99,47 % S)

- Resumen y conclusiones :

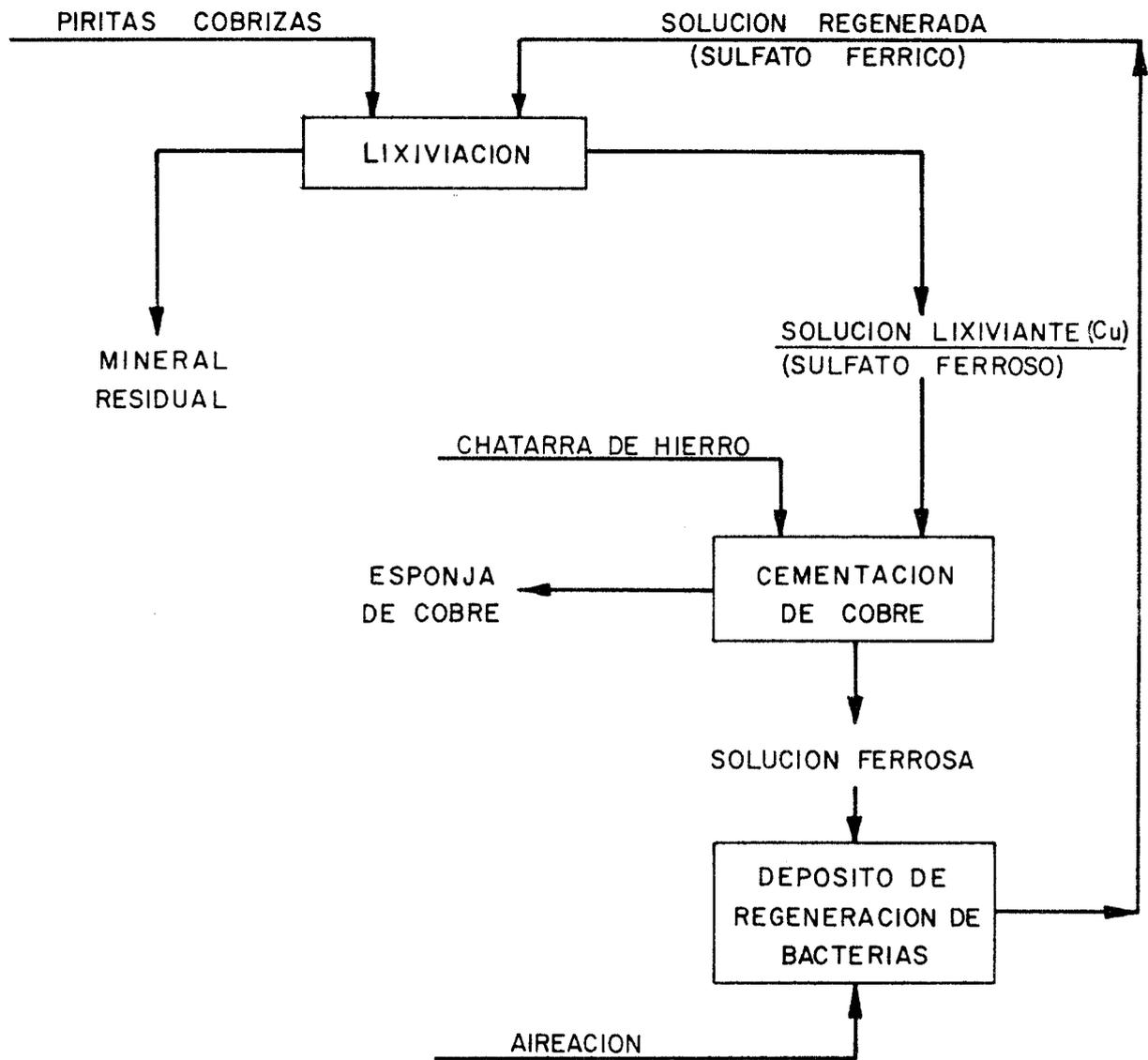
Lógicamente, el proceso Orkla ha cedido el paso a otros métodos menos costosos y más racionales para el beneficio de piritas. El hierro de las escorias no ha llegado a beneficiarse, lo que supone una grave limitación al procedimiento. En su tiempo, en la planta de Thamshaven, fué ensayado un procedimiento electrolítico que, al parecer permitía obtener un hierro muy puro y mejorar las recuperaciones de cobre y azufre, pero que no resultaba rentable por los precios de la energía.

En definitiva, el procedimiento no presenta, actualmente, ninguna perspectiva de aplicación.

3. PROCEDIMIENTOS BACTERIOLOGICOS.

Se ha demostrado, que determinadas bacterias pueden actuar sobre la piritita para producir sulfato férrico y ácido sulfúrico, destacando la circunstancia de la extraordinaria rapidez con que pueden ser regeneradas industrialmente las soluciones que contienen las bacterias por mera aireación, sin procesos ni tecnología especiales.

Trabajos de investigación realizados en EE. UU. por la Kennecott Copper sobre aguas ácidas de mina, han descubierto la existencia de bacterias capaces de vivir y reproducirse en soluciones de cobre de concentración alta y que pueden ser empleadas para lixiviar y recuperar cobre, molibdeno y cinc de sus minerales sulfurados y oxisulfurados. Kennecott Copper Corporation obtuvo en 1958 una patente sobre un procedimiento bacteriológico para el tratamiento de varios minerales. El proceso base para la cementación natural de cobre con cultivos de bacterias es el que figura en el siguiente esquema. (Gráfico nº 18).



		FRASER ESPAÑOLA, S.A. DIVISION DE ESTUDIOS
PLANO DE DIBUJO	GRAFICO Nº 18	
COMPROBADO FECHA ESCALA	PROCEDIMIENTO BACTERIOLOGICO	

El proceso supone el empleo y regeneración continua de una solución de sulfato férrico y ácido sulfúrico, utilizada como lixivante, en la que viven y se multiplican bacterias que oxidan el hierro.

La lixiviación puede repetirse sobre el material colocado en una cuba, o de forma continua disponiendo varias cubas en serie.

Las bacterias de Kennecott son móviles, tipo bacilo no esporado; utilizan la energía liberada en la oxidación del ión férrico y el anhídrido carbónico, como fuente de carbono. No tienen necesidad de materias orgánicas. Pueden vivir en concentraciones relativamente altas de ión cobre disuelto, pero toleran escasamente concentraciones elevadas de otros iones metálicos. La actividad bacteriana disminuye progresivamente por debajo del pH 1,5 y la temperatura de operación debe ser menor de 40°C.

La acción bacteriana mejora por adicción de ciertas sustancias nutritivas a la solución lixivante. El nitrógeno en forma de ión nitrato o de ión amonio aumenta la actividad inicial.

En definitiva, y en lo que a los minerales piríticos ibéricos se refiere, este tipo de procesos ofrece una posibilidad que si bien, remota, es lo suficientemente sugestiva para dedicar a este tema un trabajo investigador adecuado.

4. PROCEDIMIENTO SHERRIT - GORDON.

En el estudio relativo al "Mineral Pirítico Complejo" figura el Procedimiento Sherrit - Gordon (Capítulo I, punto 2), con un producto de partida de composición química bastante similar a la de una pirita granular. Por tanto, el esquema allí desarrollado, incluidos resultados y conclusiones, es perfectamente válido para el presente caso, por lo que no se hace ningún comentario adicional.

5. PERSPECTIVAS DE APLICACION PRACTICA.

En la presente Vía de tratamiento sólo la técnica Sherrit - Gordon puede ofrecer soluciones concretas a este respecto, siempre y cuando fuera resuelta su complicada tecnología y reducida la economía de su desarrollo.

El Procedimiento Orkla, hoy totalmente desfasado, sólo podría volver a cobrar actualidad en el supuesto de que apareciera otro planteamiento, distinto al hoy existente, en el mercado mundial de azufre.

De cualquier forma, la aplicación práctica de esta Vía parece bastante más improbable que la ofrecida por los procedimientos comprendidos en la Vía de Tostación.

CONCLUSIONES Y RECOMEN-
DACIONES TECNOLOGICAS

Como resultado final de la presente subfase, se pretende determinar la aptitud que para el tratamiento del mineral pirítico español tienen los procesos incluidos en el inventario tecnológico ya establecido.

Con este objeto, se ponderarán una serie de conceptos comunes - al conjunto de procedimientos mediante la graduación, en tres niveles, de las limitaciones que sobre los mismos aconsejen diversas circunstancias restrictivas de su aplicabilidad.

Si bien los conceptos seleccionados son de índole heterogénea, el grado de limitación asignado a cada uno de ellos, tendrá un fundamento, primordialmente, tecnológico.

Los tres grados de limitación que se considerarán para ponderar los conceptos que se establezcan, son los siguientes :

- △ Limitación segura, o clara.
- Limitación posible.
- Sin limitación.

Los conceptos seleccionados son los que a continuación se relacionan :

- . PRODUCTO DE PARTIDA : Se estimará como limitación segura en el producto de partida, aquella que ocasione el que un determinado procedimiento no sea apto para el

mineral ibérico. Así por ejemplo, para la pirita flotada su tratamiento Vía Directa por el Método Outokumpu se encuentra fuertemente condicionado por la presencia de importantes cantidades de As en la misma. En la Vía Tostación de la pirita flotada, los hornos mecánicos no están, en general, preparados para este tipo de carga mientras que los de tostación a muerte no eliminan el As que impurifica a la pirita española. El procedimiento C.R. para el tratamiento de cenizas procedentes de la tostación de pirita flotada, no sería adecuado debido a la gran proporción de finos. El horno Boliden no ha sido diseñado para la tostación de pirita granular y el procedimiento Kowa - Seiko no es oportuno para el tratamiento de cenizas procedentes de pirita granular ibérica por el excesivo contenido metálico de las mismas.

Como limitación posible se considera la que exige que el producto de partida reúna determinadas condiciones susceptibles de ser alcanzadas. Entre ellas puede señalarse el grado de molienda necesario en la flotación, la necesidad de cenizas procedentes de hornos mecánicos en el procedimiento C.R. o de sulfatadas en la Lixiviación Dinámica.

- . CAPACIDAD DE TRATAMIENTO : En este caso, supondrá limitación segura aquella circunstancia que implique el tratamiento de un volumen reducido del producto -

de partida. Tal circunstancia se da, por ejemplo, en los hornos mecánicos y en el Procedimiento Minemet debido a las dimensiones requeridas de los tanques de lixiviación.

Se considerará limitación posible aquella que pueda derivarse de la tecnología de algunos procedimientos aún no desarrollados industrialmente.

- . DESARROLLO TECNOLÓGICO : Para este concepto, limitación segura será la de aquellos procedimientos que no han sobrepasado la fase de laboratorio.

La limitación posible corresponderá a los procedimientos que se encuentren, o estén próximos a encontrarse, en la escala de planta piloto o semi-industrial.

- . INGENIERIA DE PROCESO : Se entenderá, en este caso, como limitación segura la de aquellos procedimientos cuya ingeniería no se encuentre totalmente resuelta o que supongan una complejidad tal que pueda afectar a la economía del proceso. Tal limitación se presenta, por ejemplo, en el proyecto de los reactores necesarios en el desarrollo de la tecnología Sherrit - Gordon.

Limitación posible será la de aquellos procedimientos, desarrollados o no, cuya ingeniería puede presentar problemas de diversos tipos. En este caso pueden

incluirse, entre otros, los problemas relativos a tecnologías no del todo conocidas en España o de incipiente desarrollo.

- . CONTROL DE OPERACION : Supone limitación segura la -
impuesta a aquellos procedimientos cuya operación -
se desarrolla, necesariamente, bajo especificaciones
de trabajo muy rigurosas. En este sentido, el Proce-
dimiento Outokumpu exige un estricto control de las -
temperaturas de reacción.

La simple circunstancia de que un procedimiento no -
se encuentre industrialmente desarrollado, ya es su-
ficiente para considerar la existencia de posibles limi-
taciones en el control de operación.

- . INVERSION Y COSTES : Los procedimientos que con seguri-
dad requieren elevadas inversiones de primera insta-
lación o costes excesivos de mantenimiento, se encuen-
tran incluidos en el marco de limitación segura. Este
es el caso de los hornos mecánicos, de inversión muy
superior a la requerida por los hornos de lecho fluidi-
zado.

Se incluyen, entre otros, en el grupo de limitación posi-
ble aquellos procedimientos que, aunque puedan origi-
nar elevadas inversiones, no se encuentran industrial-
mente desarrollados.

- . PRODUCTOS OBTENIDOS : Los bajos rendimientos en la recuperación de elementos valorables o la escasa calidad de los productos obtenidos, constituyen, entre otros, los factores, determinantes de limitación segura. Tal es el caso del concentrado procedente de la flotación global.

La limitación posible viene determinada por la pérdida de alguno de los productos recuperables o la media calidad de los mismos. El producto ferrífero obtenido por los procedimientos Outokumpu y C.R. constituye un ejemplo claro para este caso.

Ciertamente, los conceptos seleccionados no poseen igual peso restrictivo en la viabilidad o aptitud, que para el tratamiento del mineral pirítico español, tiene un procedimiento determinado. Lógicamente una restricción grave detectada, por ejemplo, en el producto de partida puede excluir, automáticamente, la posible aplicación de un proceso tecnológico.

A continuación, se incluye un cuadro que señala la ponderación de los conceptos establecidos para los procedimientos tecnológicos inventariados (Gráfico nº 19).

Por último, y en base tanto a las perspectivas de aplicación expresadas para los distintos procedimientos como a las limitaciones detectadas en los mismos se presenta, dentro del contexto del inventario tecnológico, el grado de aptitud de cada uno de ellos. Para valorar este grado de aptitud, se han considerado tres niveles que comprenden :

- Procedimiento de mayor aptitud.
- Procedimiento de buena aptitud.
- Procedimiento de menor aptitud.

Dentro de la Vía "Todo-Uno" para el tratamiento del mineral pirítico complejo, aparece como procedimiento más apto el de Tostación Dirigida/Lixiviación Dinámica desarrollado por Auxini-Piritas debido, fundamentalmente, a estar basado en técnicas sencillas. Sin embargo, no deben desecharse procedimientos como el Sherrit - Gordon o el Minemet que pueden suponer sugestivas soluciones.

En la Vía Flotación, la Flotación Diferencial aparece como procedimiento de mayor aptitud debido, fundamentalmente, a la obtención de unos concentrados directamente vendibles.

El procedimiento Sherrit - Gordon, enmarcado en la Vía Directa para el tratamiento de pirita flotada, se presenta, en principio, como de buena aptitud. Es de señalar que, en esta Vía, ninguno de los procedimientos analizados puede considerarse como verdaderamente idóneo.

La tostación de la pirita granular o de la flotada -con el acondicionamiento conveniente- parece alcanzar su mayor aptitud con el - empleo de la Tostación Dirigida o de la Boliden R. T. - El Proyecto A. I. P. S. A. para el tratamiento de cenizas es el que aparece - como más apto para el caso español, sin olvidar por ello las - buenas cualidades de la Lixiviación Dinámica y del Procedimiento Montedison. El procedimiento Kowa - Seiko, precedido de - una tostación desarsenicante adecuada, podría constituir -para - el caso de cenizas procedentes de pirita flotada- una solución - de buenas perspectivas.

En la Vía Directa para el tratamiento de pirita granular, ninguno de los procedimientos analizados puede considerarse como mayormente apto, siendo únicamente de señalar el Procedimiento Sherrit - Gordon como posible solución aceptable. Por otra parte, - esta Vía debe estimarse, en principio, como de menor interés - que la clásica Vía de Tostación.

Finalmente, se ha elaborado un cuadro en el que se refleja la valoración del grado de aptitud de los procedimientos inventariados con la perspectiva del mineral pirítico español. (Gráfico nº 20).

MINERAL PIRITICO COMPLEJO

VIAS CONCEPTOS	TODO - UNO				FLOTACION		
	SHERRIT-GORDON	AUXINI-PIRITAS (VIA HUMEDA)	MINEMET	AUXINI-PIRITAS (T DIRIGIDA/ LIX DINAMICA)	FLOTACION GLOBAL	FLOTACION MIXTA	FLOTACION DIFERENCIAL
PRODUCTO DE PARTIDA	—	—	—	—	○	○	○
CAPACIDAD DE TRATAMIENTO	○	△	△	—	—	—	—
DESARROLLO TECNOLÓGICO	△	△	△	○	—	—	—
INGENIERIA DE PROCESO	△	○	○	—	—	—	—
CONTROL DE OPERACION	○	○	○	○	—	○	○
INVERSION Y COSTES	○	○	○	○	○	○	○
PRODUCTOS OBTENIDOS	—	○	○	○	△	△	○

PIRITA FLOTADA

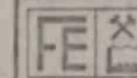
VIAS CONCEPTOS	DIRECTA			T O S T A C I O N											T R A T A M I E N T O D E C E N I Z A S				
	OUTOKUMPU	SHERRIT-GORDON	PROCESOS BACTERIOLÓGICOS	T O S T A C I O N								T R A T A M I E N T O D E C E N I Z A S							
				H. PISOS	H. ROTATIVOS	A MUERTE	BOLIDEN	BOLIDEN RT	BOLIDEN AUXINI	BASF - AUXINI	DIRIGIDA AUXINI	C. R.	MONTEDISON	KOWA-SEIKO	AIPSA	LIXIVIACION DINAMICA (AUXINI-PIRITAS)	V.I.P.	PROCESOS BACTERIOLÓGICOS	
PRODUCTO DE PARTIDA	△	—	○	△	△	△	—	—	—	—	—	—	△	—	○	—	○	—	○
CAPACIDAD DE TRATAMIENTO	—	○	△	△	△	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	○	△
DESARROLLO TECNOLÓGICO	—	△	○	—	—	—	—	—	△	—	○	—	—	○	—	○	○	○	○
INGENIERIA DE PROCESO	○	△	○	—	—	—	—	—	○	—	—	—	—	○	—	—	—	△	○
CONTROL DE OPERACION	△	○	○	○	○	—	△	△	△	△	○	○	○	○	○	○	○	△	○
INVERSION Y COSTES	○	○	○	△	△	—	—	—	○	—	○	—	—	○	○	○	○	○	○
PRODUCTOS OBTENIDOS	○	—	△	—	—	△	○	—	—	—	—	—	○	○	—	—	○	—	△

PIRITA GRANULAR

VIAS CONCEPTOS	T O S T A C I O N														DIRECTA			
	T O S T A C I O N								T R A T A M I E N T O D E C E N I Z A S						OROLA	PROCESOS BACTERIOLÓGICOS	SHERRIT-GORDON	
	H. PISOS	H. ROTATIVOS	A MUERTE	BOLIDEN	BOLIDEN RT	BOLIDEN AUXINI	BASF - AUXINI	DIRIGIDA AUXINI	C. R.	MONTEDISON	KOWA-SEIKO	AIPSA	LIXIVIACION DINAMICA (AUXINI-PIRITAS)	V.I.P.				PROCESOS BACTERIOLÓGICOS
PRODUCTO DE PARTIDA	—	—	△	△	—	—	—	—	○	—	△	—	○	—	△	○	△	—
CAPACIDAD DE TRATAMIENTO	△	△	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	○	△	—	△	○
DESARROLLO TECNOLÓGICO	—	—	—	—	—	△	—	○	—	○	—	○	○	○	△	—	○	△
INGENIERIA DE PROCESO	—	—	—	—	—	○	—	—	—	○	—	—	—	△	○	○	○	△
CONTROL DE OPERACION	○	○	—	△	△	△	△	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○
INVERSION Y COSTES	△	△	—	—	—	○	—	○	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○
PRODUCTOS OBTENIDOS	—	—	△	○	—	—	—	—	○	○	—	—	○	—	△	△	△	—

LEYENDA

- △ LIMITACION SEGURA
- LIMITACION POSIBLE
- SIN LIMITACION



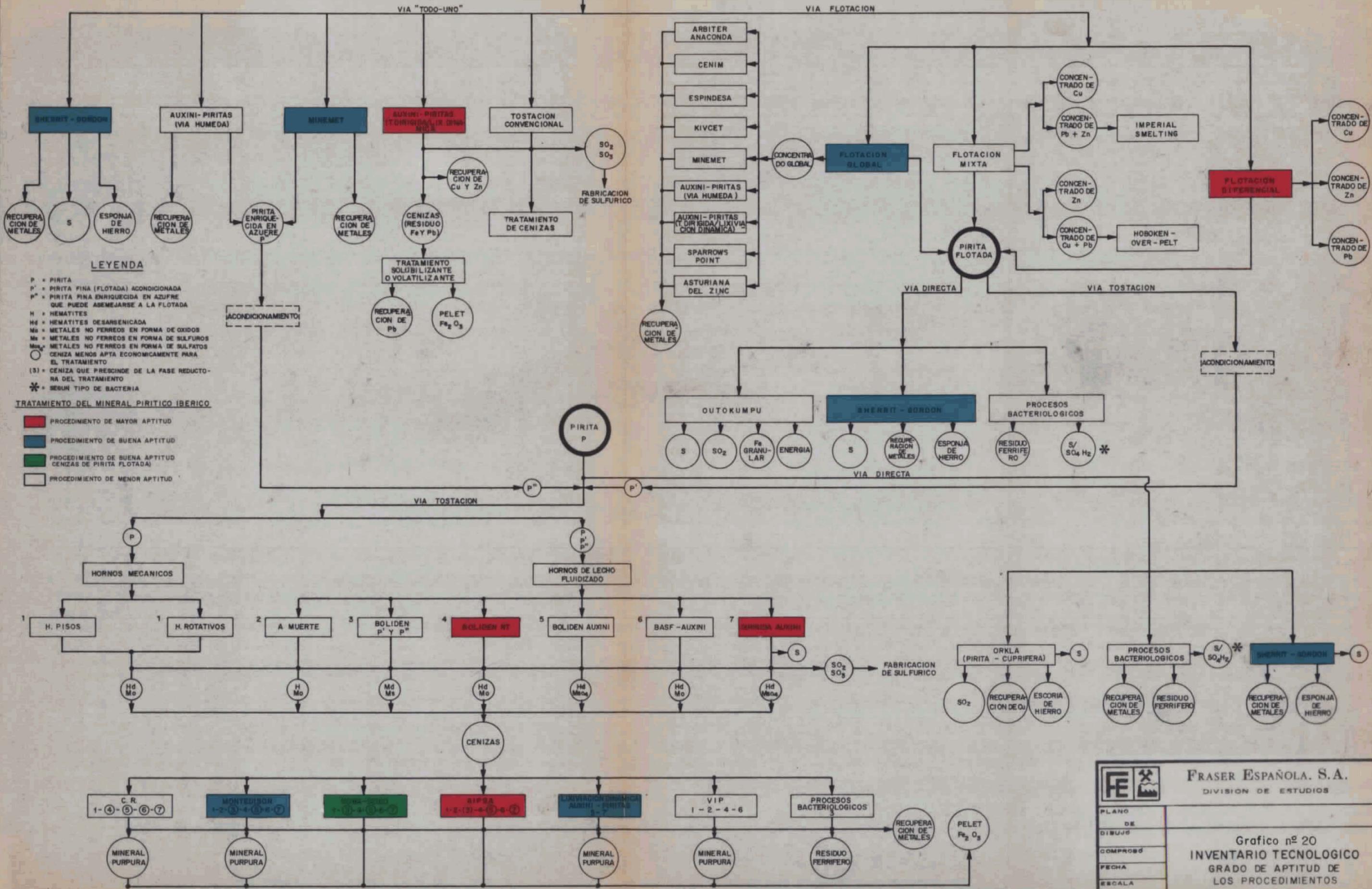
FRASER ESPAÑOLA, S.A.
DIVISION DE ESTUDIOS

PLANO
DE
SITIO
CONFINES
FECHA
ESCALA

GRAFICO Nº 19

PONDERACION DE ALGUNOS DE LOS
CONCEPTOS MAS RELEVANTES DE
LOS PROCESOS TECNOLÓGICOS
INVENTARIADOS

MINERAL PIRITICO COMPLEJO



LEYENDA

- P = PIRITA
- P' = PIRITA FINA (FLOTADA) ACONDICIONADA
- P'' = PIRITA FINA ENRIQUECIDA EN AZUFRE QUE PUEDE ASEMSEJARSE A LA FLOTADA
- H = HEMATITES
- Hd = HEMATITES DESARRENICADA
- Me = METALES NO FERREDS EN FORMA DE OXIDOS
- Ms = METALES NO FERREDS EN FORMA DE SULFUROS
- Mos = METALES NO FERREDS EN FORMA DE SULFATOS
- Mo = CENIZA MENOS APTA ECONOMICAMENTE PARA EL TRATAMIENTO
- (S) = CENIZA QUE PRESCINDE DE LA FASE REDUCTORA DEL TRATAMIENTO
- * = SEGUN TIPO DE BACTERIA

TRATAMIENTO DEL MINERAL PIRITICO IBERICO

- PROCEDIMIENTO DE MAYOR APTITUD
- PROCEDIMIENTO DE BUENA APTITUD
- PROCEDIMIENTO DE BUENA APTITUD CENIZAS DE PIRITA FLOTADA
- PROCEDIMIENTO DE MENOR APTITUD

FRASER ESPAÑOLA. S.A.
DIVISION DE ESTUDIOS

PLANO DE DIBUJO COMPROB FECHA ESCALA

Grafico nº 20
INVENTARIO TECNOLÓGICO
GRADO DE APTITUD DE
LOS PROCEDIMIENTOS