

10579

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

T O M O I

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

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/<br>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. 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 |

## 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

	<u>Página</u>
2. Procedimiento Orkla.	94
3. Procedimientos bacteriológicos.	100
4. Procedimiento Sherrit - Gordon.	103
5. Perspectivas de aplicación práctica.	104
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES TECNOLÓGICAS.	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

## INTRODUCCION

## 1. PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO.

Desde el punto de vista industrial, la pirita ha sido considerada tradicionalmente como materia prima de azufre; el hecho cierto de que, en la actualidad, la obtención de productos sulfurados sea más rentable a partir del azufre elemental que a partir de la pirita, hace necesario cambiar la concepción tradicional y considerar a la pirita como mena de metales no férreos e, incluso, como materia mineral susceptible de ser utilizada en siderurgia.

Cada mineral pirítico, excepto su composición química mayoritaria de bisulfuro de hierro no estequiométrico, es diferente y exige un estudio técnico y un tratamiento distinto. Estos factores diferenciales se basan en su composición química total, su estructura mineralógica y sus propiedades físicas, además de su localización, origen, características económicas de su obtención, etc.

Los minerales piríticos del S. O. español están constituidos, básicamente, por un sulfuro de hierro complejo con cantidades variables de cobre, plomo, cinc, arsénico, antimonio, cobalto, oro y plata, así como sílice, alúmina, óxidos de calcio y magnesio, etc. Esta composición tan "sui generis" es la que condiciona su tratamiento parcial o total y la que da a nuestras piritas unas características realmente difíciles.

De estos elementos todos son útiles en potencia. Incluso el grado de

aprovechamiento de alguno de ellos sirve de indicador de la economía de un país. En cambio, la aparición conjunta de otros - arsénico y antimonio- entraña una gran dificultad, tanto técnica como económica, para el posterior tratamiento.

Como consecuencia de lo anteriormente expuesto, e insistiendo en la idea del aprovechamiento integral de los sulfuros piríticos, surge la necesidad de analizar todos y cada uno de los procesos encaminados a tal fin. Para ello se ha elaborado un cuadro que contempla las posibilidades totales o parciales de tratamiento de estos minerales (Gráfico nº 1). En dicho cuadro se recogen la mayoría de los procedimientos que actualmente se conocen - independientemente del grado de desarrollo - industrial, planta - piloto o laboratorio- en que se encuentren.

## 2. OBJETIVOS Y METODOLOGIA DEL ESTUDIO.

El objetivo fundamental planteado en la presente subfase es determinar las limitaciones eminentemente tecnológicas que presentan cada uno de los procesos comprendidos en el inventario previamente elaborado. En este sentido se establecerán una serie de características inherentes a un determinado proceso o tratamiento a través del análisis crítico de los siguientes apartados :

- Producto de partida.
- Condiciones de aplicación.
- Situación tecnológica actual.
- Descripción del proceso.
- Resultados.
- Resumen y conclusiones.

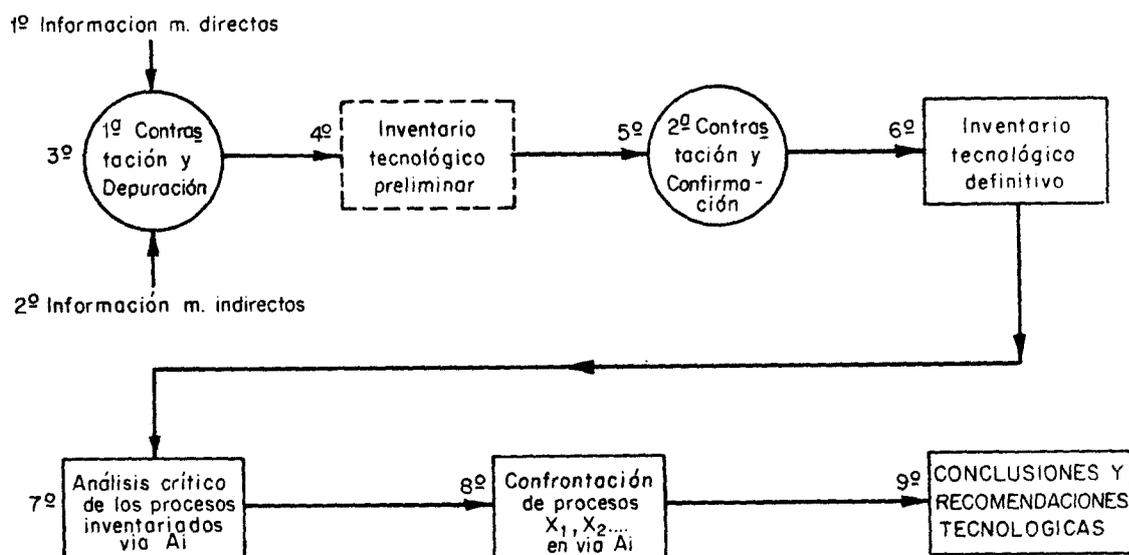
Una vez matizadas las características de los respectivos procesos, se tendrá formalizada la base de confrontación exigible para su mutua comparación, siempre dentro de líneas de tratamiento homogéneas. Se entiende por estas últimas cada una de las posibles vías de actuación consideradas en el cuadro.

Cabe significar, por otra parte, que la investigación se efectuará en origen sobre el mineral pirítico complejo, auténtico protagonista del estudio. Tras el oportuno análisis de sus vías de tratamiento "todo - uno" y flotación, se accederá a las correspondientes a pirita granular, vías directa y de tostación. En esta etapa se considerará, asimismo, la posibilidad de tratamiento de aque-

lla pirita flotada procedente de la vía flotación del mineral pirítico complejo y que, debidamente acondicionada, es susceptible de considerarse semejante a ésta desde el punto de vista del comportamiento posterior en hornos de turbulencia.

Se contemplarán, por último, los procesos dirigidos al tratamiento de cenizas, colofón imprescindible del pretendido aprovechamiento integral. La posibilidad de recuperar una serie de metales, de los que el país es deficitario, y llegar a un mineral de hierro o "pelet" de calidad siderúrgica, evidencia la necesidad de procurar una adecuada investigación sobre estos procedimientos.

La metodología, en definitiva, a través de la cual se desarrolla esta subfase, comprenderá las etapas que a continuación se detallan :



1º. Información por medios directos.

Comprende la recopilación de información referente a procesos tecnológicos mediante :

- Visitas a instalaciones.
- Entrevistas abiertas con expertos.
- Correspondencia con el extranjero.

2º. Información por medios indirectos.

Comprende la recopilación de información referente a procesos tecnológicos mediante :

- Tratamiento de publicaciones españolas y extranjeras.
- Tratamiento de informes, estudios y proyectos.

3º. Primera contrastación y depuración.

Sobre el conjunto de la información recabada, se efectuará un examen minucioso cuyo resultado será una primera aproximación del inventario tecnológico.

4º. Inventario tecnológico preliminar.

Elemento de trabajo susceptible de reestructurar y modificar hasta el nivel de detalle oportuno.

5º. Segunda contrastación y confirmación.

Sobre el inventario tecnológico preliminar se efectuarán, por expertos, todas las precisiones y consideraciones que, con -

la profundidad que se exija, den como resultado un inventario tecnológico definitivo.

6º. Inventario tecnológico definitivo.

Cuadro exhaustivo de posibilidades tecnológicas independientemente de su grado de desarrollo. Constituye el punto de partida para la elaboración de las tres etapas siguientes.

7º. Análisis crítico de los procesos inventariados vía  $A_i$ .

Establecimiento de características inherentes a un proceso  $x_i$  vía  $A_i$ , a través del estudio de los apartados ya reflejados con anterioridad. Tales características permitirán la confrontación de los procesos incluidos en una misma vía de tratamiento.

8º. Perspectivas de aplicación práctica (de los procesos  $x_1, x_2 \dots$  en vía  $A_i$ ).

Confrontación entre las posibilidades de aplicación que presenten los distintos procesos, incluidos en una misma vía de tratamiento en virtud de las características propias de cada uno de ellos.

9º. Conclusiones y recomendaciones tecnológicas.

Resultado final de la presente subfase, donde quedarán determinadas explícitamente las limitaciones eminentemente tecnológicas que presenten cada uno de los procesos comprendidos en el inventario tecnológico, bajo el punto de vista de los sulfuros piríticos españoles.

MINERAL PIRITICO COMPLEJO

Desde el punto de vista del aprovechamiento integral, se entiende por mineral pirítico complejo aquel cuyo contenido en  $\text{Cu} + \text{Pb} + \text{Zn}$  es superior al 5 %.

Además de la pirita, las especies fundamentales de estos complejos son galena, blenda y calcopirita, o solo dos de ellas. En consecuencia, azufre, hierro, cinc, plomo y cobre son los elementos macroconstituyentes de estos minerales. Asimismo, cabe destacar, generalmente, la presencia de arsénico, antimonio, manganeso, metales preciosos, cobalto, cadmio, sílice y óxidos de calcio y magnesio.

A título orientativo, se refleja a continuación la composición química media del mineral pirítico complejo del criadero de Sotiel, que es la más completa de las publicadas :

Cobre .....	0,55 %
Plomo .....	1,36 %
Cinc .....	4,25 %
Azufre .....	43,63 %
Hierro .....	39,63 %
Arsénico .....	0,37 %
Manganeso .....	0,12 %
Níquel .....	270 ppm
Oro .....	0,12 ppm
Plata .....	39 ppm
Bismuto .....	22 ppm
Cobalto .....	120 ppm
Cadmio .....	30 ppm

Selenio .....	80	ppm
Antimonio .....	0,12	%
Sílice .....	2,24	%
Oxido de calcio .....	0,55	%
Oxido de magnesio ..	0,52	%

Existen dos grandes vías de tratamiento para el mineral pirítico complejo : VIA TODO UNO y VIA FLOTACION, cuyo análisis será abordado en los capítulos siguientes.

CAPITULO I. - VIA TODO - UNO

## 1. INTRODUCCION

Dentro del esquema de beneficio de los minerales piríticos complejos, se entiende por Vía "Todo-Uno" aquella que engloba a una serie de procedimientos piro e hidrometalúrgicos que son aplicados directamente, sin necesidad de un tratamiento de concentración previo.

Entre los procedimientos hidrometalúrgicos, se analizarán los procesos Sherrit-Gordon, Auxini-Piritas y Minemet que pueden implicar, en determinados casos, la previa descomposición térmica del mineral. Estos procedimientos, aparte de la recuperación de los metales presentes en el mineral, llevan consigo la aparición de un azufre en forma elemental o de un residuo pirítico enriquecido en azufre.

Potr otro lado se contemplarán los procedimientos pirometalúrgicos, basados en la tostación del mineral y posterior tratamiento de sus cenizas. El procedimiento de la tostación convencional del mineral -en una o dos etapas- y ulterior tratamiento de sus cenizas, no parece viable para los minerales piríticos complejos ya que el residuo ferrífero obtenido no presentaría las características, químicas y físicas, exigidas por la industria siderúrgica.

Cabe destacar, como aplicación concreta de los procesos pirometalúrgicos, el procedimiento desarrollado por Auxini-Piritas dirigido, concretamente, al aprovechamiento de los minerales complejos ibéricos.

Consecuencia ineludible de la realización de estos procesos piro-metalúrgicos, es la aparición, en la etapa de tostación, de un gas  $\text{SO}_2$  cuya inmediata aplicación es la fabricación de sulfúrico.

El aprovechamiento integral de los minerales piríticos complejos por la Vía "Todo-Uno" no está, en la actualidad, desarrollado industrialmente. La implantación intensa de estos métodos a escala industrial provocaría la aparición masiva de una cantidad de azufre -bien como tal o en forma de  $\text{SO}_2$ - con los consiguientes problemas que se plantearían en los mercados de azufre o de ácido sulfúrico.

## 2. PROCEDIMIENTO SHERRIT - GORDON.

### - Producto de partida :

Mineral pirítico complejo conteniendo diferentes impurezas de metales no férreos. El procedimiento es, asimismo, aplicable a piritas puras o casi puras omitiendo algunas de las etapas que requiere el tratamiento de minerales complejos.

En los ensayos realizados por este procedimiento, se considera como producto de partida un mineral de composición similar en algunos aspectos, a la de una pirita ibérica. Recientemente se han realizado ensayos con complejos españoles y, aunque se carece de información sobre los mismos, parece razonable pensar que los resultados sean satisfactorios.

El análisis químico de un mineral sobre el que, posteriormente se obtendrán resultados, es el siguiente :

Fe .....	43,1	%
S .....	50,5	%
Cu .....	0,3	%
Zn .....	2,2	%
Ni .....	0,03	%
Co .....	0,05	%
Pb .....	1,4	%
As .....	0,4	%
Ag .....	44	g/t
Insol. ....	1,8	%

- Condiciones de aplicación :

El procedimiento implica la descomposición térmica de la piritita en pirrotita artificial y azufre elemental.

Requiere altas presiones de trabajo, sobre todo en la fase de oxidación acuosa de la pirrotita, lo que origina que la tecnología sea complicada y que las inversiones necesarias sean elevadas. Frente a esto, presenta la indudable ventaja de obtener azufre, del que una cantidad apreciable se recupera como azufre elemental, y de conseguir hierro muy puro.

- Situación tecnológica actual :

El procedimiento está desarrollado a escala de laboratorio por la Sherrit - Gordon Mines Ltd., en Canadá. También ha sido experimentado para el tratamiento de concentrados de sulfuros de cinc, níquel, cobalto, plomo y cobre.

- Descripción del proceso :

El proceso consta, esencialmente, de las siguientes etapas básicas :

- 1º) Descomposición térmica, a baja temperatura, de la piritita para obtener azufre elemental y monosulfuro de hierro o pirrotita artificial.
- 2º) Oxidación acuosa de la pirrotita a óxido de hierro hidratado y azufre elemental.

- 3º) Disolución del óxido de hierro hidratado y metales no férricos, purificación e hidrólisis del sulfato férrico.
- 4º) Preparación de un mineral de hierro apto para la siderurgia.

La reacción principal que tiene lugar en la primera etapa puede representarse por la siguiente ecuación :



aunque en presencia de vapor pueden ocurrir otras diversas reacciones en las que se forma ácido sulfúrico, sulfuro de hidrógeno, dióxido de azufre, etc. No obstante, cuando se emplean temperaturas y concentraciones de vapor relativamente bajas, solamente se encuentran en el gas de salida pequeñas cantidades de estas sustancias.

En el trabajo experimental inicial se usaba, en el reactor, la atmósfera que proporciona el gas natural completamente quemado; no obstante se propone usar Bunker C fuel oil para cualquier escala de trabajo. Han sido investigadas la influencia de la temperatura, la velocidad del flujo gaseoso y el tamaño de partícula del material del lecho sobre la velocidad de separación de azufre elemental, demostrándose que la temperatura es la variable de mayor importancia.

Una relación molar azufre/hierro de 1,2 : 1,0 es suficiente para que el tratamiento de oxidación acuosa sea eficaz, y esta

condición es fácilmente obtenible a 704° C con 30 minutos de tiempo de residencia. La experimentación demuestra que se separa el 40 - 45 % del azufre total del cual el 85 % es azufre elemental, 10 % como azufre sulfuro y 5 % como dióxido de azufre.

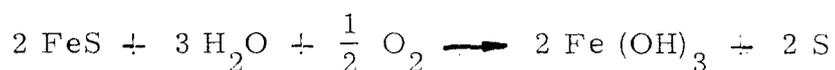
En el esquema para una planta actual se propone que las pirritas sean inicialmente secadas, en un lecho de desecación fluidizado, antes de que sean combinadas con los sulfuros sin reaccionar procedentes de la etapa de oxidación acuosa y alimentados al reactor de descomposición térmica. Este será del tipo de lecho fluidizado, y, puesto que la reacción es endotérmica, ha de aportarse un calor adicional por combustión directa de fuel o de gas natural en el lecho fluidizado. Los sólidos que descargan del reactor se alimentan a un tanque con agitador, donde se mezclan con la solución reciclada, antes de ser introducidos en el autoclave de oxidación acuosa.

Los gases que salen del reactor de descomposición térmica contienen azufre elemental, junto con pequeñas cantidades de otros compuestos sulfurados tales como sulfuros de hidrógeno, dióxido de azufre y sulfuro de carbonilo, este último en el caso de que hubiera habido presente algo de monóxido de carbono.

Se propone que los gases, después de ser despolvados en ciclones, pasen por una caldera recuperadora de calor y un precipitador electrostático, y de aquí a un convertidor catalítico

donde el dióxido de azufre y el sulfuro de hidrógeno se transforman en azufre elemental que puede ser recuperado en un condensador de azufre.

En la etapa de oxidación acuosa de la pirrotita, la reacción se realiza en ácido sulfúrico diluido o bien con una solución de lixiviación reciclada desde el autoclave de acero inoxidable, que, a su vez, está equipado con agitadores mecánicos.



El autoclave se carga con la solución, calentada a la temperatura adecuada, y se añade oxígeno. La investigación ha demostrado que el factor de mayor importancia en la oxidación es la transferencia de masa del oxígeno de la fase gaseosa a la superficie de la pirrotita. Por ello, al aumentar la presión de oxígeno o la agitación, se incrementa la cantidad de azufre elemental producido por unidad de tiempo. La influencia de la presión de oxígeno es más acusada entre 0 y 3,5 kg/cm<sup>2</sup> que entre 3,5 y 10,5 kg/cm<sup>2</sup>.

La temperatura óptima para la reacción es alrededor de 118° C, o sea por debajo del punto de fusión del azufre, aunque normalmente se realiza a 110° C, para asegurar que en ningún punto de la masa reactiva aparezca azufre fundido. Si se somete la solución lixivadora a 118° C durante un corto período de tiempo la velocidad de oxidación queda afectada de forma desfavorable, probablemente porque las partículas sólidas se re-

cubren de una capa de azufre. Inicialmente se requiere ácido sulfúrico para que comience la reacción, pero éste es regenerado en la reacción siguiente y el proceso llega a ser autosostenido. La solución lixiviadora reciclada, que contiene aproximadamente 20 gr/l de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , puede sustituir con éxito al ácido sulfúrico. También se ha investigado la influencia de varios agentes de activación de superficie sobre la velocidad de formación de azufre comprobándose que la cantidad de azufre formado al cabo de una hora es aproximadamente un 20 % mayor que en ausencia de tales aditivos. No obstante, para tiempos largos, la influencia es menos pronunciada, pero bastante significativa.

Los estudios realizados indican que las condiciones óptimas son : temperatura 110° C, presión parcial de oxígeno 10,5 kg/cm<sup>2</sup> y 40 % de sólidos contenidos en la mezcla inicial. El reciclar la solución lixiviadora es también importante. Bajo estas condiciones tiene lugar una rápida oxidación inicial y basta una hora para transformar en azufre elemental el 70% del azufre sulfuro. Finalmente, el azufre formado se separa por flotación y granulación, ya que este último procedimiento es el que da mejores resultados. Para ello, se calienta la mezcla, después de oxidada, por encima del punto de fusión del azufre y entonces se enfría con agitación para formar los gránulos de azufre.

En la práctica, se ha propuesto un autoclave de tres compartimientos, hecho de acero al carbono con un revestimiento de -

plomo resistente a los ácidos, siendo los recipientes similares a otros ya utilizados en la Sherrit - Gordon para la lixiviación ácida de concentrados de níquel y cobalto. La suspensión de monosulfuro de hierro es bombeada hasta el autoclave mediante una bomba especial de alta presión, junto con aire a  $56,2 \text{ kg/cm}^2$  de presión manométrica para proporcionar la sobrepresión de oxígeno requerida. El aire comprimido se conduce mediante una turbina, de forma tal que recupera el calor perdido por la caldera a fin de generar todo el vapor requerido en el procedimiento.

Para evitar que en el interior del autoclave se alcancen temperaturas superiores a  $110^\circ \text{C}$ , el aparato va provisto de un serpentín de refrigeración hecho de titanio, que permite eliminar el calor de reacción.

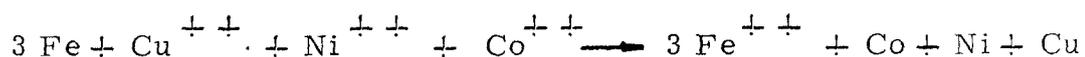
La separación del azufre puede conseguirse calentando la suspensión del reactor hasta unos  $126^\circ \text{C}$ ; entonces, mediante un enfriamiento flash bajo condiciones controladas, se forman pelets de azufre elemental junto con el sulfuro sin reaccionar. Un tamiz de 28 mallas separa los pelets de azufre de la solución y del óxido de hierro hidratado. En un circuito de purificación se funde el azufre con agua caliente a  $150^\circ \text{C}$  para formar una suspensión que se filtra a presión para recuperar, aproximadamente, el 95 % del azufre elemental presente como producto puro. El residuo de la filtración caliente se tritura y se recicla a la etapa de descomposición térmica, puesto que hay presente pirita y pirrotita sin reaccionar y algo de azufre

elemental. Esta es la técnica usada para piritas puras; no obstante, si las piritas contienen otros contaminantes, se sigue un método diferente -que se esboza después- que permite recuperar estos productos.

En la etapa de disolución del óxido de hierro hidratado, la suspensión caliente del autoclave se expansiona bruscamente (por flash) a la presión atmosférica y se diluye con el líquido reciclado de la subsiguiente etapa de hidrólisis. La suspensión diluída se introduce en la torre de disolución del hierro, que es una columna en contracorriente de siete platos, construida de acero templado y revestida con caucho y ladrillo resistente a los ácidos. Los gases de  $\text{SO}_2$  procedentes de la etapa de calcinación reaccionan con el hierro y la totalidad se disuelve como sulfato ferroso, mientras que los otros componentes permanecen inatacados, y pueden ser separados por filtración. El residuo, que contiene el azufre, es después calentado hasta  $149^\circ \text{C}$ , superior al punto de fusión del azufre; se enfría después rápidamente y se tamiza para recuperar el sulfuro que no ha reaccionado y el azufre elemental. Este último tiene la forma de pelet y se trata del modo descrito anteriormente para recuperar el azufre. El sólido residual después de este tratamiento, contiene todo el plomo como sulfato de plomo, los metales preciosos y la ganga, todo lo cual puede ser utilizado en la fundición de plomo.

El filtrado contiene una solución de hierro, junto con el cinc, el cobalto y el cobre contenido en el mineral. El cinc es sepa

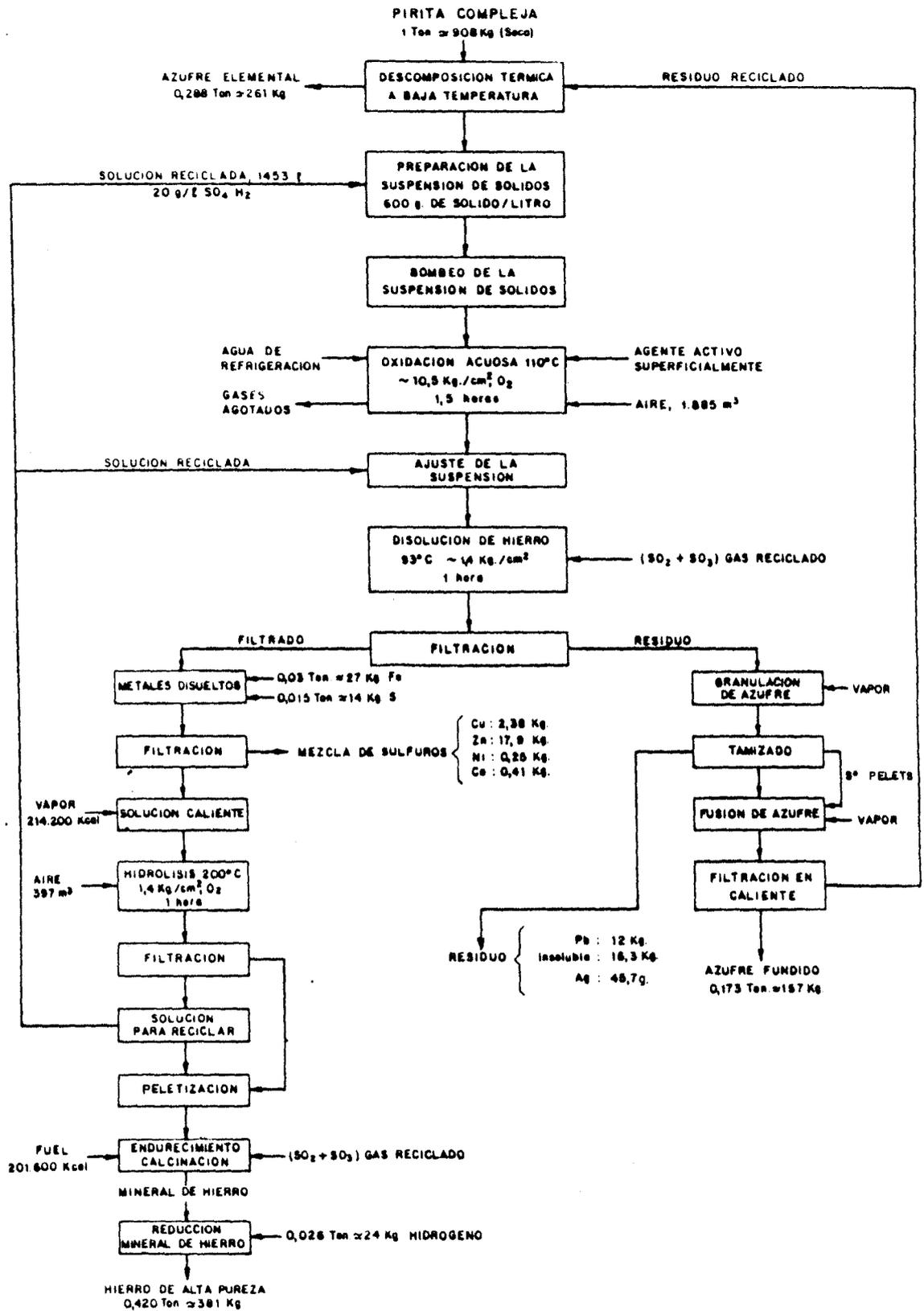
rado como sulfuro y el cobre, níquel y cobalto por adición de esponja de hierro dividida.



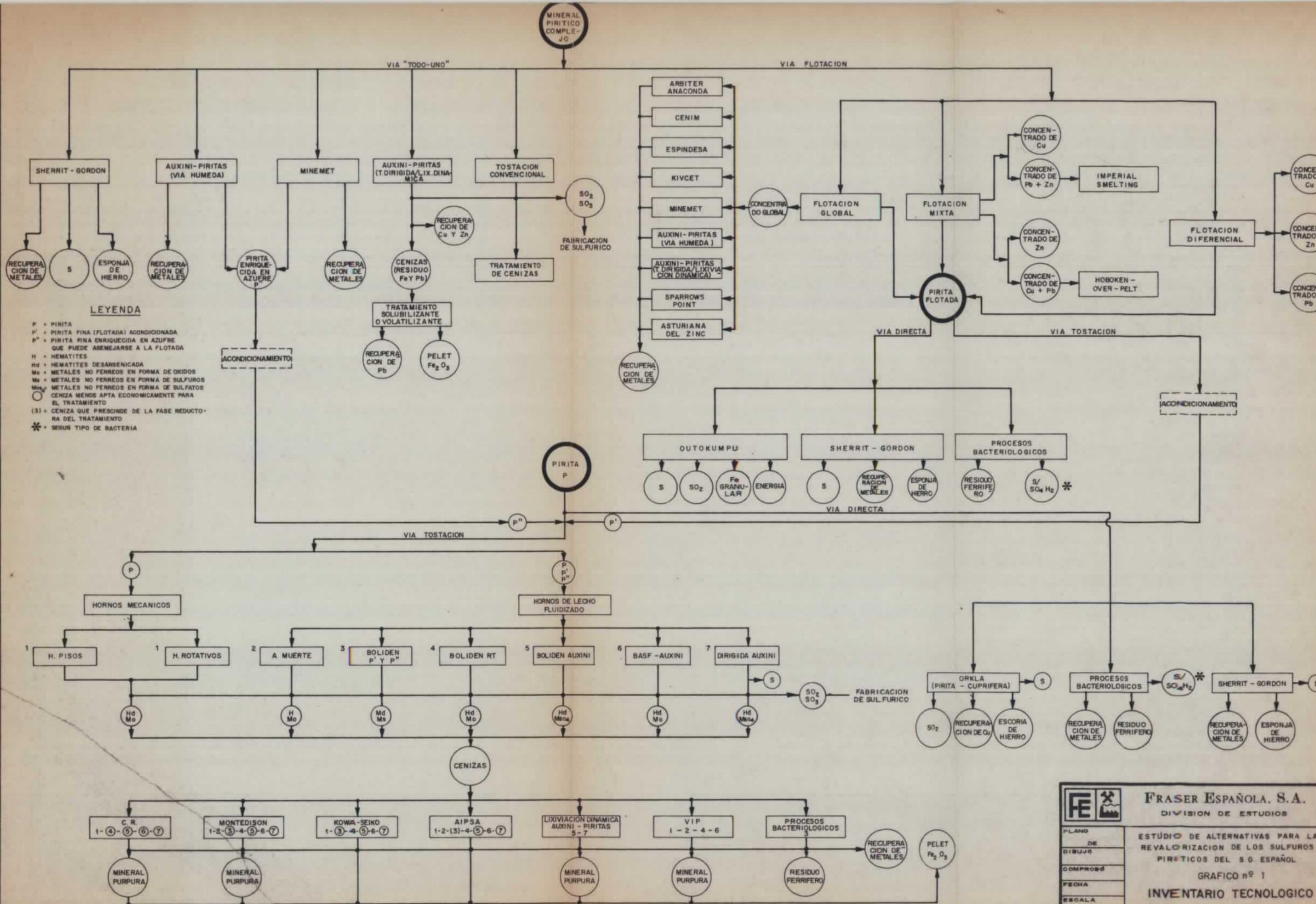
Después de la filtración a presión, para separar estos metales semipreciosos, el hierro es hidrolizado a 204° C en una torre - revestida de plomo y de ladrillo resistente a los ácidos. La - presencia de aire convierte el hierro ferroso en férrico y se - precipita una mezcla de sulfato básico de hierro y óxido de - hierro hidratado.

Por último, durante la etapa de preparación de un mineral de - hierro apto para la siderurgia, el óxido de hierro hidratado, - obtenido a partir de piritas típicas, o la mezcla de óxido y de - sulfato, obtenida a partir de las piritas complejas, se calcina a 980° C para separar cualquier resto de azufre, y después - se somete al tratamiento convencional de reducción para obtener esponja de hierro. Se ha comprobado que es mejor peletizar el óxido de hierro hidratado, antes de calcinarlo.

A continuación, se refleja el procedimiento Sherrit - Gordon en un diagrama de bloques. (Gráfico nº 2).



	FRASER ESPAÑOLA S.A.	
	DIVISION DE ESTUDIOS	
	PLANO DE	
	DIBUJO	
	COMPROBADO	
FECHA		
FABRICA		
GRAFICO Nº 2		
PROCEDIMIENTO SHERRIT-GORDON		
(MINERALES COMPLEJOS)		



**LEYENDA**

- P = PIRITA
- P' = PIRITA FINA (FLOTADA) ACONDICIONADA
- P'' = PIRITA FINA ENRIQUECIDA EN AZUFRE QUE PUEDE ASEMEJARSE A LA FLOTADA
- H = HEMATITES
- Hd = HEMATITES DESARSENICADA
- Me = METALES NO FERREOS EN FORMA DE OXIDOS
- Ms = METALES NO FERREOS EN FORMA DE SULFUROS
- Mh = METALES NO FERREOS EN FORMA DE SULFATOS
- = CENIZA MENOS APTA ECONOMICAMENTE PARA EL TRATAMIENTO
- (3) = CENIZA QUE PRECINDE DE LA FASE REDUCTORA DEL TRATAMIENTO
- \* = SEGUN TIPO DE BACTERIA

<b>FRASER ESPAÑOLA. S.A.</b> DIVISION DE ESTUDIOS	
PLANO DE DIBUJO COMPROBADO FECHA ESCALA	ESTUDIO DE ALTERNATIVAS PARA LA REVALORIZACION DE LOS SULFUROS PIRITICOS DEL S.O. ESPAÑOL GRAFICO nº 1 INVENTARIO TECNOLÓGICO

## - Resultados :

El procedimiento Sherrit - Gordon, obtiene, fundamentalmente, azufre en forma elemental y hierro de alta pureza. Las recuperaciones conseguidas por este proceso están próximas al 98 % de hierro, 91 % de azufre en forma elemental y 90 % de metales no férreos.

En el supuesto del tratamiento de 1 Ton  $\approx$  908 kg. de piritita de la composición ya señalada, las cantidades de productos obtenidos son las que figuran en el diagrama anterior. La composición química de estos productos -incluída la pirrotita (monosulfuro de hierro) resultante de la primera etapa del proceso- es la que a continuación se relaciona :

	<u>Monosulfuro de hierro</u>	<u>Azufre elemental</u>	<u>Esponja de hierro</u>	<u>Polvo de hierro de alta pureza</u>
Fe . . . .	55,10 %		91,5 %	99,9 %
S . . . .	36,50 %	99,5%	0,005%	0,007%
Cu . . . .	0,40 %		0,002%	0,002%
Zn . . . .	2,50 %		0,005%	0,005%
Ni . . . .	0,04 %		-	-
Co . . . .	0,06 %		-	-
Pb . . . .	2,50 %		-	-
Ag . . . .	58 g/t		-	-
As . . . .	0,005%		0,01 %	0,002%
Insol . .	2,70 %		-	0,003%

- Resumen y conclusiones :

La buena calidad de los productos obtenidos viene contrarrestada por la complicada tecnología del proceso, la elevada inversión necesaria y, sobre todo, por su nulo desarrollo a escala industrial.

Sin embargo, se presenta como muy atractivo el hecho de obtener de la pirita casi todo su azufre en forma elemental y un hierro de elevada pureza. En este sentido, cabe señalar que la posibilidad de disminuir los costes de las materias primas, el acceso a los mercados de azufre y esponja de hierro y la posibilidad de ubicación de la planta donde los costes de energía no sean excesivos, serían condiciones indispensables para un proyecto económicamente sugestivo. Por otra parte, como el mercado del polvo de hierro es limitado, una planta que produzca tanto polvo de hierro como esponja de hierro de alta calidad, puede constituir, también, un proyecto rentable. Asimismo, capacidades instaladas superiores a las 500.000 t/año de pirita mejorarán la economía del proceso.

Por todo lo anterior y, teniendo en cuenta la posibilidad de que el procedimiento pueda dar resultados satisfactorios con complejos españoles, no parece oportuno negarle un futuro prometedor.

Finalmente, a título orientativo, la inversión necesaria para una planta que tratara 1.000.000 t/año de pirita, podría cifrarse en unos 6.500 millones de pts. sin contar los costes de desarrollo del procedimiento ni los de "royalties".

### 3. PROCEDIMIENTO AUXINI - PIRITAS (VIA HUMEDA).

- Producto de partida :

El procedimiento es adecuado para el tratamiento de minerales piríticos complejos del tipo ibérico y de concentrados procedentes de flotación global. Fundamentalmente ha sido ensayado con pirrotitas procedentes de la desulfuración de una pirita compleja. El análisis químico de una pirrotita de esta procedencia, puede ser el siguiente :

S .....	32,8	%
Fe .....	48,5	%
Cu .....	0,75	%
Zn .....	8,6	%
Pb .....	3,3	%
Insol .....	5,3	%
CaO, MgO, etc. ....	0,9	%

- Condiciones de aplicación :

El proceso de vía húmeda desarrollado por Auxini-Piritas viene a resolver los problemas tecnológicos derivados de las altas presiones necesarias en la etapa de oxidación acuosa del procedimiento Sherrit - Gordon, ya que, para conseguir rendimientos en azufre superiores al 90 - 95 %, no necesita utilizar presión.

Por otra parte, el procedimiento permite operar con sustanciales economías de calor ya que el calor recuperado en el

enfriamiento de la lejía de salida del reactor de oxidación se utiliza en el precalentamiento de la disolución oxidante. Asimismo, el calor empleado en la vaporización de la disolución de cloruro ferroso y descomposición térmica de éste se utiliza parcialmente en el precalentamiento del aire empleado en la descomposición y, el resto, también en el calentamiento de la disolución oxidante.

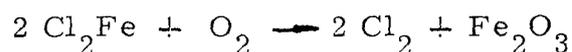
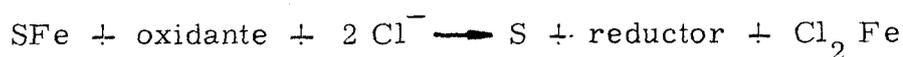
- Situación tecnológica actual :

El presente procedimiento sólo ha sido ensayado a escala de laboratorio.

- Descripción del proceso :

Se caracteriza, fundamentalmente, porque el mineral parcialmente desulfurado se somete a un tratamiento de oxidación selectiva en un medio clorurado - oxidante, de forma tal que se obtiene azufre elemental y una solución que contiene los metales impregnantes en forma de cloruros que, después, se divide en dos corrientes ; una de ellas, previa regeneración del oxidante, se recircula al tratamiento de oxidación y, de la otra, se extraen los metales y el óxido férrico así como  $\text{Cl}_2$  y vapor de agua incorporando estos últimos a la corriente destinada a recirculación, junto con la adicción complementaria del  $\text{Cl}_2$  estequiométrico correspondiente al cinc y al plomo recuperados, con lo que se regenera su capacidad de oxidación original.

El procedimiento está basado en suprimir el proceso de hidrólisis de los sulfuros metálicos, al mismo tiempo que utiliza agentes oxidante selectivos, en un medio clorurado. Una vez agotado el oxidante, se le regenera con el  $\text{Cl}_2$  procedente de la descomposición térmica del  $\text{Cl}_2\text{Fe}$  formado en la reacción de oxidación de la pirrotita. En esquema, las transformaciones experimentadas, en medio acuoso, por la pirrotita y productos subsiguientes son :



Es decir, la descomposición térmica del cloruro ferroso proporciona el  $\text{Cl}_2$  necesario, con excepción de las pérdidas estequiométricas derivadas de la recuperación convencional de los metales no férreos, y conduce a un óxido férrico de excepcional calidad siderúrgica.

Simultáneamente con la primera reacción anterior se verifican las análogas de los sulfuros metálicos de forma tal que pasan a la disolución la totalidad de los metales, mientras que el azufre elemental queda con la fracción silíceo de la pirita de la que es fácilmente separable, dada la relativamente pequeña cantidad de aquélla.

Como oxidantes se emplean ácido nítrico, nitratos, sales férricas, etc. en solución acuosa, con concentraciones que varían

según la naturaleza del mismo. Para el caso del ácido nítrico y nitratos la concentración más aconsejable es de 5 a 15 %, mientras que cuando se emplean sales férricas la concentración es de 100 a 200 gr. de ion  $\text{Fe}^{+3}$  por litro. La presencia de cloruros es necesaria tanto para transformar el hierro pirítico en  $\text{Cl}_2\text{Fe}$ , como por ejercer una acción coadyuvante reguladora del propio proceso de oxidación. La cantidad de estos iones  $\text{Cl}^-$  viene determinada por las exigencias estequiométricas del hierro contenido en la pirrotita. Cuando se emplea el ion  $\text{Fe}^{+3}$  como oxidante, éste puede ser aportado en forma de nitrato, cloruro o sulfato, preferiblemente los dos primeros, dada la presencia de plomo cuyo sulfato es insoluble : en el caso del nitrato, porque se aportan dos iones oxidantes, si bien la adición de  $\text{Cl}^-$  debe hacerse entonces en forma de  $\text{ClH}$ , y en el caso del cloruro, porque se aporta simultáneamente el ion  $\text{Cl}^-$  y el oxidante.

La temperatura a que se realiza el proceso oscila entre 50° y 100° C, preferiblemente entre 85° C y 98° C, no siendo necesario utilizar presión para conseguir rendimientos en azufre superiores al 90 - 95 %. Sin embargo, nada impide utilizar presión si se quiere acelerar el proceso de ataque del mineral. En todo caso, conviene operar a reflujo, para evitar pérdidas de agua que determinarían una concentración excesiva del oxidante, con el consiguiente riesgo de que parte del azufre elemental se oxide a sulfato.

La relación sólido/líquido puede variar, entre límites amplísimos, siendo preferible operar con valores entre 1/3 a 1/7, -

dependiendo en todo caso de la concentración de oxidante en la disolución inicial.

Operando con especies químicas puras y con pirrotitas procedentes de piritas complejas, se ha podido comprobar que la presencia de determinados iones, como pueden ser cobre, plata, cerio y talio, catalizan la reacción de oxidación de los sulfuros de hierro y de cinc, por lo que es de gran interés su presencia por adición de los mismos en el agente oxidante. Como quiera que alguno de éstos se encuentran en el mineral de partida y aparecerán en la disolución, resulta muy ventajoso no llevar la totalidad de la disolución formada en el tratamiento de oxidación -reacción primera antes citada- a las etapas posteriores de recuperación de metales, sino que a la salida del reactor de oxidación, y previa separación del azufre e insoluble primero, y del  $\text{Cl}_2\text{Pb}$  después, la solución desplomizada se divide en dos corrientes. Una de ellas se oxida y se devuelve directamente al reactor de oxidación de pirrotita o piritita parcialmente desulfurada, y la otra, que contiene la totalidad de los metales disueltos, se somete a los diferentes procesos de recuperación de los mismos por métodos conocidos -cementación para el cobre, plata, etc. y cambio iónico para cinc, cadmio, restos de plomo, etc. - y, por último, a la descomposición térmica del  $\text{Cl}_2\text{Fe}$  final, en exceso de aire, a temperaturas comprendidas entre  $350^\circ$  y  $650^\circ$  C, preferiblemente entre  $500^\circ$  y  $600^\circ$  C. De este modo se obtiene óxido férrico de calidad siderúrgica y el cloro estequiométrico del mismo que se vuelve a emplear en la oxidación de la corriente de disoluciones que se recircula.

- Resultados :

En el supuesto del tratamiento de una muestra de 100 kg. de -  
pirrotita de la composición ya señalada, la marcha del proce-  
so y los resultados obtenidos figuran a continuación :

- . Se trata esta muestra de pirrotita durante 3 horas a 95° C  
con 625 l. de una disolución que contiene :

$\text{Fe}^{+3}$ .....	183,00 gr/l.
$\text{Zn}^{+2}$ .....	30,60 gr/l.
$\text{Pb}^{+2}$ .....	0,98 gr/l.
$\text{Cu}^{+2}$ .....	2,73 gr/l.
$\text{Cl}^{-}$ .....	382,70 gr/l.

- . Ultimando el tratamiento se filtra en caliente obteniendo -  
un residuo sólido de unos 38 kg. cuya composición es :

Azufre elemental .....	85,00 %
Azufre sulfuro .....	0,60 %
Cinc .....	1,12 %
Cobre .....	0,05 %
Plomo .....	0,18 %
Insoluble .....	13,05 %

- . La solución filtrada se enfría con lo que precipitan 3,99 kg.  
de  $\text{Cl}_2\text{Pb}$  y se obtiene un volumen de  $\sim$  625 l. de diso-  
lución, cuya composición es :

$\text{Fe}^{+2}$ .....	261,00 gr/l.
$\text{Zn}^{+2}$ .....	43,70 gr/l.
$\text{Cu}^{+2}$ .....	3,91 gr/l.
$\text{Pb}^{+2}$ .....	1,40 gr/l.
$\text{Cl}^{-}$ .....	381,10 gr/l.

- . La disolución anterior se divide en dos corrientes : A y B; una de ellas (A), con un volumen total de 439 l., constituye la lejía de recirculación, mientras que el volumen restante (B) de 186 l., se destina al beneficio de la totalidad de sus componentes .
- . Realizada en B la separación de cobre por cementación, y de cinc y plomo por cambio iónico, por ejemplo, se obtiene un volumen de 186 l. de disolución, cuya composición es :

$\text{Fe}^{+2}$ .....	264,00 gr/l.
$\text{Cu}^{+2}$ .....	0,04 gr/l.
$\text{Cl}^{-}$ .....	331,55 gr/l.

- . La disolución anterior se vaporiza y descompone térmicamente con aire en exceso, proporcionando una corriente de vapor que contiene 186 kg. de vapor de agua y 62 kg. de cloro dejando 70,7 kg. de óxido férrico cuya composición es :

Hierro .....	69,10 %
Cobre .....	0,01 %
Oxígeno combinado .....	29,63 %
Otros .....	1,26 %

- . La corriente de vapor de agua y cloro, a la que se incorpora 10 kg. de  $\text{Cl}_2$ , se une a la fracción A de lejía, destinada a recirculación, regenerando la lejía de tratamiento.

El procedimiento es, asimismo, susceptible de aplicación a pirrotitas parcialmente oxidadas con la diferencia de que, junto con azufre elemental y el insoluble, queda un óxido de hierro que, después, hay que incorporar al óxido férrico obtenido en la descomposición térmica del  $\text{Cl}_2\text{Fe}$ . En este caso, para una pirrotita parcialmente tostada procedente de una pirita compleja y de la composición que a continuación se relaciona,

S .....	17,3 %
Fe (sulfuro) .....	21,9 %
Fe (óxido) .....	30,2 %
Pb .....	4,2 %
Cu .....	0,8 %
Zn .....	7,6 %
Insoluble .....	4,7 %
CaO, MgO, etc. ....	2,1 %

los resultados obtenidos serían los siguientes :

- . Se tratan 100 kg. de esta pirrotita durante 2,5 horas a 95° C con 500 l. de una disolución cuya composición es :

$\text{Fe}^{+3}$ .....	121,00 gr/l.
$\text{Zn}^{+2}$ .....	41,30 gr/l.
$\text{Pb}^{+2}$ .....	1,02 gr/l.
$\text{Cu}^{+2}$ .....	4,18 gr/l.
$\text{Cl}^{-}$ .....	280,00 gr/l.

- . Terminado el tratamiento se filtra en caliente obteniendo un residuo de unos 59 kg. cuya composición es :

Azufre elemental .....	28,90 %
Azufre sulfuro .....	0,17 %
Cinc .....	0,17 %
Cobre .....	0,05 %
Plomo .....	0,12 %
Hierro .....	51,20 %

- . De este residuo se separa el azufre por filtración, volatilización o extracción, obteniendo unos 43 kg. de un óxido de hierro cuya composición es :

Azufre sulfuro .....	0,23 %
Cinc .....	0,23 %
Cobre .....	0,07 %
Plomo .....	0,16 %
Hierro .....	70,20 %

- . Por enfriamiento de la lejía filtrada se separan 5,29 kg. de  $\text{Cl}_2\text{Pb}$  y la disolución, de 500 l., queda con la composición siguiente :

$\text{Fe}^{+2}$ .....	164,8 gr/l.
$\text{Zn}^{+2}$ .....	56,3 gr/l.
$\text{Cu}^{+2}$ .....	5,7 gr/l.
$\text{Pb}^{+2}$ .....	1,4 gr/l.
$\text{Cl}^-$ .....	277,3 gr/l.

- . La disolución anterior se descompone en dos corrientes, - una de 367 l., destinada a recirculación y el resto, de - 133 l., que se envía al beneficio de metales. Después de - separados Pb, Cu y Zn, la composición de esta lejía es :

$\text{Fe}^{+2}$ .....	169,80 gr/l.
$\text{Cu}^{+2}$ .....	0,40 gr/l.
$\text{Cl}^-$ .....	215,70 gr/l.

- . La descomposición térmica de estos 133 l. proporciona - 133 kg. de vapor de agua, 28,70 kg. de cloro y unos 34 kg. de óxido de hierro de composición :

Hierro .....	65,40 %
Cobre .....	0,02 %
Otros .....	6,10 %

- . Al mezclar este producto férreo con el residual de la extracción del azufre elemental se obtienen unos 77 kg. de óxidos de hierro cuya composición es :

Hierro .....	68,05 %
Azufre sulfuro .....	0,12 %
Cinc .....	0,12 %
Cobre .....	0,04 %
Plomo .....	0,08 %
Oxígeno combinado .....	28,88 %
Otros (CaO, MgO, etc.)	2,71 %

- . La corriente de  $\text{Cl}_2$  y vapor de agua, a la que se añaden - 8,2 kg. de  $\text{Cl}_2$ , se incorpora a los 367 l. de lejía de recirculación regenerando la lejía de oxidación inicial.

Como es natural, el tratamiento de oxidación de las piritas - impregnadas y complejas parcialmente desulfuradas también podría hacerse con  $\text{Cl}_3\text{Fe}$  fundido, operando para ello a la temperatura de fusión de este último y al terminar la reacción se separa el azufre por filtración o destilación. El residuo de -  $\text{Cl}_2\text{Fe}$  y cloruros metálicos, se disuelve en agua y se somete a las operaciones de recuperación de metales y regeneración del oxidante ya descritas.

- Resumen y conclusiones :

El procedimiento de vía húmeda investigado por Auxini-Piri--tas, presenta las ventajas de obtener un óxido férrico de excepcional calidad siderúrgica junto a unos rendimientos en azufre

superiores al 90 - 95 % sin, para ello, acudir al empleo de -  
elevadas previsiones de trabajo. Además, permite operar -  
con importantes economías de calor.

Sin embargo, como su desarrollo no ha pasado de ensayos de  
laboratorio, la extrapolación de los resultados al campo indus-  
trial constituye una incógnita, lo cual, unido a la falta de da--  
tos sobre la inversión necesaria a realizar, no permite sacar  
conclusiones concretas sobre el procedimiento.

#### 4. PROCEDIMIENTO MINEMET.

- Producto de partida :

Mineral pirítico complejo. El procedimiento es igualmente aplicable a concentrados procedentes de la flotación global de estos minerales.

En la actualidad, se vienen realizando ensayos sobre mineral pirítico complejo del criadero de Sotiel de la siguiente composición química media :

S .....	45,6	%
Fe .....	38,5	%
Zn .....	4,92	%
Cu .....	0,48	%
Pb .....	2,0	%

- Condiciones de aplicación :

La aplicación industrial del procedimiento entrañaría, para el caso del mineral pirítico complejo, unas extraordinarias dimensiones de los depósitos de lixiviación. Caso de ser aplicado a los concentrados globales, se eliminaría, en parte, el anterior inconveniente, al mismo tiempo que se reduciría el consumo de cloruro cúprico. Sin embargo, esta posibilidad supondría unos costos suplementarios debidos a la flotación previa.

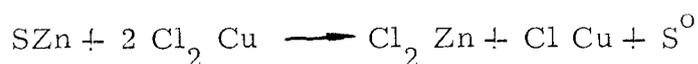
- Situación tecnológica actual :

El procedimiento ha sido recientemente desarrollado a escala de laboratorio por la Société Minemet Recherche, en su centro de Trappes, próximo a Paris. Actualmente se vienen realizando ensayos en continuo con mineral de Sotiel.

- Descripción del proceso.

El procedimiento está basado, fundamentalmente, en una lixiviación selectiva con cloruro cúprico. En líneas generales consta de una serie de etapas cuyo mecanismo se indica seguidamente.

El mineral pirítico complejo, previamente lavado, se lixivía selectivamente con cloruro cúprico con formación de azufre elemental. La solución de lixiviación es lavada y filtrada, separándose un residuo pirítico enriquecido en azufre. Posteriormente, el cloruro cúprico se reduce a cuproso. Esta etapa se desarrolla según la siguiente reacción :

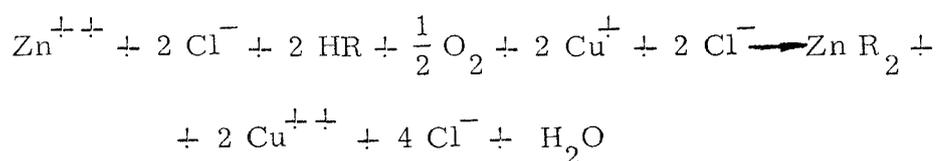


Del filtrado de la solución de cloruros, se separa por cristalización el cloruro de plomo.

Aunque teóricamente la lixiviación con cloruro cúprico sea selectiva, algo de hierro queda disuelto con los metales, por lo que hay que proceder a su eliminación para evitar que se acumule en el circuito de lixiviación. La mayor parte de este

hierro disuelto proviene de la calcopirita presente en el mineral. La eliminación del hierro se efectúa precipitándolo en forma de goetita que es fácilmente filtrable a partir de la solución, por simple inyección de aire.

La extracción del cinc a partir de la solución acuosa obtenida se realiza mediante un disolvente orgánico selectivo que fija el cinc, bajo la forma de catión, mediante la reacción :



Debe indicarse que la extracción del cinc por disolvente orgánico se efectúa en presencia de aire, con el fin de regenerar, también, el cloruro cúprico por oxidación del cloruro cuproso. En consecuencia, una característica importante del método consiste en llevar a cabo, dentro de la misma operación, la oxidación del cloruro cuproso y la extracción selectiva del cinc.

La recuperación del cinc extraído por el disolvente orgánico se realiza mediante contacto con una solución de ácido sulfúrico, obteniéndose sulfato de cinc y regenerándose, de esta forma, el disolvente orgánico



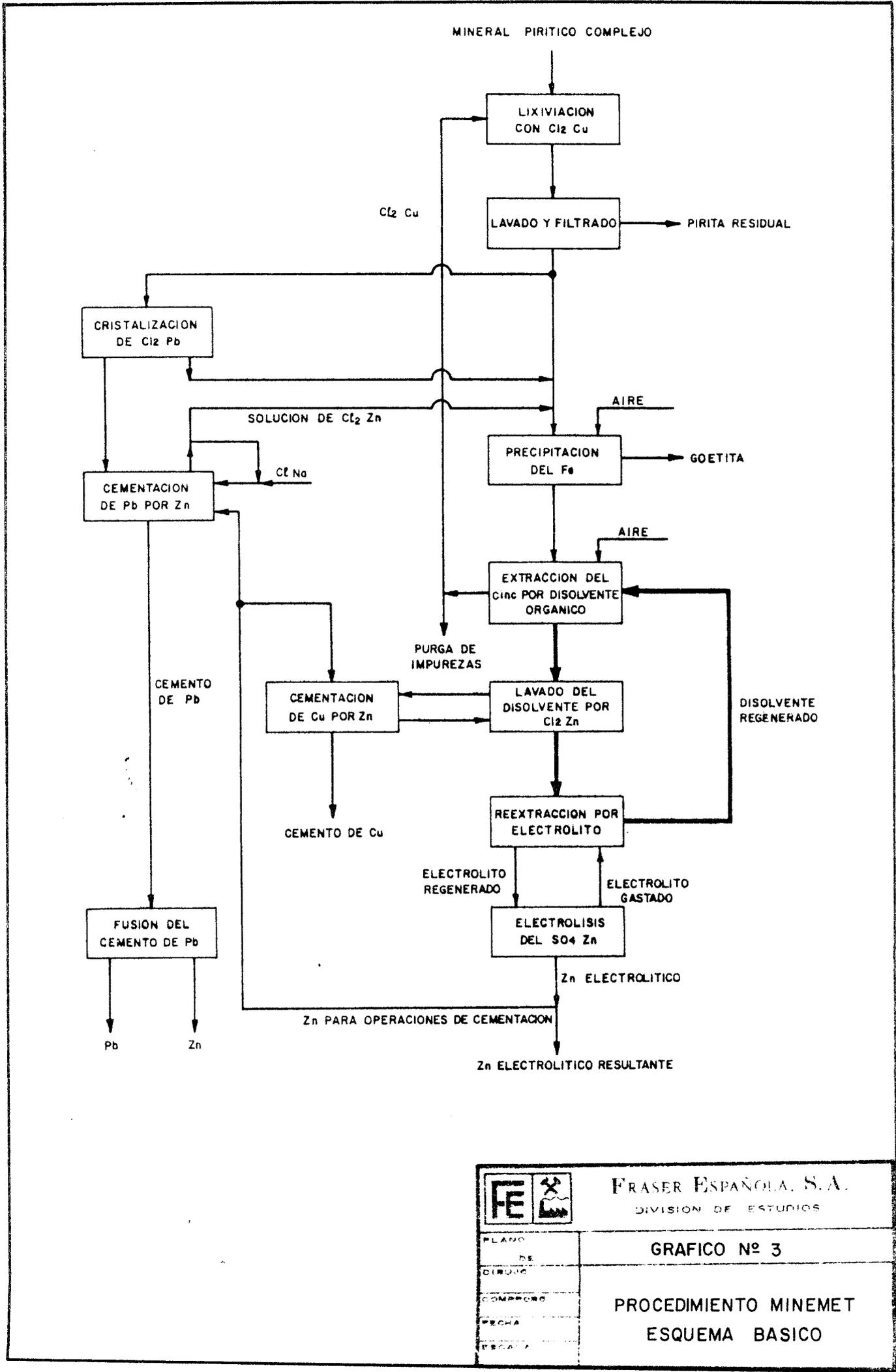
Posteriormente tiene lugar la electrólisis de la solución de sulfato de cinc formada, obteniéndose cinc puro en el cátodo

y oxígeno en el ánodo. El ácido sulfúrico se regenera para su empleo en la etapa anterior.

El cobre de la solución acuosa se cementa con parte del cinc formado en la electrólisis mencionada, resultando cemento de cobre y cloruro de cinc que vuelve al circuito.

Por otra parte, el cloruro de plomo cristalizado, separado en una de las etapas precedentes, se somete a una cementación con cinc mediante la adición de agua o cloruro sódico, formando cemento de plomo y cloruro de cinc que se devuelve al circuito. Posteriormente, se practica una operación de fusión sobre este cemento para la recuperación, por separado, del plomo y cinc contenidos.

El esquema del presente procedimiento, queda reflejado en la figura siguiente. (Gráfico nº 3).



	<b>FRASER ESPAÑOLA, S.A.</b> DIVISION DE ESTUDIOS
PLANO DE DISEÑO COMPROBADO FECHA FECHA	<b>GRAFICO Nº 3</b>
<b>PROCEDIMIENTO MINEMET</b> <b>ESQUEMA BASICO</b>	

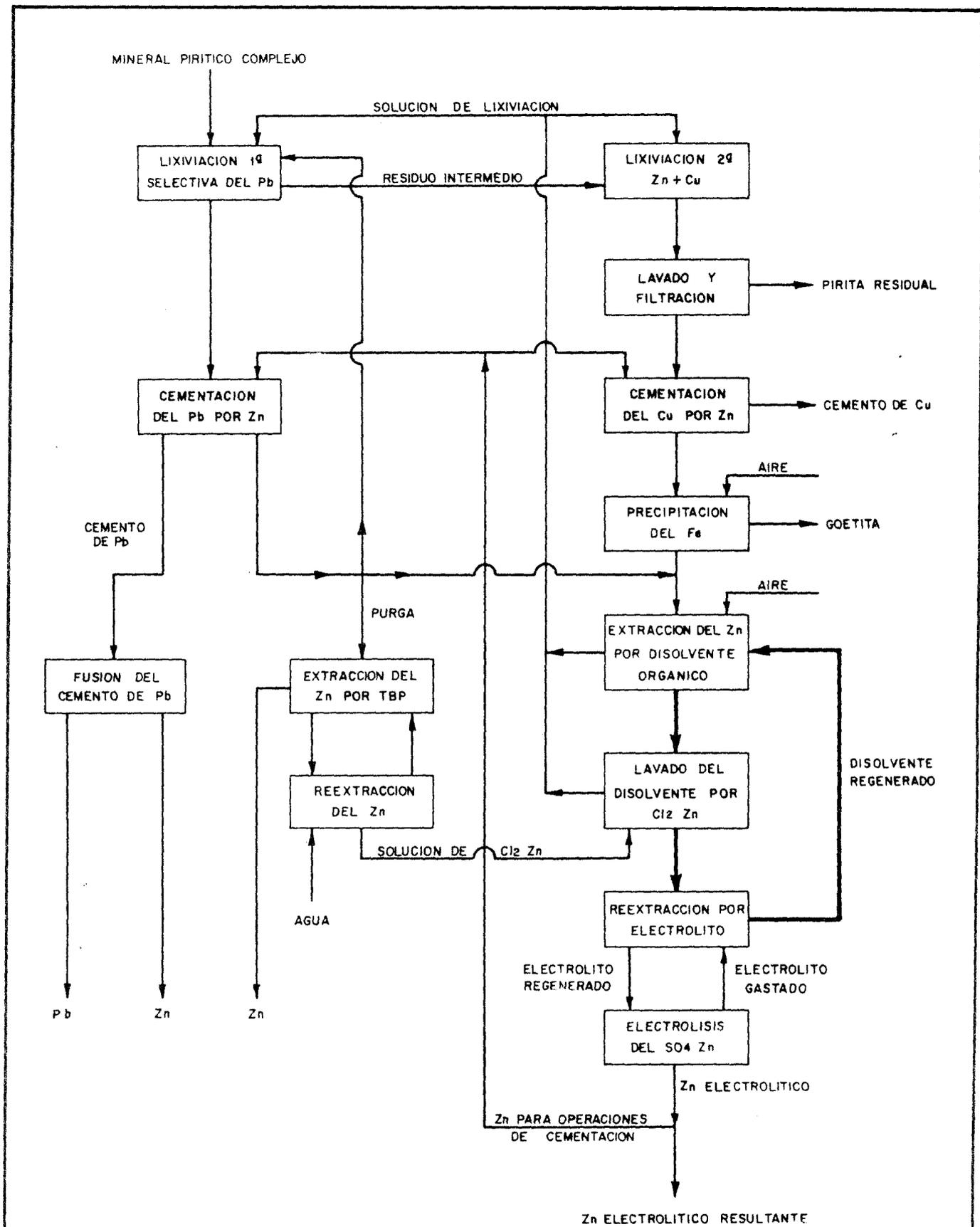
Asimismo se ha estudiado para el caso particular del mineral de Sotiel una variante del tratamiento que permita separar los circuitos hidrometalúrgicos del plomo y del cinc. La ventaja de esta variante sobre el esquema básico consiste en prescindir de la cristalización del cloruro de plomo.

La diferencia esencial radica en una prelixiviación del mineral utilizando una cantidad de cloruro cúprico estequiométrico con el fin de disolver selectivamente el plomo, según la reacción :



La conexión entre los circuitos de plomo y cinc se realiza mediante el reciclaje del cloruro de cinc -obtenido en la cementación del plomo- al circuito del cinc.

La figura siguiente, contempla esta variante del procedimiento. (Gráfico nº 4).



	FRASER ESPAÑOLA S.A.
	DIVISION DE ESTUDIOS
PLANO DE DISEÑO COMPROBADO FECHA ESCALA	<b>GRAFICO Nº 4</b>  <b>PROCEDIMIENTO MINEMET          VARIANTE SOBRE EL ESQUEMA          BASICO</b>

- Resultados :

Los productos obtenidos mediante la aplicación del presente -  
procedimiento son : pirita residual rica en azufre, hierro en  
forma de goetita y metales no férreos bajo formas diferentes.

En el supuesto del tratamiento, según el esquema básico del -  
proceso, de una tonelada de mineral pirítico complejo de la -  
composición ya señalada, los resultados obtenidos serían, -  
aproximadamente, los que a continuación se expresan :

- 820 kg. de pirita residual de la composición química si- -  
guiente :

<u>S</u>	<u>Fe</u>	<u>Zn</u>	<u>Cu</u>	<u>Pb</u>
52,5 %	46,0 %	0,05 %	0,075 %	0,1 %

- 10 kg. de goetita (55 % Fe)
- 20 kg. de plomo procedente de la fusión de 22,2 kg. de ce-  
mento de plomo.
- 1 kg. de cinc procedente de la fusión de los 22,2 kg. de -  
cimento de plomo.
- 59,6 kg. de cinc electrolítico; de esta cantidad, 12 kg. -  
son empleados en las operaciones de cementación  
del cobre y plomo.
- 5 kg. de cemento de cobre (80 % Cu).

- Resumen y conclusiones :

El procedimiento consigue unas elevadas recuperaciones de los metales no férricos contenidos en el mineral de partida. Sin embargo, aparece una gran cantidad de pirita residual cuyo aprovechamiento es problemático. Este inconveniente unido al coste que representa la recuperación del cinc por el clásico procedimiento de electrólisis y a que los ensayos no han superado, aún, la etapa de laboratorio, no permiten emitir un juicio exacto sobre su viabilidad técnica y económica.

De cualquier forma, la aplicación del procedimiento parece más indicada para el tratamiento de los concentrados globales, a pesar del coste adicional que supondría la etapa de flotación previa.

## 5. PROCEDIMIENTO AUXINI - PIRITAS (TOSTACION DIRIGIDA/ LIXIVIACION DINAMICA).

### - Producto de partida :

El procedimiento está especialmente diseñado para minerales piríticos complejos, tipo ibérico. Asimismo, puede ser aplicado a piritas del mismo tipo.

La composición química media de un mineral pirítico complejo, base de partida sobre la que posteriormente se obtendrán resultados, es la siguiente :

S .....	45	%
Fe .....	39	%
Cu .....	0,50	%
Zn .....	5,00	%
Pb .....	2,00	%
As .....	0,50	%
Otros .....	8,00	%
Humedad .....	2,00	%
Ag .....	40	ppm.

### - Condiciones de aplicación :

El procedimiento se desarrolla sin necesidad de emplear reactivos costosos y no requiere, por otra parte, el empleo de grandes cantidades de combustibles. Además, está basado en técnicas sencillas cuya aplicación no entraña riesgos especiales.

- Situación tecnológica actual :

En el momento presente se encuentra en avanzado estado de montaje una planta piloto en Valverde del Camino (Huelva), con una capacidad de tratamiento de 24 t/día. Su puesta en funcionamiento se espera para los primeros meses del año 1976.

- Descripción del proceso :

El objetivo que persigue el presente procedimiento es la obtención de una solución de sulfatos de cobre y cinc de la que se recuperan estos metales por métodos convencionales. En el residuo sólido del tratamiento, quedan el plomo y la plata que se solubilizan con lejías de cloruro sódico; de estas lejías se extrae el plomo como sulfuro o carbonato y la plata como sulfuro.

En esencia, el procedimiento consta de las siguientes fases :

1a. fase. Tostación progresiva en doble etapa.

Se realiza en dos hornos de lecho fluidizado en serie. En el primero tiene lugar una tostación parcial del mineral pirítico a unos 750° C y con un defecto tal de aire que el residuo obtenido contiene aproximadamente un 20 % de azufre total. En estas condiciones se elimina, en forma volátil, la mayor parte del arsénico, parte del plomo y una pequeña proporción del azufre lábil mientras que el cinc queda íntegramente en el residuo parcialmente tostado.

El producto del primer horno, constituido esencialmente por una subpirrotita (mezcla de pirrotita y magnetita) y sulfuros de los metales no férreos, pasa, en caliente, al segundo horno que trabaja a unos 650° C y con un cierto exceso de aire sobre el estequiométrico necesario para llevar todo el hierro a hematites y los metales no férreos a sulfatos. En estas condiciones los sulfuros de los metales no férreos pasan, en buena parte, al estado de sulfatos formándose, simultáneamente, algo de óxidos y quedando un resto de sulfuros sin transformar; a su vez la formación de ferritos de cobre y cinc -compuestos indeseables por la dificultad de extraer los metales no férreos de los mismos- se reduce a un mínimo.

Los gases sulfurosos producidos en estos hornos sirven para la producción de ácido sulfúrico por el método convencional de contacto.

2a. fase. Tostación reparante de las cenizas obtenidas en la primera fase y lixiviación dinámica de las cenizas reparadas.

El elemento fundamental de esta etapa es un horno, de tipo rotativo, que se alimenta con el producto saliente del segundo horno de la etapa anterior, bajo la forma de pelets que se obtienen humectándolo

con una solución acuosa de sulfúrico y sulfato férrico.

La finalidad de esta segunda etapa es pasar los óxidos de los metales cobre y cinc, bien como tales óxidos o combinados con el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  formando ferritos e incluso los sulfuros residuales de los mismos, a la forma de sulfatos fácilmente lixiviables. De acuerdo con los ensayos realizados, para conseguir elevados porcentajes de sulfatos solubles, los pelets se deben someter durante una hora y en atmósfera ligeramente oxidante a la temperatura de unos  $600^\circ\text{C}$ .

Los pelets se muelen y el producto molido se somete a lixiviación. Esta operación de lixiviación se efectúa en dos fases, en contracorriente con una solución de ácido sulfúrico de baja concentración (inferior al 5 %), obteniéndose así una buena extracción de los metales no férreos que han pasado a formas solubles, esto es el cobre y el cinc. La realización práctica es con baterías de reactores con agitación y filtros entre ambas fases y después de la segunda. La forma de operar y los aparatos previstos que pueden funcionar con relaciones "lejía de lixiviación/cenizas" bajas, permiten obtener soluciones concentradas de sulfatos de cobre y de cinc.

3a. fase. Tratamiento de las lejías obtenidas en la fase segunda para la recuperación de los metales cobre, cinc y cadmio.

De las lejías producidas en la etapa anterior se recupera el cobre por cementación con chatarra de hierro. A continuación, se elimina el hierro contenido en la lejía por oxiprecipitación mediante adición de bióxido de manganeso y un álcali. Después de la filtración del hierro, se precipita el cinc como óxido con exceso de dicho álcali.

El hierro precipitado se utiliza para la preparación de las lejías de humectación de la 2a. fase, disolviéndolo en ácido sulfúrico.

4a. fase. Tratamiento de las cenizas residuales de la segunda fase para la recuperación del plomo y la plata.

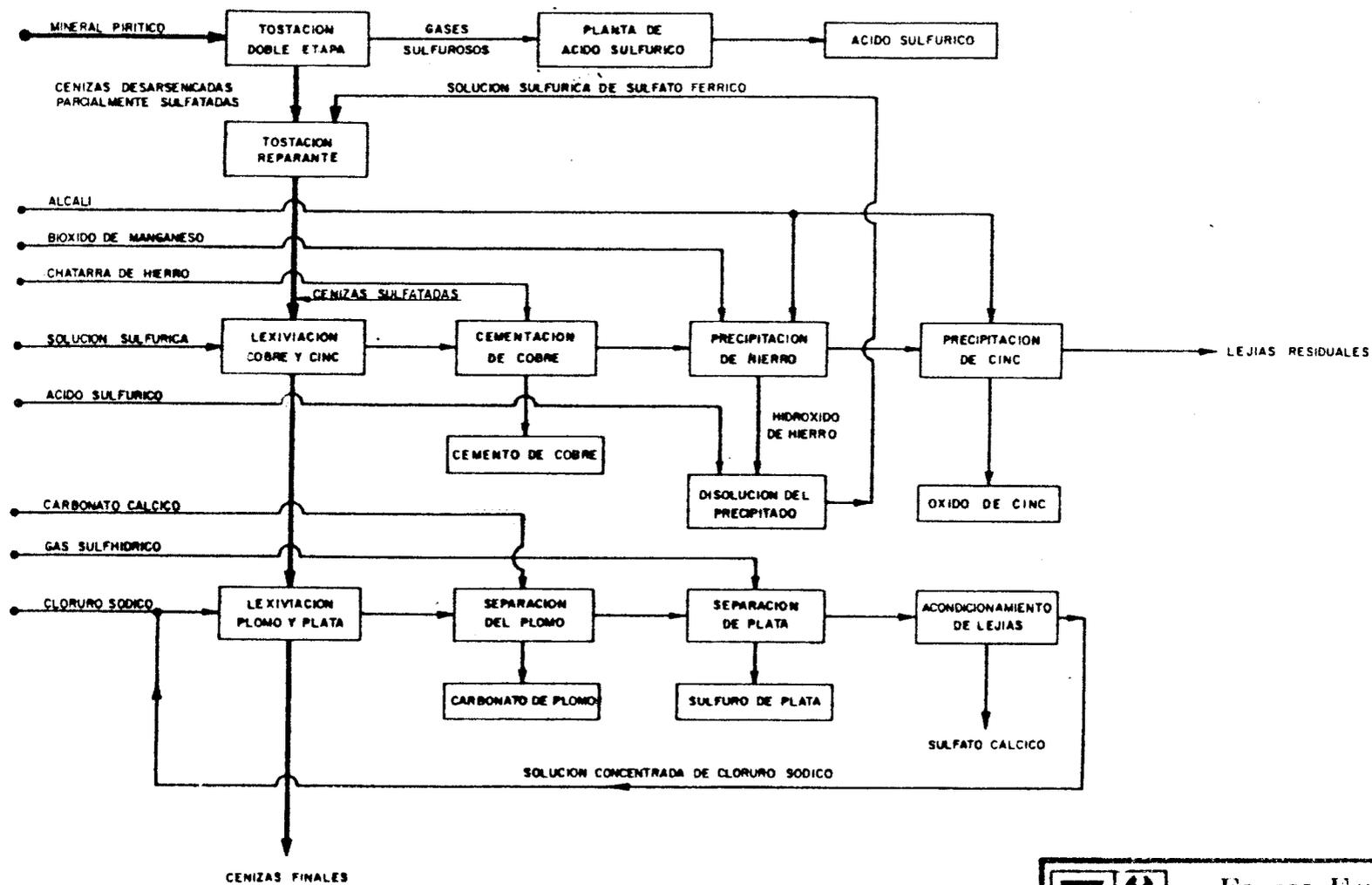
Hasta este punto prácticamente la totalidad del plomo (bajo la forma de sulfato principalmente) y de la plata siguen en las cenizas. Una parte en el residuo de lixiviación de la etapa anterior y el resto con las cenizas volantes del primer horno de la 1a. etapa. Por lo tanto lo que procede ahora es reunir ambos flujos de sólidos para acometer la extracción de estos metales. Esta se efectúa con solución concentrada y caliente de cloruro sódico que los solubiliza bajo la forma de complejos clorurados.

Por simple enfriamiento de la lejía el plomo se recupera como cloruro de plomo. Este se hace reac-

cionar después con carbonato cálcico obteniéndose - así el plomo como carbonato, producto más comercial que el sulfuro. De la lejía residual se obtiene - la plata como sulfuro por precipitación con gas sulfhídrico.

Por razones económicas es necesario recircular - las lejías finales pero para ello hay que eliminar - los sulfatos que contienen bajo la forma de sulfato cálcico.

A continuación, en la figura siguiente, se ofrece un diagrama de bloques del procedimiento. (Gráfico nº 5).



 <b>FRASER ESPAÑOLA, S. A.</b> DIVISION DE ESTUDIOS	
PLANO DE DIBUJO COMPROBADO FECHA ESCALA	<b>GRAFICO Nº 5</b>  <b>AUXINI-PIRITAS</b> <b>(TOSTACION DIRIGIDA/LIXIVIACION DINAMICA)</b>

- Resultados :

Los productos obtenidos mediante la aplicación del presente procedimiento son, fundamentalmente, ácido sulfúrico, cemento de cobre, óxido de cinc y sulfuro de plomo y plata, o bien carbonato de plomo y sulfuro de plata. Además, como resultado final se obtendrían unas cenizas donde se encontraría el hierro presente en el mineral de partida.

Debe significarse que, en el caso de no ser necesaria la etapa de tostación reparante, el horno rotativo que se hubiera utilizado en la misma serviría, ahora, como reactor de cloruración con vista a la obtención de pelets de calidad siderúrgica.

En el supuesto del tratamiento de 1 tonelada de mineral complejo de la composición ya señalada, las cantidades de productos obtenidos serían, aproximadamente, las siguientes :

- 1,1 t. de ácido sulfúrico del 98 %. Esta cifra es ligeramente baja, debido a que una pequeña cantidad de azufre queda en las cenizas en forma de sulfatos.
- 5,67 kg. de cemento de cobre (75 % Cu).
  - ~ 4,25 kg. de cobre
- 53,12 kg. de óxido de cinc (80 % Zn)
  - ~ 42,5 kg. de cinc

— 20 kg. de sulfuro de plomo y plata (85 % Pb)

~ 17 kg. de plomo

~ 26 g. de plata

- Resumen y conclusiones :

La característica esencial del presente procedimiento consiste en que ha sido desarrollado específicamente para el tratamiento de minerales piríticos ibéricos. La posibilidad de prescindir, en la tostación, de la fase reparante, proporcionaría excelentes perspectivas económicas.

La experiencia que resulte de la planta piloto servirá, entre otras cosas, para permitir a la ingeniería española realizar, prácticamente, la totalidad del diseño de la futura planta industrial.

A título orientativo, se puede añadir que la inversión que supondría el desarrollo completo del presente procedimiento, incluida la fabricación de ácido sulfúrico, sería, ligeramente superior, a los 5.000 millones de pts. en base a un tratamiento de 1.000.000. t/año de mineral pirítico complejo.

De cualquier forma, los resultados que próximamente se obtengan en la planta piloto darán la auténtica medida del procedimiento.

## 6. PERSPECTIVAS DE APLICACION PRACTICA.

No existen elementos de juicio suficientes para formular unas perspectivas de aplicación práctica sobre una serie de procedimientos de los que de ninguno de ellos existen plantas industriales. Sin embargo, las enormes reservas que de sulfuros piríticos complejos existen en el S.O. español, exigen continuar investigando, profundamente, esta Vía.

De los procedimientos ya analizados en este apartado, puede señalarse que el de Tostación Dirigida /Lixiviación Dinámica de Auxini - Piritas es el que presenta, caso de que se confirmen resultados y rentabilidad, la perspectiva de aplicación más inmediata.

A más largo plazo, los procedimientos Sherrit - Gordon y Mine-met -resueltos sus problemas, eminentemente, tecnológicos-pueden constituir una solución atractiva. El primero de ellos, por la obtención de azufre elemental y el segundo, por sus elevadas recuperaciones en metales no férreos.

El procedimiento de Vía Húmeda ensayado por Auxini - Piritas, no parece que constituya, en la actualidad, la solución idónea para el tratamiento de nuestros complejos.

CAPITULO II. - VIA FLOTACION

## 1. INTRODUCCION

Una vez analizada la Vía "Todo-Uno" para el tratamiento del mineral pirítico complejo, se aborda a continuación la vía de flotación, solución alternativa para el aprovechamiento de tales sulfuros complejos.

Mientras los procesos pirometalúrgicos contemplados en aquella vía presentaban el problema ineludible que provoca la aparición de azufre, ya sea como tal o en forma de gas  $SO_2$ , la vía de flotación elude las evidentes limitaciones de una producción desmesurada de este elemento (o del ácido sulfúrico fabricado a partir del mismo) a costa de sacrificar el hierro y azufre contenidos en el residuo pirítico que resulta tras la flotación.

De esta forma no se supedita la capacidad de producción de metales no férreos a los problemáticos mercados de azufre y ácido sulfúrico aunque la pirita compleja queda, entonces, como mena, únicamente, de estos metales.

No se completa así el pretendido aprovechamiento integral de estos minerales. Sin embargo, la posibilidad de tratamiento del residuo pirítico se contempla con firmeza existiendo, de hecho, procedimientos para llevarlo a cabo en cuya decisión sólo intervendrían los imperativos de mercado. Estos procedimientos se analizarán posteriormente en el presente trabajo.

Aquellos minerales cuyos contenidos en plomo, cinc y cobre superan el 6% no precisan, en principio, desde el punto de vista de la -

rentabilidad, tratar o comercializar su pirita residual y, cabe significar, que es el caso más frecuente de los minerales piríticos - complejos españoles.

De cualquier forma se concibe entonces la vía de flotación como -- una fase preliminar del tratamiento de complejos en pos de su aprovechamiento integral.

Dentro del procedimiento de flotación se pueden distinguir dos técnicas fundamentales para la separación parcial de los mesocompuestos presentes : flotación global y flotación diferencial, según se obtenga un concentrado único de metales no férricos o se obtengan concentrados de cada uno de ellos por separado. Existe una -- tercera posibilidad que se denominará flotación mixta, consistente en la obtención de un concentrado de uno de ellos y de otro que contenga a los metales no férricos restantes.

En definitiva, la realización del oportuno estudio económico comparativo ofrecerá, en cada caso concreto, las conclusiones necesarias para la elección de uno u otro tipo de flotación para el tratamiento del mineral, estudio que rebasa el marco del trabajo actual.

## 2. FLOTACION GLOBAL, TRATAMIENTO DE CONCENTRADOS

Como ya se ha dicho, el esquema de beneficio de piritas complejas por flotación global consiste en la obtención de un concentrado único de metales no férreos.

Esta técnica de flotación constituye la vía de beneficio más inmediata para estos minerales. Obtiene, en definitiva, un concentrado -- de sulfuros y una pirita residual de grano muy fino que contiene casi la totalidad del As del mineral de partida y cantidades -- aún apreciables de Pb, Zn y de los demás elementos contaminantes de la mena pirítica. Ello hace que la pirita residual resultante tenga, como tal, escaso valor comercial, a pesar de su riqueza en azufre y hierro.

Uno de los objetivos que la flotación global se propone es separar la mayor parte de la pirita como estéril y lograr un concentrado -- casi exento de este material.

Aplicando el tratamiento de flotación global a un mineral pirítico complejo español, los rendimientos típicos de recuperación de cobre, cinc y plomo serían del 81%, 91% y 78% respectivamente, sensiblemente superiores a los que se obtendrían tras la aplicación de otro tipo de concentración previa.

También serían mayores las recuperaciones conseguidas de metales nobles.

La planta de flotación global ofrece además respecto a la de flotación diferencial las siguientes ventajas :

- Mayor simplicidad de diseño de planta
- Operación más sencilla
- Menos problemas de mantenimiento
- Menor consumo de energía
- Menos mano de obra y de menor cualificación
- Rentabilidad de la inversión ligeramente superior

Cabe significar la existencia de dos patentes sobre el esquema de flotación global pertenecientes a la empresa Asturiana del Zinc, - sobre la base de los minerales masivos sulfurados y complejos -- sulfurados, respectivamente.

Un concentrado global típico tendría la siguiente composición aproximada :

<u>Cu</u>	<u>Zn</u>	<u>Pb</u>	<u>Ag</u>	<u>Au</u>	<u>Pirita</u>
4,1%	34,8%	16,0%	600 g/Tm	2,5 g/Tm	≤18%

El inconveniente fundamental del concentrado global obtenido es su difícil comercialización. Ello ha originado el desarrollo de una serie de procedimientos, ya sean pirometalúrgicos o hidrometalúrgicos, para el tratamiento de estos concentrados, de forma que se consiga la solubilización de los metales no férreos contenidos. Entre ellos pueden destacarse :

- Tostación sulfatante y lixiviación posterior de las cenizas con agua acidulada. Procedimiento desarrollado por AUXINI - Piritas.
- Lixiviación directa con soluciones acuosas de cloruro férrico. Procedimiento investigado entre otros por AUXINI - Piritas, - ESPINDESA y CENIM en España.
- Lixiviación directa con soluciones acuosas de cloruro cúprico. Procedimiento desarrollado en escala laboratorio por MINIMET e investigado por AUXINI - Piritas y Minas de Almagrera, S. A.
- Lixiviación oxidante en medio amoniacal (Método ARBITER). - Procedimiento desarrollado industrialmente por la compañía - ANACONDA.
- Lixiviación a presión con agua y oxígeno a baja temperatura. - Procedimiento desarrollado a nivel laboratorio por el CENIM.
- Lixiviación a presión con agua y oxígeno a alta temperatura. - Procedimiento desarrollado a nivel laboratorio por ESPINDESA.
- Fusión autógena en horno eléctrico. Procedimiento desarrollado industrialmente en Rusia bajo la denominación de proceso - Kivcet.

Otros procedimientos de aplicación existentes en distintos grados de desarrollo son :

- Procedimiento Sparrows Point, de la Bethlehem Steel Corporation, rentable cuando el contenido en cobalto del mineral de partida es suficientemente elevado.
  
- Procedimiento para la recuperación del cinc de Asturiana del Zinc.

### 3. FLOTACION MIXTA. TRATAMIENTO DE CONCENTRADOS

Se entiende por flotación mixta, dentro del esquema de beneficio de los minerales piríticos complejos, aquel procedimiento por el cual se obtienen dos concentrados : uno, de un determinados metal no férreo y otro, conteniendo a los restantes.

La compañía Asturiana del Zinc ha desarrollado industrialmente - en España esta vía de beneficio dirigida a la obtención de un concentrado de cinc. Este concentrado lo trata posteriormente en sus propias instalaciones mientras que el concentrado de plomo-cobre restante puede ser empleado en la planta de Hoboken-Over-Pelt -- (Bélgica), donde se encuentra desarrollado un proceso de fusión especialmente diseñado para la recuperación de estos metales.

En el caso alternativo de aplicar la flotación mixta para la obtención de un concentrado de cobre y otro de plomo-cinc cabe significar la existencia de un procedimiento industrializado en numerosos países para el tratamiento de este último por la compañía inglesa Imperial Smelting Corporation.

#### 4. FLOTACION DIFERENCIAL

La flotación diferencial constituye el esquema más simple para el beneficio de la pirita compleja como mena de metales no férreos, pues de la misma se obtienen concentrados vendibles de cada uno de ellos, y de mayor valor que el concentrado único procedente - del tratamiento de flotación global. Sin embargo, deja, al igual - que ésta, una pirita arsenical residual contaminada de grano muy fino, cuyo valor comercial es muy escaso.

La gran diseminación de los sulfuros metálicos en la matriz pirítica, existente en los minerales piríticos ibéricos, hace que, incluso después de moliendas muy finas, se encuentren partículas - mixtas binarias y ternarias. Esta circunstancia supone una dificultad a la hora de aplicar el tratamiento de flotación diferencial a estos minerales. Así los tamaños de liberación se encuentran a menudo por debajo del tamaño de partícula mínimo para su flotación en instalaciones convencionales.

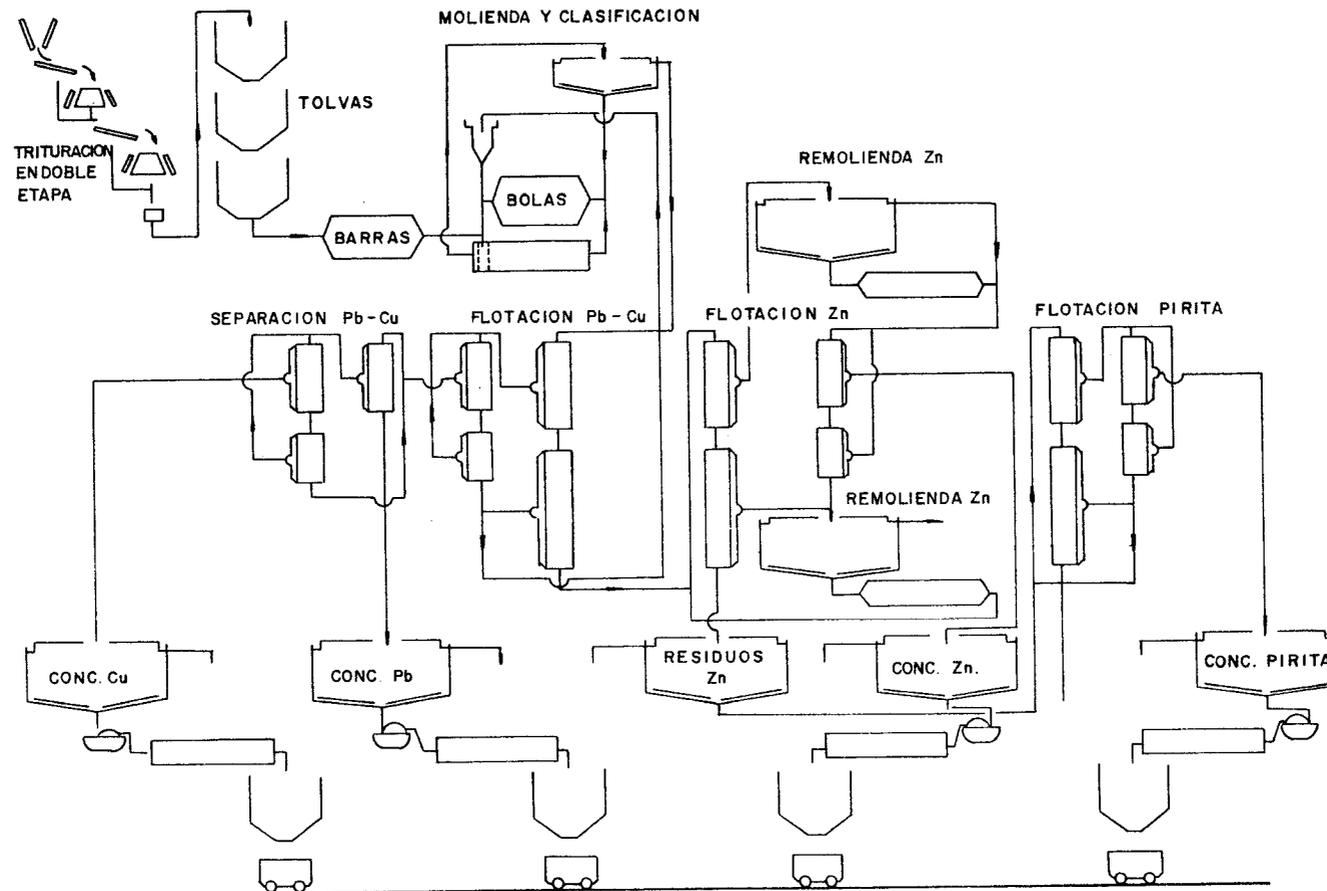
Las plantas de flotación diferencial requieren inversiones más elevadas que las correspondientes a flotación global y un mayor aporte de energía.

Aplicando este tipo de flotación a un mineral pirítico complejo español los rendimientos típicos de recuperación de cobre, cinc y -- plomo serían del 70%, 70% y 60% respectivamente, comparativa-- mente inferiores a los conseguidos mediante el proceso de flotación global.

En España, tanto Auxini - Piritas como la E.N. Adaro han investigado este tipo de flotación sobre la base de los minerales complejos de Sotiel. La realidad más actual en este sentido la constituye la planta piloto de Andaluza de Piritas en Aznalcollar, donde, con el asesoramiento técnico de la Metallgesellschaft y otras investigaciones paralelas, se llegó a la instalación de una planta piloto de 2 Tm/h de capacidad, en la que se vienen realizando ensayos con éxito, como base del diseño definitivo de una planta industrial.

Cabe señalar, por último, al igual que en el caso de flotación global, la existencia de dos patentes sobre el esquema de flotación diferencial pertenecientes a la empresa Asturiana del Zinc sobre la base de los minerales, masivos sulfurados y complejos sulfurados respectivamente.

Por último, se presenta un esquema de flotación diferencial de minerales piríticos complejos. (Gráfico nº 6).



	<p>FRASER ESPAÑOLA. S.A. DIVISION DE ESTUDIOS</p>
<p>PLANO DE DISEÑO PROYECTO FECHA 1954</p>	<p>GRAFICO Nº 6  ESQUEMA DE FLOTACION DIFERENCIAL DE MINERAL PIRITICO COMPLEJO</p>

## 5. PERSPECTIVAS DE APLICACION PRACTICA.

Para el caso español, la realidad más inmediata de la presente Vía la constituye el esquema de flotación diferencial desarrollado por la Compañía Andaluza de Piratas, para el mineral complejo de Aznalcollar.

Frente al esquema de flotación diferencial, la flotación global presenta la ventaja de obtener mayores recuperaciones de metales no férreos, así como una mayor economía de procedimiento. Sin embargo, debe significarse, en su detrimento, la obtención de un concentrado global cuya comercialización no es inmediata como ocurre en el caso de los concentrados obtenidos mediante la flotación diferencial.

La flotación denominada mixta no presenta especial interés desde el punto de vista del aprovechamiento integral de los minerales piríticos complejos, ya que va dirigida al beneficio de uno sólo de los metales no férreos contenidos en el mineral de partida.

A corto plazo, la perspectiva de aplicación práctica de esta Vía debe centrarse, para el mineral ibérico, en la flotación diferencial por la ventaja que supone la inmediata aplicación metalúrgica de los concentrados obtenidos.

PIRITA FLOTADA

Se entiende por pirita flotada aquel residuo resultante de los distintos tratamientos de flotación a los que se puede someter el mineral pirítico complejo.

El residuo pirítico está formado, fundamentalmente, por azufre y hierro, presentando un contenido en los demás metales tanto menor cuanto mayores sean los rendimientos obtenidos en el tratamiento de flotación previo. Debe indicarse, a este respecto, que la flotación global es la que entraña mayores recuperaciones.

A título orientativo se expresa a continuación la composición química media de una pirita flotada resultante de la flotación diferencial del mineral de Aznalcollar:

S .....	43,7	%
Fe .....	38,0	%
Cu .....	0,15	%
Pb .....	1,08	%
Zn .....	1,54	%
As .....	0,58	%

En el caso de haber practicado una flotación global, el residuo pirítico obtenido tendría los siguientes contenidos en metales no féreos valorables:

Cu .....	0,1	%
Pb .....	0,42	%
Zn .....	0,33	%

Las piritas flotadas, si bien pueden equipararse químicamente a la generalidad de las piritas de hierro, se diferencian de estas - por su extremada finura.

El posible beneficio de esta pirita flotada se abordará en los siguientes capítulos, bajo la doble perspectiva de la Vía Directa -sin necesidad de tostación previa- o de la Vía Tostación clásica.

CAPITULO I. - VIA DIRECTA

## 1. INTRODUCCION

Dentro del esquema de beneficio de la pirita flotada, la Vía Directa comprende a una serie de procedimientos que no implican la tos tación convencional del mineral. Sin embargo, dos de los procedimientos que se analizarán en este capítulo -Outokumpu y Sherrit - Gordon- incluyen, como tratamiento preliminar, la descomposición térmica de la pirita en pirrotita y azufre elemental.

El único procedimiento desarrollado a escala industrial es el implantado por la firma Outokumpu Oy en Finlandia desde el año 1962 y que se caracteriza por poder obtener, al mismo tiempo, azufre y gas  $SO_2$ , además de una apreciable cantidad de energía eléctrica.

El proceso canadiense Sherrit-Gordon, no aplicado industrialmente, supone la obtención de una notable cantidad de azufre elemental así como de esponja de hierro de excelente calidad.

Se hará referencia, por último, a los Procesos Bacteriológicos cuyo grado de desarrollo es, en la actualidad, más que limitado.

El posible beneficio por flotación de los minerales piríticos complejos de Aznalcollar y Sotiel, supondría, en un futuro próximo, la aparición en España de una cantidad masiva de pirita flotada cuyo aprovechamiento provocaría la investigación de técnicas adecuadas para su tratamiento.

## 2. PROCEDIMIENTO OUTOKUMPU.

### - Producto de partida :

Concentrados de pirita flotada, tipos Pyhälmi y Vihanti, fineses ambos, cuyo tratamiento conjunto se realiza en las proporciones de 87 % y 13 % respectivamente. (1). La composición química de estos concentrados es la siguiente :

	<u>S</u>	<u>Fe</u>	<u>Zn</u>	<u>Cu</u>	<u>As</u>	<u>SiO<sub>2</sub></u>
Tipo Pyhälmi	50-51	45	0,1	0,05	0,03	2-3 %
Tipo Vihanti (2)	44-46	43	0,1	0,06	-	3-5 %

(1) Planta de Kokkola.

(2) Incluye concentrados de pirrotita.

Los anteriores análisis servirán de base más adelante para el cálculo de las cantidades de productos obtenidos tras la aplicación del procedimiento.

### - Condiciones de aplicación :

El procedimiento implica, en principio, la descomposición -  
térmica del concentrado de pirita en azufre elemental, gas -  
SO<sub>2</sub> y mata de hierro.

Exige en el transcurso de sus etapas unos controles muy rigurosos, sobre todo en lo que se refiere a temperaturas de reacción.

El procedimiento, por otra parte, se aplica a un concentrado de pirita de bajo contenido en As, por lo que sería de problemática adaptación a la hora de desarrollarlo con concentrados procedentes de la flotación de piritas ibéricas.

Desde el punto de vista económico la rentabilidad del proceso está totalmente demostrada, si bien exige unos gastos de instalación elevados.

- Situación tecnológica actual :

El procedimiento se encuentra desarrollado industrialmente desde el año 1962 por la compañía Outokumpu Oy en el complejo industrial de Kokkola (Finlandia). Actualmente y tras las modificaciones introducidas en el esquema original el año 1967, el tratamiento anual de la planta es de aproximadamente 500.000 t. de concentrados de pirita flotada.

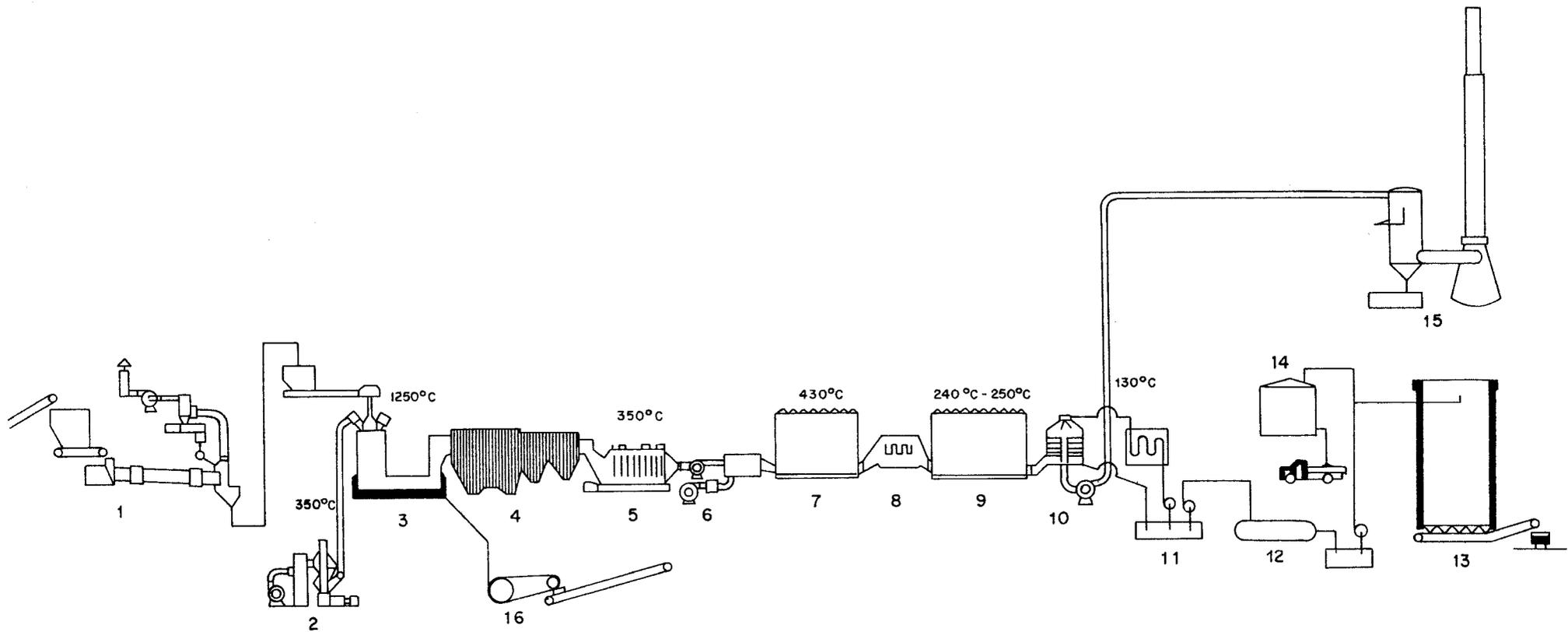
- Descripción del proceso :

El procedimiento Outokumpu está basado en un proceso de fusión flash para la descomposición térmica de concentrados de pirita flotada.

El sulfuro de hierro resultante se tuesta para obtener mineral de hierro y dióxido de azufre.

En 1967 fué realizado un cambio sustancial en el desarrollo del procedimiento. Se introdujo entonces un proceso de oxidación - reducción por el que se oxida parcialmente el hierro pirítico y el azufre. Se produce así una mata oxidada de sulfuro de hierro y un gas compuesto de  $\text{SO}_2$  fundamentalmente. Este gas se reduce parcialmente con objeto de obtener azufre elemental. Finalmente la mata de sulfuro de hierro es completamente oxidada en un horno de lecho fluidizado.

Se presenta a continuación un esquema en el que puede observarse el diagrama de flujo del presente procedimiento. (Gráfico nº 7).



**LEYENDA**

- |  |  |
|--|--|
| 1.- SECADO DE CONCENTRADOS DE PIRITA FLOTADA | 9.- CATALIZADOR "FRIO"                               |
| 2.- PRECALENTADOR DEL AIRE DE COMBUSTION     | 10.- LAVADO DE AZUFRE                                |
| 3.- HORNO DE FUSION FLASH                    | 11.- MANUTENCION Y ENFRIAMIENTO DE AZUFRE LIQUIDO    |
| 4.- CALDERA DE RECUPERACION DE CALOR         | 12.- AUTOCLAVES PARA LA ELIMINACION DE ARSENICO      |
| 5.- ELECTROFILTROS                           | 13.- TORRE DE GRANULACION Y ALMACENAMIENTO DE AZUFRE |
| 6.- RECALENTADOR DE GAS                      | 14.- DEPOSITO DE AZUFRE LIQUIDO                      |
| 7.- CATALIZADOR "CALIENTE"                   | 15.- LAVADO DE GAS                                   |
| 8.- ENFRIADOR DE GAS                         | 16.- GRANULADOR DE MATA                              |

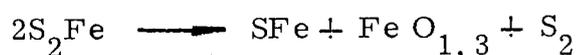
 <b>FRASER ESPAÑOLA. S.A.</b> DIVISION DE ESTUDIOS	
PLANO DE DIBUJÓ	<b>GRAFICO Nº 7</b>
COMPROBÓ	<b>DIAGRAMA DE FLUJO DEL          PROCEDIMIENTO OUTOKUMPU</b>
FECHA	
ESCALA	

En síntesis, las características generales del proceso son :

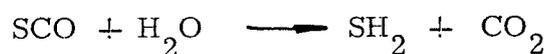
- . El concentrado de pirita se seca y se introduce formando una suspensión en aire por la parte superior de un horno de fusión flash para descomponer la pirita en azufre elemental como vapor y mata de sulfuro de hierro líquida.
- . El vapor de azufre y los gases de combustión se enfrían y después de despolvados se pasan a través de catalizador para lograr una mejor recuperación de azufre en la condensación posterior.
- . La mata líquida se extrae continuamente por el fondo del horno, se granula con agua, y se tuesta para producir gas  $\text{SO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  calcinado.

De forma esquemática las ecuaciones principales del proceso son las siguientes :

1. Fusión flash : (1. 250° C)



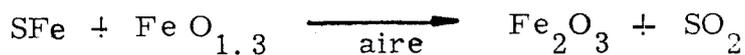
2. Catálisis "caliente" (400 - 450° C)



3. Catálisis "fría" (a 240 - 250° C).



4. Tostación de la mata de hierro : (a 1.000° - 1.005° C).



Horno de fusión flash :

La alimentación está constituida por aquellos concentrados de pirita cuya composición fue expresada anteriormente. Secados tras las operaciones de flotación, presentan una humedad del 5 - 6 %.

El concentrado de pirita flotada se seca después completamente (humedad  $\leq$  0,1 %) en un horno rotativo en el que el gas de combustión entra a una temperatura de 900° C (se utiliza fuel-oil) y la temperatura de salida es de 130° C. El polvo se recupera en ciclones de distinto tipo y se mezcla con concentrado seco.

La pirita flotada, ya seca, se sube hasta el extremo superior del horno y se sopla en el mismo a través de toberas montadas en el techo. El horno se calienta con tres quemadores de aceite tipo Bunker C utilizando aire de combustión precalentado a unos 350° C. La cantidad de aceite Bunker C quemado representa aproximadamente el 12,5 % en peso de la pirita alimentada. El volumen de aire se regula cuidadosamente para aproximarse todo lo posible al estequiométrico. Los gases de combustión deben estar exentos de oxígeno para evitar que el azufre se quemara a  $\text{SO}_2$ . El precalentamiento del aire de combustión en -

un cambiador de calor aumenta la capacidad del horno. Los vapores, los gases de combustión calientes y las partículas fundidas caen a través de la cámara. La mata fundida se recoge en el fondo del horno horizontal mientras que los gases circulan sobre la misma para salir por la chimenea. La corriente gaseosa arrastra como polvo únicamente el 5 % de la alimentación; de este polvo, el 25 % queda en la caldera de recuperación y el resto en el electrofiltro.

La temperatura de los gases que salen del horno es aproximadamente de  $1.250^{\circ}\text{C}$ , mientras que la de la mata fundida es de  $50$  a  $100^{\circ}\text{C}$  inferior. La mata se extrae continuamente del horno, se granula con chorro de agua y se almacena para posterior tratamiento en el horno de tostación. La ganga principalmente silícea, en cantidades muy pequeñas, forma en el horno una escoria que se extrae normalmente junto con la mata.

Por otra parte los gases tienen un exceso de  $\text{SO}_2$ , por lo que se someten a una reducción parcial por medio de nafta.

Los gases calientes, incluyendo el vapor de azufre, pasan a través de una caldera de radiación de pared de agua y otra de convección donde se produce vapor que después será utilizado para generar energía eléctrica.

Los gases, que salen de la caldera de convección a una temperatura de  $350^{\circ}\text{C}$ , pasan seguidamente a través de electrofiltros que eliminan todo el polvo presente.

Inicialmente solo existía un catalizador (catalizador "frío") - que trabajaba a unos 260° C. Después se comprobó que se podía mejorar el rendimiento en azufre mediante la instalación, delante de un segundo catalizador ("caliente") operando a temperatura ligeramente superior a los 400°C. Para ello es preciso elevar la temperatura de la corriente gaseosa después de los electrofiltros. Desde el recalentador los gases pasan al catalizador "caliente" y seguidamente a un enfriador de gas-caldera de baja presión- que enfría los gases antes de su entrada en el catalizador "frío" (240-250° C).

La condensación del azufre elemental líquido a partir del gas del horno comienza en la caldera de baja temperatura que trabaja como un refrigerador que elimina el calor de la corriente gaseosa. La condensación del azufre tiene lugar sobre el tubo de la caldera desde donde gotea al fondo de la misma.

La siguiente etapa del proceso es la reacción catalítica que tiene lugar entre el  $\text{SO}_2$  y el  $\text{SH}_2$  para producir azufre elemental. Esta reacción tiene lugar a unos 240-250° C siendo la temperatura suficiente para mantener el azufre producido en estado gaseoso. Se utiliza como catalizador un hormigón blando de alúmina. Los gases pasan a la presión atmosférica a través del catalizador triturado que se coloca en la cámara de catálisis.

Después de la catálisis se completa la separación del azufre reduciendo la temperatura del gas en una torre de refrigera--

ción. El azufre fundido se bombea a través de un refrigerante, donde se enfría hasta 130° C produciendo vapor de baja presión. El azufre enfriado se pulveriza en la parte superior de una torre de enfriamiento y cae contra una corriente ascendente de gases calientes. El azufre de los gases condensa y cae al fondo de la torre desde donde se envía a un depósito colector que alimenta los circuitos de recuperación de calor del azufre de la torre y del autoclave.

Después de haberse enfriado, los gases del horno pasan a un posterior enfriamiento con agua de mar en una torre de lavado donde la temperatura del gas se reduce de 130° C a 60° C, separándose de los gases una pequeña cantidad adicional de azufre. Este azufre se separa del agua del mar en un tanque de sedimentación, fundiéndose antes de incorporarlo a la corriente principal que va al depósito colector. Los gases fríos se lanzan a la atmósfera a través de una chimenea.

Las pequeñas cantidades de arsénico, 900 ppm., que contienen los concentrados de pirita se volatilizan en el horno y siguen al azufre a través de las diversas etapas de precipitación. El azufre fundido del depósito colector se envía a un autoclave donde se lava con una lechada de cal precalentada que separa el arsénico del azufre bajo forma de tioarseniato de calcio soluble, como en el sistema primitivo. El contenido de As ha quedado reducido a 10 ppm.

El azufre fundido purificado, libre de arsénico, se bombea directamente a unos depósitos de almacenamiento calentados por vapor, para su envío a las fábricas de papel locales, o bien se bombea a la parte superior de una torre de granulación donde se transforma en gotitas al pasar por una tubería especial. Las gotitas se solidifican formando gránulos antes de llegar al fondo de la torre.

Tostación de la mata de hierro :

La mata granulada ( $SFe + FeO_{1.3}$ ) se extrae del almacenamiento y, previamente deshidratada, se envía a la parte superior del edificio de hornos de tostación donde llena tres tolvas de alimentación situadas encima del horno. En la actualidad hay cuatro hornos idénticos de lecho fluidizado Lurgi. Tres de ellos funcionan para esta operación y el cuarto trata concentrados de flotación de pirrotita y pirita. Estos hornos, de extraordinaria capacidad, trabajan a una temperatura muy superior a la necesaria para la tostación normal de la pirita. El control riguroso de la temperatura es el factor operativo más importante. A  $1.000^{\circ} C$  no se tiene velocidad de reacción suficiente y el horno se apaga, mientras que a  $1.050^{\circ} C$  se produce la sinterización de la alimentación granular. La temperatura se regula mediante la alimentación del horno.

Durante la tostación no se produce prácticamente disminución del tamaño de las partículas. El producto calcinado tiene un contenido de azufre del 0,16 - 0,36 % y de hierro del 68 %. Se produce vapor de alta temperatura y a 70 at. de presión mediante haces refrigerantes sumergidos en el lecho.

El dióxido de azufre que llevan los gases de tostación se enfría hasta 350°C en una caldera de recuperación de calor y después se elimina el polvo mediante ciclones y electrofiltros. El gas sulfuroso frío, exento de polvo, producido en la tostación de la mata, se envía por tuberías a una planta de sulfúrico adyacente. El calor del producto calcinado se recupera durante el enfriamiento del mismo en transportadores redler refrigerados.

Generación de energía eléctrica :

El vapor recalentado que se recupera en el proceso de tostación pasa directamente a dos turbinas de condensación de la central térmica anexa. La planta de tostación produce aproximadamente el 40 % del vapor total producido en la planta de fusión.

Se han previsto en la central térmica tres calderas auxiliares calentadas con aceite que se utilizan cuando el vapor procedente del proceso es insuficiente. La potencia nominal de salida de la central térmica es de 45 megawattios de los que aproximadamente el 10 % se consumen en el complejo industrial de Kokkola.

- Resultados :

Por el procedimiento Outokumpu se obtienen fundamentalmente tres productos : azufre elemental en forma de gránulos o líquido, gas  $\text{SO}_2$  y cenizas de hierro hematíticas. Al mismo tiempo se genera por aprovechamiento térmico una importan

te cantidad de energía eléctrica.

En el supuesto de tratar 1 t. de concentrados de pirita flotada de los tipos cuya composición química fue ya expresada y en las proporciones que entonces se indicó, los resultados obtenidos serían aproximadamente los siguientes (1) :

- . 260 kg. de azufre elemental . Presenta impurezas de As, Se y ceniza en ínfimas cantidades.
- . 200 kg. de azufre en gas  $\text{SO}_2$ .
- . 700 kg. de cenizas de hierro de composición química :

	Fe	S	Zn	Cu	CaO	BaO	MgO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$
Cenizas groseras	61,5	0,16	0,07	0,09	2,1	0,65	1,3	1,9	6,2
Cenizas finas	67,9	0,36	0,12	0,12	0,27	0,28	0,11	0,13	0,91

- . 720 kWh/t. de energía eléctrica.

(1) Planta de Kokkola

- Resumen y conclusiones :

El procedimiento Outokumpu obtiene sin duda un excelente resultado en lo que a recuperación de azufre elemental se refiere (más del 91 %), constituyendo, por otra parte, la única experiencia industrial importante relativa al tratamiento de concentrados de pirita flotada. Es muy sugestiva también la posi

bilidad que ofrece de generar energía eléctrica, por la rentabilidad que esta circunstancia depara.

Sin embargo, debe significarse que el óxido de hierro resultante no constituye un producto de la mejor calidad siderúrgica.

En definitiva, se trata de un procedimiento de indudable interés, con la objeción importante de no haber sido aplicado nunca a concentrados de pirita flotada con cantidades de As elevadas, - tales como las que se obtendrían por tratamientos de flotación de piritas ibéricas. Este hecho impide, en consecuencia, emitir una conclusión exacta sobre sus perspectivas de aplicación a los minerales españoles.

### 3. PROCEDIMIENTO SHERRIT - GORDON.

- Producto de partida :

Pirita flotada con muy bajo contenido en metales no férreos. - La Sherrit - Gordon Mines Ltd. ha realizado ensayos con piritas puras o casi puras cuya composición y características son las siguientes :

Fe .....	46	%
S .....	52	%
Cu .....	0,05	%
Zn .....	0,07	%
Pb, Ni, Co .....	0,01	%
As .....	0,18	%
Insoluble .....	1,6	%

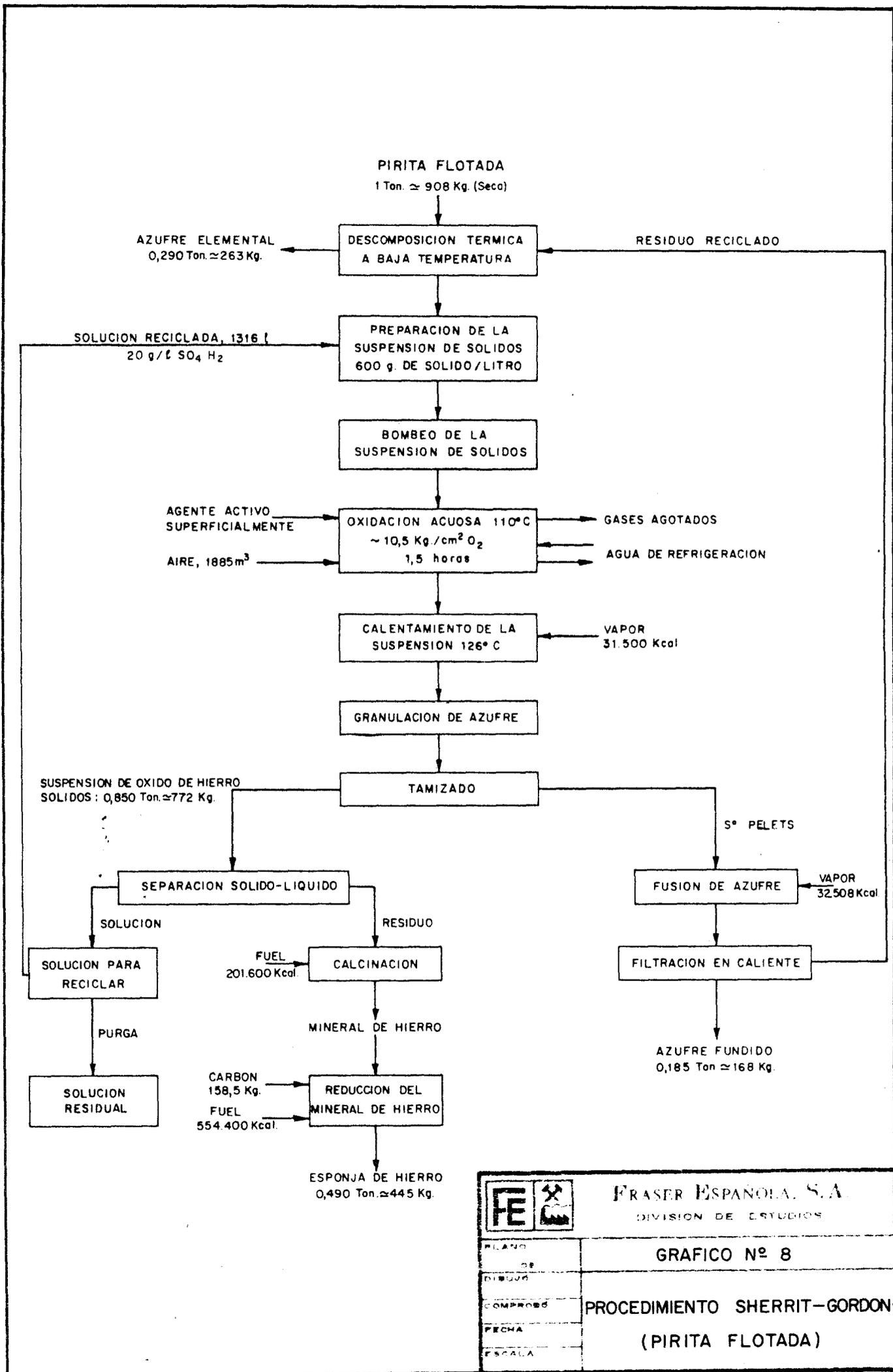
Los apartados relativos a :

- Condiciones de aplicación
- Situación tecnológica actual
- Descripción del proceso
- Resumen y conclusiones

son semejantes a los ya descritos en el estudio relativo a "Mineral Pirítico Complejo", Capítulo I, punto 2 : Procedimiento Sherrit - Gordon. Sólo es necesario señalar que, en este caso, en la etapa de oxidación acuosa, relativa a la descripción del proceso, la separación de azufre puede conseguirse calentando la suspensión del reactor hasta unos 126°C;

entonces, mediante un enfriamiento flash bajo condiciones controladas, se forman pelets de azufre elemental junto con el sulfuro sin reaccionar. Un tamiz de 28 mallas separa los pelets de azufre de la solución y del óxido de hierro hidratado. Entonces, en un circuito de purificación, se funde el azufre con agua caliente a 150° C para formar una suspensión que se filtra a presión para recuperar, aproximadamente, el 95 % del azufre elemental presente como producto puro. El residuo de la filtración caliente, se tritura y se recicla a la etapa de descomposición térmica puesto que hay presente pirita y pirrotita sin reaccionar y algo de azufre elemental.

El procedimiento ensayado por la Sherrit - Gordon para pirritas puras o casi puras, es el indicado en el siguiente diagrama de bloques. (Gráfico nº 8).



 <b>FRASER ESPAÑOLA S.A.</b> DIVISION DE ESTUDIOS	
PLANO DE DISEÑO	GRAFICO Nº 8
COMPROB. FECHA ESCALA	PROCEDIMIENTO SHERRIT-GORDON (PIRITA FLOTADA)

- Resultados :

El presente procedimiento obtiene, fundamentalmente, azufre elemental y esponja de hierro de elevada pureza. Las recuperaciones conseguidas por este proceso alcanzan el 98 % de hierro y el 91 % de azufre en forma elemental.

En el supuesto del tratamiento de 1 Ton  $\approx$  908 kg. de pirita de la composición señalada, las cantidades de productos obtenidos son las que figuran en el diagrama anterior. La composición química de estos productos -incluida la pirrotita (monosulfuro de hierro) resultante de la primera etapa del proceso es la que se indica a continuación :

	<u>Monosulfuro de hierro</u>	<u>Azufre elemental</u>	<u>Esponja de hierro</u>
Fe	59,6 %		91,8 %
S	38,3 %	99,5 %	0,005 %
Cu	0,032 %		0,05 %
Zn	0,073 %		0,006 %
As	0,005 %		0,002 %
Insol.	1,8 %		2,4 %

- Conclusiones :

Son válidas todas las expresadas en el ya citado punto 2 del - Capítulo I, del estudio relativo a "Mineral Pirítico Complejo". Cabe señalar, además, que el procedimiento Sherrit - Gordon ha sido ensayado por el C. E. N. I. M. con pirita flotada procedente de Aznalcóllar, siendo satisfactorios los resultados obtenidos.

Por último, a título orientativo, puede cifrarse en unos 5.200 millones de pts., la inversión necesaria para una planta que -  
tratará 1.000.000 t/año de pirita, sin contar los costes de de-  
sarrollo del procedimiento ni los de "royalties".

#### 4. PROCESOS BACTERIOLOGICOS.

Estos procesos serán descritos con la debida amplitud en el punto 3 del Capítulo II del estudio, relativo a "Pirita", que se desarrollará a continuación.

Su inclusión en el presente apartado, se debe a que es lógico suponer que las bacterias *Thioacillas ferróxidans* y *Thiobacillus thiooxidans*, entre otras, sean, también, activas frente a la pirita flotada y permiten la solubilización de los metales no férreos presentes en la misma. De hecho, se tienen noticias, sin confirmar, de que esta variante ha sido empleada en Noruega.

## 5. PERSPECTIVAS DE APLICACION PRACTICA.

De los posibles procedimientos de tratamiento por Vía Directa de pirita flotada, sólo el desarrollado por la firma Outokumpu Oy - ha sido experimentado industrialmente. Sin embargo, la pirita - flotada que se beneficia en sus instalaciones no puede, de ningún modo, asemejarse a la procedente de la flotación de los complejos ibéricos. Esta circunstancia, unida a la escasa calidad siderúrgica del mineral de hierro obtenido, hace que las perspectivas de implantación industrial de este procedimiento en nuestro país sean muy restringidas.

En consecuencia, parece adecuado - con vista al aprovechamiento de la pirita flotada española - fomentar la investigación del Procedimiento Sherrit - Gordon debido, fundamentalmente, a la obtención de azufre en forma elemental y a la extremada pureza del hierro producido.

Otra posibilidad, si bien muy remota, la constituye la aplicación de los Procesos Bacteriológicos a grandes depósitos de pirita - flotada.