

TRATAMIENTO INTEGRAL DE MINERALES COMPLEJOS, VIA PIRROTITA	
Título: Preparación de Pirrotita Compleja. Ensayos de Laboratorio.	
Paquete núm.: 1	
Actividad: 1.1	
Fecha: julio 1983	Documento núm.: 1

Autor	V. Martín Municio
Supervisor	
Jefe Proyecto	F. Fdez. Tornero

Distribuido a:

3 ENADIMSA (PNAMPM), Sr. Riaño
1 Dirección AUXINI-IA
1 Jefe de Proyecto

50087

I N D I C E

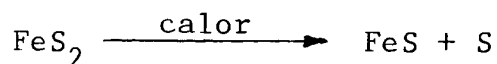
	<u>Págs.</u>
1. Introducción	1
2. Materias primas	1
3. Azufre lábil teórico	3
4. Parte experimental	
4.1. Ensayos previos	3
4.2. Eliminación del azufre lábil	5
4.3. Recalentamiento de las pirrotitas obtenidas en los ensayos anteriores	10
4.4. Balances de materias	12
5. Análisis de resultados	14

PREPARACION DE PIRROTITA COMPLEJA:

ENSAYOS DE LABORATORIO

1. INTRODUCCION

Quando se calienta el disulfuro de hierro a temperaturas entre los 650-700 en atmósfera inerte se produce la destilación o eliminación de uno de los azufres de la molécula según la reacción



El azufre desprendido se conoce como azufre lábil. La velocidad con que el azufre se elimina depende de su difusión hacia el exterior, por consiguiente del tamaño de grano, y de la velocidad del aporte de calor necesario para su destilación.

Por estos motivos, los resultados de laboratorio, en cuanto a la cinética del proceso, serán solamente orientativos respecto a las condiciones cinéticas industriales, si bien los productos obtenidos en uno u otro caso serán semejantes siempre que se mantengan las condiciones no oxidantes del medio en que la reacción se produzca.

El disulfuro de hierro es el componente mayoritario de las piritas normales o complejas del suroeste de España.

2. MATERIAS PRIMAS

Los productos de partida en la preparación de las pi-

rrotitas sintéticas han sido los minerales complejos de las minas de Sotiel (Minas de Almagrera, S.A.) y de Aznalcollar (Andaluza de Piritas, S.A.), cuya composición se recoge en la Tabla I.

TABLA I. Composición elemental de los minerales ensayados (base seca)

Elemento	SOTIEL, %	AZNALCOLLAR, %
S	45,09	48,22
Fe	42,83	41,62
Zn	3,92	3,72
Pb	1,31	2,00
Cu	0,47	0,48
As	0,29	0,28
Se	< 0,005	< 0,005
Sn	0,028	0,028
Hg	171 ppm	50 ppm
Humedad	0,12	0,07

Las granulometrías de las muestras de mineral recibidas de Sotiel y de Aznalcollar con las que se llevaron a cabo los primeros ensayos de destilación de azufre se recogen en la Tabla II.

TABLA II. Granulometrías de los minerales ensayados

Luz de malla mm	SOTIEL		AZNALCOLLAR	
	% Rechazo		% Rechazo	
	Diferencial	Acumul.	Diferencial	Acumul.
4,00	0	0	0	0
3,36	7,2	7,2	0,1	0,1
2,38	30,8	38,0	22,7	22,8
1,68	19,0	57,0	29,3	52,1
1,19	11,8	68,8	15,7	67,8
fondo	31,2	100,0	32,2	100,0

3. AZUFRE LÁBIL TEORICO

El azufre lábil teórico de los minerales piríticos complejos puede calcularse por la diferencia entre el azufre total y el que se encuentra unido a los elementos no férricos por la siguiente expresión:

$$\%S_{\text{lábil}} = \%S_{\text{total}} - 32 \left(\frac{\%Fe}{55,84} + \frac{\%Zn}{65,37} + \frac{\%Cu}{63,54} + \frac{\%Pb}{207} + \frac{3 \%As}{149,9} \right)$$

De acuerdo con lo anterior el contenido de azufre lábil de cada una de las muestras es:

- mineral de Sotiel	18,01 %
- " " Aznalcollar	21,82 %

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Ensayos previos

La experimentación realizada comprende dos procesos

bien diferenciados. El primero consiste en la destilación del azufre lábil en corriente de nitrógeno y a una temperatura de 700°C, mientras que el segundo trata de comprobar la acción de temperaturas más elevadas, 1000°C, sobre la pirrotita obtenida a 700°C, y también en atmósfera de nitrógeno.

En un principio se utilizó la granulometría de la Tabla II y correspondiente al mineral de Sotiel con el que se efectuaron los siguientes ensayos previos:

Ensayos previos: Mineral de Sotiel

Carga del horno gr	Temp. °C	Tiempo hr	Pirrotita obtenida gr	Pérdida de peso %
500	700	4	420	16
500	750	4	430	14
500	700	5	425	15

En ninguno de estos ensayos la pérdida de peso alcanza el valor teórico correspondiente al azufre lábil del mineral de Sotiel, es decir, 18,01 %.

Por otro lado, no se observa influencia de la temperatura ni del tiempo sobre la pérdida de peso, lo que hace pensar en la existencia de un factor que está impidiendo el arrastre del azufre destilado.

Este factor, como comprueban los ensayos del apartado que sigue, son los finos que contienen ambos minerales ya que dan lugar a la formación de aglomerados que impiden el

paso de la corriente gaseosa por zonas del lecho en las que, consecuentemente, no se arrastran los vapores de azufre.

4.2. Eliminación del azufre lábil

De acuerdo con lo anterior se procedió a un tamizado de ambos minerales, eliminando los tamaños menores de 1,41 mm. En la Tabla III se recogen las granulometrías de las muestras utilizadas en los ensayos de destilación del azufre lábil.

TABLA III. Granulometría de las muestras utilizadas en los ensayos de destilación de azufre

Luz de malla mm	SOTIEL		AZNALCOLLAR	
	% Rechazo		% Rechazo	
	Diferencia	Acumul.	Diferencia	Acumul.
4,00	0	0	0	0
3,36	10,7	10,7	0,2	0,2
2,38	50,0	60,7	36,0	36,2
1,68	28,3	89,0	46,5	82,7
1,41	11,0	100,0	17,3	100,0

Las condiciones experimentales fueron las siguientes:

Temperatura 700°C
 Tiempo 4 horas
 Carga del horno 500 gr
 Lecho estático
 Caudal de nitrógeno 70-100 l/hora

En la Fig. 1 se representa el esquema del sistema utilizado para estos ensayos.

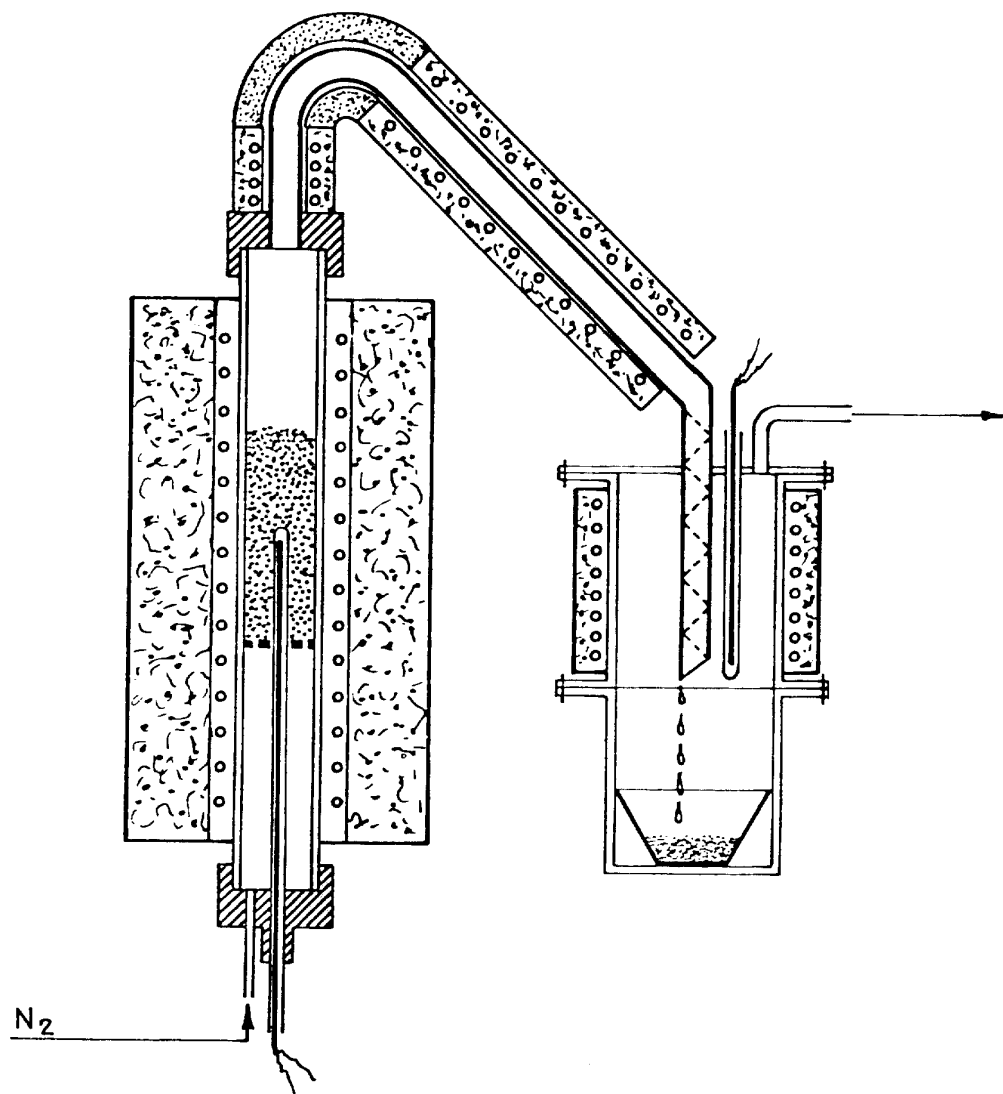


FIG.1.-ESQUEMA DEL HORNO DE DESTILACION DE AZUFRE.

En la Fig. 2 se representa la curva de calefacción válida para cada una de las cargas destiladas y en la Tabla IV se dan las pérdidas de peso experimentadas por las diferentes cargas tratadas en las condiciones que se acaban de exponer.

TABLA IV. Pérdidas de peso en el tratamiento de los minerales complejos a 700°C durante 4 horas en corriente de nitrógeno

Procedencia del mineral	Carga inicial	Carga final pirrotita	% pérdida de peso
SOTIEL	500	387	22,6
	"	400	20,0
	"	385	23,0
	"	393	21,4
	"	387	22,6
	"	389	22,2
			Valor medio: <u>21,97</u>
AZNALCOLLAR	500	382	23,6
	"	400	20,0
	"	391	21,8
	"	385	23,0
	"	380	24,0
			Valor medio: <u>22,48</u>

Mezcladas y cuarteadas las diferentes pirrotitas de uno y otro mineral, se procedió a su análisis dando las composiciones elementales que se recogen en la Tabla V.

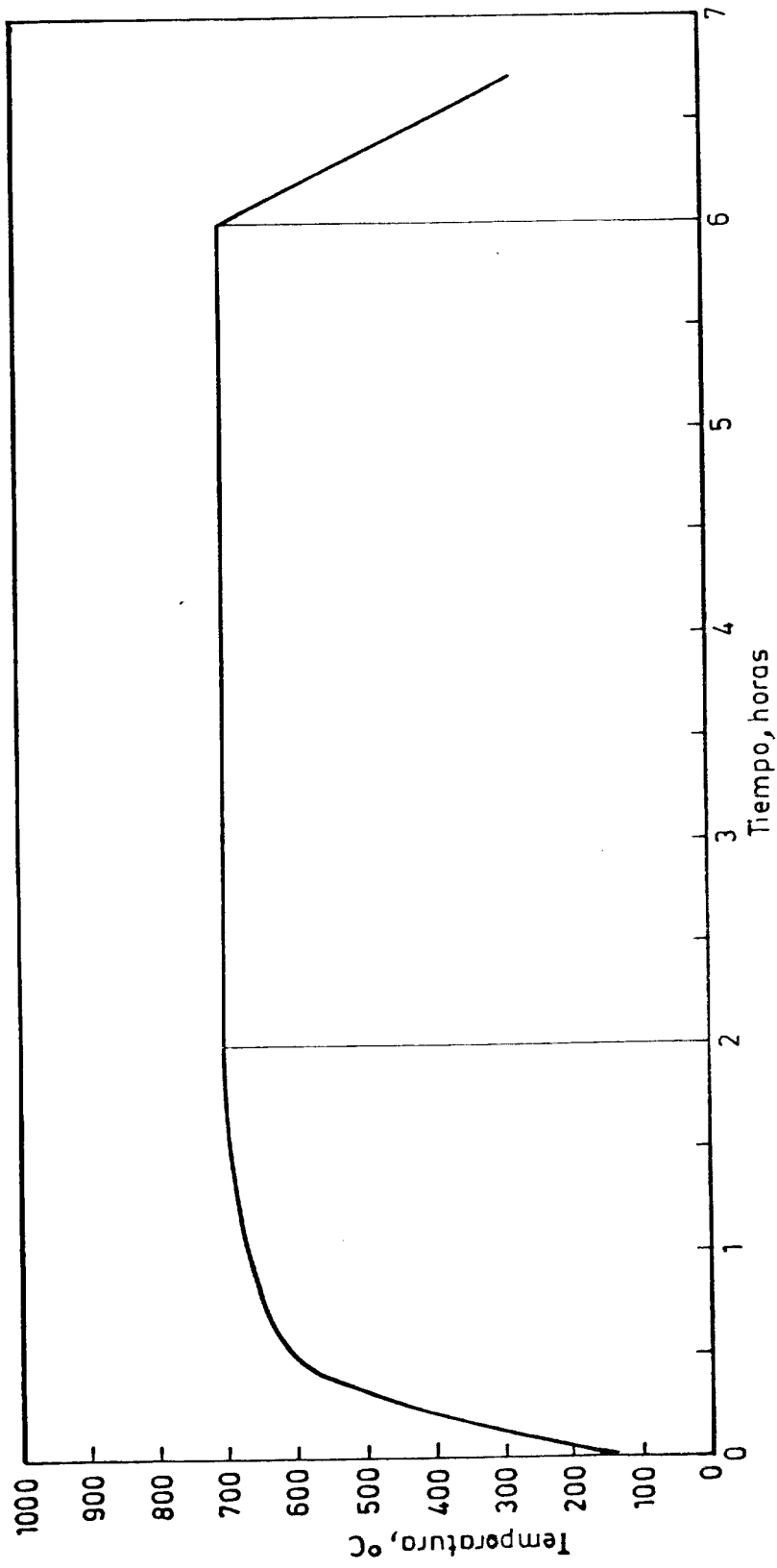


FIG.2.-DESTILACION DE AZUFRE LABIL.CURVA DE CALEFACCION.

TABLA V. Composición de las pirrotitas obtenidas

Elemento	SOTIEL, %	AZNALCOLLAR, %
S	36,87	35,1
Fe	55,20	53,27
Zn	4,98	4,76
Pb	1,06	1,95
Cu	0,60	0,61
As	0,005	0,016
Se	No detec.	No detec.
Sn	0,020	0,025
Hg	87 ppm	15 ppm

Asimismo, en la Tabla VI se recoge el análisis del azufre obtenido en forma de condensado

TABLA VI. Análisis del azufre condensado

Elemento	SOTIEL, %	AZNALCOLLAR, %
S	93,43	95,44
As	1,75	1,19
Pb	0,44	0,32
Se	No detectado	No detectado
Hg	369 ppm	75 ppm
Sn	0,017	0,015

Con este azufre, esto es, el recogido en forma de condensado, no se puede cerrar balance, pues una buena parte del azufre destilado va en forma de aerosol con el

nitrógeno y no condensa con el sistema utilizado en el laboratorio.

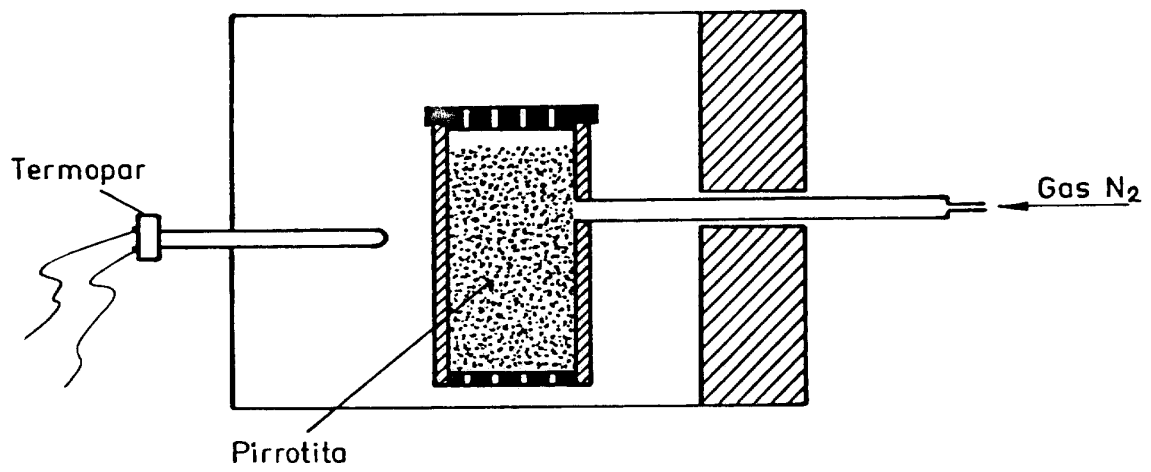
4.3. Recalentamiento de las pirrotitas obtenidas en los ensayos anteriores

Esta operación de recalentamiento de las pirrotitas obtenidas en la destilación del azufre a 700°C durante 4 horas tiene por objeto conocer hasta qué grado de eliminación de elementos volátiles puede llegarse. Para ello se sometieron, en atmósfera de nitrógeno, a una temperatura de 1000°C durante 1 hora.

En la Fig. 3 se representa esquemáticamente el sistema utilizado para esta operación y en la Tabla VII se dan las pérdidas de peso obtenidas en los calentamientos de diferentes cargas de 500 gr de pirrotita.

TABLA VII. Pérdidas de peso producidas en el calentamiento a 1000°C durante 1 hora

Procedencia	Pirrotita inicial gr	Pirrotita final gr	% pérdida
SOTIEL	500	491	1,8
	"	492	1,6
	"	490	2,0
AZNALCOLLAR	500	494	1,2
	"	492	1,6
	"	493	1,4

FIG.3.- HORNO DE MUFLA

En la Tabla VIII se recoge la composición elemental de las pirrotitas obtenidas a 700°C - 4 horas y calentadas, posteriormente, a 1000°C durante una hora en corriente de nitrógeno.

TABLA VIII. Composición de las pirrotitas obtenidas por recalentamiento a 1000°C y 1 hora

Elemento	SOTIEL, %	AZNALCOLLAR, %
S	36,0	35,8
Fe	56,31	54,37
Zn	5,06	4,79
Pb	0,45	1,03
Cu	0,61	0,62
As	0,003	0,009
Se	No detectado	No detectado
Sn	0,008	0,012
Hg	0,00 ppm	0,00 ppm

4.4. Balances de materias

Tomando como base el contenido en hierro del mineral complejo y de las pirrotitas obtenidas, se han determinado las variaciones de peso en los procesos de destilación del azufre lábil a 700°C, y en el calentamiento a 1000°C durante una hora de las pirrotitas obtenidas en el primer proceso. En las Tablas IX y X se dan los porcentajes y pesos de los elementos evaluados en los minerales y en las pirrotitas obtenidas de ellos.

TABLA IX. Porcentajes y pesos de los elementos evaluados

Mineral complejo SOTIEL			Pirrotita, 700°C -4 hr			Pirrotita 1000°C-1 hr			
Elemento	%	gr	%	gr	-% ΔP	%	gr	-% ΔP	
S	45,09	225,18	36,87	142,83	36,6	36,0	136,73	39,3	
Fe	42,83	213,89	55,20	213,85	0,0	56,31	213,86	0,0	
Zn	3,92	19,57	4,98	19,29	-	5,06	19,22	-	
Pb	1,31	6,54	1,06	4,11	37,2	0,41	1,71	73,9	
Cu	0,47	2,35	0,605	2,34	-	0,615	2,35	-	
As	0,29	1,448	0,005	0,019	98,7	0,003	0,011	99,2	
Se	0,005		No detectado			-	No detectado		-
Sn	0,028	0,140	0,020	0,0775	44,6	0,008	0,0304	78,3	
Hg	171 ppm		87 ppm		60,5	0,00 ppm		100	
Peso	499,4 gr		387,4 gr		22,4%	379,8 gr		23,9%	

TABLA X. Porcentajes y pesos de los elementos evaluados

Mineral complejo AZNALCOLLAR			Pirrotita, 700°C-4 hr			Pirrotita 1000°C-1 hr			
Elemento	%	gr	%	gr	-% ΔP	%	gr	-% ΔP	
S	48,22	240,91	35,10	137,00	43,1	35,80	136,90	43,2	
Fe	41,62	207,93	53,27	207,91	0,0	54,37	207,91	0,0	
Zn	3,72	18,59	4,76	18,58	-	4,79	18,32		
Pb	2,00	9,99	1,95	7,61	23,8	1,03	3,94	60,6	
Cu	0,48	2,398	0,61	2,381	-	0,62	2,371	-	
As	0,28	1,399	0,016	0,062	95,6	0,009	0,034	97,6	
Se	0,005		No detectado				No detectado		
Sn	0,028	0,140	0,025	0,098	30,0	0,012	0,046	67,1	
Hg	50 ppm		15 ppm		76,6	0,00 ppm		100	
Peso	499,6 gr		390,3 gr		21,9%	382,4 gr		23,5%	

Las pérdidas de peso obtenidas por balance utilizando el porcentaje de Fe como elemento básico fijo, y las obtenidas experimentalmente, son coincidentes con suficiente precisión.

5. ANALISIS DE RESULTADOS

De los resultados obtenidos se deduce que tanto los minerales complejos de SOTIEL como los de AZNALCOLLAR, son muy afines y se comportan de idéntica forma en los tratamientos térmicos normales para la obtención de pirrotitas complejas mediante destilación del azufre lábil a 700°C y en el posterior calentamiento de la pirrotita a 1000°C.

En el calentamiento de los minerales complejos a 700°C en atmósfera inerte durante un tiempo de cuatro horas, en condiciones de laboratorio, se elimina, además del azufre lábil, los siguientes porcentajes de los siguientes elementos:

Arsénico	95-98 %
Estaño	30-45 "
Plomo	25-35 "
Mercurio	60-75 "
Selenio	100 %

Estos porcentajes de eliminación, estimados a la vista de los resultados obtenidos, varían en función del contenido metálico de los referidos elementos en el mineral complejo.

En el calentamiento posterior de la pirrotita a 1000°C

y durante una hora, las volatilizaciones de los elementos evaluados aumentan, y los porcentajes totales de volatilización se convierten en los siguientes:

Arsénico	97-99 %
Estaño	65-75 "
Plomo	60-70 "
Mercurio	100 %
Selenio	100 "

Las volatilizaciones de estos elementos se consideran válidas en las condiciones operativas de laboratorio y variarán con la técnica industrial utilizada: temperatura, turbulencia y tiempo de residencia principalmente.

En el azufre lábil destilado se concentra el arsénico, principalmente, por destilar a temperaturas muy próximas a la propia del azufre lábil y ligeramente inferior a ésta.

Lo mismo sucede con el mercurio. Este elemento se concentra en el azufre, si bien dada la dificultad de una recogida total del azufre por condensación resulta imposible cerrar un balance de estos elementos minoritarios.

Madrid, julio de 1983