

TRATAMIENTO INTEGRAL DE MINERALES COMPLEJOS VIA PIRROTITA	
Título: Regeneración de reactivos	
Paquete núm.: 4	
Actividad: 4.1	
Fecha: Abril 1984	Documento núm.: 5

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

Distribuido a:

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

50087

I N D I C E

	<u>Págs.</u>
1. Objetivo	1
2. Método experimental y selección de condiciones	2
3. Resultados experimentales	6
3.1. Influencia del tiempo de residencia	6
3.2. Influencia de la temperatura	7
3.3. Influencia de la concentración inicial de hierro	10
3.4. Influencia de la acidez inicial de la lejía .	11
3.5. Influencia de la presión de oxígeno y total .	13
4. CONCLUSIONES	14
 <u>APENDICES</u>	
1. Ensayos con lejías conteniendo 60 g/l iniciales de Fe ²⁺	16
2. Ensayos con lejías conteniendo 30 g/l iniciales de Fe ²⁺	17

APROVECHAMIENTO DE SULFUROS COMPLEJOS VIA PIRROTITAREGENERACION DE REACTIVOS1. OBJETIVO

La operación de regeneración de reactivos es condicionante del procedimiento de aprovechamiento de sulfuros complejos por su repercusión económica, dado que si el ácido utilizado en la lixiviación no puede regenerarse y circularse, el consumo de ácido nuevo haría inviable el procedimiento.

El objetivo de la experimentación recogida en el presente informe, se centra en determinar las condiciones en que debe operarse la oxihidrólisis de las lejías ácidas procedentes de la lixiviación, con el fin de obtener, por una parte, un precipitado conteniendo la mayor parte del hierro presente en la lejía y que sea apto para el beneficio del mismo, y, por otra parte, una lejía en la que se encuentra libre tanto el ácido inicial presente en la misma, como el procedente de la descomposición de la sal ferrosa obtenida en la lixiviación. Adicionalmente, esta lejía ácida debe ser capaz de cerrar el ciclo de lixiviación de la pirrotita.

En el momento presente se han realizado ensayos de regeneración a partir únicamente de lejías sulfúricas, encontrándose pendientes de realizar los ensayos correspondientes a lejías procedentes de lixiviación clorhídrica.

2. METODO EXPERIMENTAL Y SELECCION DE CONDICIONES

A partir de los ensayos previamente realizados, de lixiviación de pirrotita con lejías sulfúricas, y del hecho de que la oxihidrólisis sea tanto más eficaz cuanto más debilmente ácidas sean las lejías utilizadas, se consideran como más apropiadas las condiciones de lixiviación en las que se emplee el ácido estequiométrico a los metales a extraer contenidos en la pirrotita. Dependiente de la relación líquido/sólido empleada en la lixiviación, las condiciones típicas aproximadas de las lejías entrantes y salientes de dicho proceso serían las indicadas en la Tabla I.

TABLA I. Composición típica de lejías de lixiviación

LEJIA ENTRANTE			LEJIA SALIENTE		
Rel. L/S	Pirrotita g/l	SO ₄ H ₂ , g/l	% Fe extraído	Concentr. Fe ²⁺ (g/l)	Conc. ácido final libre g/l
5	200	200	55-70	60-80	60-90
10	100	100	50-65	25-35	30-50

A la vista de la tabla orientativa anterior, se decidió realizar la experimentación con lejías sintéticas conteniendo sulfato ferroso correspondiente a 30 y 60 g/l de Fe²⁺, y ácido sulfúrico libre en concentraciones de 0 a 100 g/l, para cubrir el rango de concentraciones y acideces tanto de las lejías procedentes de la lixiviación de la pirrotita, como de las procedentes del tratamiento de los cristales de sulfato

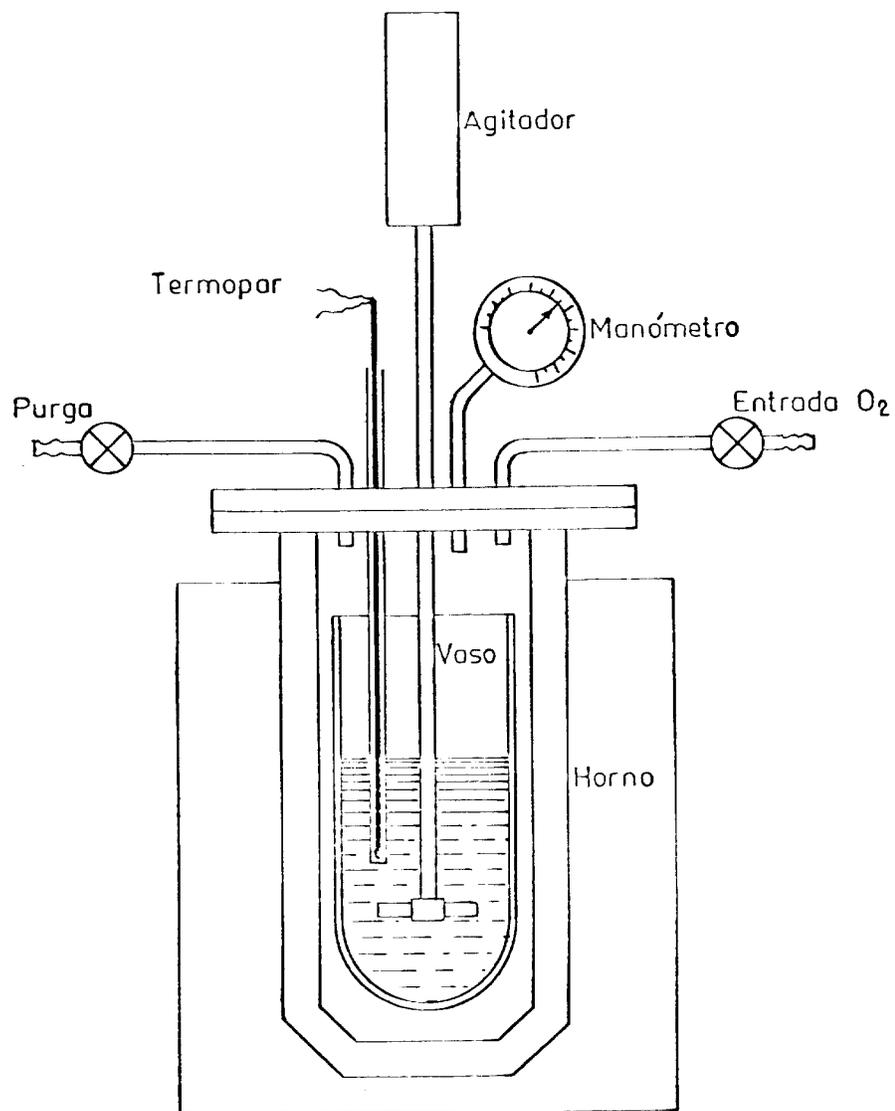


FIG.1.- REACTOR DE HIDROLISIS

ferroso que pueden obtenerse por enfriamiento de las lejías sulfúricas procedentes de lixiviación con relaciones líquido/sólido iguales o inferiores a cinco.

En cuanto al método experimental, los ensayos se han realizado en vaso de vidrio, introducido en un reactor de titanio provisto de agitación. La calefacción se realizaba exteriormente mediante resistencia eléctricas y la temperatura se controlaba mediante un termopar encamisado, sumergido en la lejía tratada. El reactor estaba, asimismo, provisto de manómetro y de bocas con llave para purga y entrada de gases.

El rendimiento de la hidrólisis aumenta con la sal férrica, por lo que se realiza en presencia de oxígeno, para lograr la oxidación de la sal ferrosa obtenida en la lixiviación a la forma férrica.

El procedimiento experimental es el siguiente:

En primer lugar, se deposita la lejía conteniendo ácido sulfúrico y sulfato ferroso en el vaso, y éste en el reactor. Cerrado éste se purga el aire del mismo, por arrastre con oxígeno y, a continuación se presuriza con oxígeno a temperatura ambiente hasta una presión tal que, en combinación con la debida al agua a la temperatura del experimento, se obtenga la presión total deseada.

Los tiempos de hidrólisis considerados han sido de dos horas. Finalizado este período se extrae el vaso del reactor

se filtra el precipitado obtenido y se valora el hierro residual en la lejía y los porcentajes de hierro y de sulfato en el sólido. La concentración final de ácido se obtiene por cálculo a partir de los resultados anteriores.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

La totalidad de los resultados experimentales obtenidos se encuentran tabulados como Apéndices al final del presente informe. El Apéndice nº 1 recoge la experimentación realizada con lejías conteniendo 60 g/l de hierro inicial, y el nº 2 los ensayos realizados con lejías de 30 g/l de hierro inicial.

3.1. Influencia del tiempo de residencia

Se han realizado ensayos con distintos tiempos de hidrólisis, en las siguientes condiciones experimentales.

- Concentración inicial de Fe^{2+} : 30 g/l
- Concentración inicial de SO_4H_2 : 5 "
- Presión de oxígeno en frío : 12 kg
- Temperatura : 200°C
- Presión total de hidrólisis : 30 kg

Los resultados obtenidos se reflejan en la Tabla II.

TABLA II. Efecto del tiempo de residencia

Ensayo nº	Tiempo de residencia (hr)	% Fe precipitado	Composición del precipitado	
			% Fe	% SO_4^-
33	0,5	92,04	50,59	21,23
32	1	92,47	-	-
24	2	92,17	51,48	20,27

De los resultados anteriores cabe deducir que, como se había apuntado anteriormente, con tiempos de hidrólisis de dos horas tendremos la seguridad de haber alcanzado el equilibrio en el ensayo considerado.

3.2. Influencia de la temperatura

Para determinar la influencia de este parámetro en los rendimientos de hidrólisis, se han realizado ensayos con lejías conteniendo 30 y 60 g/l de hierro y concentraciones iniciales de ácido de 0 a 100 g/l a 30 kg de presión total de hidrólisis y a tres temperaturas, 175, 200 y 220°C. En la Tabla III se recogen los resultados de esta experimentación.

Sobre la base de los resultados expuestos en dicha Tabla cabe concluir que el aumento de temperatura, a igualdad de otras condiciones como presión total y composición, produce un aumento en el rendimiento de precipitación del hierro, siendo deseable trabajar a la temperatura más alta posible. En cuanto a la contaminación del precipitado obtenido con sulfatos básicos, cabe apuntar un ligero aumento en la velocidad de aparición del mismo al aumentar la acidez de las lejías iniciales, pero los resultados obtenidos no permiten apreciar claramente esta tendencia. A partir de una acidez inicial en torno a 50 g/l de ácido sulfúrico, todos los ensayos rinden precipitados que contienen entre un 45 % y un 55 % en peso de ion sulfato.

Los datos de la Tabla III se encuentran reflejados en la Fig. 2.

TABLA III. Efecto de la temperatura de hidrólisis

Ensayo nº	Lejía inicial g/l		Presión, kg		Temp. °C	Rend. preci- pitación Fe. %	% SO ₄ ⁼ en precipi- tado
	Fe	SO ₄ H ₂	O ₂ frío	TOTAL			
8	60	0	20	32	175	62	35,05
9	60	20	20	32	175	63,7	30,75
10	60	100	20	32	175	56,6	55,29
2	60	0	12	30	200	90,5	21,74
35	60	25	12	30	200	90,5	44,29
3	60	50	12	30	200	75,2	55,09
4	60	100	12	30	200	62,0	-
18	30	0	12	30	200	91,0	8,03
23	30	25	12	30	200	88,9	45,51
22	30	50	12	30	200	83,1	54,74
21	30	100	12	30	200	70,3	53,7
31	30	0	7	30	220	95,5	25,95
30	30	25	7	30	220	91,5	48,37
26	30	50	7	30	220	86,0	-

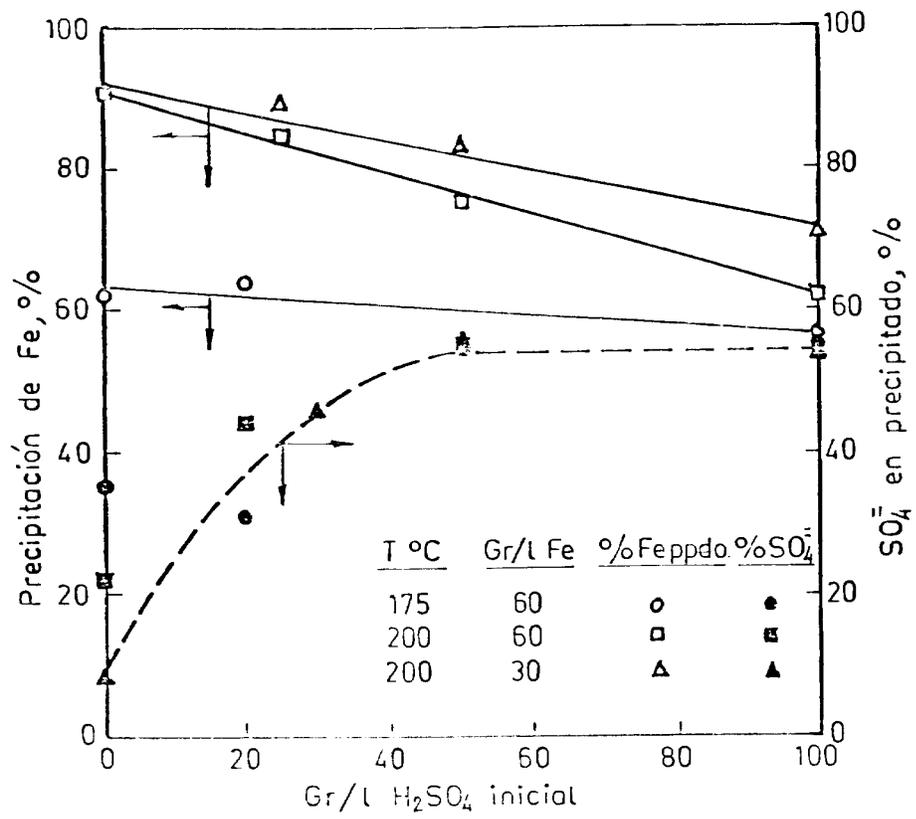


FIG.2.-EFECTO DE LA TEMPERATURA.

3.3. Influencia de la concentración inicial de hierro

En la Tabla IV se recogen algunos resultados experimentales agrupados por parejas de ensayos realizados en las mismas condiciones experimentales a excepción de la concentración inicial de sal ferrosa.

TABLA IV. Efecto de la concentración inicial de hierro

Ensayo nº	Lejía inicial g/l		Presión, kg		Temp. °C	Rend. precipitación Fe, %	% SO ₄ ⁼ en precipitado
	Fe	SO ₄ H ₂	O ₂ frío	TOTAL			
17	30	0	5	20	200	88,1	0,53
5	60	0	5	20	200	45,7	7,83
18	30	0	12	30	200	91,0	8,03
2	60	0	12	30	200	90,5	21,74
15	30	50	5	20	200	76,5	45,42
6	60	50	5	20	200	74,4	53,62
22	30	50	12	30	200	83,1	54,77
3	60	50	12	30	200	75,2	55,09

El aumento de la concentración inicial de hierro se traduce en una disminución del rendimiento de precipitación del hierro. Esta disminución es más acusada cuanto más neutras son las lejías iniciales y cuando se opera a presiones más bajas. Independientemente de la presión, el aumento en la concentración inicial de hierro produce un precipitado con mayor contaminación de sulfatos, lo que conlleva una

disminución en el rendimiento de regeneración del ácido, que era el factor determinante, aún cuando se conserve un nivel alto en la recuperación del hierro.

3.4. Influencia de la acidez inicial de la lejía

En la Tabla V y figuras 3 y 4 se recogen los resultados obtenidos con lejías conteniendo 30 y 60 g/l de hierro en un intervalo de acidez entre 0 y 100 g/l de ácido sulfúrico habiéndose ensayado cada serie en dos condiciones de presión.

TABLA V. Efecto de la acidez inicial de la lejía

Ensayo nº	Lejía inicial g/l		Presión, kg		Temp. °C	Rend. preci- pitación Fe, %	% SO ₄ ⁼ en precipi- tado
	Fe	SO ₄ H ₂	O ₂ frío	TOTAL			
5	60	0	5	20	200	45,7	7,83
11	60	5	5	20	200	50,7	7,92
7	60	25	5	20	200	76,7	42,84
6	60	50	5	20	200	74,4	53,62
2	60	0	12	30	200	90,5 ^E	21,74
36	60	5	12	30	200	88,6	40,33
35	60	25	12	30	200	84,8	44,29
3	60	50	12	30	200	75,2	55,09
4	60	100	12	30	200	62,0	-
17	30	0	5	20	200	88,1	0,53
12	30	5	5	20	200	90,9	3,56
29	30	10	5	20	200	88,9	34,22
13	30	15	5	20	200	82,1	21,08
14	30	30	5	20	200	81,5	52,10
15	30	50	5	20	200	76,5	45,42
18	30	0	12	30	200	41,0	8,03
24	30	5	12	30	200	92,2	20,27
19	30	15	12	30	200	90,9	15,06
23	30	25	12	30	200	88,9	45,51
20	30	30	12	30	200	84,7	36,12
22	30	50	12	30	200	83,1	54,77
21	30	100	12	30	200	70,3	53,7

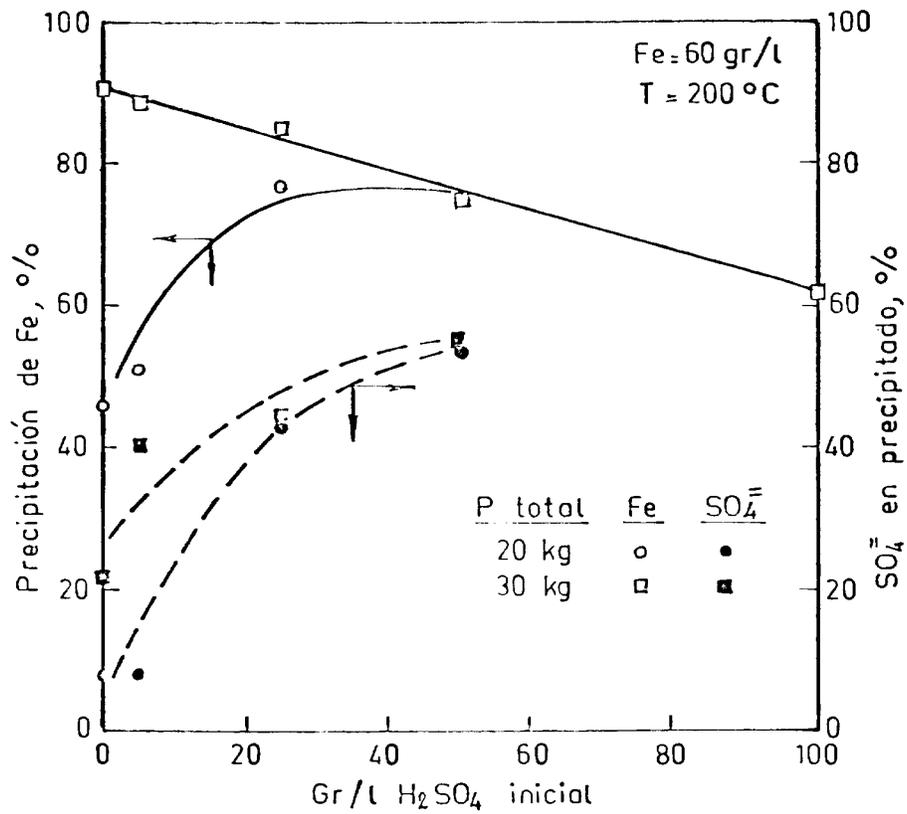


FIG.3.- HIDROLISIS DE SULFATO FERROSO.

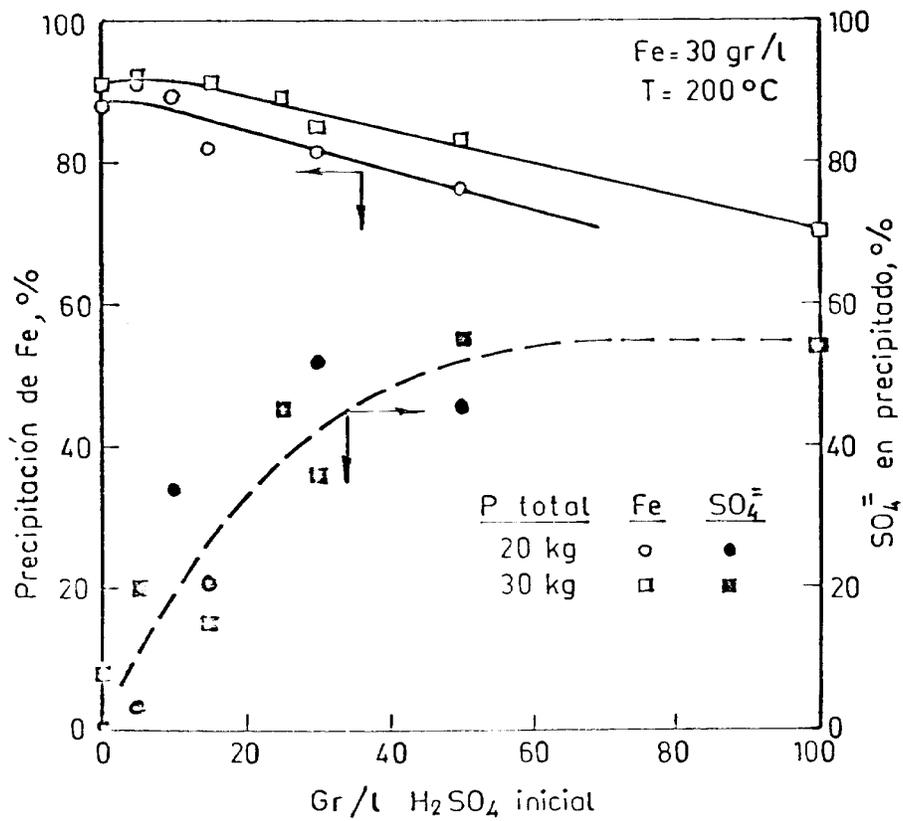


FIG.4.-HIDROLISIS DE SULFATO FERROSO.

El aumento de la acidez produce en todos los casos una disminución en el rendimiento de precipitación del hierro y un aumento en la contaminación con sulfatos del precipitado. Esta tónica es independiente de la presión y temperatura a la que se efectúe la hidrólisis.

3.5. Influencia de la presión de oxígeno y total

Debido al procedimiento experimental seguido, los efectos de la presión parcial de oxígeno y de la presión total no pueden diferenciarse. Se supone que la presión parcial de oxígeno no debe de ser determinante al encontrarse en gran exceso respecto de la cantidad necesaria para la oxidación.

Refiriéndonos al efecto global del aumento de presión (presión parcial de oxígeno y presión total a la temperatura del experimento) cabe deducir, a la vista de los datos expuestos en las Tablas III, IV y V, que dicho aumento produce un incremento tanto en el rendimiento de precipitación del hierro como en el contenido de sulfatos del precipitado si bien este último efecto solo tiene cierta relevancia para lejías con una acidez inicial inferior a 10 g/l de ácido sulfúrico.

4. CONCLUSIONES

De la influencia de las variables experimentales en el proceso de oxihidrólisis de las lejías procedentes de la lixiviación ácida de la pirrotita cabe señalar que las condiciones óptimas de operación serían aquellas que llevaran a la obtención de un precipitado con la práctica totalidad del hierro inicialmente presente en la lejía y prácticamente carente de sulfatos, lo que supondría que se ha regenerado el ácido empleado en la lixiviación. Estas condiciones se dan operando con lejías conteniendo menos de 30 g/l de hierro y con una acidez inferior a 10 g/l de ácido sulfúrico. Sin embargo, la lejía ácida resultante de la hidrólisis no tiene la concentración necesaria para cerrar directamente el ciclo de lixiviación. Además, la lejía descrita es mucho más neutra que las obtenidas directamente de la lixiviación (Tabla I).

Cuando se opera con una lejía real de baja concentración en hierro, y debido al problema de su elevada acidez residual, el precipitado obtenido en el proceso de oxihidrólisis, independientemente de que recupere la práctica totalidad del hierro (80-90 %) tiene una cantidad de sulfatos tal que, la lejía saliente de la hidrólisis es sólo ligeramente más ácida que la de entrada, no habiéndose obtenido en esta etapa la deseada recuperación del ácido consumido en la lixiviación.

De todo lo anteriormente expuesto cabe deducir que la

vía sulfúrica de lixiviación no puede operarse en base a la recirculación de las lejías obtenidas directamente en el proceso de oxihidrólisis a partir de las lejías directas de lixiviación.

APENDICE 1

Ensayos con lejías conteniendo 60 g/l iniciales de Fe²⁺

Ensayo nº	Presión, kg		Temp. °C	Lej. inicial, g/l		Fe en lejía final g/l	Precipitación Fe, %	Precipitado			SO ₄ H ₂ en lej. final g/l	Recuperación SO ₄ H ₂ , %
	O ₂ frío	TOTAL		Peso, g	% Fe			% SO ₄				
8	20	32	175	60	0	22,8	62,0	96,4	38,57	35,05	30,8	29
9	20	32	175	60	20	21,8	63,7	94,5	40,38	30,75	57,3	35
10	20	32	175	60	100	26,1	56,6	111,8	30,28	55,29	96,7	- 3
5	5	20	200	60	0	32,6	45,7	49,8	54,81	7,83	44,2	42
11	5	20	200	60	5	29,6	50,7	53,1	57,04	7,32	54,1	47
7	5	20	200	60	25	14,0	76,7	140,2	32,59	42,84	44,2	18
6	5	20	200	60	50	15,3	74,4	138,5	32,22	53,62	52,1	2
2	12	30	200	60	0	5,70	90,5	131,3	42,25	21,74	66,2	63
36	12	30	200	60	5	6,86	88,6	127,8	41,54	40,33	46,3	39
35	12	30	200	60	25	9,14	84,8	130,5	38,93	44,29	55,9	29
3	12	30	200	60	50	14,9	75,2	150,4	30,0	55,09	44,4	- 5
4	12	30	200	60	100	22,8	62,0	125,2	29,63	-	-	-
57	12*	30	200	60	0	44,04	26,6	40,0	-	-	-	-

* Nitrógeno en lugar de oxígeno.

APENDICE 2

Ensayos con lejías conteniendo 30 g/l iniciales de Fe²⁺

Ensayo Nº	Presión, kg		Temp. °C	Lej. inicial, g/l		Fe en lejía final g/l	Precipitación Fe, %	Precipitado			SO ₄ H ₂ en lej. final g/l	Recuperación SO ₄ H ₂ , %
	O ₂ frío	TOTAL		Fe	SO ₄ H ₂			Peso, g	% Fe	% SO ₄		
17	5	20	200	30	0	3,56	88,1	46,7	56,54	0,53	46,2	87
12	5	20	200	30	5	2,74	90,9	48,7	55,93	3,56	51,2	87
29	5	20	200	30	10	3,32	88,9	59,2	45,0	34,2	36,3	50
13	5	20	200	30	15	5,36	82,1	47,5	51,85	21,08	48,2	63
14	5	20	200	30	30	5,55	81,5	78,5	31,11	52,10	31,2	2
15	5	20	200	30	50	7,04	76,5	73,1	31,36	45,42	56,5	12
18	12	30	200	30	0	2,70	91,0	47,1	57,93	8,03	44,1	84
24	12	30	200	30	5	2,34	92,2	53,7	51,48	20,27	42,6	71
19	12	30	200	30	15	2,74	90,9	48,5	56,21	15,06	55,5	77
23	12	30	200	30	25	3,30	88,9	69,9	38,15	45,51	39,5	28
20	12	30	200	30	30	4,6	84,7	60,4	42,07	36,12	52,7	43
22	12	30	200	30	50	5,1	83,1	77,3	32,22	54,77	50,73	1
21	12	30	200	30	100	8,9	70,3	62,4	33,79	53,7	102,8	5
31	7	30	220	30	0	1,36	95,5	59,6	48,08	25,95	34,6	66
25	7	30	220	30	15	2,12	92,9	64,9	42,93	38,38	38,6	45
30	7	30	220	30	25	2,54	91,5	75,3	36,43	48,37	35,8	21
26	7	30	220	30	50	4,20	86,0	-	-	-	-	-
33	12	30	200	30	5	2,38	92,04	54,5	50,59	21,23	41,8	70
32	12	30	200	30	5	2,26	92,47	-	-	-	-	-
24	12	30	200	30	5	2,34	92,2	53,7	51,48	20,27	42,6	71

Tº residuo
cia, hora

0,5
1,-
2,-