

TRATAMIENTO INTEGRAL DE MINERALES COMPLEJOS VIA PIRROTITA	
Título: LIXIVIACION ACIDA DE LA PIRROTITA	
Paquete núm.: 2	
Actividad: 2.1	
Fecha: Marzo 1984	Documento núm.: 3

Autor	F. Toribio
Supervisor	
Jefe Proyecto	F.F. Tornero

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

50087

I N D I C E

	<u>Pág.</u>
1. OBJETIVO	1
2. PIRROTITAS UTILIZADAS EN LA EXPERIMENTACION .	2
3. VARIABLES ENSAYADAS	4
4. EXPERIMENTACION	5
4.1. Método experimental	5
4.2. Ensayos previos	7
4.3. Lixiviación sulfúrica	9
4.3.1. Influencia del SH ₂ producido	9
4.3.2. Influencia de la concentración de ácido y relación líquido/sólido	11
4.3.3. Influencia de la concentración ini- cial de Fe y Zn	15
4.3.4. Influencia en la extracción del nú- mero de etapas	18
4.3.5. Extracción en contracorriente	19
4.4. Lixiviación clorhídrica	24
4.4.1. Influencia del SH ₂ producido	24
4.4.2. Influencia de la concentración de ácido y relación líquido/sólido	24
4.4.3. Extracción en contracorriente	29
4.5. Otros ensayos	36
4.5.1. Ensayos con pirrotitas de varias temperaturas de preparación	36
4.5.2. Lixiviaciones con mezclas ClH/Cl ₃ Fe.	37
5. CONCLUSIONES	39

APROVECHAMIENTO DE SULFUROS COMPLEJOS VIA PIRROTITA
LIXIVIACION ACIDA DE LA PIRROTITA

1. OBJETIVO

El beneficio de sulfuros complejos, según el esquema previsto, consiste, básicamente, en la destilación del azufre lábil de la pirita y posterior lixiviación de la pirrotita obtenida con disoluciones ácidas.

La lixiviación ácida de la pirrotita puede llevarse a cabo con disoluciones de ácido sulfúrico o ácido clorhídrico, y su objetivo es la disolución de la mayor proporción posible de hierro pirrotítico, con recuperación simultánea del azufre sulfuro bajo la forma de ácido sulfhídrico. Es lógico pensar que, junto con el hierro, se solubilicen proporciones variables de los sulfuros metálicos que contiene la pirita. En este sentido es necesario conocer el porcentaje de solubilización de cada uno de ellos, con el fin de establecer el correspondiente método operativo para su recuperación.

En el presente documento se recoge la experimentación realizada, en la que se ha estudiado la lixiviación con ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, de dos lotes de pirrotita obtenidos a partir de minerales de Aznalcollar y de Sotiel.

2. PIRROTITAS UTILIZADAS EN LA EXPERIMENTACION

Para estos ensayos se prepararon dos lotes de pirrotitas de Aznácollar y de Sotiel, operando por cargas a 700°C durante 4 horas. La composición de las pirrotitas obtenidas, en cuanto a elementos mayoritarios, se recoge en la Tabla I, en la que se indica la composición de las cuatro fracciones granulométricas obtenidas a partir de la pirrotita de Aznácollar.

TABLA I. Composición de las pirrotitas ensayadas

Elemento	Aznácollar				Sotiel
	A < 35 μ	B < 48 μ	C < 65 μ	D < 150 μ	
Azufre	36,78	37,04	36,94	37,11	36,87
Hierro	53,92	53,89	54,70	55,48	55,20
Cobre	0,59	0,59	0,60	0,60	0,60
Plomo	1,68	1,63	1,55	1,44	1,06
Cinc	4,66	4,52	4,30	4,05	4,86

Se observa un ligero enriquecimiento, especialmente en plomo y cinc, en los tamaños más finos.

De acuerdo con los valores anterior, en la Tabla II se indican los contenidos de pirita y pirrotita, obtenidos por cálculo, de cada una de las muestras, junto con el porcentaje teórico de solubilización de hierro, sobre la base de que sólo reacciona el hierro pirrotítico.

TABLA II. Contenidos de pirita y pirrotita de las muestras ensayadas

Muestra		Pirita, %	Pirrotita, %	Solubilización teó- rica de Fe, %
Aználcollar	A	11,2	76,7	90,3
	B	12,5	75,7	89,2
	C	10,8	78,2	90,8
	D	9,8	80,4	92,1
Sotiel		8,7	80,5	92,6

3. VARIABLES ENSAYADAS

Las variables operativas que influyen sobre la lixiviación de la pirrotita, y que deben ser objeto de experimentación son las siguientes:

- granulometría
- temperatura
- concentración de ácido
- relación líquido/sólido

Además de las anteriores debe considerarse la concentración inicial de sales ferrosas, habida cuenta que será determinante de la concentración de las lejías finales y cuanto mayor sea ésta menor será el volumen de líquido a tratar en las etapas siguientes de recuperación de metales y, por tanto, también será menor la inversión en equipos.

También se estudiará la influencia del ácido sulfhídrico producido durante la lixiviación y el modo de operar la lixiviación, bien sea en etapas en contracorriente, o en línea.

4. EXPERIMENTACION

4.1. Método experimental

La lixiviación de la pirrotita se ha llevado a cabo en un reactor cuyo esquema se representa en la Figura 1. Consiste en un reactor encamisado de vidrio, de un litro de capacidad, dotado de un agitador de teflón de velocidad variable.

La temperatura de la reacción se controla circulando agua de un baño termostático por la camisa del reactor. La temperatura de la pulpa se mide mediante un termómetro sumergido en la misma.

Con el fin de mantener constante el nivel de líquido en el reactor, éste va provisto de un refrigerante de reflujo. Asimismo, y con el fin de que el sulfhídrico producido pueda ser eliminado, al mismo tiempo que se mantiene una atmósfera reductora que evite la oxidación de las sales ferrosas, se puede borbotear una corriente de nitrógeno a través de la pulpa.

Finalizado el ensayo se separa el sólido residual por filtración y se lava con agua para eliminar la disolución retenida por empaque. Posteriormente, se seca hasta peso constante y se analiza junto con las lejías obtenidas, para conocer el rendimiento de solubilización de cada uno de los elementos objeto de seguimiento.

En las hojas resumen de cada ensayo, reunidas como Anexos al final del informe, se detallan las condiciones de operación de cada ensayo, las lecturas de contenidos de las lejías, el peso y composición de los sólidos residuales y, a partir de éstos, los rendimientos globales de extracción y el contenido de las lejías finales.

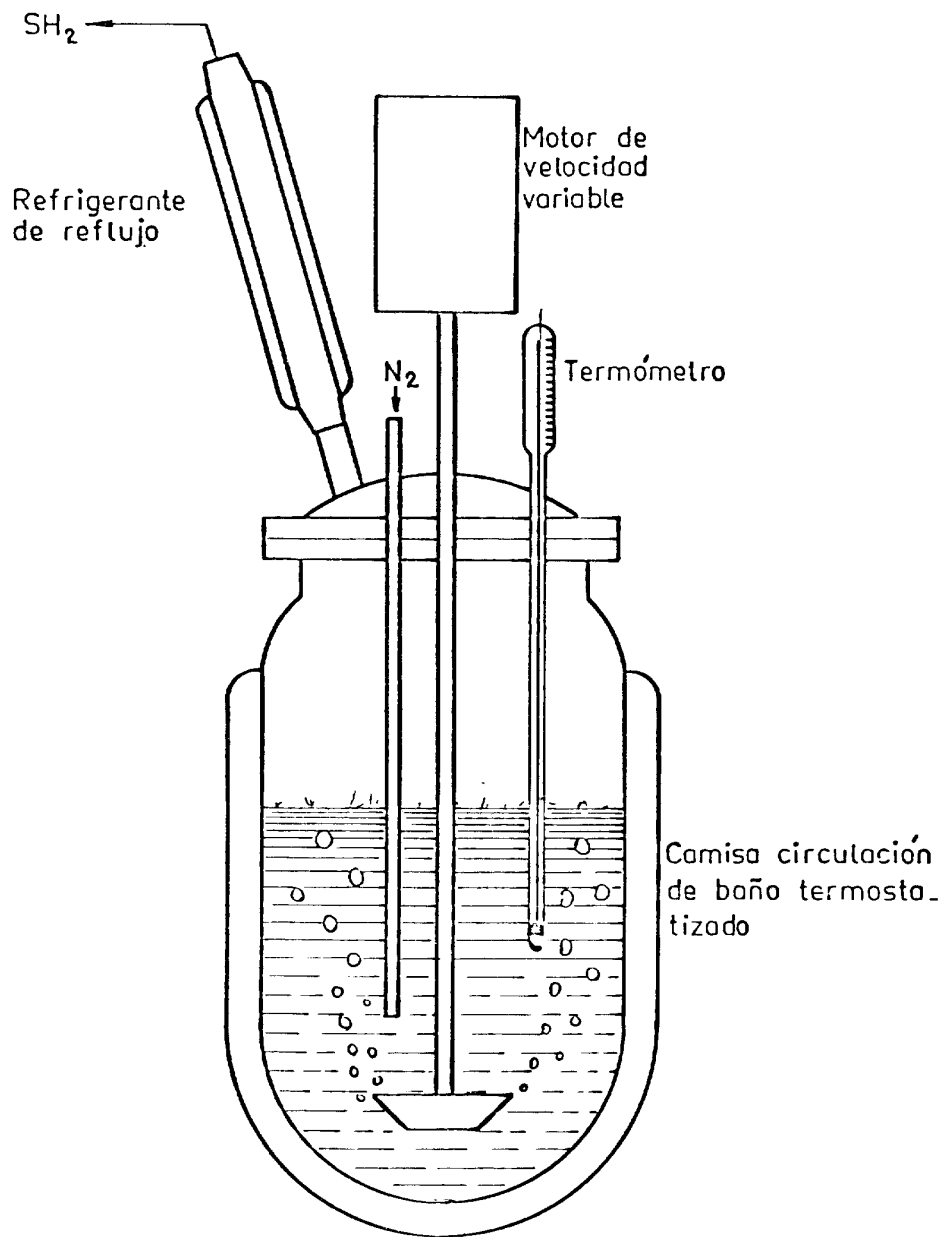


FIG.1.- REACTOR DE LIXIVIACION.

4.2. Ensayos previos

Del conjunto de variables indicadas en el apartado 3 se consideró que la granulometría dentro del intervalo previsto (menor de 35μ y menor de 150μ) quizás no tuviese demasiada importancia.

Asimismo, y aunque era de esperar una gran reactividad de la pirrotita, la lixiviación debería realizarse a la máxima temperatura prevista de 80-90°C.

Con el fin de precisar la influencia de estos dos parámetros se realizaron varios ensayos con la pirrotita de Aznalcollar, utilizando como agente lixivante disoluciones de ácido sulfúrico.

Los resultados de estos ensayos se recogen en la Tabla III.

Comparando los resultados de los cinco primeros ensayos se aprecia, como era de esperar, que el rendimiento mejora considerablemente con la temperatura y el tiempo de residencia, de lo que se deduce que la temperatura debe ser del orden de 80-90°C.

El efecto de la granulometría se encuentra reflejado en los ensayos 5 al 7, para tamaño $< 35\mu$, y 13 al 15 para menor de 150μ . De la comparación de resultados se puede concluir que, si bien hay una clara diferencia en los momentos iniciales de la extracción, particularmente al disminuir la acidez de la lejía, los resultados finales de la lixiviación al cabo de cinco horas son prácticamente iguales, como también son muy similares los tiempos necesarios para alcan-

TABLA III. Influencia de la granulometría y de la temperatura

Ensayo nº	R L/S	$\frac{\text{mol SO}_4\text{H}_2}{\text{mol Fe}}$	T°C	tamaño partícula	% Solubilización de Fe				
					1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
1	20	1,5	30	35	4	7,5	10,1	13,4	15,5
2	20	1,5	60	35	17,9	33,4	45,8	55,5	63,2
3	20	1,5	80	35	28,3	50,7	60,6	70,7	76,3
4	20	2	60	35	23,8	41,6	52,4	64,8	70,3
5	20	2	80	35	30,0	52,5	63,1	69,6	77,4
7	20	4	80	35	55,3	70,1	74,8	79,1	82,5
6	20	6	80	35	71,6	78,4	80,3	82,0	82,9
13	20	2	80	150	51,9	64,2	70,0	75,4	78,9
14	20	4	80	150	61,2	70,8	75,4	78,8	80,2
15	20	6	80	150	72,7	78,9	82,5	84,0	84,3
38	10	4	60	150	81,8	81,3	80,4	--	--
35	10	4	80	150	82,2	82,6	83,9	81,7	--

zar el 80-90 % del valor final de la extracción. Por lo tanto, y a efectos prácticos, se considera que no es necesario llegar a tamaños muy finos para lograr rendimientos aceptables de solubilización.

En la Figura 2 se representa gráficamente el efecto de la temperatura sobre el rendimiento de lixiviación.

4.3. Lixiviación sulfúrica

4.3.1. Influencia del SH₂ producido

En la Tabla IV se recogen los resultados del rendimiento de la extracción de Fe y Zn de una serie de ensayos realizados con y sin borboteo de nitrógeno que elimine el SH₂ producido durante la lixiviación.

TABLA IV. Influencia de la eliminación del SH₂ producido

Ensayo nº	Arrastre de SH ₂	R L/S	$\frac{\text{mol SO}_4\text{H}_2}{\text{mol Fe}}$	T°C	% Extracción	
					Fe	Zn
5	CON	20	2	80	69,6	41,56
80	SIN	20	2	80	59,0	--
22	CON	10	1	80	72,6	21,24
78	SIN	10	1	80	59,2	3,67
18	CON	5	2	80	77,7	74,81
79	SIN	5	2	80	79,3	49,07

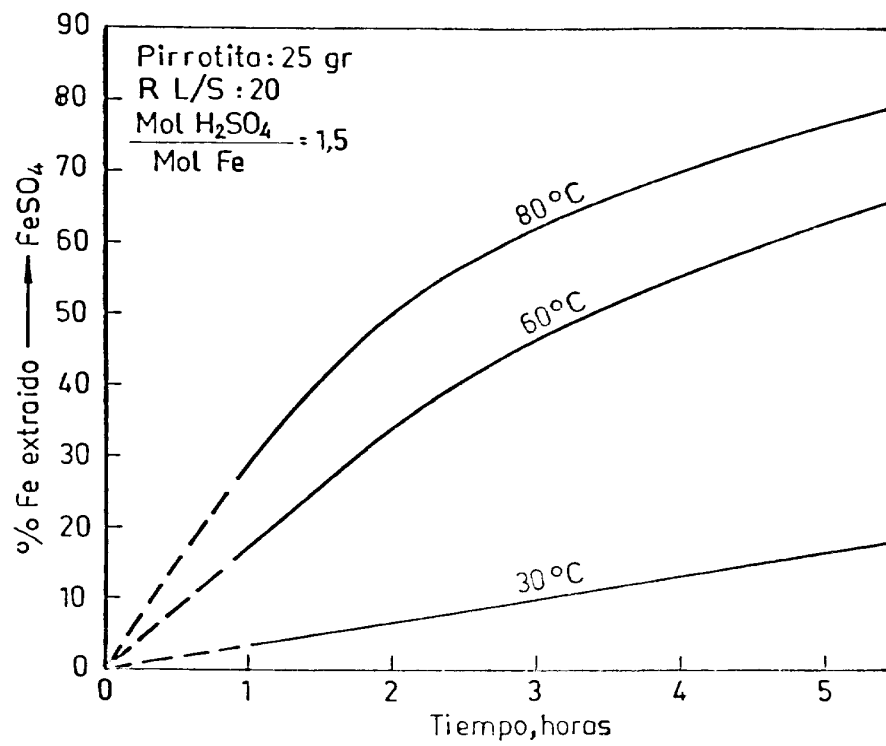


FIG. 2.-INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE LIXI-
VIACION.

A la vista de los resultados anteriores, y como era de esperar, la eliminación del SH_2 producido aumenta los rendimientos de extracción. Sin embargo, y de forma similar a como ocurre con la influencia de otros parámetros, según se verá más adelante, este efecto disminuye, hasta prácticamente desaparecer, cuando aumenta la acidez de la lejía de ataque.

El efecto es particularmente importante en el caso del cinc, donde, sobre todo a valores bajos de acidez, la extracción queda prácticamente anulada.

4.3.2. Influencia de la concentración de ácido y relación líquido/sólido

En la Tabla V se recogen los resultados de los diferentes ensayos realizados, todos ellos con arrastre del ácido sulfhídrico generado, y a una temperatura de 80°C .

De los resultados de dicha Tabla se pueden deducir las siguientes conclusiones.

- Para un valor dado de la acidez de la lejía de ataque, el rendimiento de extracción de hierro aumenta al aumentar la relación líquido/sólido; esto es, cuando aumenta la relación molar ácido-hierro (Figura 3).

- Para una relación sólido/líquido dada, el rendimiento de extracción aumenta, como es lógico suponer, al aumentar la relación molar ácido-hierro; es decir, la acidez de la lejía. (Figura 4).

- Para una relación molar ácido-hierro dada, la extracción se ve favorecida por una disminución en la relación líquu

TABLA V. Influencia de la concentración de ácido y de la relación líquido/sólido

Ensayo nº	Concentración de ácido		$\frac{\text{mol SO}_4\text{H}_2}{\text{mol Fe}}$	R L/S	Tamaño de partícula	% Solubilización de Fe				
	M	gr/l				1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
3	0,74	72,6	1,5	20	35	28,3	50,7	60,6	70,7	76,3
5	0,98	96,1	2	20	35	30,0	52,5	63,1	69,6	77,4
7	1,93	189,3	4	20	35	55,3	70,1	74,8	79,1	82,5
6	2,89	283,5	6	20	35	71,6	78,4	80,3	82,0	82,9
8	2,89	283,5	3	10	35	62,6	73,0	77,6	79,0	81,0
9	2,89	283,5	1,5	5	35	54,8	62,9	68,5	69,2	69,2
40	3,97	389,4	4	10	35	82,7	81,7	83,5		
11	3,86	378,6	2	5	35	72,8	77,6	77,7		
44	0,49	48	0,5	10	65	30,21	31,65	34,06		
12	0,74	72,6	1,5	20	150	45,1	66,2	75,2	77,9	80,4
13	0,98	96,1	2	20	150	51,9	64,2	70	75,4	78,9
22	0,99	97,1	1	10	150	54,9	64,8	69,5	72,6	74,3
14	1,99	195,2	4	20	150	61,2	70,8	75,4	78,8	80,2
43	1,98	194,2	2	10	150	60,7	71,5	72,5	75,2	
15	2,98	292,3	6	20	150	72,7	78,9	82,5	84,0	84,3
16	2,98	292,3	3	10	150	66,0	72,7	75,8	77,2	
17	2,98	292,3	1,5	5	150	56,6	63,2	66,2	69,2	70,4
35	3,97	389,4	4	10	150	82,0	82,6	83,9	84,7	
18	3,97	389,4	2	5	150	71,2	75,4	77,2	77,7	

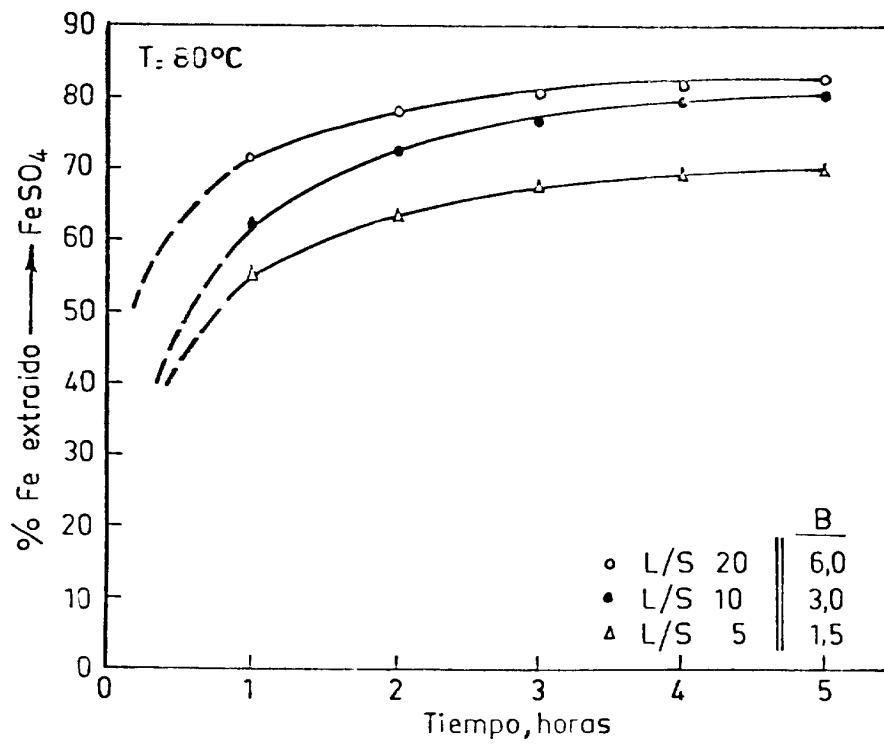


FIG.3.-INFLUENCIA DE LA RELACION LIQUIDO/SOLIDO.

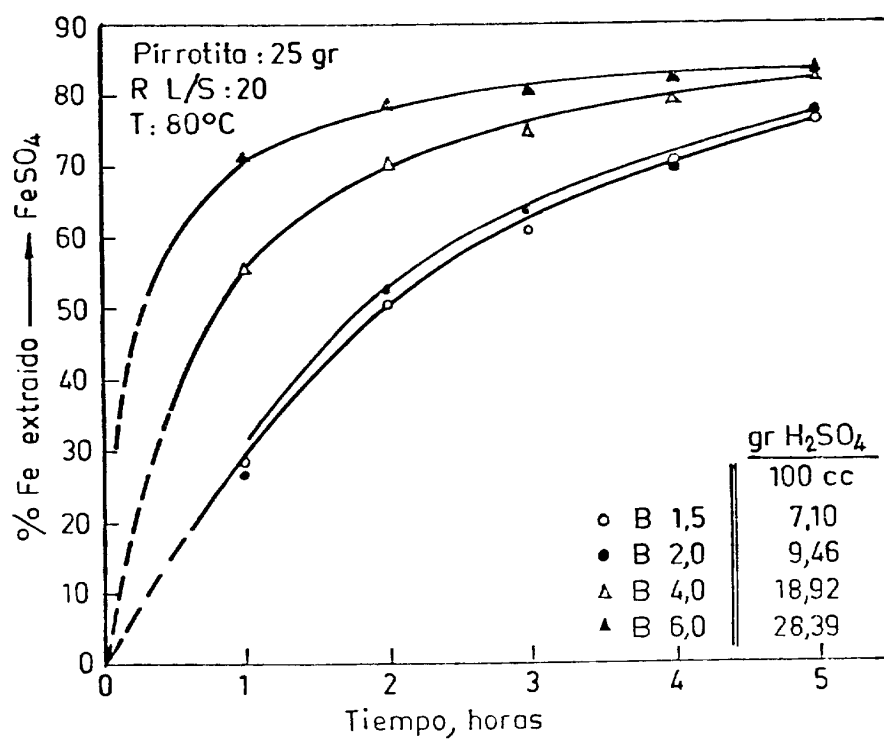


FIG. 4.- INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE ACIDO.

do/sólido, pues al estar el mismo ácido presente en una cantidad menor de líquido, la acidez de la lejía es mayor, y por tanto, aumenta la extracción de hierro.

De todo lo expuesto en los apartados anteriores, cabe concluir que, el factor fundamental en el rendimiento de la lixiviación, es la acidez de la lejía de ataque, siempre y cuando la cantidad de ácido contenida en la misma, se corresponda, como mínimo, a la estequiométrica del hierro a extraer.

Por otra parte, y desde un punto de vista de aprovechamiento del ácido empleado, conviene trabajar con una relación líquido/sólido lo más baja posible, pues al disminuir ésta disminuye la concentración final de ácido libre. Sin embargo, el empleo de relaciones líquido/sólido muy bajas puede dar lugar a la aparición de precipitado de sulfato ferroso al enfriar la lejía final, o directamente, sobre el sólido a lixiviar, si esta relación es muy baja. (Figura 5).

4.3.3. Influencia de la concentración inicial de Fe y Zn

Se ha estudiado la influencia que sobre los rendimientos de extracción presentarían concentraciones iniciales de Fe y Zn en la lejía de lixiviación. El objeto de esta experimentación está encaminado a conocer las características de la lixiviación frente a un posible esquema de recirculación de lejías con alguno de los componentes citados.

En la Tabla VI se recogen los resultados de dicha experimentación.

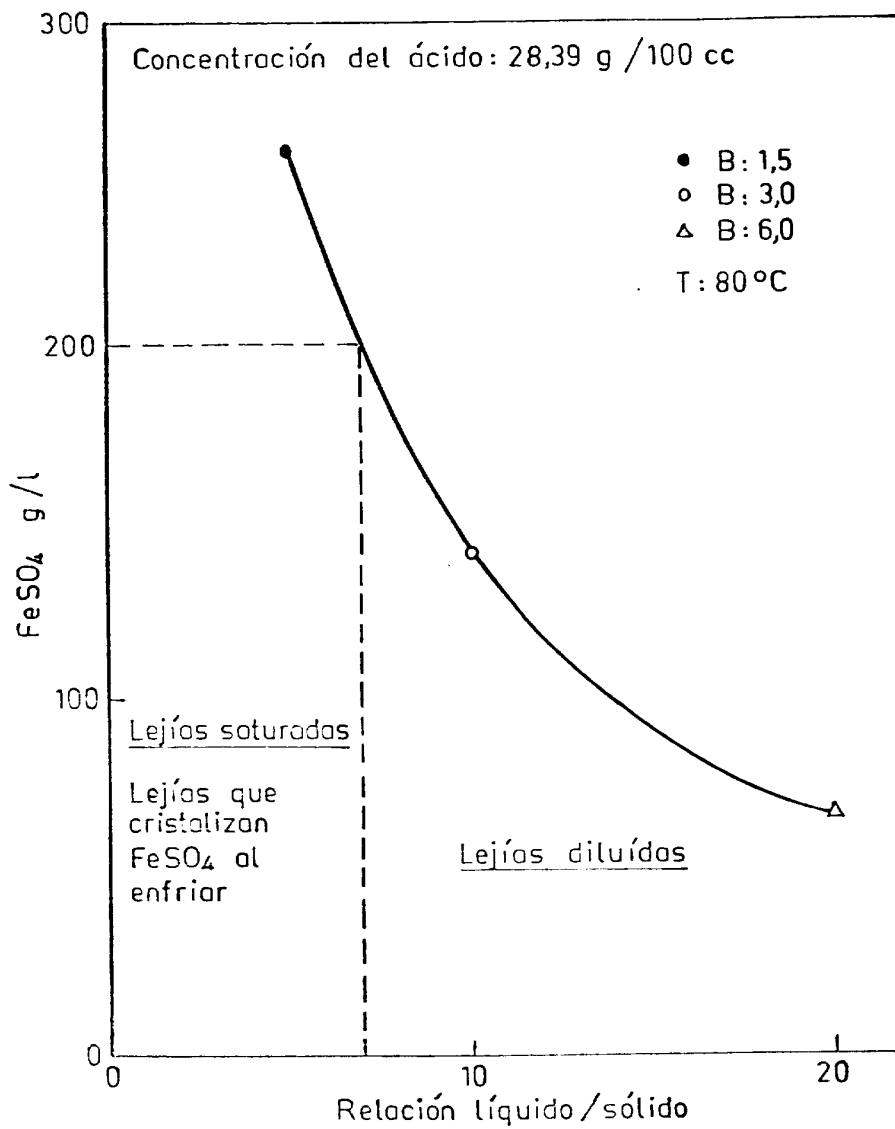


FIG.5.-CONCENTRACION DE LEJIAS FINALES EN FUNCIÓN DE LA RELACION LIQUIDO/SOLIDO.

TABLA VI. Lixiviación con Fe y Zn en la lejía inicial

Ensayo nº	R L/S	$\frac{\text{mol SO}_4\text{H}_2}{\text{mol Fe}}$	Concentraciones (gr/l) en lejía inicial			% Solubilización	
			SO ₄ H ₂	Fe	Zn	Fe	Zn
66	10	2	189	0	0	67,5	72,6
65	10	2	189	20	0	68,6	59,3
64	10	2	189	40	0	63,1	66,2
13	20	2	96	0	0	78,7	62,8
54	20	2	96	32	4	75,6	PRECIPITA
53	20	6	289	32	4	85,9	63,9
55	20	6	289	32	16	84,2	3,7
15	20	6	289	0	0	86,8	93,7
14	20	4	195	0	0	85,9	90,3
52	20	4	192	80	36	72,2	PRECIPITA
50	5	0,5	96	90	45	69,1	PRECIPITA
11	5	2	379	0	0	80,6	50,4
51	5	2	384	90	45	65,9	PRECIPITA

De los resultados expuestos en la Tabla anterior se deduce que el comportamiento de ambos metales es muy diferente frente a la presencia inicial de los mismos en la lejía de ataque.

Así, la presencia inicial de hierro sólo adquiere importancia cuando su concentración está próxima a la saturación (80-90 gr/l) quizás debido a que el hierro extraído precipita nuevamente sobre la pirrotita como sulfato ferroso. Valores iniciales de hierro en el rango 0-30 gr/l no parecen presentar incidencia en el rendimiento de la extracción de hierro.

En el caso del cinc los efectos son considerables, pues valores iniciales relativamente bajos, como pueden ser 4 gr/l, tienen una gran incidencia en el rendimiento de la extracción del mismo. Además, la acidez del medio tiene también una incidencia mucho mayor que en el caso del hierro, llegando a producirse la precipitación del cinc previo contenido en la lejía en el caso mencionado con acideces del orden de 100 gr/l de SO_4H_2 iniciales.

4.3.4. Influencia en la extracción del número de etapas

Aún cuando ha quedado demostrado en la exposición anterior que la concentración de hierro inicial no afectaba a la extracción, siempre que fuese inferior a unos 30-40 gr/l y que el aprovechamiento del ácido era tanto mayor, cuanto mayor fuese su concentración de empleo, se ha determinado el rendimiento de la extracción dividiendo el ácido en varias lejías con las que se ataca de forma consecutiva la pirrotita.

Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla VII.

La diferencia entre las dos series de ensayos reside en que en la primera serie el sólido se separó de la lejía y se secó en estufa antes de pasar a la siguiente etapa, mientras que en la segunda serie el sólido filtrado procedente de una etapa se pesó directamente a la siguiente.

De la comparación de resultados cabe deducir dos conclusiones:

La primera de ellas es que el secado de un sólido involucrado en el proceso de lixiviación le inactiva frente al proceso de extracción. La segunda conclusión es que la conjunción de los dos efectos contrapuestos comentados al principio del apartado (disminución de rendimiento por dilución del ácido

y aumento por mantenimiento de un nivel bajo del elemento en la lejía) se compensan, de tal forma, que los rendimientos globales obtenidos al final de proceso, son prácticamente los mismos. Ahora bien, la operación en una sola etapa es considerablemente más sencilla, por lo que debe preferirse.

TABLA VII. Efectos de la extracción en etapas

Ensayo nº	R L/S	$\frac{\text{mol SO}_4\text{H}_2}{\text{mol Fe}}$	SO ₄ H ₂		% Solubilización		
			M	gr/l	Fe	Zn	
9	5	1,5	2,89	284	78,08	44,04	} MISMO SOLIDO
45	5	0,5	0,98	96	31,27		
46	(5)	(0,5)	0,98	96	17,60		
47	(5)	(0,5)	0,98	96	4,24		
					53,11		TOTAL
11	5	2	3,86	379	80,61	50,43	} MISMO SOLIDO
49 A	5	0,5	0,98	96	32,7		
B	(5)	(0,5)	0,98	96	27,1		
C	(5)	(0,5)	0,98	96	15,3		
D	(5)	(0,5)	0,98	96	7,0		
					82,1	50,7	TOTAL

4.3.5. Extracción en contracorriente

De la realización de algunos ensayos previos (aparato anterior y E-81) se había comprobado que una lejía nueva podía lograr cierta extracción de un sólido residual tras su ataque por una lejía de la misma composición que, evidentemente, al terminar su extracción tenía una concentración de ácido inferior a la inicial.

En base al dato anterior se ha ensayado un proceso de lixiviación en dos etapas en contracorriente, en el que la lejía nueva entra en la segunda etapa, donde termina de agotar el sólido que entra por la primera etapa, y sufre en ésta una primera extracción por parte de la lejía procedente de la segunda etapa. La lejía final se obtiene en la primera etapa y el estéril de la pirrotita lixiviada por la segunda etapa.

El esquema operativo seguido, se describe en la Figura 6.

En la Tabla VIII se recogen los resultados obtenidos para lixiviaciones con el ácido estequiométrico al hierro contenido en la pirrotita y relaciones líquido/sólido de 10 y 5. Los tiempos de residencia son de 1,5 horas.

Estos resultados se encuentran representados en las Figuras 7a,b y 8a,b, recogiendo en las a) los rendimientos de extracción obtenidos por análisis de los sólidos residuales, y en las b) los correspondientes a la extracción de hierro en cada etapa, obtenida por valoración del ferroso presente en la lejía.

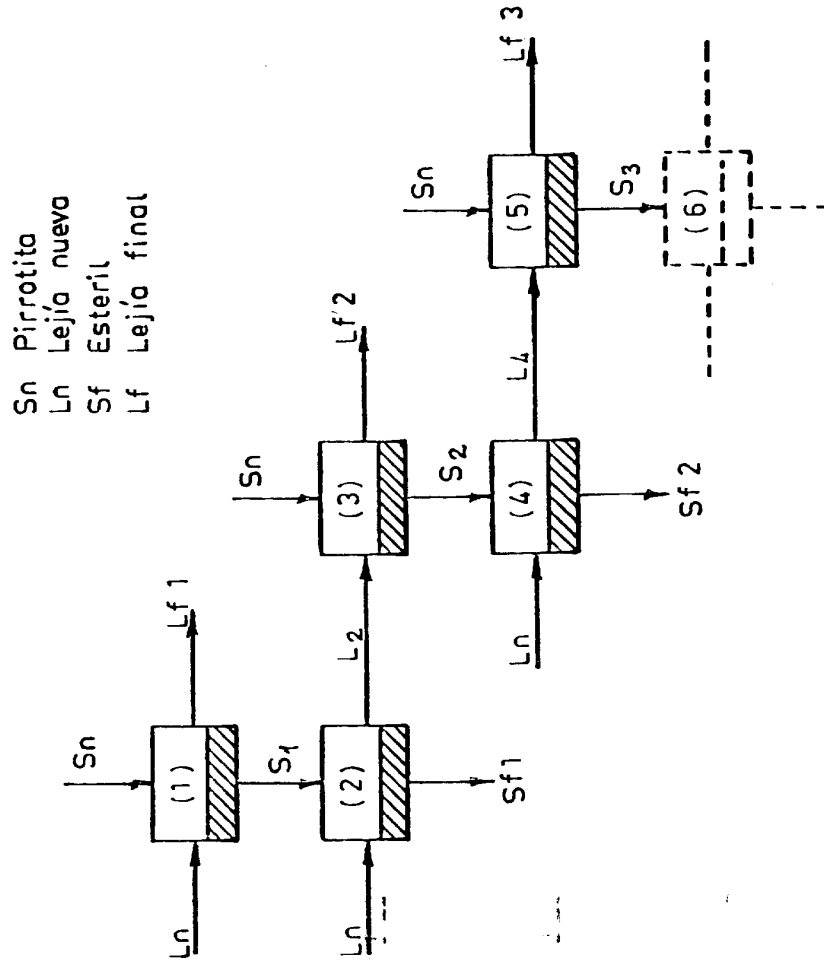


FIG.6.-ESQUEMA DE LIXIVIACION EN CONTRACORRIENTE EN DOS ETAPAS.

TABLA VIII. Lixiviación en contracorriente

Ensayo nº	R L/S	B	SO ₄ H ₂ inicial		% Solubilización Fe		
			M	gr/l	1ª ETAPA	2ª ETAPA	TOTAL
62 (1,2)	10	1	0,97	95	53,2	27,47	75,7
(3,4)	"	"	"	"	36,26	34,2	70,46
(5,6)	"	"	"	"	22,79	48,95	71,73
(7,8)	"	"	"	"	11,27	57,35	68,62
(9,10)	"	"	"	"	6,38	53,6	59,98
63 (1,2)	5	1	1,93	189	55,01	22,24	77,25
(3,4)	"	"	"	"	39,36	38,79	78,15
(5,6)	"	"	"	"	26,88	40,44	67,32
(7,8)	"	"	"	"	25,23	37,48	62,71
(9,10)	"	"	"	"	38,59	42,29	80,88
(11,12)	"	"	"	"	29,24	38,03	67,28

De los resultados expuestos en la Tabla anterior se pueden sacar las siguientes conclusiones:

1ª. El proceso en dos etapas no guarda equilibrio en la extracción entre las etapas, tendiendo a producirse la totalidad de la extracción en la etapa de entrada de la leña nueva.

2ª. Como consecuencia de lo anterior el aprovechamiento del ácido no sufre mejora notable, no lográndose la obtención de leñas neutras.

3ª. Dado que el proceso se convierte prácticamente en una etapa de extracción y otra de agotamiento, la duplicación de tiempo sobre una etapa, lleva a resultados similares a los obtenidos en una etapa con tiempos de residencia equivalentes.

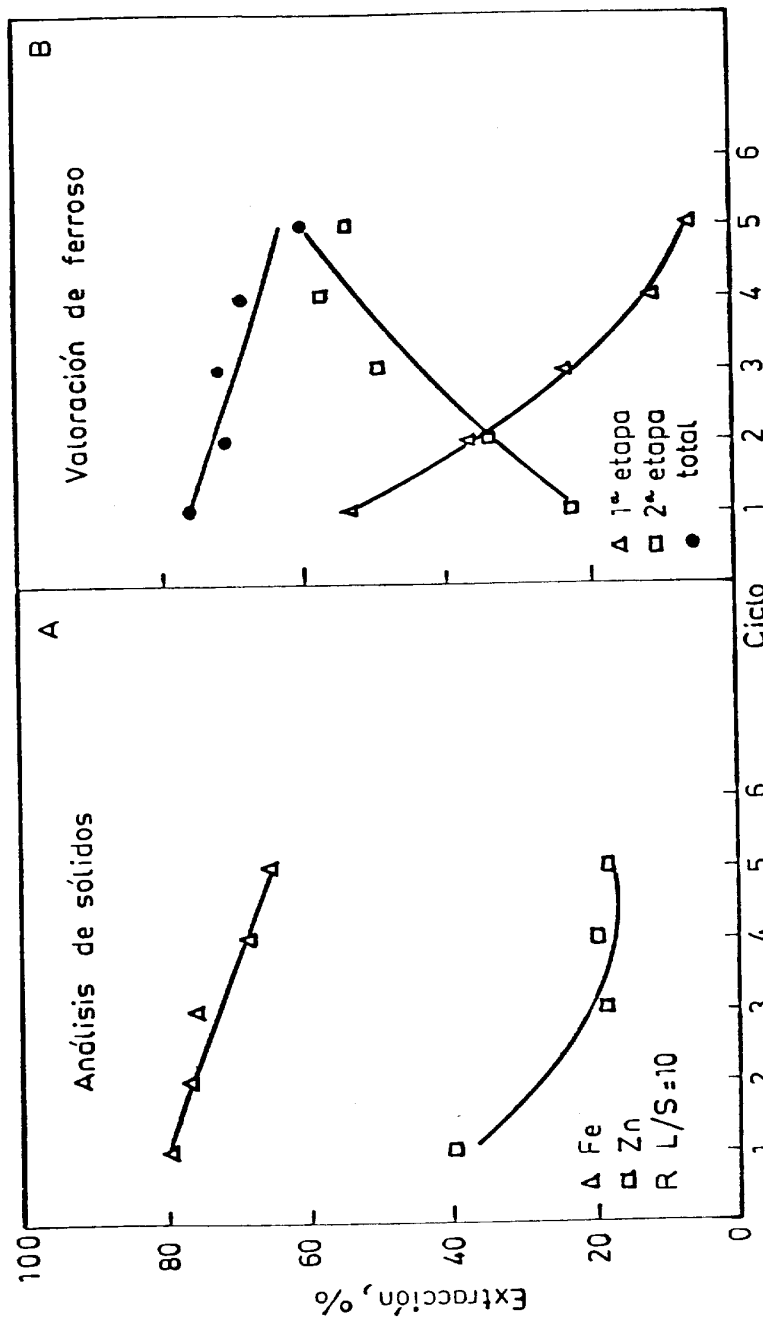


FIG.7. LIXIVIACION EN CONTRACORRIENTE. LEJIA SULFURICA.

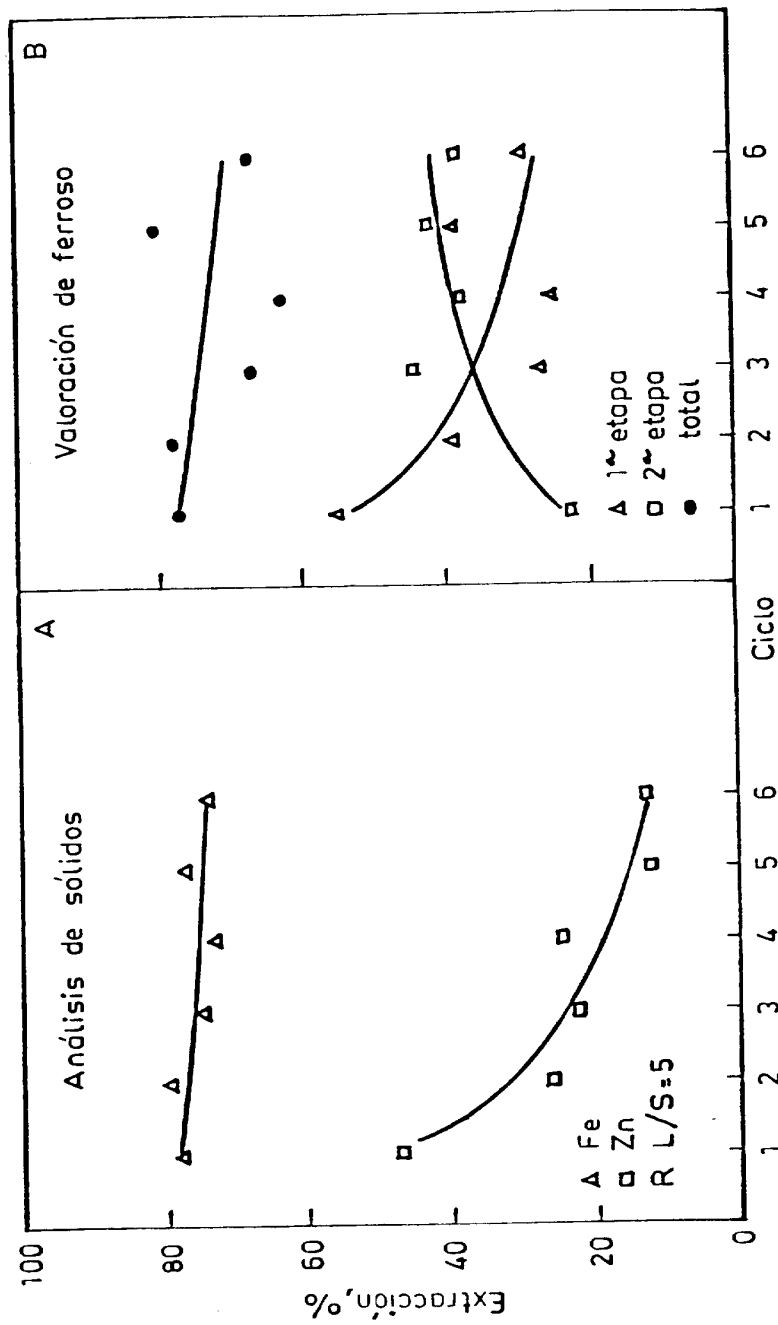


FIG.8.-LIXIVIACION EN CONTRACORRIENTE.LEJIA SULFURICA.

4.4. Lixiviación clorhídrica

4.4.1. Influencia del SH₂ producido

En la Tabla IX se recogen los datos de rendimiento de extracción de hierro y cinc de una serie de ensayos realizados con y sin borboteo de nitrógeno, a través de la pulpa del reactor, para arrastrar el SH₂ producido durante la lixiviación.

TABLA IX. Influencia de la eliminación del SH₂ producido

Ensayo nº	Arrastre de SH ₂	R L/S	mol ClH mol Fe	T ^o C	% Extracción	
					Fe	Zn
58	CON	10	2	80	88,7	55,8
77	SIN	10	2	80	88,8	38,9
60	CON	5	2	80	92,1	71,3
76	SIN	5	2	80	90,6	60,7

Los resultados anteriormente expuestos indican un comportamiento completamente análogo al de la lixiviación sulfúrica, esto es, la presencia de SH₂ en el medio de reacción deprime ligeramente la extracción de hierro y en mayor medida la de cinc, siendo este efecto mayor al operar con lejías más diluidas.

4.4.2. Influencia de la concentración de ácido y relación líquido/sólido

En la Tabla X se recogen los resultados de los diferentes ensayos realizados, todos ellos con arrastre del sulfhídrico generado y a una temperatura de 80°C.

TABLA X. Influencia de la acidez y de la relación líquido/sólido

Ensayo nº	Concentración de ácido		mol ClH mol Fe	R L/S	Tamaño de partícula	% Solubilización Fe			
	M	gr/l				1 h	2 h	3 h	4 h
26	0,96	35	2	20	35	67,4	78,0	81,4	82,5
61	1,30	47,6	2	15	48	--	84,2	--	85,6
27	1,44	52,5	3	20	35	76,9	77,9	78,5	81,0
28	1,92	70	4	20	35	75,0	81,9	83,9	85,1
58	1,96	71,4	2	10	65	77,1	81,4	84,5	85,6
29	2,89	105,4	6	20	35	81,9	86,6	87,5	88,9
32	2,89	105,4	3	10	35	75,9	85,7	88,5	88,8
33	3,84	140	4	10	150	89,3	91,7	91,8	93,0
60	3,91	142,5	2	5	65	--	86,6	--	92,1
59	4,89	178,3	5	10	65	--	89,5	--	93,8
34	5,78	210,7	6	10	150	90,3	90,0	93,0	94,8
36	5,78	210,7	3	5	150	87,1	88,3	--	93,5
37	7,70	280,7	4	5	150	86,6	--	--	95,2

A la vista de los resultados de la Tabla anterior cabe sacar las mismas conclusiones que en el caso de la lixiviación sulfúrica, en cuanto a que el rendimiento de lixiviación aumenta con la acidez de la lejía de ataque y la disminución de la relación líquido/sólido. Sin embargo, la lixiviación clorhídrica es mucho más activa y estas diferencias son de menor entidad que en la lixiviación clorhídrica. Así, operando con una relación L/S de 10 y el ácido estequiométrico al hierro contenido en la pirrotita, la lejía sulfúrica extrae, aproximadamente, el 75 % del mismo, mientras que en el caso de la clorhídrica se llega a una extracción del 85 %.

Operando con lejías más ácidas, o mejor aún, con la cantidad de ácido estequiométrica y relaciones líquido/sólido de 5, se llega a valores de extracción superiores al 90 % del hierro inicial, que corresponden, como se indicó en la Tabla II, a la totalidad del hierro pirrotítico contenido en la muestra a lixiviar. Este poder de extracción de las lejías clorhídricas tiene la ventaja adicional de que emplea la práctica totalidad del ácido presente, produciendo unas lejías finales del proceso de lixiviación con muy poca acidez libre.

Los datos obtenidos se reflejan en la Tabla XI.

TABLA XI. Acidez residual en la lixiviación clorhídrica

ENSAYO nº	LEJIA INICIAL		R L/S	RENDIMIENTO DE EXTRACCION, %			CONCENTRACION DE ACIDO EN LEJIA FINAL		
	CONCENTRACION DE ACIDO			mol ClH mol Fe	Fe	Zn	Pb	M	gr/l
	M	gr/l							
58	1,96	71,4	2	10	85,6	55,8	97,7	0,14	5,1
60	3,91	142,5	2	5	92,1	71,3	92,9	0,1	3,5

Para evaluar el grado de agotamiento a que puede llegar se con la lejía clorhídrica se ha realizado un ensayo en el que una lejía única de acidez elevada (214 gr/l de ClH) se trata consecutivamente con cuatro cargas de pirrotita. La acidez inicial corresponde a la estequiométrica del hierro de tres cargas, siendo, por tanto, la última carga la que actúa como agotadora final de la acidez. En un esquema operativo real esta carga, apenas atacada, se incorporaría a la cabeza de la lixiviación

Los datos obtenidos (correspondientes al ensayo 56 A, B, C, D) se encuentran reflejados en la Tabla XII y en la Figura 9.

TABLA XII. Agotamiento ácido de lejías clorhídricas

ENSAYO nº	R L/S	mol ClH mol Fe	RENDIMIENTOS DE EXTRACCION, %			ACIDEZ EN LE JIA FINAL	
			Fe	Zn	Pb	M	gr/l
56 A	10	6	93,02	44,91	99,21	3,98	145
56 B	10	4	91,0	44,77	98,9	2,06	75,2
56 C	10	2	89,4	41,90	83,7	0,14	5,1
56 D	10	0	3,03	0,04	50,5	0,05	1,8

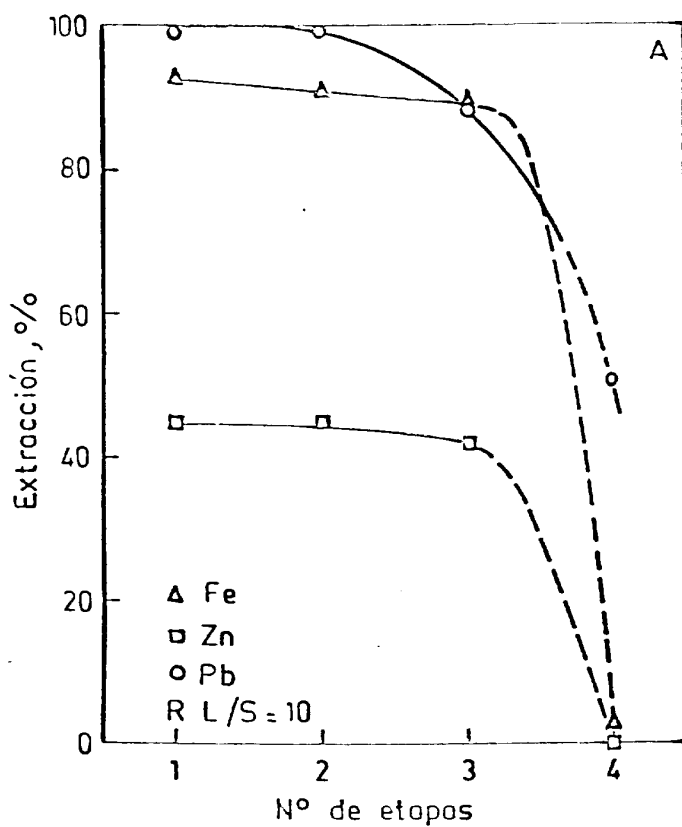
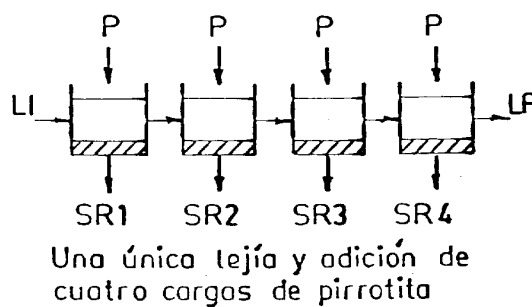


FIG. 9.- AGOTAMIENTO DE LEJIAS.

En los resultados mencionados se observa que la acidez residual a que pueden llevarse las lejías clorhídricas es muy reducida (inferior a 2 gr/l de ClH), lo que las hace muy adecuadas para el proceso de oxihidrólisis a que deberían ser sometidas posteriormente, según el esquema global de operación propuesto.

4.4.3. Extracción en contracorriente

Se ha realizado una simulación de extracción en contracorriente con lejías clorhídricas, siguiendo el mismo esquema experimental que en el caso de las lejías sulfúricas (Apdo. 4.3.5). La única diferencia introducida radica en el hecho de que se han hecho dos series de experimentos, una, con el ácido estequiométrico correspondiente al hierro, y una segunda serie con el ácido correspondiente a la suma de hierro, cinc y plomo. Ambas series se han realizado con una relación líquido/sólido igual a 10, a una temperatura de 80°C y sin eliminar el sulfhídrico producido en la lixiviación.

En la Tabla XIII se recogen los datos correspondientes a la lixiviación con el ácido estequiométrico al hierro presente en la pirrotita. En la Tabla XIII.b, se recogen los resultados de extracción de hierro, medidos en cada etapa por valoración del ferroso presente. En la Tabla XIII.a, se reflejan los resultados globales de extracción de cada ciclo, obtenidos a partir del análisis de los sólidos residuales correspondientes. Para este último cálculo se ha hecho un balance de cobre, teniendo en cuenta que este elemento no es extraído en el proceso de lixiviación clorhídrica.

Estos datos se encuentran representados en las Figuras 10a y 10b.

TABLA XIII. Lixiviación en contracorriente con ácido estequiométrico al hierro

a) Extracción en cada ciclo por análisis de sólidos

Ensayo nº	CICLO	% Extracción			OBSERVACIONES
		Fe	Zn	Pb	
93	1	90,70	85,10	89,86	
95	2	89,04	94,81	73,87	
97	3	88,62	93,43	44,19	Se retira precipitado de Pb
97c	4	87,01	79,72	37,20	

b) Extracción en cada etapa por valoración de ferroso

Ensayo nº	CICLO	ETAPA	% Extracción	
			Etapa	Total ciclo
92	1	1	78,7	--
93	-	2	10,6	89,3
94	2	1	56,1	--
95	-	2	29,2	85,3
96	3	1	44,38	--
97	-	2	36,8	81,2
97b	4	1	23,97	--
97c	-	2	56,90	80,87

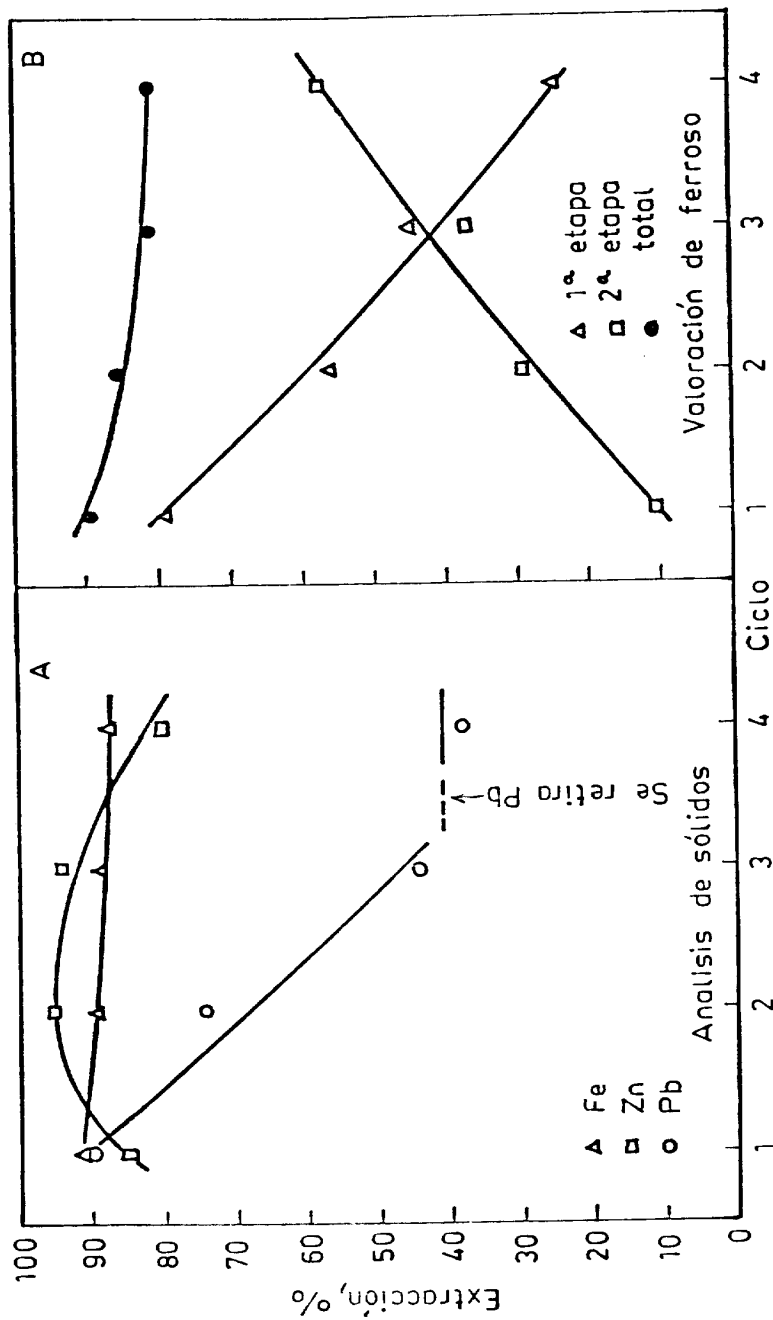


FIG.10.- LIXIVIACION CLORHIDRICA EN CONTRACORRIENTE. CLH ESTEQUIOMETRICO A Fe.

Sobre los resultados anteriormente expuestos cabe hacer las mismas consideraciones que en el caso de la lixiviación en cuanto se refiere a equiparación de los resultados de operación en contracorriente a la lixiviación en una sola etapa, y al deslizamiento de los rendimientos de extracción de cada etapa de forma que la mayor parte de la misma tiene lugar en la etapa de incorporación de la lejía nueva.

En el caso de la operación con lejía clorhídrica aparece una nueva complicación al presentarse en la lejía intermedia entre etapas un precipitado de Cl_2Pb cuando se enfrían las mismas. Esta saturación en plomo de la lejía intermedia produce un descenso en el rendimiento de extracción de dicho metal en la etapa siguiente. Cuando se elimina este precipitado, el rendimiento en la extracción de plomo se estabiliza en un valor en torno al 50 % de su valor cuando se opera con lejías nuevas. Un estudio más detallado de este fenómeno se ha realizado en la serie de lixiviación con ácido estequiométrico correspondiente al hierro, cinc y plomo contenido en la pirrotita.

Los resultados de esta experimentación se recogen en la Tabla XIV y en las Figuras 11 a y b.

TABLA XIV. Lixiviación en contracorriente con ácido estequiométrico a Fe+Zn+Pb

a) Extracción en cada ciclo por análisis de sólidos

Ensayo nº	CICLO	% Extracción			OBSERVACIONES
		Fe	Zn	Pb	
99	1	88,17	69,47	97,07	
101	2	89,40	93,43	81,63	
103	3	88,54	95,22	83,5	
105	4	88,25	92,18	63,0	Se retira precipitado de Pb
107	5	88,19	94,01	70,3	" " " "
109	6	87,95	94,03	73,9	" " " "
111	7	87,03	92,45	70,0	

b) Extracción en cada etapa por valoración de ferroso

Ensayo nº	CICLO	ETAPA	% Extracción Fe	
			ETAPA	TOTAL CICLO
98	1	1	80,54	
99		2	18,46	99,0
100	2	1	57,77	
101		2	21,01	78,78
102	3	1	65,25	
103		2	20,03	85,28
104	4	1	50,30	
105		2	35,54	85,84
106	5	1	41,36	
107		2	44,87	86,23
108	6	1	38,23	
109		2	40,62	78,85
110	7	1	42,32	
111		2	40,75	83,07

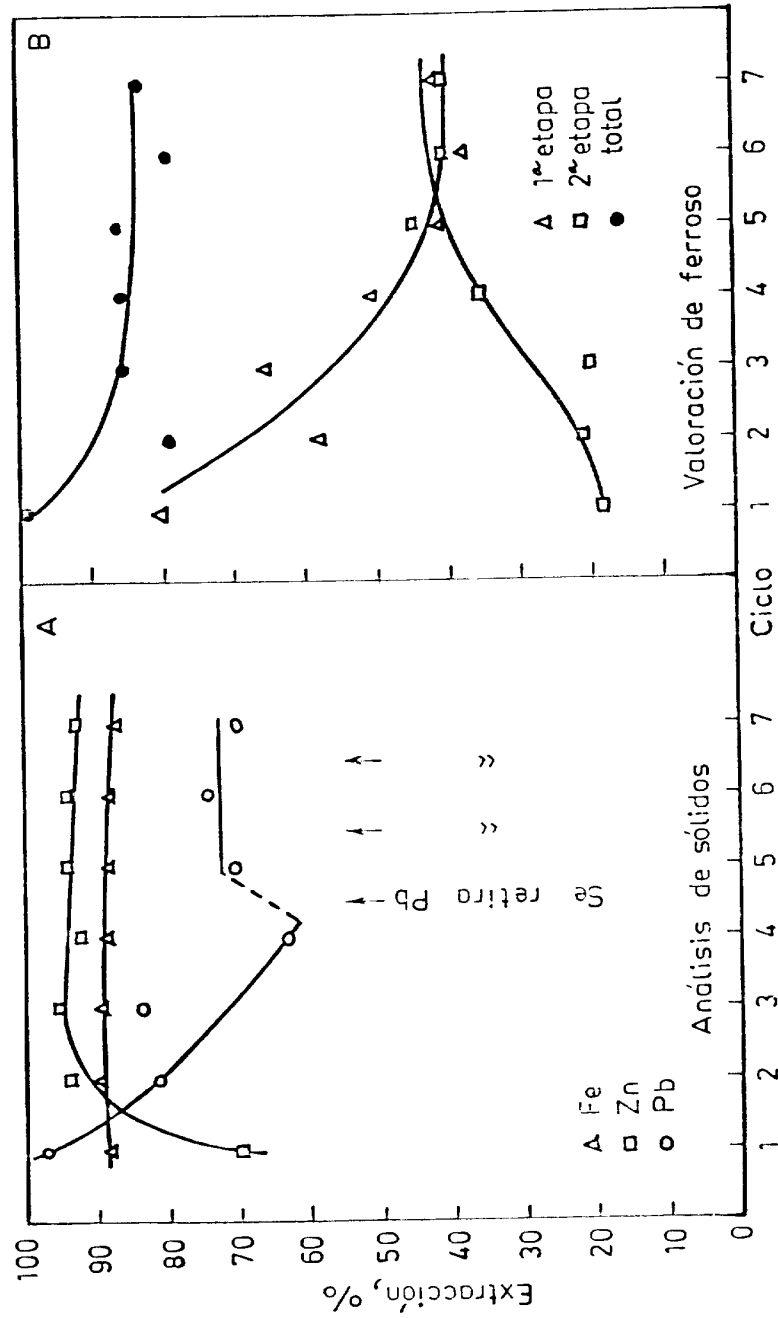


FIG.11- LIXIVIACION CLORHIDRICA EN CONTRACORRIENTE. C.U.H. ESTEQUIOMETRICO A
 $\frac{Fe + Zn + Pb}{}$

La tónica general de esta serie es semejante a la correspondiente al ácido estequiométrico al hierro. En cuanto se refiere al problema de la acumulación de plomo en el ciclo de contracorriente se han realizado ensayos de lejías y sólidos intermedios en los ciclos anteriores y posteriores a la eliminación del precipitado conteniendo plomo que aparece en la lejía intermedia entre las etapas de lixiviación.

Del análisis de estos resultados se deduce que la lejía semiagotada con alto contenido en plomo procedente de la primera etapa extrae gran parte del hierro que aporta la pirrotita nueva añadida, al mismo tiempo que una pequeña parte del cinc. En cuanto al plomo no sólo disminuye su extracción, sino que, incluso, llega a precipitar parte del contenido en la lejía, proveniente de la primera etapa, sobre el sólido residual. Esta precipitación puede ser la causante del desequilibrio en las extracciones por ambas etapas observado en la serie anterior, puesto que retirando el plomo que precipita en la lejía intermedia durante una serie de ciclos, además de lograr el mantenimiento de un nivel de extracción de plomo relativamente elevado, se logra una distribución ponderada en la extracción del hierro entre las dos etapas (Figura 11).

Así como el plomo precipitado de la lejía intermedia lo hace en forma de cloruro, este precipitado sobre el sólido en la segunda etapa tiene lugar en forma de sulfuro. Cuando este sólido intermedio se trata con lejía nueva se produce la solubilización del hierro restante, de la práctica totalidad del cinc, y del plomo, tanto el correspondiente a la pirrotita como al reprecipitado en la otra etapa, dando lugar a la acumulación de plomo que precipita al enfriar esta lejía.

Para eliminar esta interferencia del plomo habría que diseñar un procedimiento de extracción que combinase la contracorriente y la extracción en línea para producir una lejía final con todos los elementos solubilizados.

4.5. Otros ensayos4.5.1. Ensayos con pirrotitas de varias temperaturas de preparación

Se ha comprobado el efecto que sobre el rendimiento extracción tendría la temperatura de preparación de la pirrotita, tanto en lixiviación con lejías clorhídricas como sulfúricas.

Los resultados de estos ensayos se recogen en la Tabla XV.

TABLA XV. Influencia de la temperatura de preparación de la pirrotita

Ensayo nº	Acido	Temperatura de preparación	R L/S	mol ácido mol Fe	TºC	% Solubilización Fe		
						1 h	2 h	3 h
43	SO ₄ H ₂	700	10	2	80	60,7	71,5	72,5
68	SO ₄ H ₂	1000	10	2	80	50,2	56,4	62,4
33	ClH	700	10	4	80	89,3	91,7	91,8
41	ClH	1000	10	4	80	79,6	77,1	78,8

Comparando los resultados se observa que, tanto con ácido sulfúrico como con clorhídrico, el rendimiento de extracción es notablemente superior en el caso de la pirrotita obtenida a 700ºC sobre la preparada a 1000ºC.

4.5.2. Lixiviaciones con mezclas $\text{ClH}/\text{Cl}_3\text{Fe}$

Se han realizado lixiviaciones con mezclas de $\text{ClH}/\text{Cl}_3\text{Fe}$ con vistas a comprobar un posible camino para la lixiviación selectiva del plomo.

Se han ensayado mezclas de $\text{ClH}/\text{Cl}_3\text{Fe}$ tales que la suma de los cloruros correspondientes a las dos especies fuese la misma que la de una lejía clorhídrica pura con el ácido correspondiente al estequiométrico del hierro presente en la pirrotita. Los resultados se presentan en la Tabla XVI, en la que bajo el epígrafe % ClH se refleja el porcentaje de iones cloruro procedentes del ácido clorhídrico en la cantidad total de cloruros mencionada anteriormente. También se ha realizado un ensayo adicional (89) en el que sólo se pone el Cl_3Fe correspondiente a la reacción estequiométrica con el plomo y el resto de los cloruros hasta la misma concentración total se aportan mediante cloruro sódico.

TABLA XVI. Lixiviación con mezclas de $\text{ClH}/\text{Cl}_3\text{Fe}$

Ensayo nº	% ClH	% Extracción	
		Fe	Pb
86	100	86,7	42,1
83	90	82,7	38,3
87	70	57,8	68,1
82	50	27,1	96,4
88	0	39,1	70,0
89	$\text{Cl}_3\text{Fe} + \text{ClNa}$	2,4	32,6

Los resultados presentados en la tabla citada indican que la extracción con Cl_3Fe , si bien es posible, implica el empleo de cantidades relativamente elevadas, tanto de ácido como de Cl_3Fe , para lograr una extracción aceptable, con lo cual no se convierte en una alternativa viable para la extracción selectiva del plomo de la pirrotita.

5. CONCLUSIONES

De las dos alternativas posibles consideradas en el proceso de lixiviación ácida de la pirrotita -empleo de ácido sulfúrico o de ácido clorhídrico- cabe señalar como datos más sobresalientes de ambas alternativas, con vistas a los tratamientos posteriores a que han de ser sometidas las lejías procedentes de la lixiviación, que en el caso del empleo de ácido clorhídrico se logran mejores rendimientos, tanto en el porcentaje total de extracción, como en el pequeño valor de la acidez residual. Estos rendimientos pueden, además, ser mejorados con el empleo de lejías iniciales tan concentradas como sea posible y adición de la pirrotita en sucesivas etapas en línea, o bien con empleo de relaciones líquido/sólido bajas, al no presentarse el problema de la precipitación de la sal ferrosa obtenida, hecho que tenía lugar con el empleo de ácido sulfúrico y relaciones líquido/sólido iguales o inferiores a 5.

El empleo de lejías clorhídricas tiene la desventaja frente a las sulfúricas de tener tres elementos a recuperar de la lejía (Fe, Zn y Pb), frente a solamente dos en el caso de las sulfúricas (Fe y Zn).

En cuanto a la eliminación del sulfhídrico producido en la lixiviación se considera que ésta es deseable, al menos en la fase más activa de la lixiviación, si ésta se realiza en etapas, al aumentar los rendimientos de extracción y/o disminuir los tiempos de residencia necesarios.

Con respecto a la pirrotita a someter a lixiviación cabe indicar como más activa la obtenida a 700°C, no habiendo diferencias de rendimiento al trabajar con producto molido

a tamaño de 150 sobre productos más finamente triturados. Que da por determinar el efecto de la granulometría gruesa y la influencia del grado de agitación, si bien de este último puede ya apuntarse que debe tener gran importancia.

Como conclusión podemos indicar que las mejores condiciones para la lixiviación ácida de la pirrotita serían las siguientes:

- Pirrotita preparada a 700°C
- Lixiviación con ácido clorhídrico
 - . Temperatura 80-90°C
 - . Relación líquido/sólido igual o menos de 5
 - . Eliminación del SH₂ producido

quedando por determinar los mejores valores en cuanto a agitación y granulometría.