

EXTRACCION DE Cu Y Zn EN CENIZAS DE PIRITAS MEDIANTE LIXI-VIACION ACIDA.

Romero Aleta, R.; Díaz Ojeda, E.; Carranza Mora, F.

Dpto. de Ingeniería Química; Facd. de Química; Univ. Sevilla

I. INTRODUCCION.-

La producción de ácido sulfúrico a partir de la tostación de piritas hace que se generen anualmente, sólo en el Suroeste español, más de 1 millón de toneladas de cenizas de piritas, las cuales, a pesar de sus contenidos metálicos (aproximadamente, 60% Fe, 0,8% Cu, 2% Zn, 30 g/t Ag y 0,8 g/t Au), y debido al abandono de los procesos de cloruración, (1), (que en el caso particular de las cenizas procedentes de piritas españolas, por su baja granulometría y alto contenido en impurezas se han considerado siempre ineficaces), constituyen en la actualidad un residuo de indudable valor contaminante debido a su volatilidad y a la solubilidad de los metales pesados que poseen. Ello hace que deban almacenarse en vertederos controlados en zonas alejadas de centros urbanos, con el fin de evitar las nubes de polvo y la contaminación de los ríos.

El alto coste de este proceso deberá soportarlo en el futuro la propia empresa productora de sulfúrico o la empresa minera, la cual, habitualmente, realiza contrato de venta de piritas con cláusula de retorno de las cenizas a la mina.

El desarrollo en los últimos años de procesos hidrometalúrgicos, apropiados por sus bajos costes de operación para la extracción de metales valiosos en minerales pobres, (U, Ag, Au, Cu, y Zn), (2), la mejora en los procesos de concentración y purificación de licores por el método de extracción con disolventes, (3), y el desarrollo de sistemas de lixiviación en pilas controladas, de bajo costo de instalación y mantenimiento, presentan alternativas a los procesos tradicionales de cloruración, según se describen en la bibliografía, (4), (5).

II. MATERIALES Y METODOS.-

En ponencias anteriores se clasificó el conjunto de cenizas en 5 grupos de características análogas (6), los cuales se sometieron a lixiviación en columna. Tras el análisis de los resultados, se estimó la conveniencia de someter a lixiviación en pulpa a dos de los mencionados grupos.

II.1.- LIXIVIACION DE CENIZAS EN COLUMNA.

Materiales.

- Ceniza de cada uno de los grupos seleccionados.
- Licor lixivante (disolución sulfúrica de $(SO_4)_2Fe_2$)

Equipo.

- Columna de lixiviación.
- Bomba de alimentación del licor.

- Dispositivo para la distribución del goteo.
- Dispositivo para la recogida de muestras.

Proceso.

Se prepara una columna de lixiviación a partir de un tubo de metacrilato de diámetro apropiado al que se le adosa en uno de sus extremos una placa perforada del mismo material. En algún caso fue necesario colocar un papel de filtro para evitar el paso de cenizas a través de la misma.

Se prepara un dispositivo de riego consistente en una bomba peristáltica tipo Heidolphz o Watson Marlow según el flujo a usar y un distribuidor de goteo consistente en un aspa de metacrilato del que penden unos papeles de filtro cortados en forma de sierra. Se rellena la columna con la cantidad apropiada de ceniza procurando no compactarla pero de modo que su superficie quede nivelada. Se fija mediante pinzas sobre el sistema de recogida de muestras.

Se prepara el licor lixivante ajustando el pH y la concentración de hierro a los valores estipulados. Es importante no añadir ácido para facilitar la disolución ya que el pH que da la disolución directamente en agua es muy próximo al buscado. Los mejores resultados se han obtenido con $(\text{SO}_4)_2\text{Fe}_2$ manteniendo un largo período de reposo mejor que de agitación.

Sobre la columna se fija el dispositivo de distribución del goteo y a éste se conecta la salida de la bomba peris-

táltica. Una vez puesto en marcha el sistema se procura mantener un riego homogéneo de la columna girando periódicamente el aspa del sistema distribuidor, desestimándose aquellas pruebas con problemas de distribución o inundación.

Cuando el licor comienza a gotear por la parte baja, mediante probetas del volumen apropiado para minimizar los errores, se separan diversas fracciones en las que se medirá volumen, pH y reductores directamente, y de la que se prepararán las diluciones apropiadas para la medida de los metales por E.A.A. El espaciado de tiempo entre las tomas de las muestras se procura distribuir en función de la concentración del licor de salida y de la extracción alcanzada.

II.2.- LIXIVIACION DE CENIZAS EN PULPA.

Para las cenizas menos reactivas se desarrolló un plan factorial de experimentación 3^2 .

Se prepara un licor lixivante que contiene 2,75 g/l de Fe(III). Se toman 200 ml del mismo y la masa de ceniza necesaria para obtener la densidad de pulpa deseada y se le añade un volumen adecuado de ácido sulfúrico para que en la disolución exista 0,3 mg de H^+ por gramo de ceniza. (consumo medio de ácido en estas cenizas en las pruebas de lixiviación estandar). Se lixivía a temperatura ambiente en un agitador de tipo Kotterman. Las muestras se extraen en forma de pulpa de la que se separa el líquido por filtración para los posteriores análisis.

Para el plan factorial se fijaron las variables en la siguiente forma:

Dp:	20%	60%	100%				
T (min):	5	10	20	30	60	120	1440

Repeticiones en el centro para la determinación de la varianza por puro error:

Dp 60%; Tiempos todos; metal Cu; Ceniza I

III. RESULTADOS EXPERIMENTALES. TRATAMIENTO Y DISCUSION.-

III.1. LIXIVIACION EN COLUMNA.

El tratamiento de cenizas en columnas se justifica por la buena lixiviabilidad ácida-oxidante que presentan, y el coste de estos reactivos, prácticamente nulo en las zonas mineras e industriales.

El conjunto de cenizas presenta dos comportamientos diferentes según sean del grupo I y V ó de los grupos II, III y IV.

III.1.1. GRUPOS MENOS REACTIVOS DE CENIZAS (I Y V).-

En las figuras 1, 2, y 3 se representan para las cenizas de los grupos I y V el pH, las concentraciones de Fe(II) y Fe total y las extracciones de Cu y Zn en el tiempo.

En las primeras 20 horas de tratamiento se producen los fenómenos más importantes:

- El pH, que inicialmente había subido bruscamente debido a la disolución de óxidos, principalmente óxido fe-

roso, y a la precipitación del ion férrico, cae inmediatamente hasta el nivel de entrada.

- El Fe (II), que es la especie iónica principal en los primeros momentos, cae paralelamente al pH a nivel próximo a cero, lo que indica que la fase reactiva ha terminaldo.

- Las formas solubles de Cu y Zn pasan a disolución en este mismo período inicial, observándose que mientras el Zn en ambos grupos adquiere un nivel de extracción análogo, próximo al 30%, el cobre es más soluble en el grupo V, lo que se explica porque los hornos de tostación a muerte de pirita cruda, trabajan a temperaturas superiores a los de flotada (850 °C frente a 800 °C, aproximadamente). La temperatura superior cae dentro de la zona de estabilidad del sulfato de cinc pero se encuentra muy alejada de la del sulfato de Cu, por lo que la sulfatación es mejor en los hornos de tostación a muerte de pirita flotada.

Transcurrida esta Fase inicial la concentración de Fe y el pH tienden rápidamente al nivel de entrada y las curvas de lixiviación de Cu y Zn, tienen forma parabólica quedando representadas por funciones del tipo

$$1 / \%Ext = f(1/t) \quad \text{ó} \quad \% Ext = f(1/t)$$

Estas curvas presentan asíntotas para valores de extracción muy próximos a los alcanzadas en las primeras horas.

En la figura 4 se representan las extracciones alcanzadas en columnas de distintas alturas. El flujo se mantiene

constante ya que dada la baja percolabilidad de las cenizas no tendría sentido usar flujos menores del máximo permitido por la propia ceniza.

Tanto la extracción del Cu como la del Zn, representan un primer tramo de cinética rápida y un segundo en el que la extracción se puede considerar lineal, habiéndose determinado que los parámetros de la recta, ordenada y pendiente, dependen de la altura de columna según las ecuaciones;

		Error
G-I	%Ext. Cu = $4,6 * V - 0,25 * H + 15,5$	0,8%
	%Ext. Zn = $1,25 * V - 0,33 * H + 31$	0,5%

G-V	%Ext. Cu = $A * V + B * H + 18,5$	
	%Ext. Zn = $0,45 * V + C$	
		Error
	$A = - 0,0058 * H + 2,6$	0,11
	$B = 30 - 0,27 * H$	0,49%
	$C = 45,5 - 0,97 * H$	0,82%

V: Volumen eluido de la columna en l.

H: Altura de columna en cm.

III.1.2. GRUPOS REACTIVOS DE CENIZAS (II, III Y IV).-

En las figuras 5, 6, y 7 se representa la evolución de las variables citadas anteriormente para las cenizas de los grupos III y IV. El grupo II por sus características intermedias no se comenta. (5).

GRUPO III

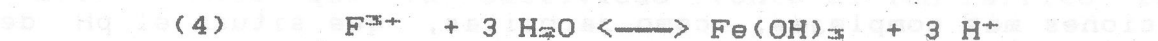
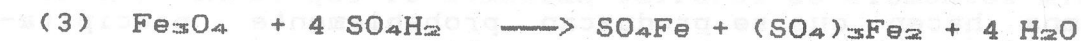
Las curvas de lixiviación en el grupo III se inician con un período de 200 horas, 10 veces superior al de las cenizas menos reactivas, en las que la demanda de ácido es alta y a los pH alcanzados sólo permanece en solución el ion ferroso. La bajada de pH, que es más suave en este grupo, (alrededor de las 200 horas de tratamiento), es seguida en un intervalo de 100 horas por otra similar de la concentración de Fe (II), permaneciendo constante el hierro total y coincidiendo en el tiempo con un cambio de la cinética de extracción de Cu y Zn. Estas pasan de ser lineales a ser función de $1/t$ para el cobre (lo que supone una asíntota para una extracción del 41.5%), y una función parabólica para el cinc, lo que indica una reactividad más prolongada aunque en la práctica solo se haya alcanzando el 31,1% de extracción. Es de destacar en este grupo que las extracciones a tiempo cero encontradas se sitúan alrededor del 10%.

El hecho de que la primera zona de lixiviación rápida, correspondiente a los sulfatos, sea menor en este grupo se explica porque la sulfatación queda impedida por la falta de oxígeno en la masa gaseosa que arrastra las cenizas, ya que la mayor parte de la sección de tostación trabaja con defecto de oxígeno. Este sólo será importante a la salida de los postoxidadores donde, por contra, la concentración de SO_2 es baja.

La misma falta de sulfato hace que la segunda parte de extracción lineal sea más amplia, entre el 10 y el 30% de extracción, pero que disminuya el nivel final alcanzado. En esta zona se distingue una primera parte con cinética lineal correspondiente a la extracción de óxidos, que sólo necesitan del aporte del ácido necesario. Dicho ácido se encuentra en defecto en esta fase de la extracción. En la segunda parte se extraen por oxidación con Fe^{3+} los compuestos más insolubles.

La mejor solubilidad de los sulfuros de cinc frente a los de cobre en licores ligeramente ácidos de Fe^{3+} explica que las ecuaciones sean del tipo parabólico para el cinc y asintótico para el cobre, así como que las extracciones sean más rápidas para el Zn.

La evolución del pH y del par $Fe(II)/Fe(III)$, que siguen caminos paralelos, puede explicarse en base a las siguientes reacciones:



Como puede observarse la evolución del pH está controlada por las reacciones (1), (2) y (3) (consumo de ácido) y por la reacción (4) (producción de ácido).

A su vez, la evolución de las concentraciones de Fe^{++} y Fe^{3+} estará condicionada por las mismas reacciones de solubilización (1), (2) y (3), por la reacción de hidrólisis (4), que dependerá en gran medida del pH del medio, y por la reacción redox en que intervienen ambos, (5).

La masa de óxidos de hierro, componente mayoritario de las cenizas, comenzará a disolverse en contacto con el licor, en distinta proporción y con distinta velocidad dependiendo de la solubilidad propia del compuesto y el grado de refractariedad alcanzado en el horno.

Inicialmente la fracción no ciclonada con alto contenido en magnetita es disuelta en virtud de las reacciones (1), (2) y (3) produciéndose un brusco aumento del pH y de la concentración de hierro ferroso; el ión férrico desaparece del medio en virtud de la reacción (4) a los pH alcanzados. Cuando la lixiviación avanza, la forma ferrosa, más soluble, se agota. La hidrólisis del ión férrico cobra mayor importancia que la disolución de óxidos y por tanto el licor de salida se acidifica. La mayor concentración de Fe total así como las altas concentraciones de iones alcanzadas en la columna hacen que se produzcan probablemente precipitaciones más complejas, como jarositas, que sitúan el pH de salida incluso por debajo del de entrada.

El hecho de que la caída de concentración de ion ferroso siga inmediatamente a la de pH, indica que la reacción

(5) tiene poca importancia, lo que se debe al poco azufre no tostado que presenta el grupo y el carácter a "muerte" de la tostación, que da siempre cenizas menos reactivas.

GRUPO IV

Si en las mismas figuras observamos el comportamiento del grupo IV se aprecia que tanto la demanda de ácido como la precipitación de Fe (III) se prologan en este grupo. La zona lineal de extracciones de Cu y Zn desaparecen prácticamente en beneficio de la extracción inicial mucho más alta, y la última parte de la curva de extracción se ajusta a potencias menores de uno en ambos metales sin que se presenten asíntotas, pero disminuyendo más rápidamente la velocidad de extracción de Cu que la de Zn.

La circulación de gases en contracorriente que aumenta la concentración de SO_2 y disminuye el contacto entre óxidos y hematites, así como la menor temperatura de tostación posibilitan en este caso la sulfatación de Cu y Zn y por tanto la mayor solubilidad inicial.

La menor conversión que deja hasta 4% de azufre sin tostar, en el que se acumulan sulfuros de elementos minoritarios, hace que la reactividad frente al ion férrico se prolongue notablemente, especialmente en el caso del Zn.

El estudio realizado de velocidad de extracción con distintas alturas de lecho y de flujo de licor de lixiviación en cada grupo ha determinado los parámetros en función

de dichas variables para las ecuaciones lineales de los tramos de lixiviación final resultando las siguientes:

GRUPO III

$$\text{Cu \% Ext} = 7,09 \cdot V + 9,40$$

$$\text{Zn \% Ext} = 4,55 \cdot V + 14,77$$

GRUPO IV

$$\text{Cu \% Ext} = A \cdot V + B; \quad B = -0,4 \cdot H + 28 \text{ Error } 0,6 \%$$

$$A = -0,0584 \cdot H + 2,539 \text{ Error } 0,058\%$$

$$\text{Zn \% Ext} = C \cdot V + D; \quad C = -0,0945 \cdot H + 2,46 \text{ Error } 0,11\%$$

$$D = 0,21 \cdot H + 29,8 \text{ Error } 0,25\%$$

III.2.- LIXIVIACION EN PULPA.

Del análisis de resultados de extracción en el plan factorial se deduce que ninguna de las variables, sola o asociada, influye significativamente en el proceso.

Así pues, los valores correspondientes al término independiente obtenidos en el plan factorial pueden considerarse como representativos en el rango de estudio 20 y 100% de densidad de pulpa y hasta 24 h de tiempo de tratamiento por ser los errores acumulados independientes de las variables estudiadas.

Los resultados alcanzados para los grupos de cenizas I y V empleados en estos ensayos se reflejan en la Tabla 1.

LIXIVIACION EN COLUMNA

TABLA I. EXTRACCION MEDIA OBTENIDA EN LIXIVIACION EN PULPA

METAL	GRUPO DE CENIZA				TOTAL t
	I	V	I	V	
	EXTRACCION		MASA ANUAL EXTRAIDA(t)		
Cu	15,9%	28,2%	358,3	298,8	656,1
Zn	32,3%	35,3%	1714,0	1938,0	3652,0

IV. CONCLUSIONES.-

- 1.- La cinética de extracción de Zn es mas rápida que la de cobre alcanzándose antes para el primero la zona de velocidades decrecientes.
- 2.- En las cenizas de baja percolabilidad, grupos I, III y V, aún en el caso de las más reactivas del grupo III, un aumento de la altura del lecho provoca que las extracciones sean asintóticas para valores muy inferiores a los máximos obtenidos.
- 3.- En los Grupos I y V se obtienen extracciones similares en lixiviaciones en pulpa a tiempos cortos que en columnas a tiempos prolongados, por lo que se propone este sistema para su tratamiento industrial.
- 4.- La capacidad de precipitación de Fe(III) en el interior de la columna por disminución del pH permite reducir a cero la concentración de este ion en los licores iniciales. Dicha capacidad permanece en las cenizas de los grupos II, III y IV, alcanzándose en este último los 65 g de Fe(III) precipi-

tado por Kg de ceniza. Esto es de gran interés si se desea integrar los licores de lixiviación en plantas de cementación para la extracción de Cu.

5.- La lixiviación de sulfuros se produce en las cenizas de los grupos II, III y IV a tiempos largos y con cinética más lenta.

BIBLIOGRAFIA.-

- 1.- Pietsch, H.; Walden, H.; Metal. CENIM, Vol. 6, n° 5, (1970), 490-500.
- 2.- Habashi, F.; Hydrometallurgy, C & EN, 8, Feb. (1982), 46-58.
- 3.- Amer A.; Metal. CENIM, Vol. 16, n° 6, (1980), 349-63.
- 4.- Díaz Ojeda, E.; Facultad de Química, Univ. Sevilla, Abril, (1987).
- 5.- Romero Aleta, R.; Facultad de Química, Univ. Sevilla, Julio, (1988).

FIGURA : 1

LIXIVIACION EN COLUMNA

GRUPOS I y V

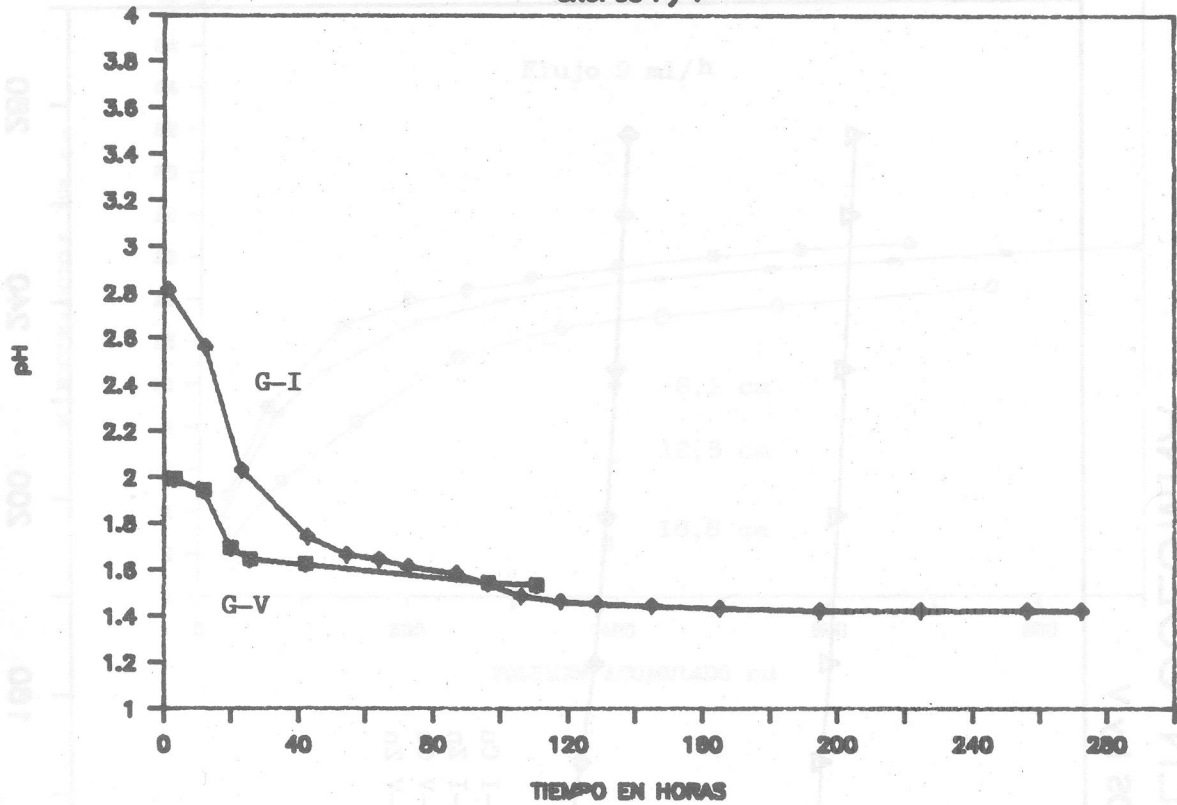
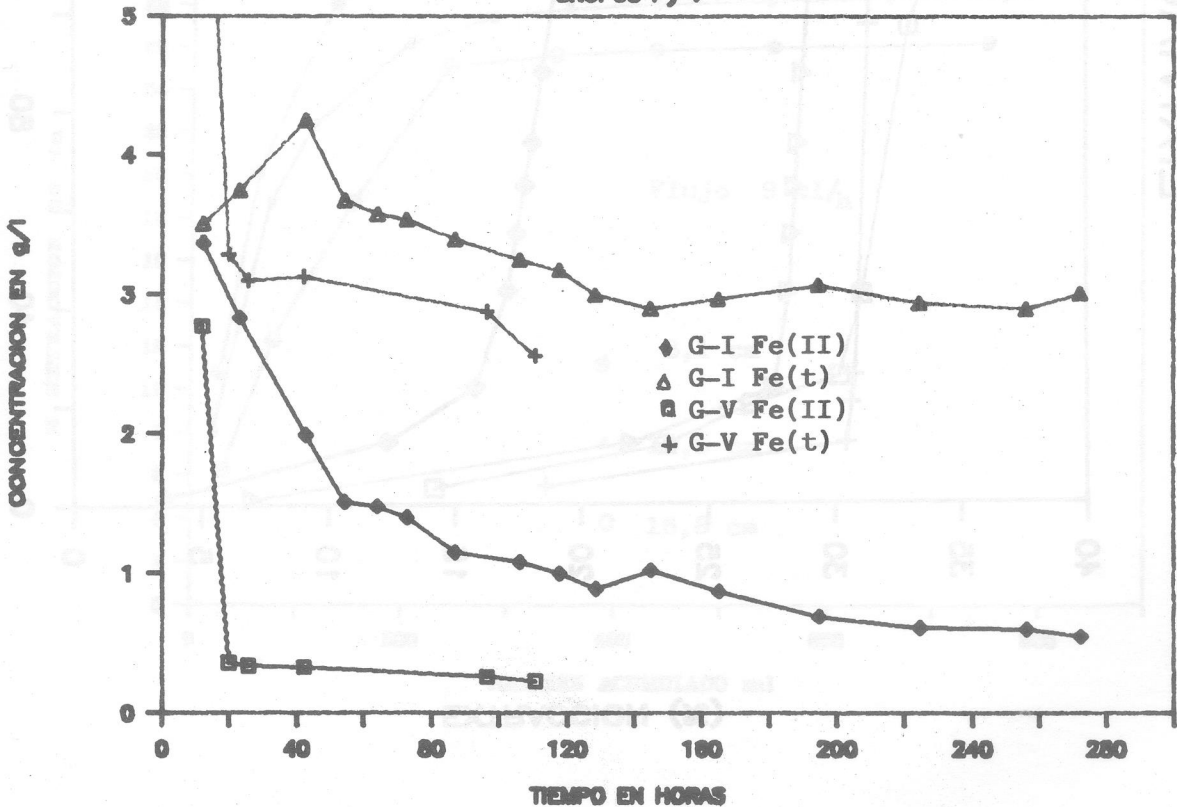


FIGURA : 2

LIXIVIACION EN COLUMNA

GRUPOS I y V



LIXIVIACION EN COLUMNA

GRUPOS I y V

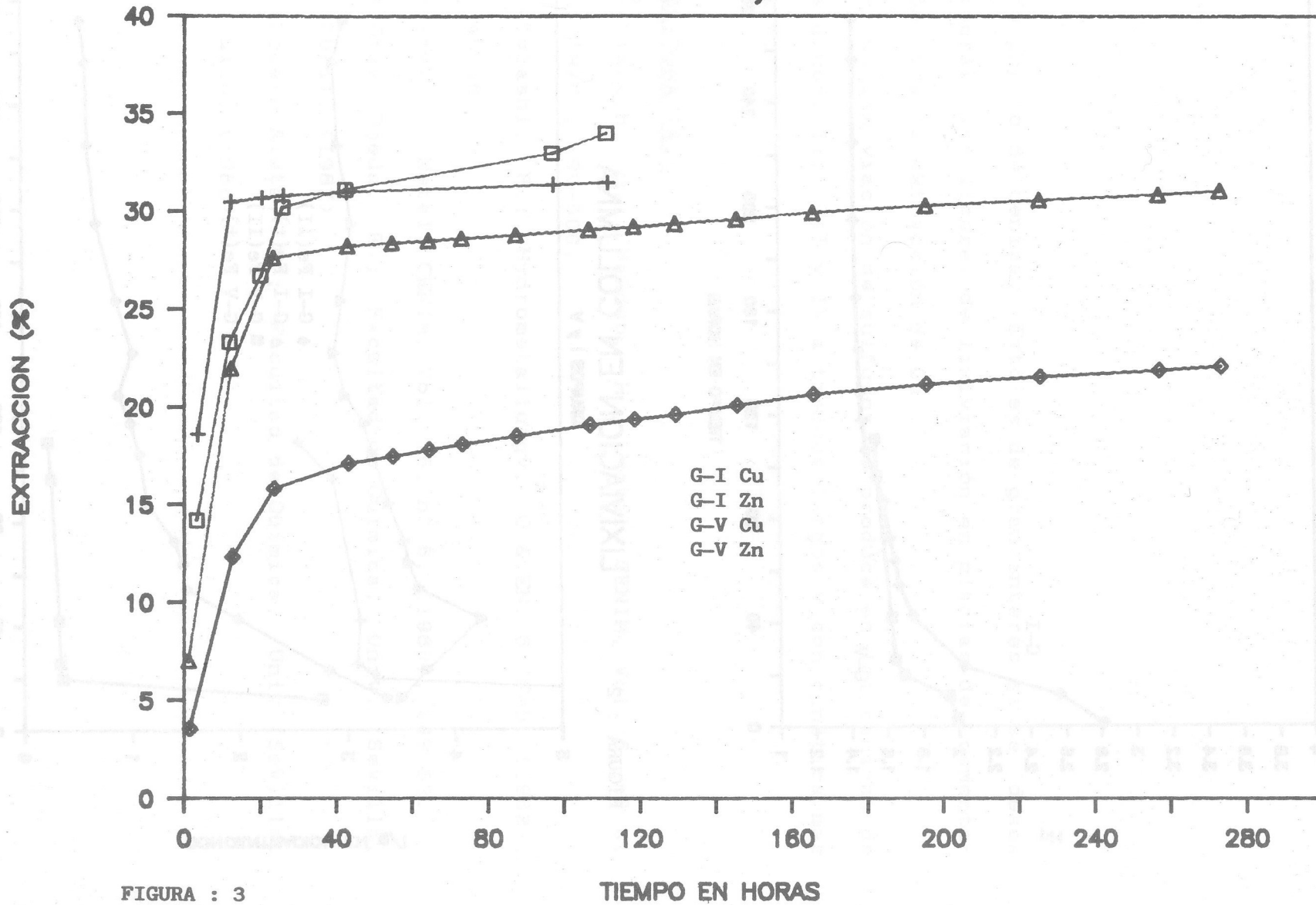


FIGURA : 3

FIGURA 4: Lixiviación en columna grupo I

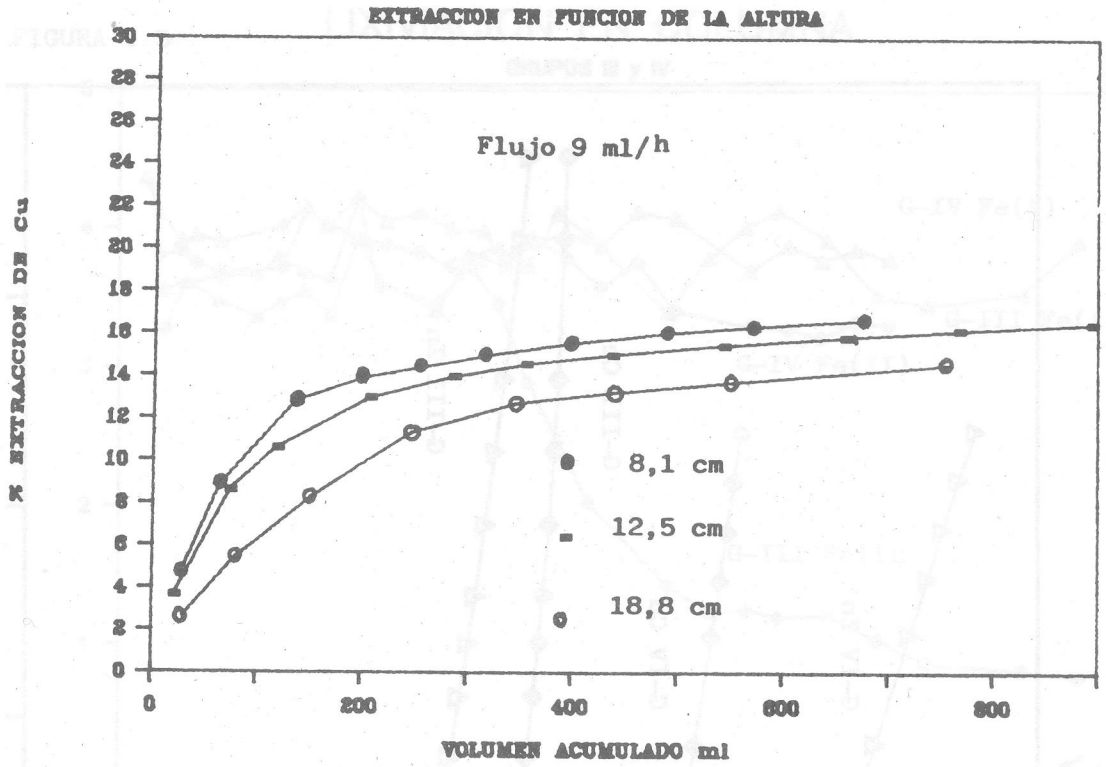
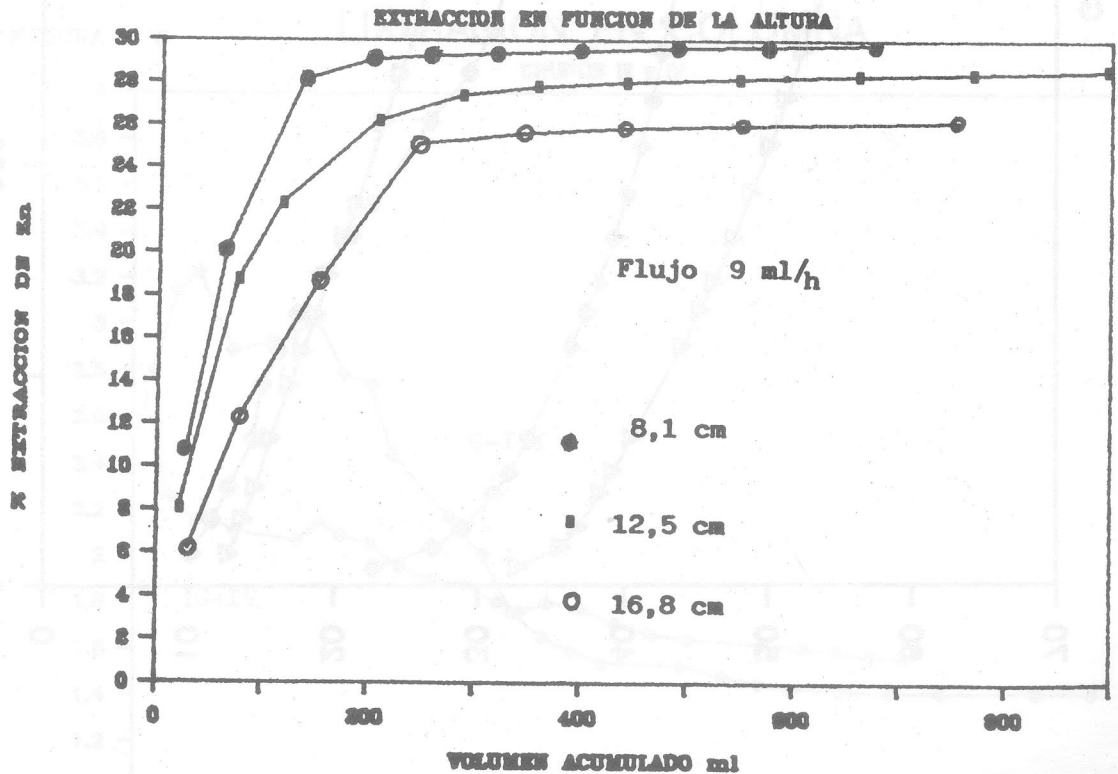


FIGURA 4a. Lixiviación en columna grupo I



LIXIVIACION EN COLUMNA

GRUPOS III y IV

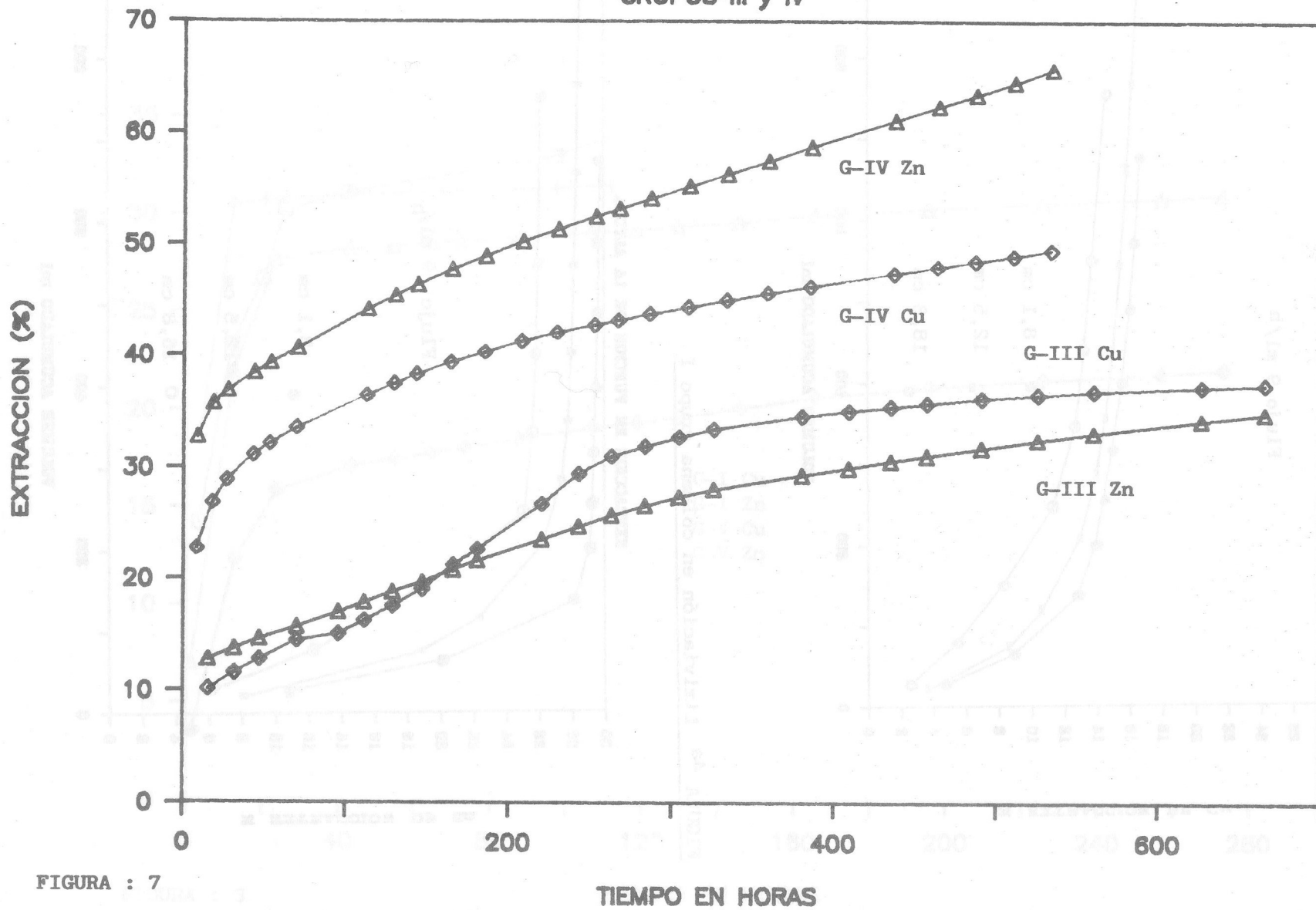


FIGURA : 7

FIGURA : 5
LIXIVIACION EN COLUMNA
GRUPOS III y IV

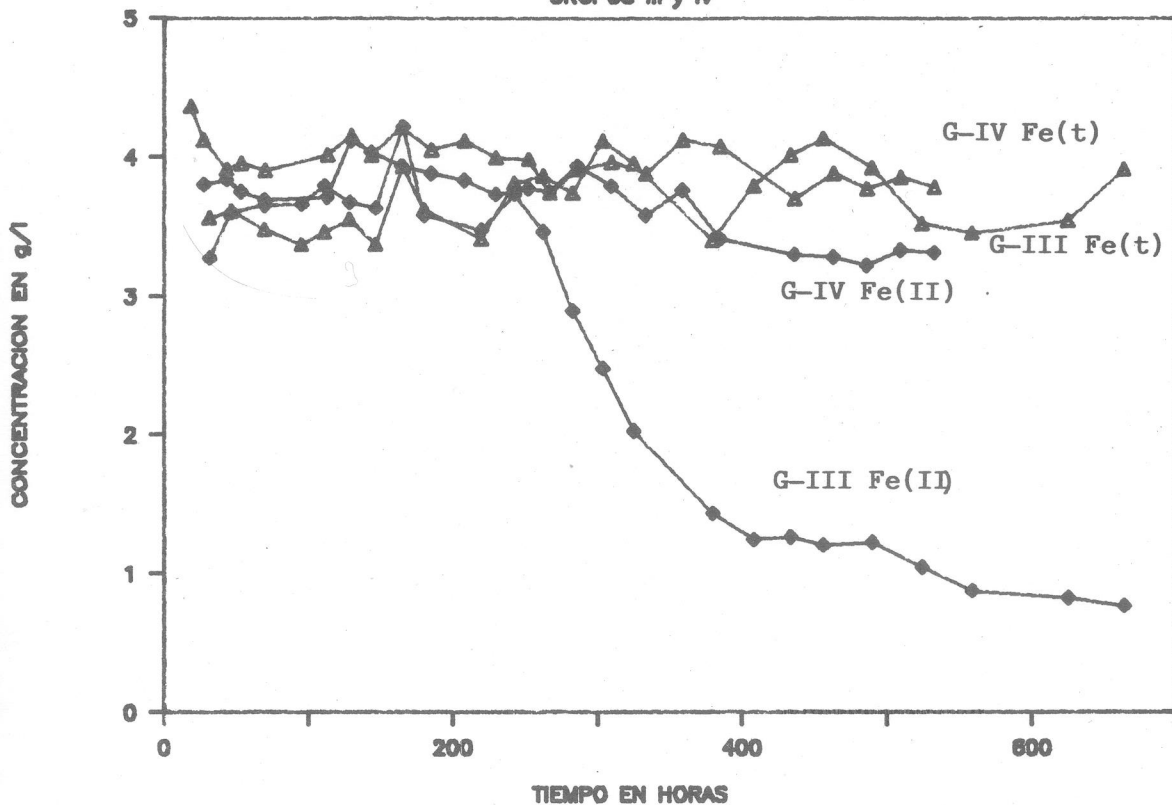


FIGURA : 6
LIXIVIACION EN COLUMNA
GRUPOS III y IV

