

TRATAMIENTO INTEGRAL DE MINERALES COMPLEJOS, VIA PIRROTITA	
Título: RESUMEN: Aprovechamiento de sulfuros complejos. Primera Fase.	
Paquete núm.:	
Actividad:	
Fecha: Abril 1984	Documento núm.: 6

Autor	F.Fdez.Tornero
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>
0. Introducción	1
1. Destilación del azufre lábil y obtención de pirrotita	2
1.1. Ensayos previos	3
1.2. Ensayos con minerales preparados	3
1.3. Ensayos con recalentamiento de la pirrotita a 1000°C	4
1.4. Purificación del azufre destilado	5
2. Lixiviación ácida de la pirrotita	6
2.1. Ensayos previos	6
2.2. Lixiviación con ácido sulfúrico	7
2.3. Lixiviación con ácido clorhídrico	9
3. Regeneración de los reactivos	12

APROVECHAMIENTO DE SULFUROS COMPLEJOS VIA PIRROTITA0. INTRODUCCION

De acuerdo con la propuesta de AUXINI, la primera fase del proyecto del epígrafe comprende los siguientes objetivos:

1. Destilación del azufre lábil del mineral complejo con la consiguiente producción de pirrotita.
2. Lixiviación ácida de la pirrotita. Este tratamiento conduce a la solubilización del hierro, solubilización de algunos elementos no metálicos -lo que está fuertemente condicionado por el ácido empleado- y producción simultánea de sulfuro de hidrógeno. Se prevé utilizar como agentes lixiviantes soluciones de ácido sulfúrico y de ácido clorhídrico.
3. Regeneración de los reactivos esto es los ácidos empleados en la lixiviación, por oxihidrólisis.

Esta experimentación primaria se ha realizado a escala de laboratorio y en discontinuo aunque también se han efectuado algunos ensayos en semicontinuo.

En los documentos adjuntos nºs 1 a 5 se describen los ensayos realizados y se resume la información de interés obtenida.

A continuación se comentan brevemente los aspectos más interesantes y se formulan unas conclusiones previas, parciales y no definitivas, dado que esta experimentación no se ha terminado por interrupción del programa.

1. DESTILACION DEL AZUFRE LABIL Y OBTENCION DE PIRROTITA

La experiencia en AUXINI en este campo permitió establecer que la temperatura de descomposición de la pirita en sulfuro de hierro y azufre debe ser del orden de 700°C para que la reacción se produzca con velocidades adecuadas. Con el fin de que el azufre desprendido no se oxide a SO₂ esta descomposición se lleva a cabo en atmósfera reductora o, al menos, no oxidante.

El método operativo ha consistido en calentar el mineral complejo en un horno vertical provisto de resistencias eléctricas y con circulación de nitrógeno por el mismo. Los gases desprendidos pasan a una cámara en la que condensa el azufre destilado. Este condensado se somete luego a análisis para identificar los elementos volátiles que acompañan al azufre, si bien resulta difícil su cuantificación dada la imposibilidad de recoger la totalidad del azufre liberado por formarse aerosoles de difícil recuperación.

Las materias primas utilizadas fueron minerales piríticos complejos de Aznalcollar y Sotiel. Según las composiciones de dichos minerales los porcentajes teóricos de azufre lábil son los siguientes:

Aznalcollar 21,8 %
Sotiel 18,0 "

Básicamente se realizaron cuatro series de ensayos:

- a) Ensayos previos a 700°C
- b) Ensayos con mineral preparado, temperatura 700°C
- c) Ensayos de un segundo calentamiento de la pirrotita, a 1000°C
- d) Ensayos de destilación fraccionada trabajando a cuatro temperaturas. Los tiempos de destilación fueron de unas 4 horas.

1.1. Ensayos previos

Estos ensayos se realizaron con granulometrías del todo inferior a 4 mm. Se hace notar que, en ninguno de los ensayos se han alcanzado las pérdidas de peso antes indicadas, lo que hizo pensar que existía algún impedimento a la eliminación del azufre destilado. Se pudo comprobar que dicho impedimento era el porcentaje de finos del mineral que formaba aglomerados por sinterizaciones superficiales impidiendo así el acceso de la corriente de gases inertes.

1.2. Ensayos con minerales preparados

Los ensayos previos llevaron a la conclusión de la conveniencia de eliminar los finos. Por ello estos ensayos se realizaron con muestras de tamaños comprendidos entre 4 y 1,4 mm.

Las pérdidas medias de peso de las muestras ensayadas fueron las siguientes:

- mineral de Sotiel 22,0 %
- mineral de Aznalcollar: 22,5 "

valores ligeramente superiores pero concordantes con los obtenidos teóricamente.

En los documentos 1 y 2 se dan las composiciones elementales medias de los minerales de partida y de las correspondientes pirrotitas. De éstas y utilizando la técnica de difracción por rayos X se dan, también, las composiciones por especies moleculares. Se hace notar que según las composiciones ponderales calculadas quedan unos restos de pirita del 9 % para el mineral de Sotiel y del 7,30 % para el de Aznalcollar.

1.3. Ensayos de recalentamiento de la pirrotita a 1000°C

Estos ensayos pretendieron conocer la máxima eliminación de los elementos volátiles y el grado de agotamiento del azufre lábil. El tiempo de calefacción de la pirrotita fué, en todos los casos, de 1 hora.

Como resumen de la experimentación se dan a continuación los porcentajes medios de destilación de uno y otro mineral a la temperatura de 700°C y con recalentamiento posterior a 1000°C.

<u>Elemento</u>	<u>Sotiel</u>		<u>Aznalcollar</u>	
	<u>700°C</u>	<u>1000°C</u>	<u>700°C</u>	<u>1000°C</u>
S	36,6	39,3	43,1	43,2
Pb	37,2	76,3	23,8	60,6
As	98,7	99,2	95,6	97,6
Sn	45,0	78,3	30,0	67,1
Hg	60,5	100,0	76,6	100,0

Puede observarse que, salvo para el azufre, el mineral de Sotiel da volatilizaciones más altas que el de Aznalcollar. El calentamiento posterior a 1000°C se traduce en volatilizaciones complementarias importantes de plomo, estaño y mercurio, obteniéndose para el último la destilación prácticamente total del mercurio. Se observa, también, en el mineral de Sotiel, la pérdida de un posible resto de azufre lábil.

1.4. Purificación del azufre destilado

Dado que el azufre es un producto final en el proceso de beneficio integral de los minerales complejos vía pirrotita, interesa conocer la composición del azufre condensado, que ha de llevar buena parte de los elementos volátiles del complejo. Dado los contenidos de ciertos elementos, por ejemplo,

Pb = 1,45 %; As = 2,50 %, Sb = 0,25 %; Bi = 76 ppm; Hg = 500 ppm y Sn = 308 ppm

se realizó un ensayo de purificación por disolución y cristalización con percloroetileno, obteniéndose un azufre depurado de 99,9 %. Las impurezas antes citadas se redujeron a las siguientes:

Pb = 130 ppm; As = 37 ppm; Sb = 20 ppm; Bi = 1 ppm; Hg = 5 ppm y Sn = 8 ppm.

2. LIXIVIACION ACIDA DE LA PIRROTITA

El objetivo pretendido es determinar las óptimas condiciones operativas para solubilizar la máxima proporción de hierro pirrotítico utilizando disoluciones de ácido sulfúrico o de ácido clorhídrico. También interesa conocer el comportamiento de los metales no férreos por cuanto ello condiciona los métodos para recuperarlos a partir de las lejías.

La experimentación se ha realizado con pirrotita obtenida a 700°C a partir de minerales piríticos de Aználcollar y de Sotiel utilizando un reactor de vidrio en camisado y provisto de agitador de velocidad variable, condensador de reflujo y equipos de medida, recogién^{do}se toda la experimentación en el documento nº 3.

El conjunto de ensayos puede agruparse en tres bloques:

- ensayos previos
- ensayos con ácido sulfúrico
- ensayos con ácido clorhídrico

2.1. Ensayos previos

Estos ensayos tenían por objeto delimitar, del conjunto de variables a estudiar, la granulometría y la tempe

ratura con el fin de reducir el número de ensayos, si ello era posible, así como establecer el método operativo.

En relación con la granulometría, dentro del intervalo estudiado ($< 35\mu$ a $< 150\mu$) no tiene especial significado en la solubilización de hierro, máxime cuando se utilizan concentraciones elevadas de ácido. Es posible, incluso, que puedan utilizarse tamaños superiores a los ensayados.

En cuanto a la temperatura se refiere, la solubilización de hierro mejora, si bien, al aumentar la concentración de ácido, las diferencias se hacen menos acusadas. De cualquier manera, la experimentación se ha realizado a 80°C .

Desde el punto de vista operativo era preciso conocer la necesidad o no de eliminar el ácido sulfhídrico liberado. En este sentido, se ha comprobado que si no se elimina, disminuye la solubilización de hierro y, en especial, la de cinc, que se anula para soluciones diluídas. En virtud de ello el estudio de las diferentes variables se ha realizado borboteando nitrógeno para eliminar el ácido sulfhídrico liberado.

2.2. Lixiviación con ácido sulfúrico

Los ensayos realizados tenían por objeto estudiar la influencia de la relación líquido/sólido, relación molar

ácido/hierro y tiempo de residencia.

En este sentido cabe señalar que para una misma relación molar ácido/hierro, la solubilización de hierro mejora considerablemente al disminuir la relación L/S, o lo que es lo mismo, aumentar la concentración de ácido, lográndose el 84 % en las siguientes condiciones

Relación molar ácido/hierro	4
Concentración de ácido	389 gr/l
Relación L/S	10

Se hace notar que cuando se disminuye la relación L/S, si se sobrepasa la solubilidad del sulfato ferroso, disminuye ligeramente la solubilización de hierro, como consecuencia de la cristalización de aquél. No obstante, la elección de las condiciones operativas estará condicionada por las exigencias que precisen los métodos de recuperación posterior.

También se ha ensayado la evolución de la solubilización de hierro utilizando lejías que contienen inicialmente hierro y cinc. Cabe señalar que si bien la presencia de hierro es de escaso significado, la de cinc se inhibe, llegando a precipitar como sulfuro de cinc presente inicialmente.

Finalmente, y con el fin de determinar la composición de lejía final que se obtendría, se han llevado a cabo lixiviaciones en contracorriente operando en 2 etapas en discontinuo.

En este sentido, cabe señalar que después de cinco ciclos no se alcanza el equilibrio, apreciándose que la solubilización de hierro aumenta progresivamente en la etapa correspondiente al tratamiento con lejía fresca, siendo la total de las dos etapas la misma que cuando se opera en una sola. Es decir, operando en contracorriente no se mejoran los resultados y tampoco se logra conseguir agotar el ácido sulfúrico.

2.3. Lixiviación con ácido clorhídrico

Al realizar la lixiviación de la pirrotita con ácido clorhídrico se observa un comportamiento similar que al utilizar disoluciones de ácido sulfúrico. Es decir, el rendimiento de solubilización aumenta con la concentración de ácido de la lejía, lográndose solubilizar el 92 % del hierro, el 92,9 % del plomo y el 71,3 % del cinc cuando se utiliza una relación L/S de 5 y una relación molar ácido/hierro de 2. La lixiviación con ácido clorhídrico tiene la ventaja, además, de conducir a soluciones con baja acidez libre (en el ensayo anterior la acidez es de 3,5 gr/l).

Esto mismo se ha podido comprobar utilizando relaciones molares ácido/hierro de 6 y cuatro etapas. En las tres primeras el rendimiento de solubilización se ha mantenido constante, habiéndose reducido la acidez de 145 gr/l a 5,1 gr/l. En la última, la solubilización ha sido bastante inferior a las anteriores, pero aún así, la acidez se ha reducido hasta 1,8 gr/l. Es decir, se logran soluciones más neutras.

Al igual que en la lixiviación sulfúrica se han realizado ensayos en contracorriente ($L/S = 10$, ácido/hierro = 1), comprobándose que la extracción de hierro y de cinc se mantienen prácticamente constantes y similares a las conseguidas en los ensayos puntuales, si bien el hierro se distribuye en, aproximadamente, el 50 % en cada una de ellas.

Por el contrario, en lo referente al plomo se ha comprobado que cuando se alcanza la saturación en Cl_2Pb , parte del plomo precipita como sulfuro en la segunda etapa, reduciéndose considerablemente su solubilización. Si el Cl_2Pb cristalizado entre la primera y segunda etapa se separa del circuito, su solubilización se mantiene constante del orden del 70 %. En estas condiciones se logra solubilizar el 88 % del hierro, el 92 % del cinc y el 70 % del plomo.

Para soslayar este inconveniente se ha estudiado la lixiviación de plomo con mezclas ClH/Cl_3Fe , pero los resul

tados obtenidos no permiten la separación previa del plomo.

De acuerdo con todo lo anterior, puede decirse que los mejores resultados se consiguen con ácido clorhídrico, que permite, a su vez, la obtención de lejías con bajo contenido de acidez libre, lo que es más beneficioso para los procedimientos posteriores de recuperación de los metales contenidos en las mismas.

3. REGENERACION DE LOS REACTIVOS

Por la razón antes aludida de interrumpir la experimentación, sólo se han realizado ensayos de regeneración de lejías sulfúricas.

El objetivo de esta experimentación es determinar las condiciones operativas a efectos de obtener, por una parte, un precipitado conteniendo la mayor parte del hierro presente en la lejía y por otra una lejía en la que se encuentre libre, tanto el ácido inicial presente en la misma, como el procedente de la sal ferrosa producida en la lixiviación. Adicionalmente, esta lejía debe ser útil para cerrar el ciclo de lixiviación de la pirrotita.

Dependiendo de la concentración en sulfúrico de la lejía empleada en la lixiviación y de la relación "lejía/pirrotita" las lejías de lixiviación contienen entre 30 y 60 gr de Fe^{++} /l y de 0 a 100 gr H_2SO_4 /l.

A continuación se resumen los efectos de las variables más significativas:

Tiempo de residencia: Con tiempos de 2 horas se alcanza el equilibrio.

Temperatura: Los resultados obtenidos indican que el aumento de la temperatura produce un aumento de la precipitación de hierro. Sin embargo, a partir de una acidez inicial del orden de 50 gr H_2SO_4 /l los precipitados contienen del orden del 50 % en peso de ión sulfato.

Concentración inicial de hierro: El aumento de esta concentración se traduce en una disminución del rendimiento de precipitación del hierro, descenso que es tanto más acusado cuanto más neutras son las lejías iniciales, y más baja la la presión de operación. Por otra parte, el aumento de la concentración inicial de hierro conduce a un precipitado con mayor contenido de sulfatos, lo que conlleva una disminución en el rendimiento de regeneración del ácido, factor determinante.

Acidez inicial de la lejía: El aumento de la acidez produce una disminución en el rendimiento de precipitación del hierro y un aumento en la contaminación con sulfatos del precipitado.

Presión parcial de oxígeno y presión total: Debido al procedimiento experimental seguido los efectos de la presión parcial de oxígeno y de la presión total no pueden diferenciarse. El efecto global del aumento de la presión es un incremento tanto del rendimiento de precipitación del hierro, como del contenido en sulfatos del precipitado, si bien este último efecto sólo tiene una cierta relevancia para lejías con una acidez inicial igual o superior a 10 gr H_2SO_4 /litro.

Resumen

Las condiciones óptimas de operación son, evidentemente, las que conducen a un precipitado con prácticamente la

totalidad del hierro contenido en la lejía original y, además, carente de sulfatos, lo que implica la regeneración total del ácido empleado en la lixiviación.

Las condiciones mejores se han conseguido con lejías que contienen menos de 30 gr Fe/l y una acidez inferior a 10 gr H_2SO_4 /l. Sin embargo, la lejía resultante de la hidrólisis no tiene la concentración necesaria para cerrar directamente el ciclo de lixiviación. Más aún, dicha lejía es mucho más neutra que la obtenida en la lixiviación. La consecuencia es que la lixiviación por vía sulfúrica no puede operarse en base a la recirculación de las lejías obtenidas en el proceso de oxihidrólisis a partir de las lejías de lixiviación.