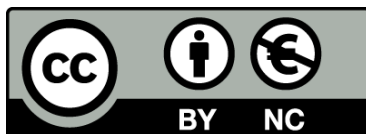




UNIVERSITAT^{DE}
BARCELONA

Estudio sobre el aprovechamiento integral del mineral de gossan: posibilidades de eliminación de no férricos y preparación de pelets siderúrgicos

Antonio Roca Vallmajor



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- NoComercial 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - NoComercial 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0. Spain License.**

Rep. 19564

UNIVERSIDAD DE BARCELONA
FACULTAD DE QUIMICA

Título: ESTUDIO SOBRE EL APROVECHAMIENTO INTEGRAL
DEL MINERAL DE GOSSAN: POSIBILIDADES DE
ELIMINACION DE NO FERREOS Y PREPARACION
DE PELETS SIDERURGICOS.



Memoria presentada para optar
al grado de Doctor en Ciencias
Químicas por Antonio Roca Vall
major.

Barcelona, Diciembre 1982

BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA



0700449064

Carlos Núñez Alvarez, Catedrático y Director del Departamento de Metalurgia de esta Universidad,

CERTIFICA : Que el presente trabajo titulado "ESTUDIO SOBRE EL APROVECHAMIENTO INTEGRAL DEL MINERAL DE GOSSAN: POSIBILIDADES DE ELIMINACION DE NO FERREOS Y PREPARACION DE PELETS SIDERURGICOS", ha sido realizado integralmente en el Departamento de Metalurgia bajo su dirección por el Licenciado en Ciencias Químicas D. Antonio Roca Vallmajor. Constituye su memoria de tesis doctoral, cuya presentación autorizo.

Barcelona, Diciembre 1982

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Carlos Núñez", written over a horizontal line.

Deseo agradecer al Director de esta Memoría, Prof. Dr. Carlos Núñez Alvarez, su constante ayuda, los consejos y la orientación recibida durante la realización del trabajo.

Mi reconocimiento, asimismo, al Dr. J. B. Vericad Raga, (e.p.d.), y al Dr. A. Forn Alonso, bajo cuya dirección se inició este trabajo.

Igualmente lo hago extensivo a los compañeros del Departamento de Metalurgia, que de alguna forma me han prestado su colaboración.

Finalmente, quiero hacer constar mi agradecimiento a la Dirección de la empresa Riotinto Patiño, hoy Riotinto Minera, que permitió mi estancia durante un mes en el Departamento de Investigación de la misma, en el inicio del presente trabajo, y facilitó los minerales utilizados en el mismo.

I N D I C E

| | página |
|--|--------|
| 1. INTRODUCCION | 1 |
| 1.1 Minerales de gossan ó montera: Orígenes y forma ción | 1 |
| 1.2 Las monteras de Riotinto | 3 |
| 1.3 Procesos de cianuración para la recuperación de oro y plata de las monteras de Riotinto | 5 |
| 1.4 Otras alternativas para la recuperación de oro y plata de sus menas | 11 |
| 1.5 Objetivos del presente trabajo | 16 |
| 2. HIDROMETALURGIA DEL MINERAL DE GOSSAN: ANTECEDENTES Y ESTUDIO BIBLIOGRAFICO. | 19 |
| 2.1 Lixiviación con solución cianurada | 19 |
| 2.2 Lixiviación con ácidos | 20 |
| 2.3 Lixiviación con cloro | 21 |
| 2.4 Lixiviación con ácido y cloruros | 22 |
| 2.5 Cálculo de actividades de reactivos lixiviantes | 22 |
| 3. ANTECEDENTES Y ESTUDIO BIBLIOGRAFICO DE LA CONCENTRA CION POR FLOTACION | 28 |
| 3.1 Historia de la flotación | 28 |
| 3.2 La flotación espumante | |
| 3.3 Aspectos fundamentales en la flotación de óxidos de hierro y sílice | 35 |

| | |
|--|-----|
| 4. ANTECEDENTES Y ESTUDIO BIBLIOGRAFICO RELATIVOS A LOS PROCESOS DE CLORURACION VOLATILIZANTE Y PELETIZACION APLICADOS AL MINERAL DE GOSSAN. ESTUDIO TERMODINAMICO | 43 |
| 4.1 La cloruración volatilizante | 44 |
| 4.1.1 Aspectos termodinámicos generales | 44 |
| 4.1.2 Cloruración volatilizante del plomo | 50 |
| 4.1.3 Volatilización del arsénico | 59 |
| 4.1.4 Cloruración volatilizante de la plata | 63 |
| 4.2 Procesos industriales de cloruración | 64 |
| 4.3 Peletización de minerales de hierro y concentrados | 70 |
| 4.3.1 Antecedentes | 70 |
| 4.3.2 Mecanismos de peletización | 74 |
| 4.3.3 Algunos aspectos de la reducción en estado sólido de minerales de hierro | 81 |
| 5. PARTE EXPERIMENTAL | 85 |
| 5.1 Estudio del mineral | 85 |
| 5.1.1 Análisis por fluorescencia de rayos X | 85 |
| 5.1.2 Análisis por difracción de rayos X | 89 |
| 5.1.3 Análisis térmico-diferencial | 93 |
| 5.1.4 Análisis termogravimétrico | 97 |
| 5.1.5 Análisis por microsonda | 98 |
| 5.1.6 Análisis químico | 100 |
| 5.1.7 Análisis granulométrico | 104 |
| 5.2 Lixiviación del mineral de gossan | 109 |
| 5.2.1 Lixiviación del mineral con ácidos | 109 |
| 5.2.2 Lixiviación del mineral con cloro | 111 |

| | |
|--|-----|
| 5.2.3 Lixiviación del mineral con ácido y <u>pre</u> sencia de cloruros | 115 |
| 5.3 Concentración por flotación del mineral de gossan | 123 |
| 5.3.1 Esquema del aparato de flotación | 123 |
| 5.3.2 Técnica operatoria y reactivos | 123 |
| 5.3.3 Ensayos orientativos | 127 |
| 5.3.4 Procedimiento de flotación catiónica de sílice | 135 |
| 5.3.4.I) Efecto de la velocidad de agi- tación y aireación | 137 |
| 5.3.4.II Efecto de la cantidad de <u>depre</u> sor de los óxidos de hierro | 138 |
| 5.3.4.3) Interrelación entre las canti- dades de depresor y colector | 141 |
| 5.3.4.IV Efecto de tamizado sobre el concentrado de hierro <u>obteni</u> do por flotación | 154 |
| 5.3.4.V) Flotación en varias etapas: <u>Des</u> baste y concentración de mixtos | 155 |
| 5.4 Cloruración volatilizante y peletización del mineral de gossan | 163 |
| 5.4.1 Selección del procedimiento de clorura- ción | 163 |
| 5.4.2 Técnica experimental, aparatos y reactivos | 164 |
| 5.4.3 Experimentos de cloruración volatilizante en atmósfera oxidante y reductora | 172 |
| 5.4.4 Procedimiento de cloruración volatilizan <u>te</u> con cloruro de calcio. Efecto de las distintas variables. | 180 |

| | página |
|---|--------|
| 5.4.4.I) Efecto de la temperatura en la etapa de reducción | 180 |
| 5.4.4.II) Efecto del tiempo en la etapa de reducción | 181 |
| 5.4.4.III) Efecto de la basicidad en los pelets | 184 |
| 5.4.4.IV) Efecto de la cantidad de coque | 186 |
| 5.4.4.V) Efecto del cloruro de calcio | 188 |
| 5.4.4.VI) Efecto del tiempo total de cloruración | 190 |
| 5.4.4.VII) Selección de condiciones óptimas y experimento final | 192 |
| 5.4.5 Experimentos de peletización del concentrado de hierro | 192 |
| 5.4.6 Experimentos de reducción de los pelets | 197 |
| 6. DISCUSION DE RESULTADOS | 201 |
| 6.1 Características del mineral | 201 |
| 6.2 Lixiviación del mineral | 205 |
| 6.3 Concentración por flotación | 211 |
| 6.4 Cloruración volatilizante | 219 |
| 6.5 Peletización del concentrado de hierro | 229 |
| 6.6 Reducción de los pelets de concentrado de hierro | 231 |
| 7. DIAGRAMA GENERAL DEL PROCEDIMIENTO | 236 |
| 8. CONCLUSIONES | 239 |
| 8.1 Características del mineral | 239 |
| 8.2 Lixiviación del mineral de gossan | 240 |
| 8.3 Concentración por flotación | 240 |

| | página |
|--|--------|
| 8.4 Cloruración volatilizante | 242 |
| 8.5 Peletización y reducción del concentrado de hierro | 243 |
| 9. RECOMENDACIONES | 245 |
| 10. ANEXO | 249 |
| 11. BIBLIOGRAFIA | 256 |

1. INTRODUCCION

1.1 Minerales de gossan ó montera: Orígenes y formación

Las monteras de mineral de gossan proceden de una lixiviación ó meteorización "in situ" de pirita, calcopirita y otras menas sulfuradas, producida por el descenso de aguas a través de la superficie, aguas ricas en oxígeno libre y anhídrido carbónico. De esta forma los sulfuros de hierro, muy susceptibles a la oxidación dieron lugar a limonita y ácido sulfúrico, previa formación de sulfato ferroso. Estos depósitos de óxidos e hidróxidos de hierro formados, reemplazaron a los depósitos primitivos. La calcopirita se transformó en limonita, malaquita y azurita, también con liberación de ácido sulfúrico. Sin embargo, la mayor parte del cobre fue arrastrado como sulfato, muy soluble, que desciende a través de la superficie pudiendo ser redepositado fundamentalmente como sulfuro, calcosina y covelina, pero también en forma de óxido, bornita, cuprita. De esta forma se constituyó la zona de cementación ó zona de enriquecimiento secundario. Algo similar sucedió con los sulfuros de cinc, en aquellos yacimientos que lo contenían, (1), (2), (3), (4).

En estos yacimientos, el oro se encuentra originariamente nativo y liberado, si bien en estado de extrema división. Durante la meteorización de los minerales primarios, la mayor parte del oro se mantuvo inalterado y en la parte oxidada, (montera), debido a la inercia química que presenta. Pudieron disolverse pe

queñas cantidades del metal y ser transportadas, seguramente en forma de soluciones coloidales, precipitando éstas en la zona de cementación,(4), (5), (6), (7).

La plata es menos inerte que el oro y se disuelve más fácilmente. Los sulfuros y materiales afines se oxidan y transforman en soluciones iónicas acuosas, encontrándose frecuentemente como cloruro de plata(cerargirita), bromuro(bromargirita), dando lugar a veces a mezclas isomorfas de ambos, encontrándose también alguna vez como ioduro, previa formación en todos los casos del sulfato correspondiente. Al ser éste algo soluble, desciende a través de la superficie y se encuentra en parte, en una estrecha franja cerca de la base de la montera, próxima a la zona de cementación, concentrándose el resto en dicha zona, también denominada de enriquecimiento secundario,(5), (6), (8), (9).

La plata puede encontrarse en minerales de tipo secundario en forma de argentojarosita, $\text{AgFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, por meteorización de minerales primarios en los que existan originariamente grandes cantidades de menas sulfuradas de hierro,(10).

El plomo se encuentra en las zonas de oxidación como sulfato(anglesita), y también como carbonato(cerusita), debido al anhídrido carbónico disuelto en las aguas descendentes. El paso de galena a sulfato suele ser lento pero está activado en presencia de pirita que produce sulfato férrico que actúa como agente oxidante,(11), (12), (13). Se ha encontrado asimismo como plumbojarosita, $\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$, sobre todo en zonas con elevado contenido de pirita en el mineral original,(10).

El arsénico se concentra en la zona oxidada. La meteorización de las menas originales da lugar a arsenitos junto con multitud de arseniatos simples y complejos. Estos arseniatos se han formado en contacto con el oxígeno libre de la atmósfera, siendo

precipitados de sus varios compuestos solubles por el hidróxido férrico formado asimismo por oxidación de las masas de mineral primitivo. Cuando se reducen los iones Fe^{3+} a Fe^{2+} los compuestos de arsénico quedan liberados. La scorodita, $FeAsO_4 \cdot H_2O$ y la farmacosiderita, $Fe_3(AsO_4)_2(OH)_3 \cdot 5H_2O$, son dos de las especies más importantes que se han encontrado en minerales secundarios por oxidación de la arsenopirita y otras menas de arsénico, encontrándose, además, ambas asociadas en minerales de este tipo.

El bismuto, al igual que el arsénico, se concentra en la zona oxidada. Los hidróxidos de hierro formados en esta zona, inducen la precipitación de los compuestos de bismuto. Estos se encuentran en su estado de oxidación, +3, (13), (14), (15).

El estaño, además de encontrarse como casiterita en el mineral primario, se encuentra a veces asociado a algunos sulfuros, concretamente galena, blenda y calcopirita. Sus compuestos sufren una rápida oxidación e hidrólisis, dando lugar al óxido de estaño(IV), casiterita, inerte frente a posteriores meteorizaciones, (12), (13).

Durante la meteorización de yacimientos sulfurados, el selenio se oxida a selenito, permaneciendo en la zona oxidada debido a que los hidróxidos de hierro(III) recién precipitados, adsorben el selenio de forma prácticamente cuantitativa, de las soluciones acuosas, (13).

1.2 Las monteras de Riotinto

Los criaderos correspondientes a la zona de Riotinto, fig. 1, se sitúan en la parte sur de Sierra Aracena que forma el flanco sur oeste de Sierra Morena, concretamente a 90 km al noroeste de Sevilla y 75 km al norte del puerto de Huelva. Es en este contexto donde se localiza Cerro Colorado, fig. 2, cuya montera está forma-

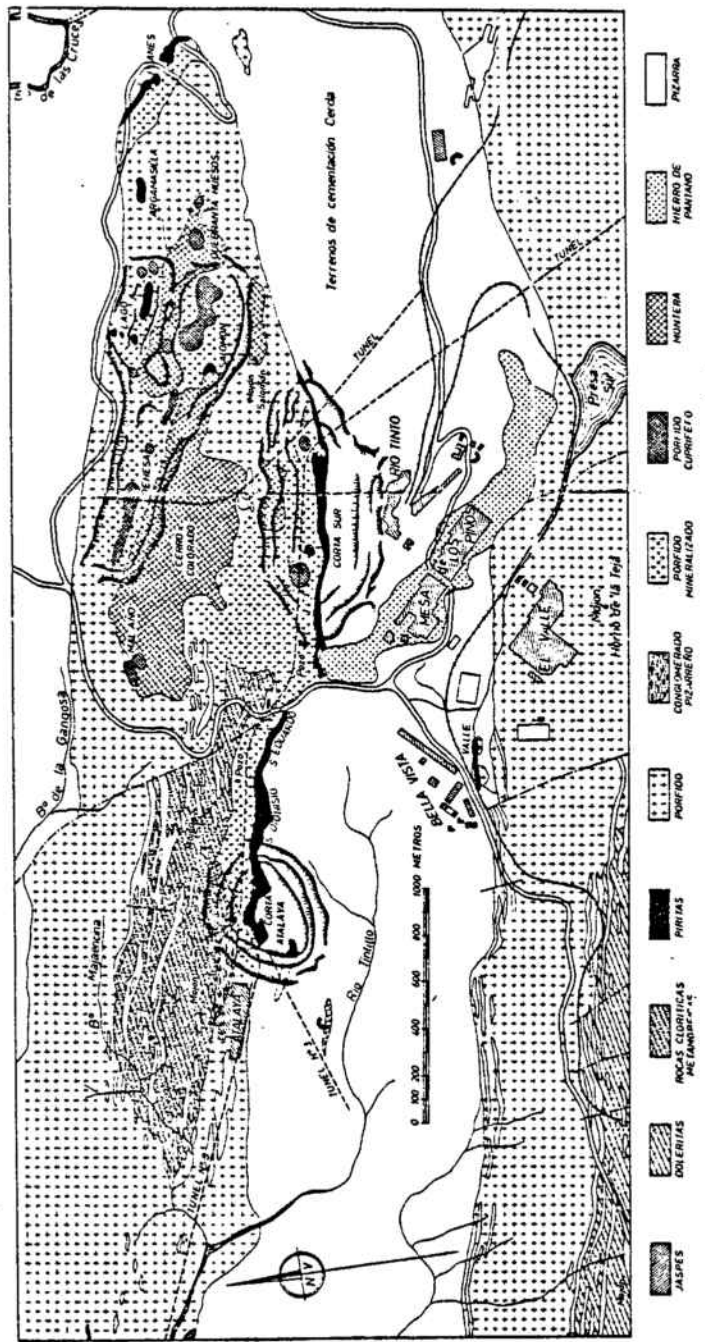


Figura 1 - Ríotinto: plano geológico
 Según Pinedo (16)

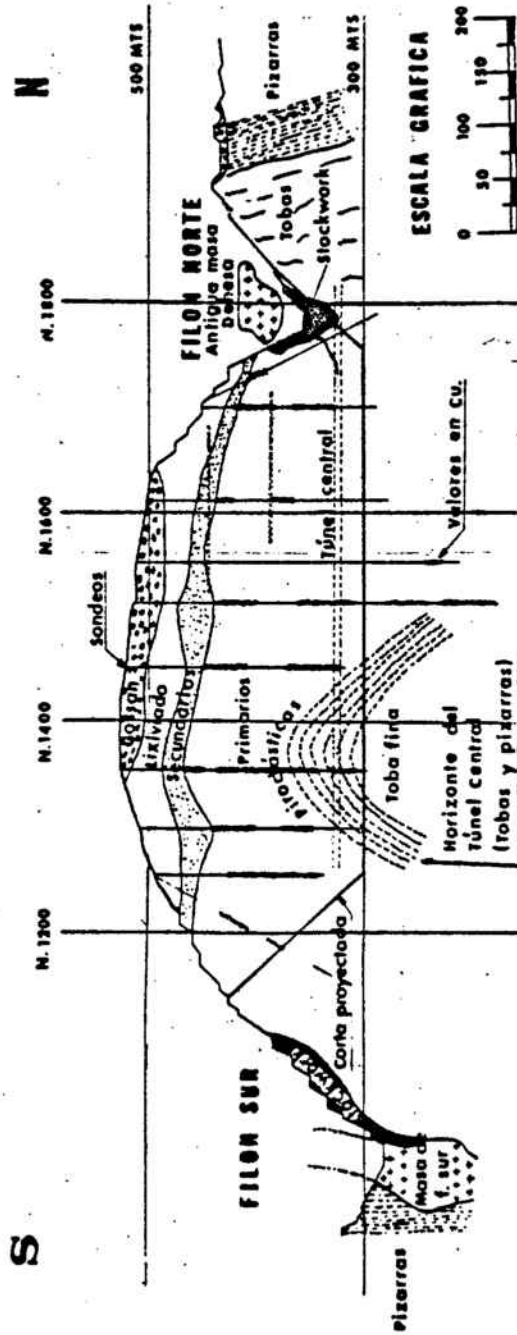


Figura 2 - Cerro Colorado
Según Moncada (1)

da por mineral de gossan que recubre la zona de enriquecimiento secundario, rica en sulfuros de cobre. Ambas zonas están actualmente en explotación. Las monteras se someten a un proceso de cianuración para la recuperación de oro y plata. El mineral procedente de la zona de cementación se somete a flotación para concentrar los sulfuros de cobre, previamente a su envío a la fundición. De los lodos que se depositan en la cuba electrolítica durante el afino del cobre se recuperan los metales preciosos.

Los estudios que se han llevado a cabo sobre estos yacimientos son muchos y de resultados muy diversos. Algunos autores(5), (16), asocian dichos yacimientos a los pórfidos de los Cerros Salomón y Colorado que, a modo de anticlinal, se acoplaron en un pliegue Carbonífero.

Estudios más recientes llevados a cabo,(1), (16), incluyen esta región como formando parte del geosinclinal Hercínico del S-W ibérico, hasta finales del Devónico. Durante la orogenia de los períodos Herciniano-Carbonífero, se produciría el plegamiento del conjunto, localizándose los yacimientos piríticos y los pórfidos cobrizos. Durante las eras Secundaria y Terciaria se produciría una profunda erosión de los criaderos, apareciendo una zona de cementación ó enriquecimiento secundario, formándose las monteras de gossan y, por arrastre, bancos de limonita,(1), (16).

El espesor de las monteras de mineral era, en las épocas previas a su desmonte, entre 10 y 40 metros, siendo la media aproximada de 30 metros. Debajo aparecía una capa de rocas lixivadas con una potencia media de 20 metros, oscilando entre 5 y 30 metros. Esta zona estaba lixiviada extensivamente y caolinizada, y formada fundamentalmente por limonita y caolín. Por debajo de ésta, se encuentra la zona de cementación ó enrique

cimiento secundario de cobre, de más de 10 metros de espesor formada por sulfuros, calcosina y covelita, encontrándose también según las zonas, algunas cantidades de cuprita y malaquita. Aparece a continuación la zona constituida por el mineral primario, relativamente inalterada, en forma de tobas volcánicas soldadas. La ganga presenta un elevado contenido en sílice y es extremadamente abrasiva. En esta zona se encuentra calcopirita, asociada a piritita, cuarzo y clorita, (Figura 2), (1), (9), (16), (17).

La montera de Cerro Colorado estaba formada por unos 20 millones de toneladas de mineral de gossan. La ley media en % que presentan en cuanto a los elementos de más interés es la siguiente:

| | | | |
|------------------|-------|-------|-----|
| Fe | | 42 | |
| SiO ₂ | | 22 | |
| Pb | | 1'5-2 | |
| As | | 0'4-1 | |
| S | | 0'8 | |
| Cu | | 0'05 | |
| Zn | | 0'03 | |
| Sn | | 0'15 | |
| Se | | 0'03 | |
| Bi | | 0'04 | |
| Au | | 2'5 | ppm |
| Ag | | 40 | ppm |

En Tharsis puede haber del orden de 2 millones de t de gossan cianurado entre 1937 y principio de los años 60,(20), (12).

1.3 Procesos de cianuración para la recuperación de oro y plata de las monteras de Riotinto

La extracción de oro y plata de los criaderos pertenecientes a la provincia de Huelva, se remonta a la época en que habitaban esta región los tartesos. Las referencias que se tienen del

contacto de aquella civilización con los fenicios datan del año 1.100 a JC. Los tartesos aportaron en el intercambio que se produjo entre ambas civilizaciones, el oro, plata y cobre obtenidos de sus menas en virtud de los amplios conocimientos metalúrgicos que poseían, y el bronce que fabricaban ellos mismos a partir de cobre, y estaño que importaban en forma de casiterita. Posteriormente los tartesos mantuvieron un comercio análogo con los griegos.

La continuidad en la explotación de los yacimientos se vió interrumpida numerosas veces. Primero durante las luchas que mantuvieron los tartesos con los cartagineses, las de éstos con los romanos, las de los romanos con la población autóctona íbera y, finalmente, las que sostuvieron los propios romanos entre sí. Al terminar este estado de guerras continuado los romanos, por medio de esclavos, extrajeron en esta zona grandes cantidades de oro, plata y cobre que contribuyeron a aumentar la riqueza del Imperio.

La invasión de los bárbaros a partir del año 405 provocó la paralización de toda la minería onubense por espacio de cuatro siglos y medio, coincidiendo con la dominación visigoda y musulmana. Tampoco durante los períodos siguientes, que abarcan toda la Edad Media se producirían actividades significativas en las minas, hasta que en siglo XVI se inició la explotación de algunas minas de oro, plata y cobre en la región, aunque el volumen de material tratado fue relativamente pequeño. Después de la guerra de Sucesión se inició un nuevo período de actividad, cuyo objeto principal fue la obtención de cobre. Estas minas dejaron de ser explotadas por el Estado en 1872, vendiendo la concesión a una empresa inglesa que se encargó de su explotación con el fin primordial de obtener cobre y azufre de las piritas

dada la creciente demanda europea en el mercado de estos elementos.

En función de los residuos encontrados en esta zona, se cree que el método utilizado por los antiguos para la recuperación de oro y plata, consistía en la fundición de los minerales auro argentíferos mezclados con minerales de plomo, fundamentalmente galenas argentíferas, con adición de cuarzo como fundente y la posterior copelación del plomo obtenido, que lleva en solución sólida el oro y la plata,(18).

El aprovechamiento contemporáneo de minerales de montera para la recuperación de oro y plata se inicia en 1937. En este año se abrieron en la provincia de Huelva dos talleres de cianuración, uno en Tharsis y otro en Riotinto. En este lugar, la compañía de Riotinto se dedicó de 1.937 a 1941 a la cianuración del mineral en unas instalaciones que se habían utilizado anteriormente para el tratamiento por flotación de pórfidos cobrizos procedentes del filón Norte. En 1.941 dejó de funcionar la cianuración y se reanudó el primitivo trabajo,(19).

Los talleres de Tharsis, población cercana a Riotinto, funcionaron mucho más tiempo que los ubicados en ésta última. Hacia 1.963 todavía se trabajaba en ellos. Sin embargo, en el Plan Nacional de Minería de 1.971, no aparece ninguna referencia a una instalación de este tipo, por lo que cabe deducir que los trabajos serían suspendidos en este intervalo de tiempo. Se tienen datos sobre la producción media de oro y plata hasta 1.961. Durante el período 1.937-61, se recuperaron en promedio, unos 100 kg de oro y 900 kg de plata anuales, siendo la ley media del mineral de 2'9 g Au/t y 35 g Ag/t. Por este procedimiento, la extracción final fue de un 60% de oro y alrededor del 30% de plata, con un consumo de 0'5 a 1 kg de cianuro/t mineral,(20).

En la actualidad, unicamente se recupera oro y plata en las instalaciones que la empresa Riotinto Patiño S.A. posee en Cerro Colorado, cercano a la población de Riotinto.

El aprovechamiento del mineral de Cerro Colorado se inicia en 1.967, año en el que se procede al desmonte del gossan y de la zona de lixiviados para la extracción a cielo abierto de los materiales correspondientes a la zona de cementación, y concentrar por flotación el mineral de cobre para su envío a la fundición de Huelva, perteneciente a la misma empresa. En la figura 3 se aprecia la corta actual de Cerro Colorado en donde se ha retirado la mayor parte de la montera. En 1.971 arranca la planta industrial para la recuperación de oro y plata.

El tratamiento del mineral de montera hasta la recuperación de los metales preciosos, es el siguiente:

El todo-uno procedente del desmonte se tritura a menos de 150 mm en una machacadora de mandíbulas. Debido a la naturaleza arcillosa del mineral se somete posteriormente a un deslamado en un deslamador rotatorio, y los finos de menos de 9 mm son cribados y enviados directamente a la sección de molienda. El mineral grueso se somete posteriormente a una trituración fina a menos de 9 mm que se lleva a cabo en molinos de tipo cónico dotados de criba superior e inferior. Los finos de menos de 16 mm se transportan a la sección de molienda. El material de tamaño superior a 16 mm se envía a una trituración terciaria dotada con el mismo tipo de molinos que la secundaria. El material que sale con tamaño superior a 16 mm se recicla al mismo molino y el inferior a 16 mm se envía a la sección de molienda. En la molienda, el mineral se introduce en un molino de barras y a la salida se clasifica en el correspondiente ciclón pasando los gruesos a dos molinos de bolas de los que se obtiene un



Figura 3 - Corta de Cerro Colorado

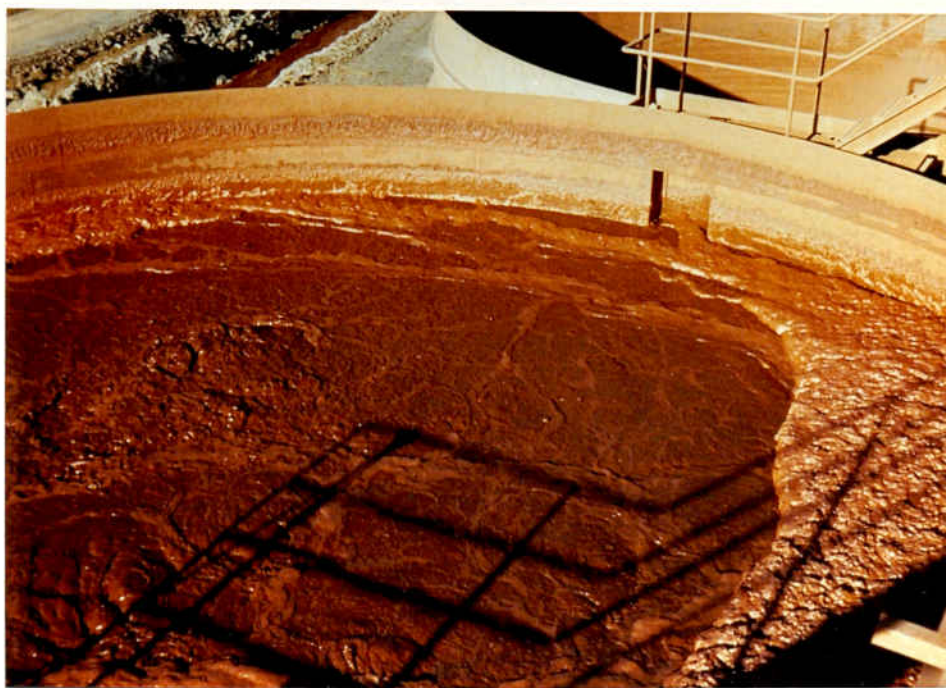


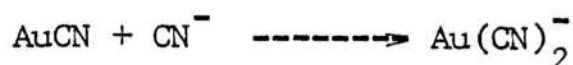
Figura 4 - Vista superior de un tanque pachuca

tamaño de 70% inferior a 200 mallas. El material es remolido en otro molino de bolas dotado del correspondiente circuito de ciclonado en circuito cerrado, hasta alcanzar una granulometría final de 75% inferior a 325 mallas. Todas las operaciones de preparación del mineral se realizan en vía húmeda.

La pulpa procedente del circuito de molienda se espesa al 50% en sólidos en un espesador circular y pasa a continuación a las dos baterías de pachuca de 4 y 3 reactores, respectivamente,(figura 4). En el primer pachuca de cada batería se añade cal y se airea mediante la inyección de aire procedente de unos compresores. En los segundos pachuca de la serie se adiciona la solución lixivante de cianuro sódico, que dará lugar a los complejos cianurados de oro y plata. En la figura 5 se presenta un reactor tipo pachuca en esquema.

La cal se adiciona para mantener el pH en la zona básica y evitar reacciones secundarias del cianuro, lo que provocaría un consumo excesivo del mismo y un peligro de desprendimiento de ácido cianhídrico procedente de dichas reacciones secundarias,(21).

Se han postulado muchas teorías sobre el mecanismo de las reacciones de cianuración de oro y plata. Actualmente se admite como mecanismo más probable el electroquímico según las reacciones siguientes,(figura 6):



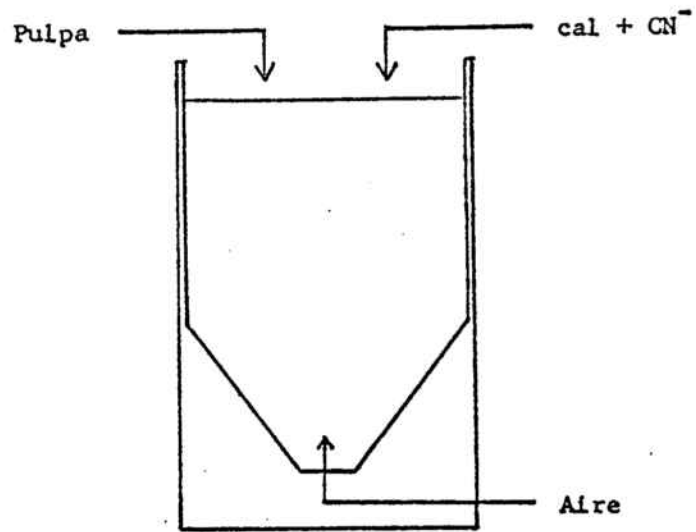


Figura 5 - Esquema en sección de un tanque pachuca

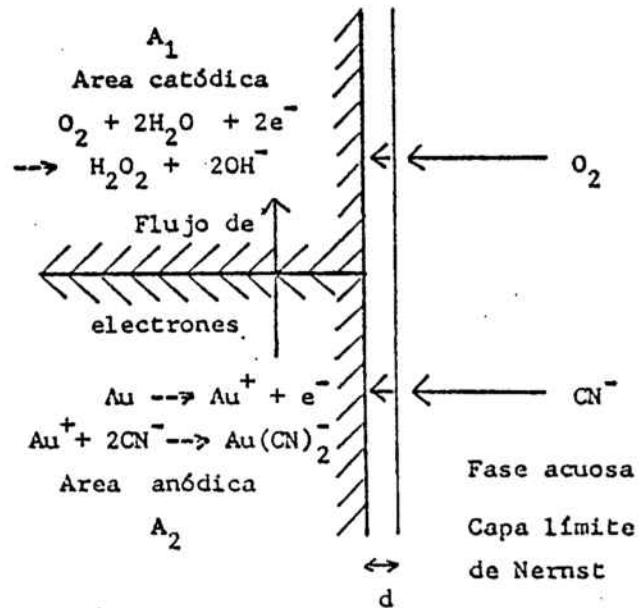


Figura 6 - Mecanismo electroquímico de cianuración, según Habashi, (22)

Las ecuaciones de la cianuración de la plata son idénticas a las descritas para el oro. El mecanismo electroquímico descrito fue confirmado experimentalmente por Thompson(1.947) y Habashi(1.967),(22).

La separación de la solución cianurada se lleva a cabo en contracorriente y decantación en cuatro espesadores a distinto nivel,(figura 7). Los residuos de mineral cianurado se envían del espesador a la presa construida a tal fin,(figura 8).

La solución de oro y plata se clarifica en una serie de filtros de cartucho a presión y se introduce a continuación en dos torres de desaireación para la eliminación del oxígeno disuelto. Esta desaireación se realiza a vacío y es necesaria puesto que al ser la cementación de los metales preciosos una reducción, la presencia de oxígeno disuelto conllevaría a una disminución en el rendimiento del proceso. Esta cementación se lleva a cabo por adición de cinc y se acelera con nitrato de plomo. Se cree que el plomo se precipita en la superficie del cinc en forma de película metálica, creando un par galvánico que da lugar a una precipitación más rápida y completa, así como a un menor consumo de reactivo,(21).

El precipitado de oro y plata se filtra en filtros idénticos a los de clarificación y el concentrado se calcina en un horno eléctrico para la eliminación de humedad y las posibles sustancias volátiles que impurifican dicho concentrado. Este se funde a continuación y se cuela en los moldes correspondientes, obteniéndose los lingotes de bullión para su posterior envío a la refinería. El agua se recicla de las operaciones de espesamiento y de la presa de residuos para su reutilización en el proceso. El esquema general de todo el proceso se refleja en la figura 9.



Figura 7 - Decantadores de la pulpa cianurada



Figura 8 - Presa de residuos de gossan de cola

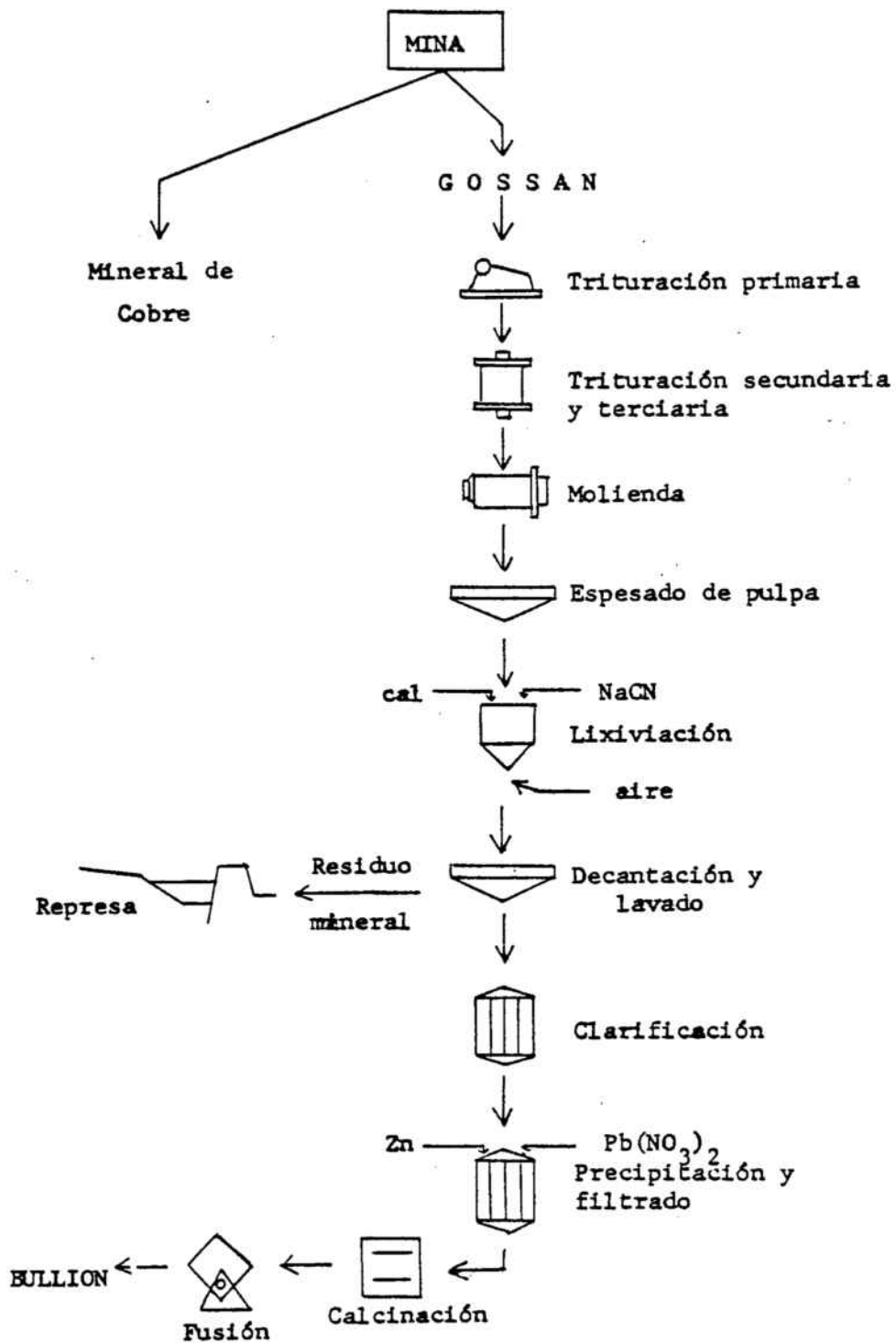


Figura 9 - Proceso de cianuración: mineral de gossan

La producción media anual es de unos 3.000 kg de oro y 27.000 kg de plata, siendo el consumo aproximado de cianuro sódico de 0'5 kg por tonelada de mineral. La recuperación de oro y plata es del 90% y 35-40%, respectivamente,(23), (24).

Destaca por su importancia desde el punto de vista de rendimiento del proceso, la baja extracción de plata, hecho que se discute en apartados posteriores a la luz de los resultados experimentales obtenidos. En las instalaciones de cianuración que funcionaron en Tharsis hasta la década de los años 60, se comprobó este mismo hecho.

1.4 Otras alternativas para la recuperación de oro y plata de sus menas

Anteriormente al descubrimiento y desarrollo de los procesos de cianuración aplicados a los minerales auroargentíferos, ya eran conocidos los procedimientos de amalgamación y cloruración para llegar al mismo fin.

El proceso de amalgamación era conocido hace unos dos mil años,(25). La aplicación generalizada del mismo se sitúa hacia finales del siglo XV. Desde entonces aparecieron una serie de procesos mixtos amalgamación-cloruración, como el proceso Patio, (1.557), aplicado en Pachuca(México), el proceso tostación clorurante-amalgamación en cubetas, usado en Europa hasta 1.790, año en el que fue sustituido por la tostación clorurante-amalgamación en barriles. Otros procesos aplicados son el Washoe-amalgamación en cubetas,(1.861), el Kroehnke, Boss, etc,(26).

En general, el proceso de amalgamación requiere que el oro y la plata estén en estado nativo y que el material se lleve a desintegración mecánica hasta la liberación de ambos metales. El material se suspende a continuación en una pulpa acuosa y

se pone en contacto con mercurio metálico, existiendo diversos métodos para llevar a cabo dicha amalgamación. La recuperación del oro suele ser del 95% y la de plata del 70%,(27).

El proceso de amalgamación es el utilizado actualmente en las grandes explotaciones de minerales auríferos en California, Australia y Sudáfrica. El proceso puede complementarse con una flotación para la concentración de la mena aurífera y con la cianuración de los residuos de mineral procedentes de la etapa de amalgamación.

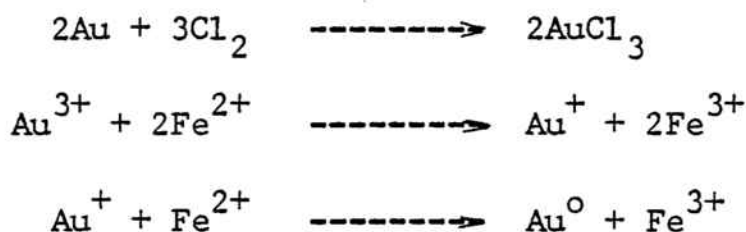
El procedimiento general más usado hoy en día consiste en una primera etapa en la que el mineral se pone en contacto con mercurio metálico, obteniéndose la amalgama correspondiente, de la que se recuperan el oro y la plata por destilación del mercurio a 600°C. El residuo de la destilación se envía a refino para separar el oro y la plata. Los residuos de mineral procedentes del tratamiento de amalgamación se someten a lixiviación con solución de cianuro, con lo que se llega a una recuperación prácticamente total de oro y plata,(25).

Este proceso presenta serias desventajas frente al de cianuración, para su posible aplicación a los minerales de gossan. En éstos, la plata suele encontrarse en su mayor parte combinada, de acuerdo con los estudios realizados sobre el mineral y que se exponen en apartados posteriores. Como ya se ha indicado anteriormente, la plata debe estar en estado nativo para someter un mineral a amalgamación, con lo que de esta forma sólo se recuperaría la mayor parte del oro y no se extraería la plata contenida. Otro factor decisivo se basa en el hecho de que si las menas de oro y plata están total ó parcialmente recubiertas de hierro, grasas ó minerales sulfurados, el proceso de amalgamación no es efectivo,(26), hecho en el que incurren

los minerales de montera, formados fundamentalmente por óxidos de hierro.

Otros procesos que se han propuesto para la recuperación de oro y plata se basan en la cloruración. Entre éstos, cabe distinguir los que proponen un aprovechamiento por vía húmeda, los que lo plantean por procedimiento pirometalúrgico y los procesos que combinan las dos posibilidades anteriores.

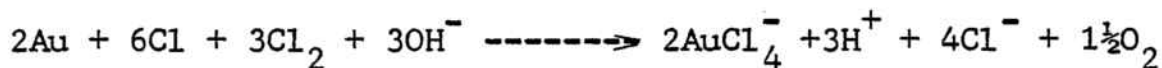
Entre los primeros cabe citar el proceso Plattner, desarrollado en 1.848, que consiste en el tratamiento del mineral con agua de cloro ó cloro naciente preparado "in situ", por adición de ácido sulfúrico sobre polvos de blanqueo. Las reacciones de lixiviación y precipitación posterior del metal, son las siguientes,(21), (22):



Este proceso cayó en desuso debido a las innumerables ventajas que presentaba a principios de siglo el proceso de cianuración sobre el de cloruración. Sin embargo, hoy en día las técnicas de obtención de cloro han mejorado ostensiblemente, disminuyendo con ello el coste del mismo, teniendo en cuenta además los problemas de contaminación que pueden acarrear las soluciones cianuradas. Por estas razones, diversos investigadores han considerado de nuevo la posibilidad de su utilización como reactivo lixivante para los minerales de oro.

N.V. Svistunov efectúa un estudio sobre el posible mecanismo de disolución de oro con agua de cloro, llegando a la

conclusión de que es termodinámicamente probable que el agente oxidante sea el cloro atómico, y la reacción transcurra según la ecuación(28):



M.N. Zyryanov A.V. Gubeiduline obtienen las condiciones óptimas para la recuperación de oro de sus concentrados: con una pulpa mineral/agua de 1/3 y una hora de contacto del mineral con el reactivo, se obtiene una extracción de oro del 96'5% con un consumo de 90 kg de cloro por tonelada de mineral. Consideran, asimismo, que la extracción de oro por tostación clorurante multiplica los costes por un factor de 2'6,(29).

V.V. Gubailovski y colaboradores, efectúan un estudio sobre la cinética de cloración de oro, obteniendo la siguiente ecuación empírica para el cálculo de la velocidad de disolución:

$$\log v = -2'094 - 1'710/T$$

para una solución con $1'25 \cdot 10^{-2}$ moles/litro de cloro,(30).

Entre los procesos mixtos a que se ha hecho referencia, y aplicados fundamentalmente a la recuperación de plata de sus minerales, cabe citar,(26):

- Proceso Augustin,(1.843): basado en una tostación clorurante del mineral seguida de lixiviación con salmuera en caliente, con posterior precipitación de la plata por cementación con cobre.
- Proceso Patera,(1.858), en el que el material se somete a tostación clorurante y lixiviación del cloruro de plata formado, con solución de tiosulfato. De la solución, se precipita

- sulfuro de plata por adición al medio de sulfuro sódico
- Proceso Kiss, análogo al proceso Patera, pero sustituyendo las sales de sodio por sales de calcio.
 - Proceso propuesto por Lodeischikov y colaboradores en el que se recomienda la tostación clorurante de los minerales, como proceso previo a la lixiviación con solución de cianuro (1973), (31).

Finalmente, entre los procesos pirometalúrgicos que se describen a continuación, cabe diferenciar los que se encaminan a la recuperación de oro y plata por cloruración y aquellos procesos que se han planteado para la eliminación de impurezas metálicas de las cenizas de piritas para el aprovechamiento posterior de éstas como mena de hierro. Por este procedimiento se consigue la recuperación de oro y plata, y de otros metales de interés económico como cobre, cinc, plomo, bismuto, estaño, etc.

J. Eisele y colaboradores estudiaron la recuperación de oro de sus mezclas con diferentes cantidades de cuarzo, por cloruración con cloro gas a 400°C. La adición de piritas llevó a una recuperación del 100%, siendo la especie volátil analizada el FeAuCl_2 (32).

M.N. Zyryanov obtiene extracciones de oro superiores al 95% a 1.150°C usando como agentes clorurantes el cloruro de calcio, cloruro de sodio y mezclas de ambos, para tiempos de cloruración de tres horas (33).

V. Kudrik compara, en un estudio realizado, los distintos procedimientos a que pueden someterse algunos minerales para la extracción de plata, entre los que destaca la cloruración y posterior volatilización del cloruro obtenido (34).

Para la eliminación y posterior recuperación de impurezas metálicas en las cenizas de pirita, se han propuesto nu merosos procedimientos de entre los cuales se citan los siguientes:

- Proceso Monte-Edison,(1968): consta de una primera etapa de prerreducción de la hematites a magnetita, con lo que se volatilizan elementos como el arsénico, antimonio y parte del plomo y de una segunda etapa en la que se utiliza el cloro gas como agente clorurante a temperaturas de 950°C.
- Proceso KowaSeiko,(1.969): Se cloruran directamente las ce nizas utilizando cloruro de calcio, siendo la temperatura óptima de trabajo de 1.250°C.
- Proceso C.V.,(1.967): El agente clorurante utilizado es el cloro gas. La cloruración se lleva a cabo en una etapa pos terior a la piroconsolidación de los pelets.

En un apartado posterior se estudia con mayor profundidad estos procesos, dada la similitud existente entre el mineral de gossan y las cenizas de pirita, hecho puesto de mani fiesto en el estudio del mineral de gossan llevado a cabo. De estos hechos se desprende la posibilidad de aplicación de la cloruración volatilizante al mineral de gossan.

1.5 Objetivos del presente trabajo

El mineral de gossan es un material complejo con importantes contenidos de varios elementos de interés, hierro, oro, plata, plomo, bismuto, estaño y selenio. Como ya se ha indicado, en la actualidad se somete a un proceso de cianura ción para la recuperación de oro y plata. Sin embargo, esta recuperación no es completa , llegándose a extracciones del 90% de oro y unicamente del 35-40% de plata, quedando unos

residuos, cuya cantidad se estima en unos 20 millones de toneladas, que se denominan "mineral de gossan ó montera de cola". En otras zonas de la provincia de Huelva existen restos de antiguas monteras, cuyo volumen no ha sido evaluado.

Previamente a la realización de este trabajo, el conocimiento de los minerales de gossan se limitaba a su origen y localización y a la reactividad de los mismos frente a soluciones cianuradas para la recuperación de los metales nobles.

El objetivo final del presente trabajo se centra en los puntos siguientes:

- 1) profundizar en el conocimiento de estos minerales y residuos, que están íntimamente asociados a los yacimientos piríticos y, sin embargo, tan poco estudiados hasta este momento.
- 2) Contribuir al establecimiento de posibles vías para la recuperación de los metales de más interés. Hay que señalar que el mineral de gossan procedente de la cianuración de Cerro Colorado presenta un tamaño del 75% inferior a 40μ por lo que, ante un posible tratamiento del mismo que pueda derivarse de este estudio, deben considerarse nulos los costes de arranque, trituración y molienda.

Para ello se abordan en este trabajo los capítulos siguientes:

- estudio de las características del mineral previo al planteamiento de la experimentación,
- estudio hidrometalúrgico, para la posible extracción y recuperación de los metales no férreos,
- concentración de los óxidos de hierro por flotación,

- estudio pirometalúrgico, centrado fundamentalmente en la obtención de pelets siderúrgicos de calidad, exentos de azufre y arsénico.

La puesta en marcha de un proceso encaminado al tratamiento de estos residuos, no solo conduciría probablemente a un importante beneficio económico sino que además, con el aprovechamiento de unos recursos nacionales se contribuiría a la reducción del déficit correspondiente a las importaciones de estos metales.

Este trabajo se ha realizado en su totalidad con mineral procedente de las monteras de Riotinto.

2. HIDROMETALURGIA DEL MINERAL DE GOSSAN: ANTECEDENTES Y ESTUDIO BIBLIOGRAFICO.

El estudio hidrometalúrgico del mineral de gossan llevado a cabo por otros autores se centra, casi exclusivamente, en la lixiviación con solución cianurada para la recuperación de los metales nobles.

En este apartado se recogen numerosos estudios llevados a cabo por otros investigadores sobre la reactividad de diversos minerales, en cuya composición entran una ó varias especies de las que constituyen el mineral de gossan. Se incluye, además, el cálculo de actividades de diversos reactivos lixiviantes utilizados en el apartado experimental de este trabajo.

2.1 Lixiviación con solución cianurada

En el apartado introductorio de este trabajo se han considerado los procesos de lixiviación con cianuro para la recuperación de oro y plata contenidos en el mineral, incluyendo el mecanismo más probable de las reacciones que tienen lugar y el balance global del proceso aplicado a la planta industrial de Cerro Colorado(23).

La recuperación de plata, tanto en la planta actual de Ríotinto, como en la que funcionó durante unos veinticinco años en Tharsis, es únicamente del 35-40%. Este hecho puede deberse a dos factores: en primer lugar, la disolución de plata con cianuro es mucho más lenta que la disolución de oro y, a veces, requiere concentraciones de cianuro más elevadas(21). Puede suceder también que el compuesto de plata presente en el mineral, sea "refractario" a la solución lixiviante, ó exista oclusión de la plata en la matriz de óxidos de hierro.

Con objeto de llegar a alguna conclusión válida sobre la baja extracción de plata obtenida, se se ha llevado a cabo un experimento de cianuración del mineral de cola durante un período de siete días, comprobándose que el contenido de plata en el mineral disminuía de 43 a 40 g/t de mineral. Parece, pues, lógico suponer que la plata presente en el mineral no interacciona con el reactivo lixiviante.

2.2 Lixiviación con ácidos

El ácido sulfúrico ha sido utilizado por diversos autores como agente lixiviante de minerales de hierro, aunque las aplicaciones fundamentales del ácido residen en la eliminación de los óxidos de hierro contenidos como impurezas en mayor ó menor cantidad, en especies minerales más valiosas. El ácido sulfúrico presenta como ventajas fundamentales frente a otros ácidos, su precio y problemas de corrosión inferiores.

Se citan a continuación diversos trabajos relacionados con la utilización de este ácido.

El ácido sulfúrico se ha utilizado para la disolución de óxidos de hierro procedentes de minerales sedimentarios. Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



cuando la acidez del medio es elevada. Si ésta decrece, tiene lugar la reacción:



Sin embargo, el uso de este ácido en los minerales sedimentarios, presenta el grave inconveniente de la formación de precipitados de sulfato cálcico(22).

Otros autores, (35), proponen la lixivación de minerales de hierro oolíticos para la extracción selectiva de hierro y vanadio, usando disoluciones de ácido sulfúrico no muy concentradas, por lixivación directa ó percolación.

El ácido clorhídrico ha sido propuesto, asimismo, para la lixivación de minerales de hierro.

P. Martínez Recio, (36), después de numerosas experiencias de lixivación del mineral de gossan con ácidos, sulfúrico, clorhídrico, nítrico, oxálico, etc, llega a la conclusión de que el mejor tratamiento es con ácido clorhídrico, para lo cual propone un proceso en el que se trata el mineral con ácido al 20%, a una temperatura de 80°C y con un tiempo de residencia de dos horas. Con este tratamiento extrae el 89% de plomo, 82% de plata y el 74% de hierro.

Para reducir al máximo el problema de la corrosión debida a la presencia en solución clorhídrica de Fe^{3+} , Gravenor, Gouvet y Rigg, (37), proponen un proceso por el cual se reduce el mineral a una mezcla de óxido ferroso y hierro metálico en un horno rotatorio a 900°C, seguido con una lixivación de ácido clorhídrico al 20-30% y una temperatura de 100°C. La reacción se completa en 30 minutos. De la disolución obtenida se concentra por evaporación el cloruro ferroso, cristalizando el hexahidrato. Por secado se obtiene el dihidrato, que es reducido posteriormente a hierro metálico con hidrógeno.

2.3 Lixiviaciones con cloro

La lixivación de minerales de oro y plata con cloro, se había propuesto anteriormente al desarrollo y aplicación de los procesos de cianuración. A principios de siglo los procesos de cianuración presentaban innumerables ventajas sobre los de clo-

ruración. Sin embargo, hoy en día con las mejoras tecnológicas, los problemas para la obtención de cloro y su precio han disminuido ostensiblemente, por lo que diversos autores han considerado de nuevo la posibilidad de utilización de cloro como agente lixivante de minerales de oro.

En el apartado de introducción de este trabajo se incluyen diversos estudios realizados por otros investigadores sobre dichos procesos de cloruración.

2.4 Lixiviación con ácido y cloruros

Pocas son las referencias encontradas en la bibliografía sobre el tratamiento de minerales de hierro con ácido y cloruros.

E.I. Vail y A.M. Khanin, (38), efectúan un estudio sobre el efecto de los iones cloruro en la velocidad de disolución de hierro y sus óxidos hidratados, en ácido sulfúrico. Dichos autores observan que la presencia de cloruro amónico en el reactivo lixivante acelera la velocidad de dicha reacción. La máxima velocidad se obtiene a 70°C con un ácido sulfúrico al 20% y un 2% de cloruro amónico.

Pueden considerarse incluidos en este subapartado aquellos procesos de lixiviación con soluciones de ácido clorhídrico, por su doble carácter de ácido y clorocomplejante. Estos procesos se han incluido en el subapartado 2.2.

2.5 Cálculo de actividades de reactivos lixiviantes

El estudio comparativo de la reaccionabilidad del mineral de gossan frente a diferentes agentes lixiviantes a concentraciones elevadas de los mismos, requiere el conocimiento de la actividad que presentan dichos reactivos.

Numerosos investigadores han dedicado un especial interés al cálculo de las actividades de soluciones concentradas de

electrolitos. La ecuación de Debye-Hückel, que sirve para la predicción de los coeficientes de actividad solo es aplicable en soluciones diluidas que, normalmente, están por debajo de las concentraciones de interés industrial.

El cálculo de las actividades de diferentes sistemas hidro metalúrgicos ha sido llevado a cabo por H.P. Meissner y colaboradores, (39), (40), (41). Con el método propuesto, es posible predecir los coeficientes de actividad de electrolitos fuertes a diferentes concentraciones y temperaturas, y para reactivos pu ros y mezclas de electrolitos.

Para ello, se define un coeficiente de actividad reducida, Γ° , que está relacionado con el coeficiente de actividad media de una sustancia, γ° , según la expresión:

$$\Gamma^{\circ} = (\gamma^{\circ})^{1/z_1 \cdot z_2} \quad (2.1)$$

en donde z_1 y z_2 corresponden a los valores absolutos de la carga iónica.

La fuerza iónica I viene dada en función de la molalidad se gún:

$$I = 0.5 \cdot m_{12} \cdot (v_1 z_1^2 + v_2 z_2^2) \quad (2.2)$$

en donde m_{12} es la molalidad del electrolito y v_1 y v_2 represen ta el número de moles de cationes y aniones formados, por mol de electrolito, suponiendo disociación completa.

El método de cálculo de actividades propuesto por Meissner se basa en la variación del coeficiente de actividad reducida frente a la fuerza iónica, para cada electrolito, que da lugar a una familia de curvas. Cada curva viene a representar el coe ficiente de actividad para un determinado electrolito puro en solución acuosa.

Este conjunto de isotermas vienen representadas por la ecuación empírica:

$$\Gamma^{\circ} = (1 + B(1 + 0'1I)^q - B) \Gamma^{\text{M}} \quad (2.3)$$

que introduce el parámetro q , variable para cada electrolito y cada temperatura. Siendo:

$$B = 0'75 - 0'065q \quad (2.4)$$

$$\log \Gamma^{\text{M}} = \frac{-0'5107 VI}{1 + CVI} \quad (2.5)$$

$$C = 1 + 0'055 \cdot q \cdot e^{(-0'023I^3)} \quad (2.6)$$

En consecuencia, a partir de los valores de fuerza iónica de un electrolito y del valor del parámetro q , sustituyéndolos convenientemente en la expresión (2.3) y posteriores, es posible llegar al conocimiento del coeficiente de actividad reducida y, por tanto, al coeficiente de actividad media.

La variación del parámetro q con la temperatura puede seguirse por la expresión:

$$q_t = q_{25} \left(1 - \frac{0'0027(t-25)}{z_1 \cdot z_2} \right) \quad (2.7)$$

Cuando en solución acuosa está presente más de un electrolito, debe tenerse en cuenta la interacción que se ejerce entre los diferentes iones, con lo que se produce una variación significativa en los valores del parámetro q y en la fuerza iónica total de la disolución.

Según Meissner, para una disolución en la que se encuentran presentes los electrolitos LN y MN, siendo M y L cationes y N el anión, se cumple que:

$$q_{LN}(\text{mezcla}) = \frac{I_{L^+}}{I_T} \cdot q_{LN}^{\circ} + \frac{I_{M^+}}{I_T} \cdot q_{MN}^{\circ} + \frac{I_{N^-}}{I_T} \cdot q_{LN}^{\circ} \quad (2.8)$$

$$\text{y } q_{MN}(\text{mezcla}) = \frac{I_{M^+}}{I_T} \cdot q_{MN}^{\circ} + \frac{I_{L^+}}{I_T} \cdot q_{LN}^{\circ} + \frac{I_{N^-}}{I_T} \cdot q_{MN}^{\circ} \quad (2.9)$$

en donde q_{MN}° y q_{LN}° , corresponden a los valores del parámetro q para los electrolitos MN y LN puros. La fuerza iónica I para cada ión se calcula a partir de la expresión (2.2), siendo la I_T la suma de las fuerzas iónicas de los electrolitos presentes en la mezcla.

A partir de estos valores y, análogamente para soluciones acuosas de electrolitos puros, es posible calcular el coeficiente de actividad reducida, el coeficiente de actividad media y, por tanto, la actividad del reactivo lixivante.

En la tabla 1 se exponen los valores del parámetro q a 50°C para el ácido clorhídrico y los cloruros metálicos empleados en la lixiviación del mineral de gossan de cola. Estos valores se han obtenido de las expresiones (2.7), (2.8) y (2.9). En la misma tabla aparecen los valores de la fuerza iónica para dichos electrolitos puros y mezclados, calculados a partir de la expresión (2.2).

En la tabla 2 se incluyen los valores de las actividades del ácido clorhídrico y de los cloruros metálicos en solución acuosa, puros y mezclados a 50°C. Estos valores se han calculado a partir del coeficiente de actividad media y las fuerzas iónicas de los electrolitos. Los coeficientes de actividad media se han obtenido a partir de las expresiones (2.1) y (2.3).

T A B L A 1

Lixiviación del mineral con ácido y cloruros
 Valores del parámetro q a 50°C y de la fuerza iónica total

| Reactivo | M | | q | | I _T | |
|--------------------------|-------|-------|------|--------|----------------|--------|
| | mol/l | | puro | mezcla | puro | mezcla |
| CaCl ₂ (HCl) | 3'5 | (1) | 2'32 | 2'40 | 12'2 | 13'4 |
| NaCl (HCl) | 3'5 | (1) | 2'08 | 2'31 | 3'91 | 5'03 |
| KCl (HCl) | 3'5 | (1) | 0'86 | 1'36 | 4'11 | 5'28 |
| HCl (CaCl ₂) | 1 | (3'5) | 6'24 | 1'90 | 1'16 | 13'4 |
| HCl (NaCl) | 1 | (3'5) | 6'24 | 2'20 | 1'12 | 5'03 |
| HCl (KCl) | 1 | (3'5) | 6'24 | 1'72 | 1'17 | 5'28 |

T A B L A 2

Lixiviación del mineral con ácido y cloruros
 Actividades de los reactivos lixiviantes a T de 50°C

| Reactivo | concentración mol/l | puro | mezcla |
|----------------------|------------------------|------|--------|
| 1. HCl | 1 | 0'80 | -- |
| 2. CaCl ₂ | 3'5 | 34'9 | 47'4 |
| HCl | 1 | 0'92 | 1'62 |
| 3. NaCl | 3'5 | 2'92 | 3'37 |
| HCl | 1 | 0'88 | 0'94 |
| 4. KCl | 3'5 | 2'33 | 2'75 |
| HCl | 1 | 0'93 | 0'87 |

3. ANTECEDENTES Y ESTUDIO BIBLIOGRAFICO DE LA CONCENTRACION POR FLOTACION

3.1 Historia de la flotación

Las primeras referencias que se tienen sobre la aplicación de los fenómenos que se generalizan con el nombre de flotación datan de muy antiguo. Los egipcios conocían el lavado de minerales para el beneficio del oro. Según el historiador griego Herodoto, (siglo V a.JC), las mujeres etíopes recuperaban las partículas de oro contenidas en el fango de los embalses, por agitación del mismo con plumaje de ganso recubierto con betún. En el siglo XIII se concentraba el lapis lázuli usando resina fundida. En un manuscrito persa del siglo XV se describen una serie de procesos de flotación, en los que las partículas de mineral mojadas por agua, eran liberadas por aceite.

Estos procedimientos descritos son una muestra de las aplicaciones diversas de la flotación, que numerosas civilizaciones han llevado a cabo desde la antigüedad hasta el siglo XIX.

La aplicación moderna del proceso de flotación data de 1.860, año en el que Haynes patenta el uso de la adherencia selectiva de partículas en una interfase aceite-agua. En 1.877, Bessel presenta sus trabajos sobre flotación espumante de grafito de Baviera en una pulpa acuosa y con pequeñas cantidades de aceite adicionado. Las burbujas se obtenían por ebullición ó generación química de CO_2 en el seno de la pulpa. En 1.886 se describe la aplicación a la concentración de minerales, de los aceites grasos sulfonados.

Uno de los ingredientes indispensables para toda operación de flotación, es la introducción del gas para la obtención de las burbujas. En los primeros trabajos el gas se obtenía por ebullición del agua, por reacción química de un ácido sobre sulfuros y carbonatos, por acción de una bomba de vacío, e incluso por electrolisis del agua. Este último procedimiento no se llegó a aplicar industrialmente. En 1.906, aparecen varias patentes en las que se propone la introducción del gas por agitación mecánica.

Entre 1.915 y 1.922 empieza a usarse el término "colector" para la descripción de ciertos aceites utilizables para la recuperación de las partículas minerales en la espuma.

En 1.922, Sheridan y Griswold descubren el uso de cianuro para prevenir la flotación de blenda en presencia de galena, hecho que significaría el punto de partida para la comprensión de los fenómenos de activación y depresión. Posteriormente, varios autores describen el uso de colectores catiónicos para la flotación de silicatos.

Desde entonces, han mejorado sensiblemente los métodos descritos y se ha avanzado en el conocimiento de los procesos de flotación, con el descubrimiento de nuevas aplicaciones de reactivos ya conocidos, (42), (43), (44), (45).

La concentración de minerales por flotación ha sido utilizada con gran éxito desde su descubrimiento. Sólo en 1.925, se trataron en USA del orden de 45'5 millones de toneladas de minerales, obteniéndose 2'8 millones de toneladas de concentrados. En el mismo período, se obtuvieron 2'1 millones de toneladas de concentrados por otros procedimientos distintos al de flotación. Al principio de los años 60 se trataban por flotación en todo el mundo, más de 200 millones de toneladas de mineral, (46), (47).

3.2 La flotación espumante

El término "flotación" describe todos los procesos de concentración de minerales en los que se obtiene la levitación en agua de partículas más pesadas que ésta, sea porque las partículas quedan retenidas en una capa de aceite, en la interfase aceite-agua, porque se fijan en la superficie de agua como "una capa profunda de una partícula", ó simplemente en una capa espumosa de un cierto espesor. Este último procedimiento, denominado flotación espumante, es el utilizado comunmente hoy en día.

El proceso de flotación espumante consiste en la concentración de una especie mineral, de una mezcla de varias especies, al producirse el descenso de la gravedad específica de aquella entre un gas y un líquido, normalmente aire y agua, respectivamente. Las partículas sólidas a flotar se adhieren a las burbujas de aire, concentrándose en la superficie del agua en forma de espuma(42).

Según Klassen(47), las características eléctricas de la superficie del mineral, es uno de los mayores factores determinantes de la marcha del proceso, en cuanto a la interacción partícula de mineral-reactivos. La composición eléctrica de la superficie de la partícula viene determinada por el potencial electroquímico y el potencial electrocinético ó potencial Z: "Cuando se pone en contacto el mineral con agua, existe una transferencia de iones de la misma carga a la fase líquida, de forma que la superficie mineral se carga electricamente, y cuando aumenta esta carga, los iones de carga contraria tienen muchas más dificultades en alcanzar la fase líquida, con lo que globalmente tiene lugar la separación ó difusión de cargas, que

da lugar a la doble capa eléctrica. La capa interna está localizada y extendida sobre la superficie del mineral. Los iones que forman la capa externa no están localizados, pero están sujetos a las fuertes fuerzas de las moléculas del líquido debido a las vibraciones térmicas de éstas. Los iones que están en la proximidad de la superficie de una capa ordenada unida a dicha superficie, se mueven junto a la partícula sólida. La concentración de iones situados en la capa difusa disminuye a medida que se alejan de la partícula y algunos llegan a separarse durante el movimiento de la partícula en el líquido. Con esta separación se rompe la electroneutralidad del sistema, con lo que se establece una diferencia de potencial entre la fase sólida y la líquida, que se denomina potencial electrocinético ó potencial Z".

En la figura 10 puede observarse la estructura de la doble capa eléctrica para una red formada por iones X^{2-} e iones Y^{2+} . Las dos filas de iones 1 y 2 representan la estructura del mineral. La hilera 3 corresponde a la extensión de red en la que han desaparecido los iones Y^{2+} , con lo que en esta hilera existe un exceso de carga negativa. La línea AB corresponde al contorno de la red del mineral y la CD representa la interfase sólido-líquido. La hilera 4 es la hilera interna de la doble capa eléctrica y EF es el límite del líquido que está fuertemente unido a la partícula y se mueven juntos. La hilera 5 corresponde a la capa difusa de iones.

Las características de la doble capa eléctrica afectan fuertemente a muchas de las propiedades que son importantísimas en la interacción de los reactivos con las partículas de mineral: energía superficial, hidratación de la superficie y proceso de adsorción.

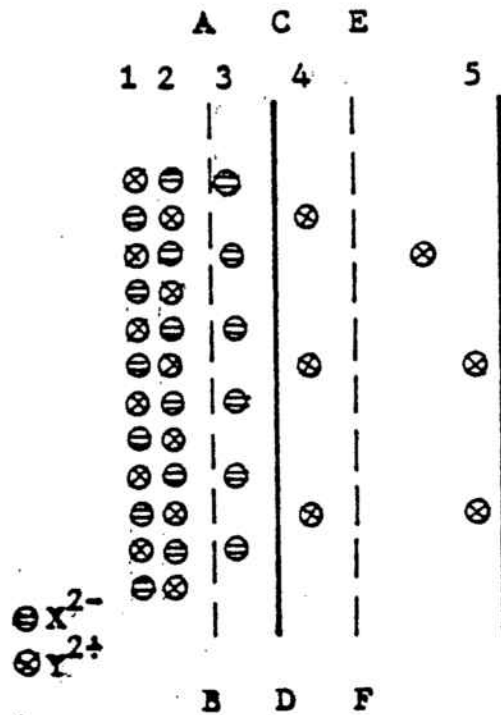


Figura 10- Estructura de la doble capa eléctrica
Según Klassen(47)

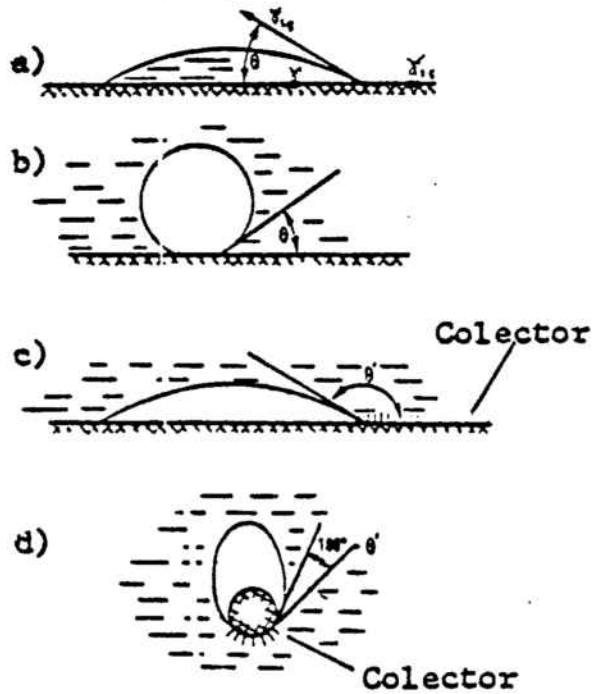


Figura 11- Angulo de contacto y tensiones superficiales
Según Gilchrist(50)

Las relaciones establecidas entre la flotabilidad y la magnitud del potencial Z, ayudan a juzgar las formas de unión de los reactivos y el mecanismo de su acción. P. ej., si el cambio en la magnitud del potencial Z, no viene acompañado por cambio en el signo, la acción del reactivo afecta solamente a la porción externa de la doble capa eléctrica, pero si el signo cambia, los iones del reactivo penetran en el interior de la doble capa eléctrica.

Para superficies inicialmente hidrofílicas, la porción hidrofóbica de la molécula de reactivo se dirige hacia el agua, lo que conduce a la protección de los iones de la doble capa eléctrica y, con ello, al descenso en la magnitud del potencial electrocinético ó Z.

Una de las Gts. fisicoquímicas que determina la magnitud de la humectabilidad de una superficie mineral es el ángulo de contacto, que es el formado por la superficie plana de la partícula sólida y la tangente a la burbuja de aire, en el punto de contacto. Su utilidad radica en que puede ser usado para medir la avidez por aire ó hidrofobidad de la superficie del sólido.

Para una gota de agua colocada en la superficie de un sólido, (figura 11a), θ es el ángulo de contacto y γ_{s-l} , γ_{l-g} , γ_{s-g} son las tensiones superficiales sólido-líquido, líquido-gas y sólido-gas, respectivamente. Existe un equilibrio de fuerzas en el punto de contacto, que viene reflejado por la siguiente ecuación:

$$\gamma_{s-g} - \gamma_{s-l} = \gamma_{l-g} \cdot \cos \theta \quad (3.1)$$

La utilización del sistema agua-aire da un valor para la tensión superficial del agua pura, constante de 72 dinas.cm^{-1} , con lo que el ángulo de contacto dependerá de la diferencia

$\gamma_{s-g} = \gamma_{s-l}$, de manera que si ambas tensiones son iguales, el ángulo θ será igual a 90° , lo que representa indiferencia del sólido frente a los dos fluidos. Si $\gamma_{s-g} > \gamma_{s-l}$, el ángulo de contacto tiende a ser inferior a 90° . Para este valor el agua recubre preferentemente el sólido y el contacto mineral-aire no es posible. Si $\gamma_{s-g} < \gamma_{s-l}$, θ será mayor de 90° , y se aproxima a 180° cuando esta diferencia tiende a γ_{l-g} . De hecho, el mayor ángulo de contacto hallado experimentalmente está próximo a 110° , (47), (48), (49), (50).

Una burbuja de aire inmersa en agua sobre la superficie de un sólido, presenta un ángulo de contacto θ , (figura 11b). Si el ángulo de contacto es pequeño, la burbuja tiende a desprenderse pero si θ es grande, (figura 11c), queda anclada solidamente en la superficie. Si esta superficie es parte de una partícula pequeña, la densidad del complejo partícula-burbuja es inferior a la del agua, de manera que dicho complejo asciende hacia la superficie, (figura 11d), (50).

En general, la estructura que presentan los sólidos minerales es iónica ó metálica, por lo que cuando se somete el material a trituración para su aprovechamiento y se pone posteriormente en suspensión acuosa, queda una superficie polar e hidrofílica lo que implica un ángulo de contacto pequeño ó nulo. La conversión de estas superficies en hidrofóbicas, y por tanto, susceptibles de ser flotadas, se consigue con unas sustancias orgánicas denominadas colectores, (48), (49).

La adherencia del sólido recubierto de colector a la burbuja de aire debe estabilizarse el tiempo suficiente para que, al llegar a la superficie del agua, pueda ser retirada de la pulpa. El procedimiento usual consiste en la adición de un agente espumante que rebaja la tensión superficial del agua y permite

obtener una espuma, de la que se separa el material concentrado.

Los espumantes son, generalmente, compuestos monohidroxilados ligeramente solubles en agua, que se adsorben y orientan en la interfase aire-agua,(48), (51).

La figura 12 muestra la disposición de las moléculas de colector y espumante en las interfases sólido-líquido y líquido-gas, antes y después de que la burbuja gaseosa establezca contacto con la superficie del sólido.

Las partículas de tamaño inferior a 10μ , presentan serios inconvenientes en el aprovechamiento de un mineral por flotación, al recubrir superficialmente a las partículas mayores por fenómenos de interacción química ó floculación, con lo que falsan las propiedades superficiales de éstas, de vital importancia en muchos de los procesos de concentración de minerales. Estas partículas inferiores a 10μ , denominadas lamas, consumen gran exceso de reactivos, habiéndose llegado a determinar en algunos casos un consumo de colector de hasta 10 a 15 veces más elevado al teórico necesario. Provocan una mayor espumación con la consiguiente contaminación del concentrado con partículas de la especie deprimida, obteniéndose un bajo rendimiento en la flotación, por lo que su eliminación de la pulpa es conveniente y, en algunos casos, necesaria.

El recubrimiento por lamas suele evitarse mediante dispersión por frotamiento, al aplicar una agitación vigorosa en una pulpa espesa en presencia de carbonato ó silicato sódicos, sosa en baja concentración ó algunos ácidos policarboxílicos.

Por regla general, los agentes dispersantes suelen formar compuestos ionizables y relativamente insolubles con el sólido, por lo que las partículas se ven repelidas por sus cargas superficiales que evitan el contacto,(42), (52), (53).

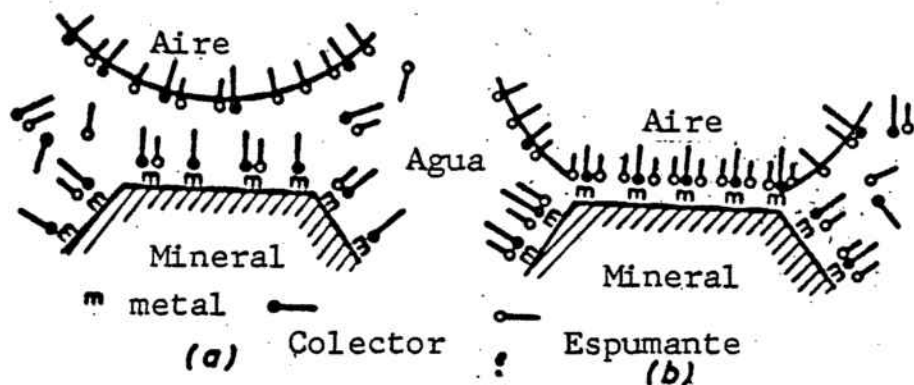


Figura 12 - Disposición del colector y espumante en la superficie mineral. Según Gaudin(49)

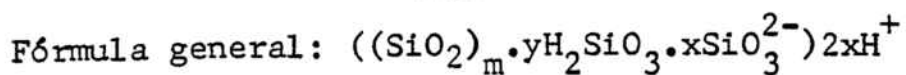
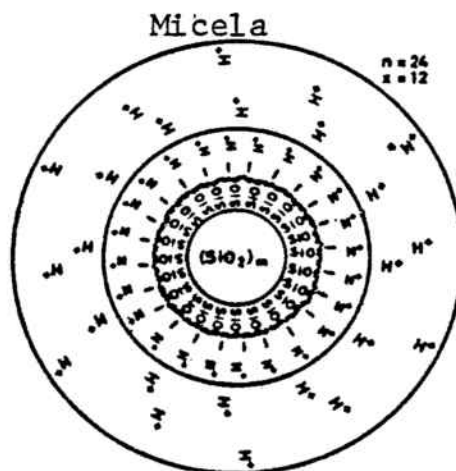


Figura 13 - Micela de ácido silícico
Según Klassen(73)

El acondicionamiento de las pulpas de mineral previamente a la operación de flotación, es necesario en la mayoría de los casos. La activación consiste en la adición de un reactivo que haga más susceptible al colector de adherirse a la superficie del mineral a flotar, mientras que la depresión evita este recubrimiento en el mineral indeseable,(42).

En muchos casos se hace necesaria la presencia de reguladores de pH, para trabajar en un rango del mismo que permita la máxima operatividad y rendimiento de los reactivos usados durante todas las operaciones que comprenden la concentración de minerales por flotación.

3.3 Aspectos fundamentales en la flotación de óxidos de hierro y sílice

Para la concentración por flotación de minerales constituidos fundamentalmente por óxidos de hierro y ganga siliciosa, se han considerado tres métodos generales:

- 1) Flotación de los óxidos de hierro, deprimiendo previamente la sílice y los silicatos con vidrio soluble, sílice coloidal, fluoruros ó ácido sulfúrico, usando colectores aniónicos, en general ácidos grasos insaturados ó sulfonados. Como modificador de la espuma suele usarse fuel oil,(54), (55), (56), (57).
- 2) Flotación inversa de óxidos de hierro, es decir, flotación de sílice y silicatos con activación previa de su superficie con caliza, sulfato de cobre, ó alguna sal de otro metal alcalino-térreo. Los colectores usados normalmente son ácidos carboxílicos a pH francamente alcalino, entre 10 y 12, obtenido por adición de sosa ó potasa. Como depresores de los

óxidos de hierro se han utilizado almidones modificados ó causticados, taninos, celulosas, quebracho, metafosfatos, etc.,(58), (59), (60), (61), (62).

- 3) Flotación inversa de óxidos de hierro, o sea, flotación de sílice y silicatos usando colectores catiónicos, aminas y derivados, sin activación previa. Se usan los mismos depresores de los óxidos de hierro que en el caso anterior(63), (64), (65), (66), (67).

El primer inconveniente importante que presenta el mineral de gossan, es su extremada finura, debido al tratamiento de cianuración sufrido para la recuperación de oro y plata. En efecto, según el análisis granulométrico realizado, el 60% del mineral presenta un tamaño inferior a 25μ , y aproximadamente una tercera parte del mismo presenta un tamaño inferior a 10μ . Debido a los problemas expuestos anteriormente acerca de estos tamaños tan finos, debe procederse a un deslamado del mineral, para la eliminación de las partículas inferiores a 10μ .

Si se deslama el mineral sin ningún tratamiento previo, se separa alrededor del 35% del mismo, lo que hace dudar de la rentabilidad de un posible proceso de aprovechamiento de los concentrados de hierro procedentes del mineral de gossan.

Si se acondiciona previamente el mineral, añadiendo en primer lugar un agente dispersante, cuya misión consiste en individualizar las partículas del mismo en el seno de la pulpa y, a continuación, se procede a flocular los óxidos de hierro con los reactivos adecuados, se obtiene un material aprovechable después del deslamado y listo para ser sometido a flotación, del orden del 90% respecto al original.

El ión silicato presenta no sólo una acción dispersante si no que, en exceso, se utiliza para deprimir el cuarzo. Esta acción dispersante del silicato, según Taggart, se atribuye a "la supresión en el grado necesario de la solubilidad de los compuestos de silicato en las superficies minerales, para provocar la dispersión y evitar el aprisionamiento mecánico de los flóculos en la espuma". El ión OH^- en bajas concentraciones, es un buen dispersante del cuarzo, aunque no se conoce su mecanismo con claridad,(42), (51).

Diversos autores, (68), han llevado a cabo estudios acerca del hecho del recubrimiento de las partículas lamosas sobre las más gruesas. Ince ha observado que una lama cuya superficie es tá cargada positivamente, se adhiere a una partícula cargada negativamente, pero esta adherencia no será tal, si las dos partículas presentan la misma carga. Para Gaudin, estos resultados no son muy convincentes porque no se sabe con seguridad que el signo de las partículas sea el mismo antes y después de la unión. Del Giudice postula que el recubrimiento por lamas es el resultado de la reacción del anión de la partícula mineral con el catión de la lama o viceversa, con lo que se forma una sal menos soluble que la que existía de antemano en las superficies, antes de la unión. Por consiguiente, un inhibidor del recubrimiento será un reactivo que disminuya la solubilidad en la superficie del mineral a flotar, a un valor inferior a la del compuesto "cementado", mientras sea más soluble que el formado entre el mineral y el colector. Gaudin opina que esta última hipótesis, aunque con algunas lagunas, es la que parece más aceptable.

Normalmente se utilizan del orden de 0'5 lb/t, (225 g/t), de silicato sódico para la dispersión del cuarzo. Por encima de

500 g/t de silicato, puede deprimirse el cuarzo y, por tanto, disminuye se recuperación por flotación.

El silicato sódico presenta una fórmula general de $m\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$. La razón n/m se refiere al módulo del silicato. El uso frecuentemente en flotación varía entre 2'2 y 3'0. Con un valor del módulo pequeño, la pulpa tiende a alcalinizarse y los silicatos se deprimen. Por encima de 3'0 se produce una sílice hidratada y bastante dispersada. Los iones, moléculas y micelas de ácido silícico están fuertemente hidratadas y su adsorción puede tener efectos depresores(69), (70).

Uno de los tipos de depresores que se utilizan con más amplitud son los coloides orgánicos. Su acción depresora está relacionada con la existencia de un gran número de grupos polares capaces de mantener con fuerza las moléculas de agua. Su misión consiste en el bloqueo de superficies que impiden el acceso de burbujas y evitan el recubrimiento del colector en la superficie de las partículas que no se desea flotar. Varios autores están de acuerdo en que el mecanismo es de tipo electrostático. En el caso del almidón, alguno de sus grupos polares se orientan hacia el mineral mientras que otros se mantienen libres, incrementando el efecto hidrofílico de su superficie. El almidón es un buen depresor de los óxidos de hierro. El exceso deprime prácticamente a todos los sólidos, (51), (69), (70), (71).

En la flotación de los óxidos de hierro con depresión previa del cuarzo, no es improbable la formación de hidróxidos en la superficie de aquellos, cuando están sumergidos en agua. A pH francamente ácido estos hidróxidos se disocian, dejando la partícula con carga positiva y serán, por tanto, susceptibles de ser flotados con colectores aniónicos a pH ácido. Según Brown(48), para la goetita, $\text{FeO}(\text{OH})$, los iones H^+ y OH^- son los

determinantes del potencial electrocinético ó potencial Z. Por determinación del mismo a varios pH, llega a la conclusión de que la goetita está cargada positivamente a pH por debajo de 6-7 y negativamente por encima de estos valores, consiguiendo la flotación de la misma con anión dodecilsulfato a pH inferior a 5 y con catión dodecilamonio a pH entre 9 y 11. En estos casos, el ión colector queda retenido en la porción difusa de la doble capa eléctrica.

Como se ha indicado anteriormente, el cuarzo puede ser flotado con colectores aniónicos, previa activación de su superficie con un metal alcalinotérreo, plomo, hierro ó cobre. Los iones de estos metales se adsorben en la superficie del cuarzo y consecuentemente interaccionan con el ión oleato con lo que se obtiene una adsorción química.

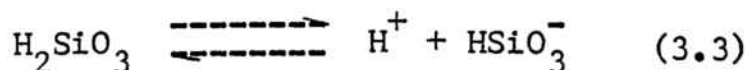
Un estudio fisicoquímico llevado a cabo sobre la activación del cuarzo, pone de manifiesto que puede entenderse como un proceso de equilibrio cinético entre los iones disueltos y adsorbidos, y esta condición de equilibrio puede describirse en los términos de la ley de acción de masas(72).

En la flotación de cuarzo y silicatos sin activación previa, los colectores catiónicos más usados son las aminas, éteres-aminas y derivados.

Taggart supone que en la superficie del cuarzo en contacto con agua, tiene lugar la siguiente reacción:

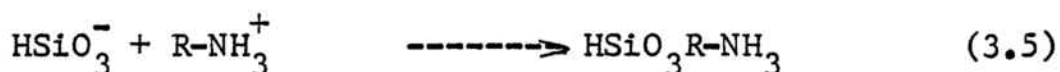


y en función del pH del medio, se produce en mayor ó menor grado la disociación del ácido silícico:



con lo que la superficie del cuarzo presenta un exceso de cargas negativas y los protones libres quedan retenidos en las proximidades de la superficie sólida, formando una capa adyacente. La figura 13 muestra una micela de ácido silícico.

Como consecuencia de todo ello, parece que la interacción más probable entre la superficie del cuarzo y el colector corresponde a una reacción química de intercambio iónico con formación de una sal insoluble e hidrófoba sobre la superficie del cuarzo. Para un colector constituido por acetato de amina:



Para aumentar la disociación del ácido silícico superficial y facilitar así su interacción con el catión de la amina, el pH deberá ser alcalino,(51), (73).

Gaudin considera que, dado el carácter iónico y la discontinuidad que supone la superficie de los granos en la estructura cristalina, tales superficies son polares con lo que presentan exceso de carga negativa, alternadas con otras que presentan carga positiva. En el agua, los iones H^+ y OH^- son atraídos por dichas cargas, (figura 14). Los iones hidrógeno e hidroxilo de la superficie, estarán en equilibrio con los del agua, con un intercambio dinámico entre ellos, pero por término medio abandonan la superficie más iones hidrógeno que hidroxilo, por lo que dicha superficie presentará el exceso ya indicado de cargas negativas, mientras que los protones se concentrarán en la doble capa eléctrica, (74). En consecuencia, existe un cambio en la estructura de la capa adsorbida, con la formación de hemi

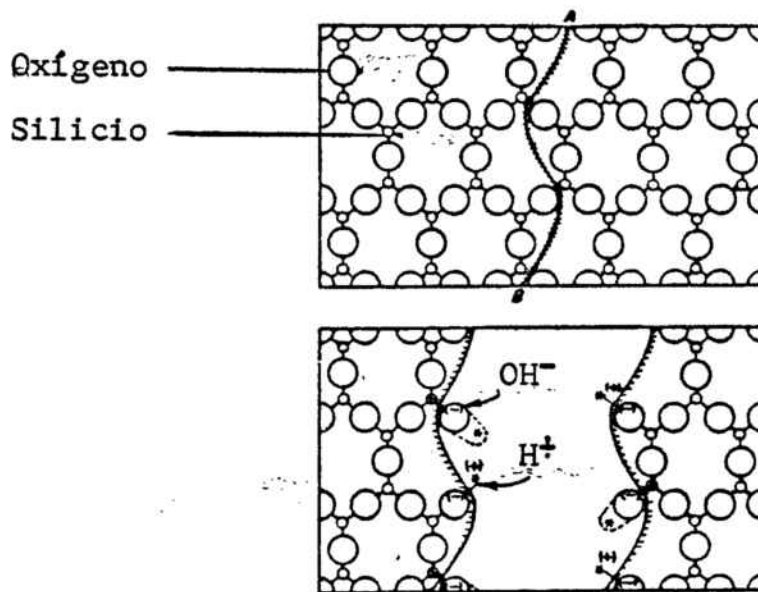


Figura 14 - Superficie del mineral en contacto con agua
Según Gaudin(74)

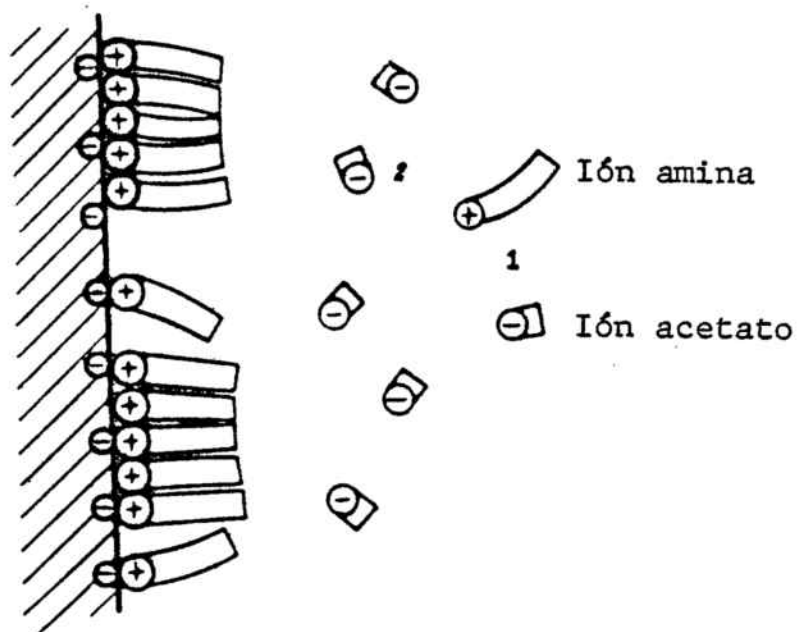


Figura 15 - Disposición de los iones de colector en
contacto con el sólido. Según Gaudin(74)

micelas, (figura 15). Esto supone que los iones $R-NH_3^+$ ocupan posiciones sobre la propia superficie sólida ó, en todo caso, en la capa interna de la doble capa eléctrica.

Danilova, Shutherland y Wark consideran la interacción de la amina con cuarzo como una adsorción de intercambio, en la cual el catión originalmente presente en la superficie del cuarzo se intercambia por el catión del colector.

Diversos autores, (73), (75), han comprobado que si después de la flotación del cuarzo con sal de amina, se lava con agua la espuma del concentrado, y se vuelve a flotar el mismo, la recuperación de cuarzo es mucho menor.

Según S.I. Mitrofanov y V.G. Kushnikova, la adsorción de la amina en función del pH tiene el mismo carácter en todos los minerales. Cuanto menor es el pH, más reducida es la adsorción y, por consiguiente, la flotación. Esto se explica por la competencia existente entre los cationes $R-NH_3^+$ y H^+ .

En el cuarzo, al elevar la temperatura disminuye la adsorción de la amina. La débil adherencia de la amina en dependencia con el pH y la temperatura, pone de manifiesto la adsorción física de la amina en el cuarzo.

La caída de la adsorción de la amina a pH superiores a 10, se explica por el hecho de que sin la forma iónica de la amina, la película molecular no se fija, (71).

Estos hechos parecen, pues, confirmar que el mecanismo de la interacción entre la superficie del cuarzo y el colector no es por reacción de intercambio químico sino que, debido a la baja estabilidad de las películas adsorbidas, parece más probable que tenga lugar una adsorción de intercambio.

Para obtener una mejor selectividad en la recuperación de cuarzo, debe tenerse el pH y los agentes reguladores estrecha-

mente vigilados. Esta selectividad decrece agudamente en presencia de lamas. El estudio de concentración crítica para varios acetatos de amina, muestra la existencia de un límite alto de pH para la flotación, el cual es sustancialmente el mismo para todas las aminas, (alrededor de 12), y que por encima del cual mayor cantidad de amina no aumenta el rendimiento de la flotación. El límite bajo existe pero es muy vago, dependiendo de cada amina en particular, (75).

Se ha observado, también, que el rendimiento de la flotación, así como una reducción de la concentración del depresor se consigue adicionando el colector en varios pasos en lugar de efectuarlo de una sola vez, (76), (77).

4. ANTECEDENTES Y ESTUDIO BIBLIOGRAFICO RELATIVOS A LOS PROCESOS DE CLORURACION VOLATILIZANTE Y PELETIZACION APLICABLES AL MINERAL DE GOSSAN. ESTUDIO TERMODINAMICO.

El aprovechamiento del mineral de gossan como mena de hierro, requiere la concentración previa de los óxidos de hierro presentes en el mismo. Esta concentración debe ir acompañada de la reducción en el contenido de los diversos elementos minoritarios que pueden perturbar las operaciones derivadas de la utilización del mineral para la fabricación de acero.

No se ha encontrado en la bibliografía referencias expresas acerca del posible aprovechamiento del mineral de montera por vía pirometalúrgica. Sin embargo, dada la semejanza en cuanto a la composición química y mineralógica existente entre el mineral de gossan y las cenizas de pirita, se ha considerado de interés revisar los distintos procedimientos propuestos para el tratamiento de cenizas en vistas a su posible aplicación al mineral de gossan, con las modificaciones que sean necesarias para la obtención de unos óptimos resultados. Estos procedimientos comportan la eliminación de elementos nocivos como azufre y arsénico y de aquellos que, siendo perjudiciales para la fabricación del acero, su recuperación es de sumo interés por su alto valor económico. Tal es el caso del plomo, cobre y cinc. Pueden recuperarse también por estos procedimientos el oro y la plata que acompañan a los demás elementos ya citados, en las cenizas de pirita.

El aprovechamiento de los concentrados de hierro obtenidos por flotación, requiere una aglomeración previa de los mismos. Los procesos de aglomeración de minerales aparecen ante la ne

cesidad de aprovechar los finos que se producen durante el tra tamiento previo de los minerales antes de su introducción en un horno. En el caso de los minerales de hierro, la extrema divi sión que presentan una cantidad importante de partículas, impo sibilitan su aprovechamiento directo en el horno, estorbando en gran extensión las operaciones en el mismo. Estos finos son trans portados por los gases circulantes, originando la obturación de los intersticios entre los fragmentos de la carga y disminuyen do con ello la permeabilidad de los gases.

4.1 La cloruración volatilizante

4.1.1 Aspectos termodinámicos generales

Los procesos planteados por distintos autores referentes a la cloruración de los metales no férreos presentes en las ceni zas de pirita, se basan en la facilidad con que los óxidos y sul furos correspondientes dan lugar al cloruro. Los cloruros forma dos pueden extraerse por lixiviación en medio ácido diluido ó, en función de la elevada presión de vapor que presentan, elevando la temperatura de tostación hasta conseguir la separación de los mismos por volatilización.

En la figura 16 se representa la variación de energía libre estandar frente a la temperatura, para las reacciones de cloru ración de diferentes óxidos, de acuerdo con la ecuación general:



De la observación del diagrama correspondiente se deducen las siguientes consideraciones:

- 1) El óxido que forma más fácilmente su cloruro es el de la pla ta.

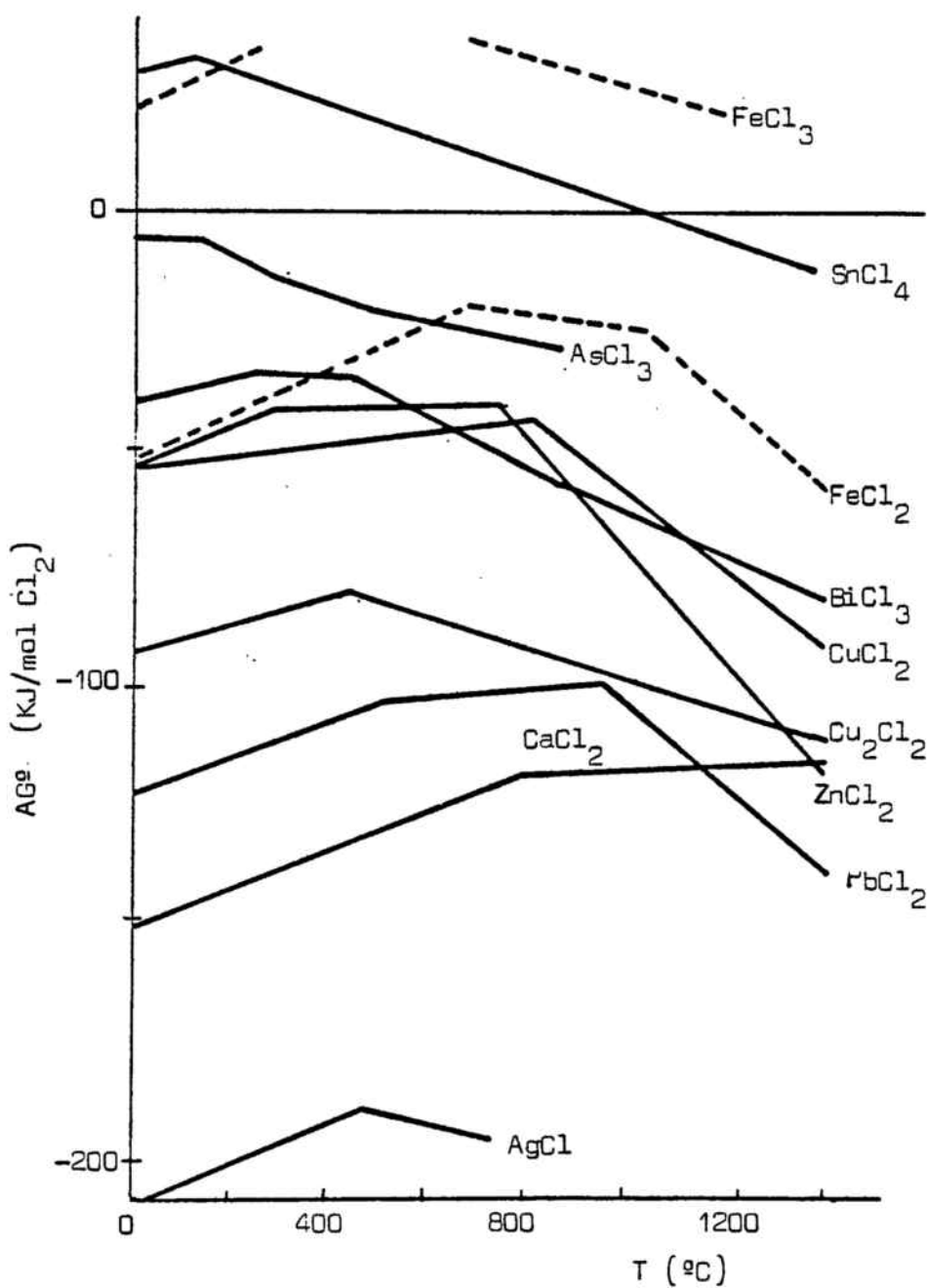
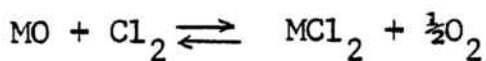


Figura 16- Diagrama Energía libre estandar-Temperatura
Reacciones de cloración de óxidos metálicos



Según Yazawa,(78)

- 2) El plomo, cobre, cinc y bismuto forman cloruros especialmente estables a elevadas temperaturas.
- 3) La variación de energía libre estandar para la formación del cloruro de As(III) a partir del óxido correspondiente presenta valores muy próximos a 0, especialmente a bajas temperaturas.
- 4) La variación de energía libre estandar para la formación de los cloruros de hierro(III), y estaño (IV) es positiva hasta temperaturas cercanas a los 1.000°C y, por tanto, estará poco favorecida la formación de dichos cloruros, (78).

En la figura 17 se muestra la variación de las presiones de vapor frente a la temperatura de algunos cloruros de metales no férreos. Estas curvas se derivan de los datos que se incluyen en la tabla 3. En la tabla 4 aparecen los puntos de ebullición de diferentes cloruros y de otros derivados metálicos. Las mayores presiones de vapor corresponden a los cloruros de los elementos cuyos puntos de ebullición son los más bajos. Las presiones de vapor más pequeñas corresponden a los cloruros de plata y cobre(I), cuyos puntos de ebullición son, respectivamente, de 1.550°C y 1.490°C. Sin embargo, las presiones de vapor de ambos cloruros se acercan a los 100 mm de Hg a unos 1.000°C, por lo que es posible volatilizarlos a esta temperatura. Aunque el cloruro de hierro(III) se volatiliza a 319°C, se transforma fácilmente en óxido de hierro, sobre todo a presiones parciales de oxígeno muy bajas, por lo que las pérdidas de hierro por volatilización son mínimas, (79).

En la figura 18 se presentan las presiones de Cl_2 de equilibrio en la cloruración de óxidos metálicos frente a la temperatura. Las diferencias que se observan en el comportamiento de los óxidos de metales no férreos frente al del óxido de hierro

T A B L A 3
Presiones de vapor de cloruros

| mm de Hg | 10^{-4} | 10^{-2} | 1 | 10^2 |
|-------------------|--------------------------|-----------|-----|--------|
| cloruro | T E M P E R A T U R A °C | | | |
| AsCl ₃ | -- | -- | -- | 56 |
| PbCl ₂ | 339 | 433 | 564 | 762 |
| FeCl ₃ | 109 | 149 | 202 | 271 |
| CuCl | -- | 740 | 992 | 1411 |
| ZnCl ₂ | -- | -- | 422 | 604 |
| AgCl | 540 | 692 | 919 | 1302 |
| BiCl ₃ | 95 | 145 | 210 | 340 |

T A B L A 4

Puntos de ebullición de algunos compuestos metálicos

| Compuesto | P. ebullición °C |
|--|------------------|
| ZnCl ₂ | 732 |
| PbCl ₂ | 954 |
| Cu ₂ Cl ₂ | 1.490 |
| FeCl ₃ | 319 |
| FeCl ₂ | 1.026 |
| AgCl | 1.550 |
| BiCl ₃ | 447 |
| CaCl ₂ | 1.600 |
| SnCl ₂ | 652 |
| AsCl ₃ | 137 |
| As ₂ O ₃ (sublimación) | 193 |
| PbS | 1.280 |
| PbO | 1.470 |

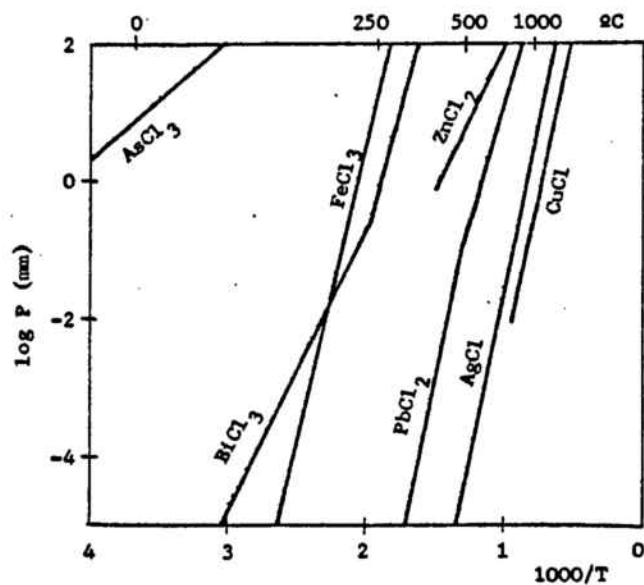


Figura 17 - Presiones de vapor de varios cloruros

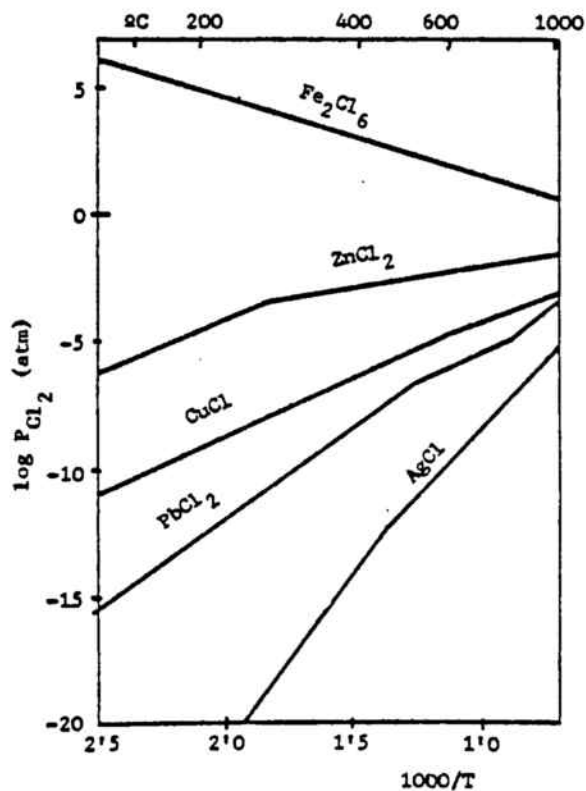
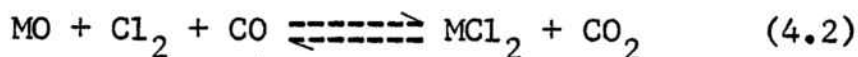


Figura 18 - Presiones de Cl_2 : reacciones de cloruración de óxidos metálicos. Según Pietsch(80)

cuando actúa sobre ellos el cloro gas, es la base de la técnica de cloruración aplicada a minerales de hierro, (80).

En condiciones reductoras y, por tanto, con bajas potencias de oxígeno, la mayor parte de los óxidos se convierten en cloruros, según la reacción:



De acuerdo con la figura 16, la variación de energía libre para la formación de los cloruros de hierro(III) y estaño (IV) a partir de los óxidos respectivos en atmósfera oxidante, es positiva a temperaturas inferiores a 1.000°C. Análogamente ocurre con los cloruros de silicio, titanio y aluminio, (78).

La introducción de CO en dichos sistemas desplaza el equilibrio en el sentido de formación de los cloruros correspondientes. Para el hierro, esta reacción supone la formación de cloruro ferroso con un punto de ebullición de 1.026°C y, por tanto, puede haber pérdidas importantes de hierro en el mineral, además de un excesivo consumo de cloro. Para el estaño en condiciones reductoras, se favorece la formación de cloruro estannoso con un punto de ebullición de 652°C, pudiendo esperarse, por tanto, una recuperación del mismo en los humos de salida del horno.

En consecuencia, cuando se trabaja en condiciones reductoras, deben vigilarse estrechamente las condiciones de trabajo y las cantidades de agente clorurante, para evitar la formación de cloruro ferroso y su posterior volatilización.

La atmósfera reductora de un horno puede obtenerse a partir de carbón ó CO. Sin embargo el carbón, debido a su baja velocidad de difusión aún a las temperaturas de trabajo del horno alto, limita la reducción a las zonas de contacto

entre el mineral y el carbón. En general, por tanto, el agente reductor es el CO, aún a temperaturas elevadas, debido a la reacción de Boudouard:



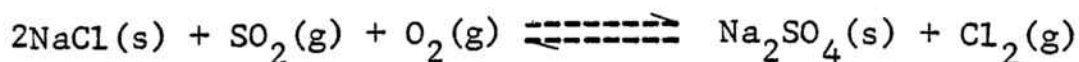
siendo: $\Delta G_{273-1273\text{°K}}^{\circ} = 172 - 0.177T \text{ KJ}$

Esta reacción se produce con rapidez y permite mantener una elevada presión de CO. La reversibilidad de la misma y, en consecuencia, la reducción a baja temperatura puede presentar inconvenientes si se cumplen las condiciones de equilibrio termodinámico, ya que el CO se descompone en carbón y CO₂. Sin embargo, en ausencia de catalizador esta descomposición es lenta y pueden obtenerse las presiones parciales de CO necesarias y suficientes para llevar a cabo la reducción a baja temperatura, (81).

En los procesos de cloruración que se usan hoy en día, el agente clorurante empleado es el cloruro sódico, para tostaciones clorurantes a baja temperatura con posterior lixiviación ácida y, el cloro gas, cloruro de hidrógeno, cloruro de calcio, y, a escala de laboratorio, el cloruro de hierro, en los procesos en los que se aplica la cloruración volatilizante.

A. Yazama y M. Kameda, (78), han considerado el mecanismo de generación de cloro cuando se usan como agentes clorurantes el cloruro sódico ó el cloruro cálcico.

Según dichos autores es bien conocido que en la tostación normal tipo Ramen, el cloro gas procede del cloruro sódico, según la reacción(4.4):



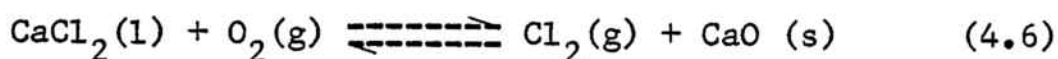
Análogamente:



siendo: $\Delta G_{773\text{OK}}^{\circ} = -167'8 \text{ KJ}$; y $\Delta G_{1.373\text{OK}}^{\circ} = -16'3 \text{ KJ}$

con lo que esta reacción está favorecida termodinámicamente a bajas temperaturas.

La generación de cloro según la reacción (figura 16):

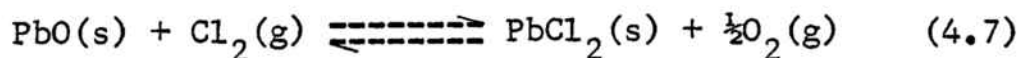


con un valor de $\Delta G_{1.373\text{OK}}^{\circ} = 118'4 \text{ KJ}$, por lo que está muy desfavorecida en sentido directo.

Sin embargo, estos autores han comprobado que a elevadas temperaturas en presencia de oxígeno y un óxido relativamente débil, la reacción de cloruración de dicho óxido se produce de la misma forma y se obtienen los mismos resultados que cuando se inyecta cloro gas directamente en el horno. Tal es el caso, p. ej., del óxido de cinc.

4.1.2 Cloruración volatilizante del plomo

En las cenizas de piritas y minerales afines, el plomo suele presentarse como óxido, sulfuro y, a veces, como sulfato. Para estas sustancias, las reacciones de cloruración en atmósfera oxidante transcurren de la siguiente forma:



El valor de la energía libre estandar viene dado por la siguiente expresión en función de la temperatura, (figura 19):

$$\Delta G_{273-723\text{OK}}^{\circ} = -134 + 0'043T \text{ KJ}$$

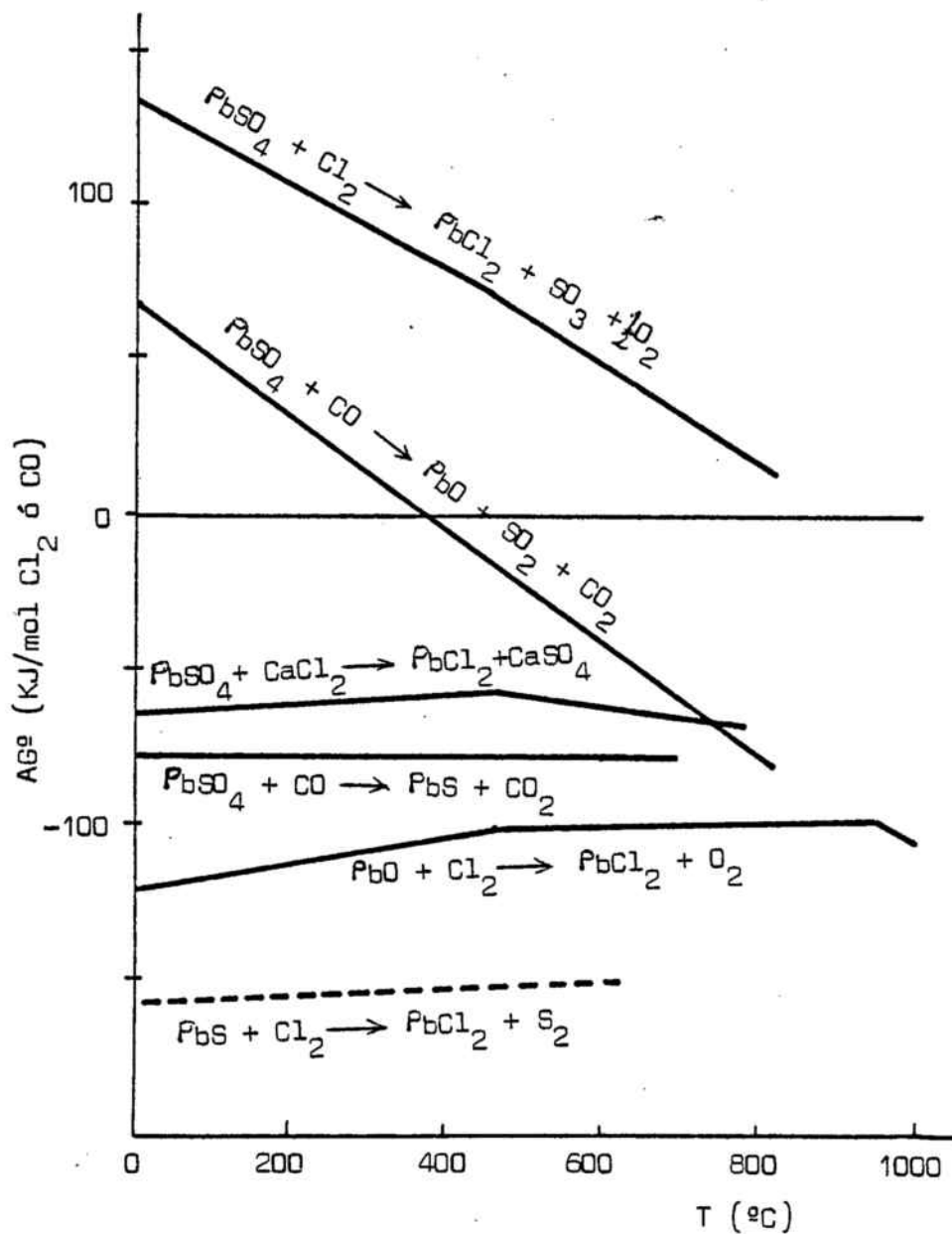


Figura 19 - Diagrama Energía libre estándar-Temperatura
Cloruración volatilizante de compuestos de Pb

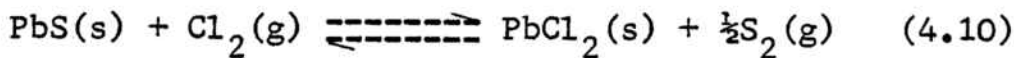


$$\Delta G_{723-1.220\text{K}}^{\circ} = -108 + 0.007T \text{ KJ}$$



$$\Delta G_{1.220-1673\text{K}}^{\circ} = 11.9 - 0.091T \text{ KJ}$$

Para el sulfuro de plomo:



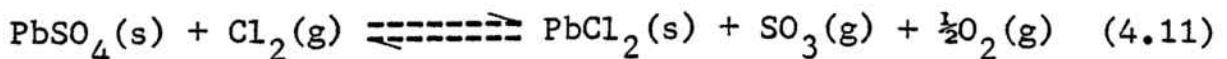
$$\Delta G_{273-900\text{K}}^{\circ} = -164 + 0.014T \text{ KJ}$$

La representación de la energía libre estandar frente a la temperatura para esta reacción se presenta en línea de trazos en la figura 19.

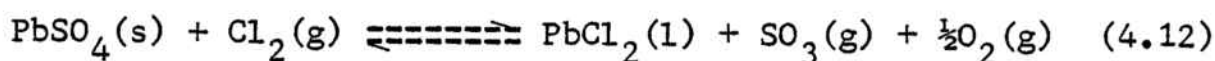
Se observa una mayor favorabilidad para la reacción de cloruración del sulfuro de plomo, aunque en ambos casos la reacción espontánea está muy favorecida.

La obtención de las expresiones de la variación de energía libre frente a la temperatura para las reacciones (4.7) a (4.10) proceden del trabajo "The removal of impurities from pyrite cinders by a chloride volatilization process" de A. Yazawa y M. Kameda (78).

Para la interacción del sulfato de plomo con el cloro gas, cabe esperar la siguiente reacción:



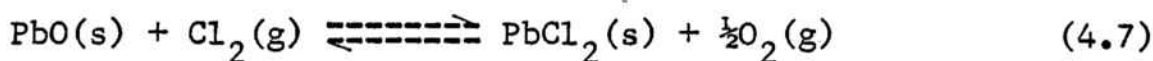
$$\text{con } \Delta G_{273-723\text{K}}^{\circ} = 169 - 0'129T \text{ KJ}$$



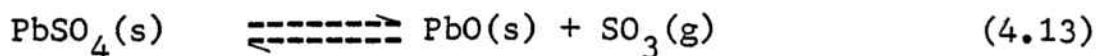
$$\text{con } \Delta G_{723-1.100\text{K}}^{\circ} = 195 - 0'165T \text{ KJ}$$

Los valores de energía libre estandar para estas reacciones se han obtenido sumando algebraicamente las expresiones de la variación de energía libre estandar con la temperatura de las reacciones siguientes:

- Intervalo de temperatura: 273-723°K:

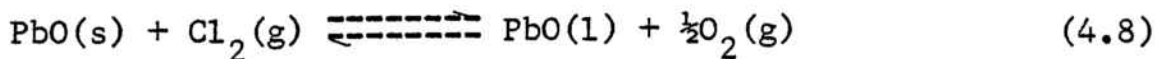


$$\Delta G_{273-723\text{K}}^{\circ} = -134 + 0'043T \text{ KJ}$$



$$\Delta G_{273-723\text{K}}^{\circ} = 303 - 0'172T \text{ KJ}$$

- Intervalo de temperatura: 723-1.100°K:



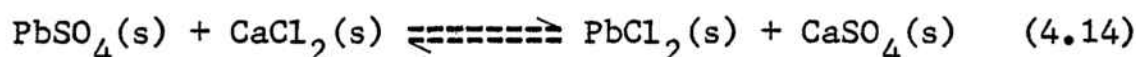
$$\Delta G_{723-1.100\text{K}}^{\circ} = -108 + 0'007T \text{ KJ}$$

con el $\Delta G^{\circ} = 303 - 0'172T \text{ KJ}$ correspondiente a la ec. (4.13).

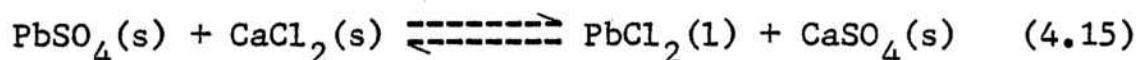
Las constantes termodinámicas referidas a la reacción de descomposición del sulfato de plomo corresponden a A.K. Biswas y G.R. Bashforth,(82). La curva correspondiente a la reacción

de cloruración del sulfato de plomo se incluye en la figura 19, de cuya observación se deduce que, en las condiciones de equilibrio termodinámico, el valor de la energía libre estandar obtenido en este intervalo de temperaturas, es mayor que cero, llegándose a valores muy próximos a 0, a temperaturas cercanas a los 1.100°K.

La reacción puede desplazarse en el sentido de formación del cloruro de plomo cuando se usa cloruro de calcio como agente clorurante, según la reacción global, (figura 19):



$$\text{con } \Delta G_{273-723^\circ\text{K}}^{\circ} = -72 + 0'021T \text{ KJ}$$



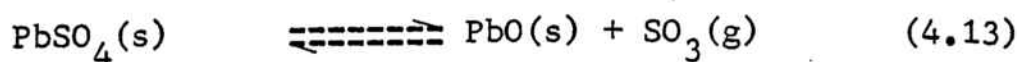
$$\Delta G_{723-1055^\circ\text{K}}^{\circ} = -46'0 - 0'015T \text{ KJ}$$

Los valores de la variación de energía libre estandar para estas reacciones se han obtenido sumando algebraicamente las expresiones de energía libre frente a la temperatura de las reacciones siguientes:

- Intervalo de temperatura: 273-723°K



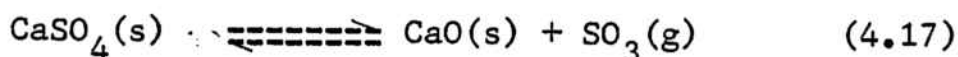
$$\Delta G^{\circ} = -134 + 0'043T \text{ KJ}$$



$$\Delta G^{\circ} = 303 - 0'172T \text{ KJ}$$

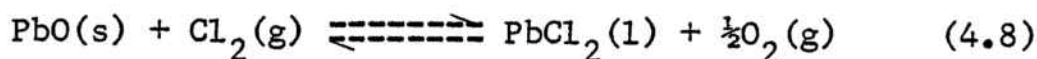


$$\Delta G^\circ = -161 + 0.040T \text{ KJ}$$



$$\Delta G^\circ = 402 - 0.190T \text{ KJ}$$

- Intervalo de temperatura: 723-1.055°K



$$\Delta G^\circ = -108 + 0.007T \text{ KJ}$$

reacción (4.13) cuyo $\Delta G^\circ = 303 - 0.172T \text{ KJ}$

reacción (4.16) " $\Delta G^\circ = -161 + 0.040T \text{ KJ}$

reacción (4.17) " $\Delta G^\circ = 402 - 0.190T \text{ KJ}$

Para el cálculo de los ΔG estandar de estas reacciones se han utilizado los valores que corresponden a A.K. Biswas y G.R. Bashforth(82).

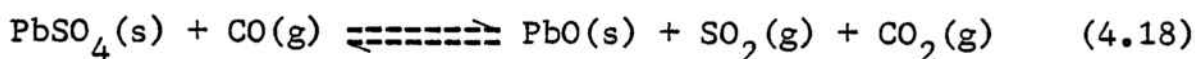
De los valores de la energía libre estandar para la reacción de cloruración del sulfato de plomo con cloruro cálcico se desprende la favorabilidad de dicha reacción en un mayor grado que cuando se utiliza cloro gas. Esto es así, debido a la gran estabilidad del sulfato de calcio formado a partir del sulfato de plomo y del cloruro cálcico.

El óxido y el sulfato de plomo pueden dar lugar, en atmósfera reductora, a diferentes compuestos. El óxido se reduce a plomo metálico, fácilmente clorurable.

El sulfato de plomo, según las presiones parciales de CO y SO₂ puede dar lugar por reducción, al óxido ó al sulfuro. Si

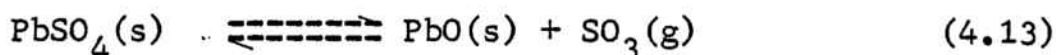
las condiciones de reducción son drásticas, puede llegar a obtenerse plomo metálico.

Para la reducción del sulfato a SO_2 y PbO , (figura 19):

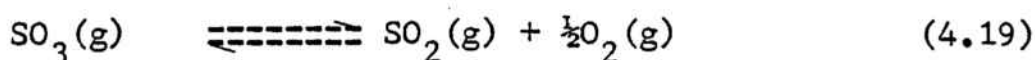


$$\Delta G_{298-1.1000\text{K}}^{\circ} = 118 - 0.1777T \text{ KJ}$$

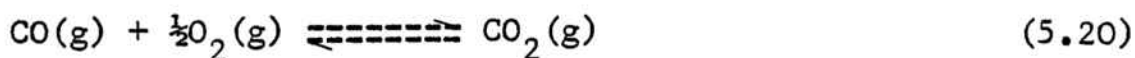
Este valor se ha obtenido sumando algebraicamente las expresiones de energía libre estandar para las reacciones:



$$\Delta G_{298-1.1000\text{K}}^{\circ} = 303 - 0.172T \text{ KJ}$$

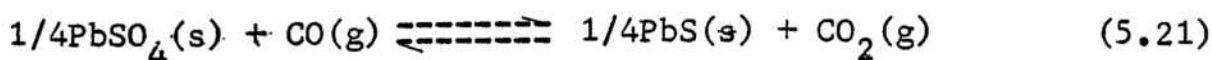


$$\Delta G_{298-1.5000\text{K}}^{\circ} = 97.7 - 0.093T \text{ KJ}$$



$$\Delta G_{298-2.0000\text{K}}^{\circ} = -283 + 0.088T \text{ KJ}$$

Para la reducción del sulfato a sulfuro según la reacción, (figura 19):



se obtiene una expresión de $\Delta G_{298-9000\text{K}}^{\circ} = -77.9 + 0.0001T \text{ KJ}$

En la reducción del sulfato de plomo a dióxido de azufre y óxido de plomo, se observa que el valor de ΔG° es positivo has

ta una temperatura aproximada de 640°K en que toma el valor de 0, haciéndose negativo a partir de esta temperatura. A 900°K el valor de energía libre obtenido es de -48 KJ. La reacción de reducción a sulfuro presenta un valor de ΔG° prácticamente invariable con la temperatura de alrededor de -77 KJ en el mismo intervalo hasta 900°K. En consecuencia, en dicho intervalo de temperaturas es mucho más favorable termodinámicamente la reducción del sulfato de plomo a sulfuro.

La cloruración posterior tanto del óxido, si se llega a formar, como la del sulfuro, está favorecida, tal como se ha indicado en las reacciones (4.7) y (4.8).

Las expresiones que relacionan la variación de energía libre con la temperatura para las reacciones de reducción del sulfato de plomo se han calculado en base a los datos termodinámicos recopilados por A.K. Biswas y G.R. Bashforth, (82).

Pocas son las referencias encontradas en las que se efectúa un estudio minucioso de los posibles mecanismos por los que transcurren las reacciones de cloruración volatilizante para los derivados de plomo.

J.L. Limpo y J.M. Sistiaga, (83), abordan el estudio del posible mecanismo de la cloruración del óxido de plomo en atmósfera cloro-oxígeno, a una presión total de una atmósfera, siendo la relación de presiones Cl_2/O_2 de 1/3 y las temperaturas de cloruración entre 650-800°C, para tiempos de 10 a 30 minutos.

La favorabilidad de dicho proceso está de acuerdo con los valores de ΔG° obtenidos para las reacciones de cloruración del óxido de plomo, ecuaciones (4.7), (4.8) y (4.9). Para las condiciones de reacción prefijadas por estos autores, se obtiene una variación de energía libre frente a la temperatura de la forma:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln P_{O_2}^{\frac{1}{2}} / P_{Cl_2}$$

Para los intervalos de temperatura correspondientes, se obtienen las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} \Delta G_{273-723^{\circ}K} &= -134 + 0'043T + 2'303 \cdot 0'008 \cdot \log 0'75^{\frac{1}{2}} / 0'25 = \\ &= -134 + 0'053T \text{ KJ} \end{aligned}$$

$$\Delta G_{723-1.220^{\circ}K} = -108 + 0'007T + 0'010T = -108 + 0'018T \text{ KJ}$$

Estos valores obtenidos de ΔG frente a la temperatura, difieren muy poco de los correspondientes a las condiciones estándar, oscilando alrededor de los -100 KJ en el intervalo de temperaturas 273-1.220 $^{\circ}$ K.

Los autores citados llegan a la conclusión de que el proceso que controla la eliminación del plomo de las cenizas, es la volatilización del cloruro correspondiente. La reacción química de cloruración se inicia a 150 $^{\circ}$ C, con lo que a las temperaturas a las que se realizaron estas tostaciones, las velocidades de reacción deben ser muy rápidas, mientras que la tensión de vapor del cloruro de plomo a estas mismas temperaturas, tiene valores todavía pequeños.

J.K. Gerlach y F.E. Pawlek,(84), estudian la cloruración del sulfuro de plomo con cloruro de sodio ó cloruro de calcio, a temperaturas a partir de 500 $^{\circ}$ C y presión parcial de cloro de 8'7 mm.

De acuerdo con la expresión de energía libre estándar derivada de la ecuación (4.10), está muy favorecida la cloruración del sulfuro de plomo. La variación de energía libre de la reacción para una presión parcial de cloro de 8'7 mm de Hg puede

expresarse de la forma siguiente:

$$\Delta G_{273-900\text{K}} = \Delta G^{\circ} + RT \ln P_{\text{S}_2}^{\frac{1}{2}} / P_{\text{Cl}_2}$$

con lo que $\Delta G = -164 + 0'014T + 2'303 \cdot 0'008 \cdot \log P_{\text{S}_2}^{\frac{1}{2}} / P_{\text{Cl}_2}$

En consecuencia, el valor de ΔG dependerá de la presión parcial de azufre. Para una presión parcial de azufre de una atmósfera, caso más desfavorable, el valor de ΔG vendrá dado por:

$$\Delta G_{273-900\text{K}} = -164 + 0'014T + 0'035T = -164 + 0'049T \text{ KJ}$$

Los valores de ΔG obtenidos en estas condiciones, difieren muy poco de los obtenidos en condiciones estandar. En el intervalo de temperaturas descrito, estos valores oscilan alrededor de -140 KJ.

Según dichos autores, en la cloruración a temperaturas entre 500 y 740°C, se forma una capa líquida de cloruro de plomo que recubre el sulfuro, obteniéndose una ley de velocidad de la forma:

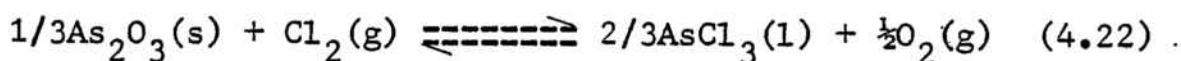
$$v = 3'3 \cdot e^{-31.600/RT} \text{ mol.g/cm}^2 \cdot \text{s}$$

con lo que suponen que en este intervalo de temperaturas, la velocidad de la reacción estará controlada por la velocidad de volatilización del cloruro de plomo. A mayores temperaturas, la cantidad de cloro inyectada no es suficiente, por lo que pasa a controlar la reacción, la difusión del gas, con una velocidad del orden:

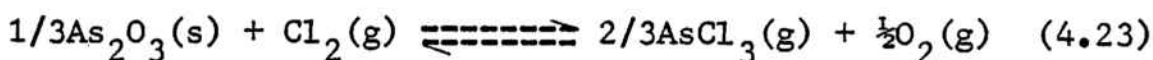
$$v = 1'955 \cdot 10^{-6} \cdot e^{-2.830/RT} \text{ mol.g/cm}^2 \cdot \text{s}$$

4.1.3 Volatilización del arsénico

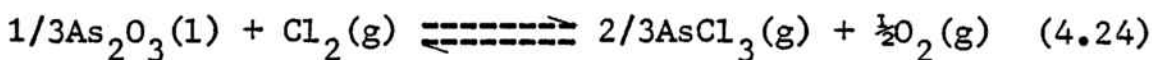
Los compuestos de arsénico(V) no reaccionan con el cloro, para dar lugar a la formación del cloruro correspondiente. La reacción entre el óxido de arsénico(III) y el cloro tiene lugar con formación del cloruro, según las reacciones:



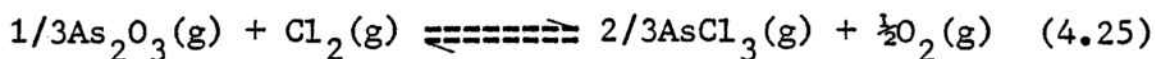
$$\Delta G_{273-403\text{°K}}^{\circ} = -4'97 + 0'0005T \text{ KJ}$$



$$\Delta G_{403-588\text{°K}}^{\circ} = 22'3 - 0'066T \text{ KJ}$$



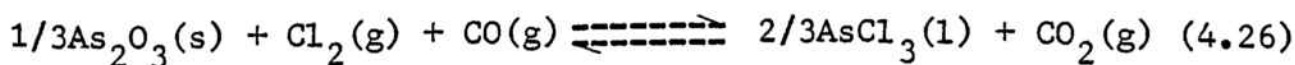
$$\Delta G_{588-730\text{°K}}^{\circ} = 7'38 - 0'038T \text{ KJ}$$



$$\Delta G_{730-1.273\text{°K}}^{\circ} = -6'11 - 0'020T \text{ KJ}$$

En la figura 20 pueden observarse los cambios de pendiente correspondientes a las variaciones en los cambios de estado. Los valores de ΔG° están muy próximos a 0, por lo que pueden existir serias dificultades para que la reacción de cloruración del óxido se produzca espontáneamente.

Si introducimos CO en el sistema anterior, las reacciones que tienen lugar son las siguientes, (figura 20):



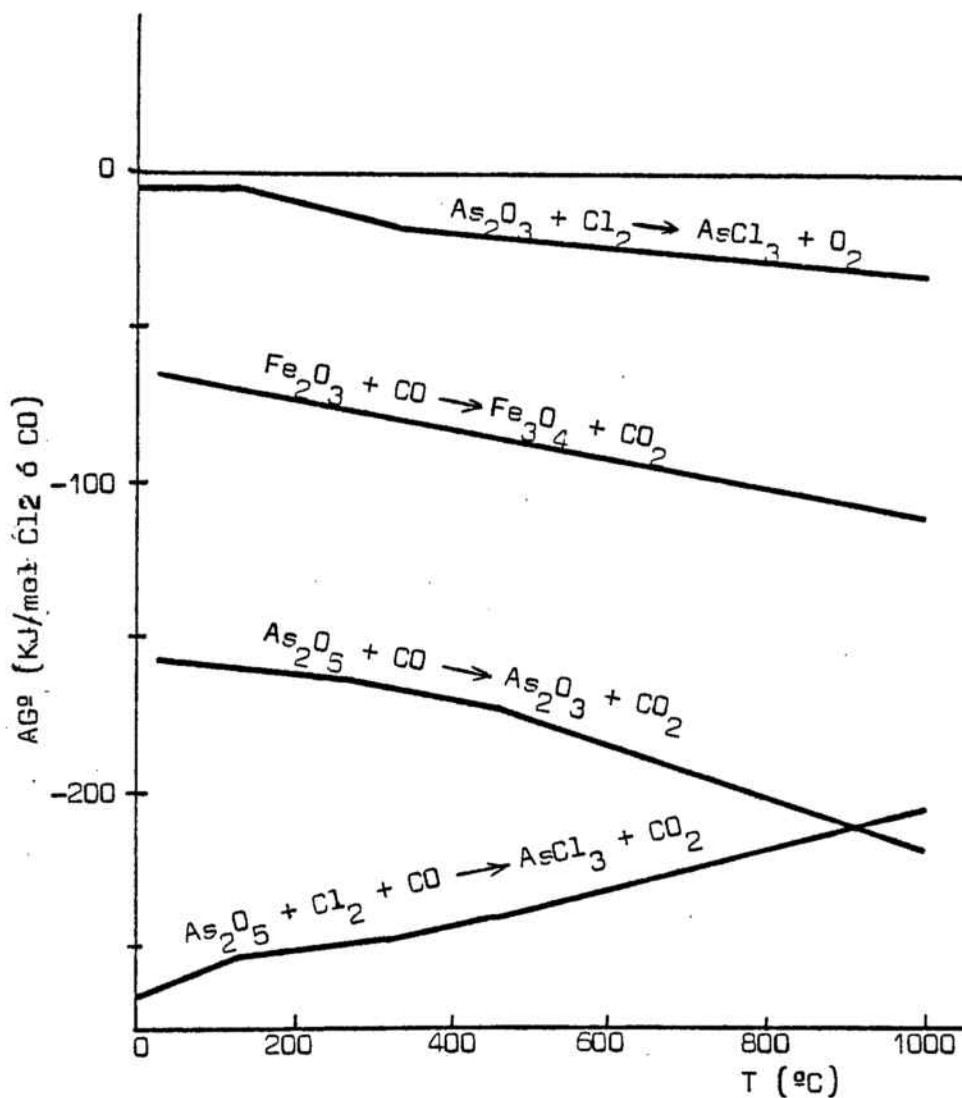
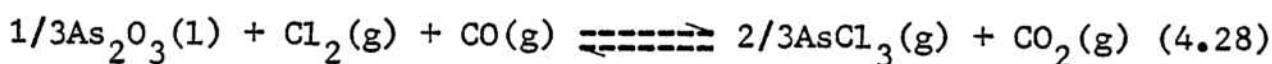


Figura 20- Diagrama Energía libre estandar-Temperatura
Volatilización de compuestos de Arsénico

$$\Delta G_{273-403\text{°K}}^{\circ} = -288 + 0'088T \text{ KJ}$$



$$\Delta G_{403-588\text{°K}}^{\circ} = -261 + 0'022T \text{ KJ}$$



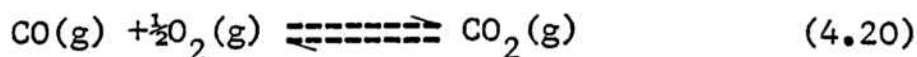
$$\Delta G_{588-730\text{°K}}^{\circ} = -276 + 0'050T \text{ KJ}$$



$$\Delta G_{730-1.273\text{°K}}^{\circ} = -289 + 0'068T \text{ KJ}$$

Con la introducción de CO en el sistema, la reacción debe producirse espontáneamente hacia la formación del cloruro, ya que se obtienen valores muy negativos de la energía libre estandar. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el óxido de arsénico (III) sublima a 193°C, por lo que podría producirse la volatilización del óxido con preferencia a su cloruración.

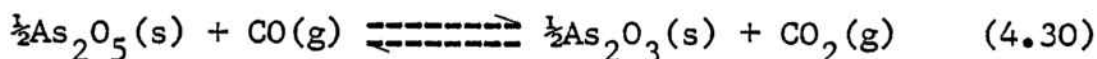
La obtención de las expresiones de ΔG° frente a la temperatura, en atmósfera oxidante, proceden de A. Yazawa y M. Kameda, (78). En atmósfera reductora de CO, se han sumado algebraicamente cada una de las expresiones correspondientes a las ecuaciones (4.22) a (4.25) con la correspondiente a la reacción:



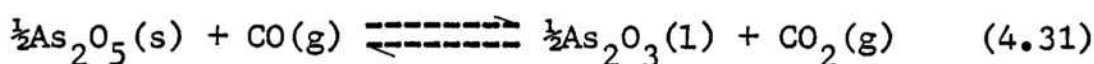
$$\Delta G_{298-2.000\text{°K}}^{\circ} = -283 + 0'088T \text{ KJ}$$

El arsénico, en minerales de hierro parcial ó totalmente oxidados, suele encontrarse como arseniato de hierro, cuya

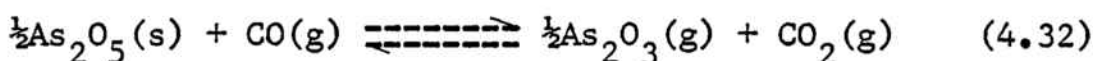
fórmula puede expresarse como $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, siendo V el estado de oxidación del arsénico. Para su eliminación del mineral se requiere, por tanto, su reducción al estado III. Se incluye a continuación el comportamiento de los óxidos de arsénico y hierro, por separado, frente al CO; (figura 20):



$$\Delta G_{298-542^\circ\text{K}}^\circ = -153 - 0'018T \text{ KJ}$$

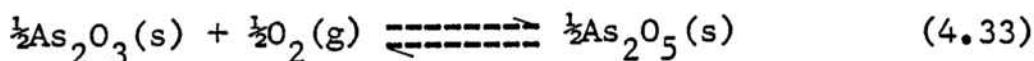


$$\Delta G_{542-730^\circ\text{K}}^\circ = -130 - 0'059T \text{ KJ}$$

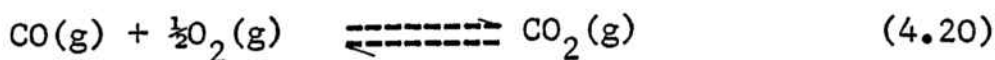


$$\Delta G_{730-1.273^\circ\text{K}}^\circ = -116 - 0'080T \text{ KJ}$$

Estas expresiones de energía libre estandar se han obtenido sumando algebraicamente las expresiones de la variación de la energía libre con la temperatura de las reacciones siguientes, teniendo en cuenta los datos termodinámicos que proceden de A.K. Biswas, G.R. Bashforth, (78) y del Handbook of Chemistry and Physics de CRC Press, (85):

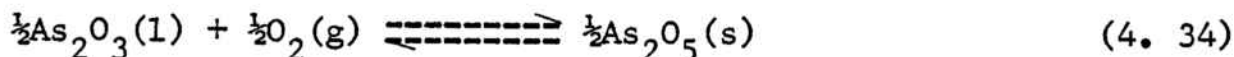


$$\Delta G_{298-542^\circ\text{K}}^\circ = -130 + 0'106T \text{ KJ}$$



$$\Delta G_{298-2.000^\circ\text{K}}^\circ = -283 + 0'088T \text{ KJ}$$

Intervalo 542-730°K:



$$\Delta G^\circ = -153 + 0'146T \text{ KJ}$$

con el $\Delta G^\circ = -283 + 0'088T \text{ KJ}$, correspondiente a la ecuación (4.20).

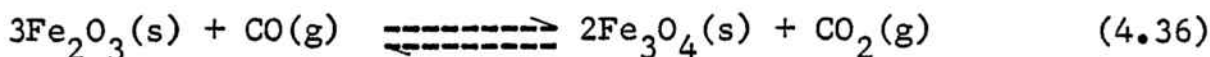
Intervalo 730-1.273°K:



$$\Delta G^\circ = -168 + 0'167T \text{ KJ}$$

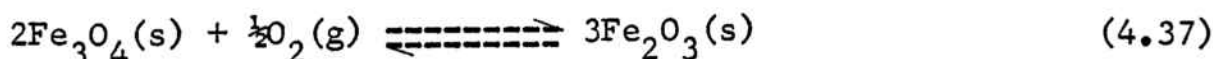
con el $\Delta G^\circ = -283 + 0'088T \text{ KJ}$, correspondiente a la ecuación (4.20).

Para el óxido de hierro(III):



$$\Delta G^\circ_{298-1.273^\circ\text{K}} = -52'4 - 0'044T \text{ KJ}$$

Esta expresión se ha obtenido sumando algebraicamente las expresiones derivadas de las reacciones siguientes, correspondiendo los datos termodinámicos originales a A.K.Biswas y G.R. Bashforth, (82):



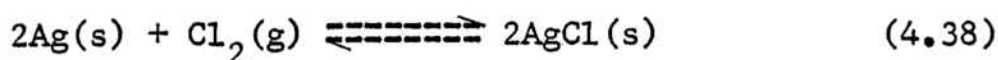
con el $\Delta G^\circ = -283 + 0'088T \text{ KJ}$, correspondiente a la ecuación (4.20).

De estos resultados y de la observación de la figura 20 se deduce la favorabilidad desde el punto de vista termodinámico, de la reducción, tanto del óxido de arsénico (V) como del óxido de hierro (III) con CO. En consecuencia para el arseniato de hierro, que puede considerarse constituido formalmente por ambos óxidos, cabe esperar un comportamiento intermedio al sufrirlo por éstos durante su reducción por separado con CO.

4.1.4 Cloruración volatilizante de la plata

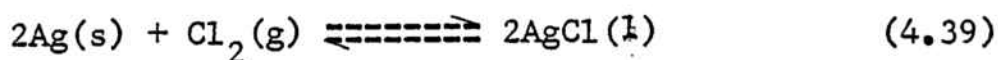
Se describe a continuación la reaccionabilidad de la plata metálica y el óxido y sulfuro correspondiente, frente al cloro gas, (figura 21):

Plata metálica, (86):



con una expresión de la variación de la energía libre estandar frente a la temperatura, de la forma:

$$\Delta G_{273-728^{\circ}\text{K}}^{\circ} = -249 + 0.100T \text{ KJ}$$



siendo: $\Delta G_{728-1.000^{\circ}\text{K}}^{\circ} = -214 + 0.052T \text{ KJ}$

Sulfuro de plata, (78):



$$\Delta G_{273-728^{\circ}\text{K}}^{\circ} = -156 + 0.061T \text{ KJ}$$

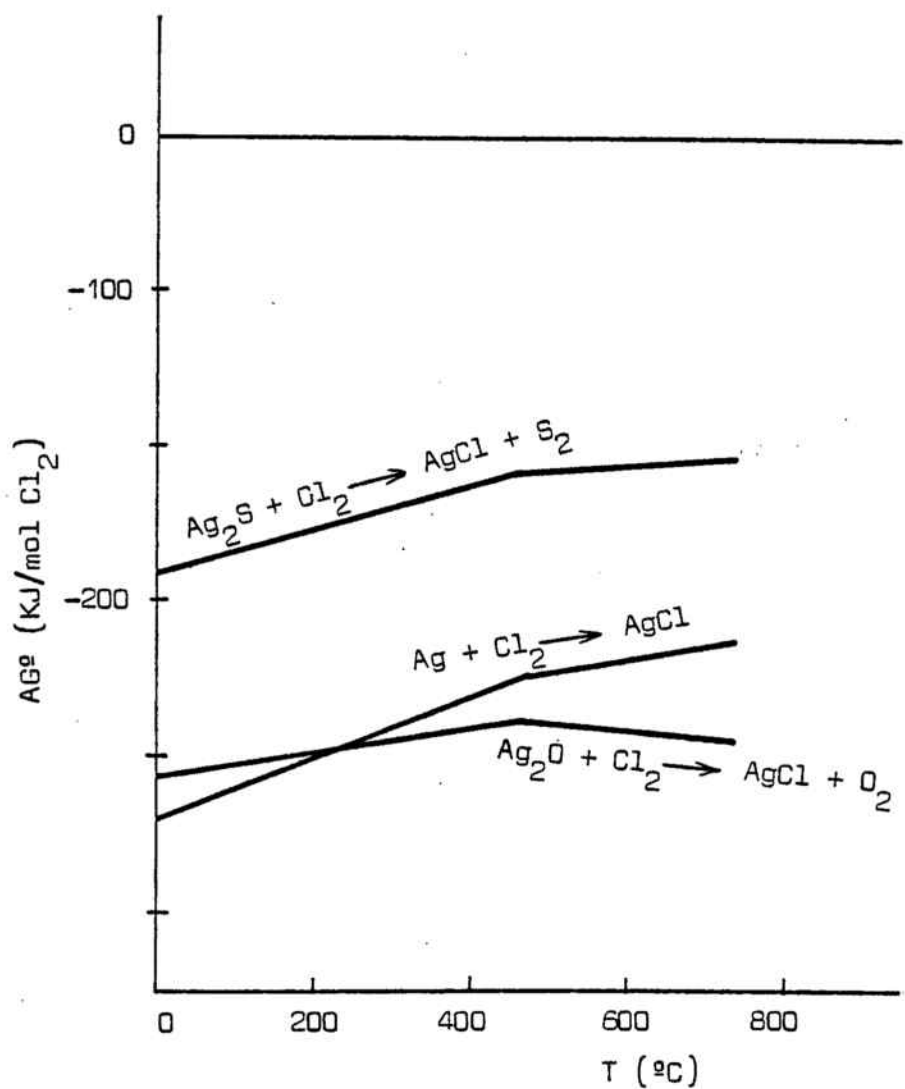
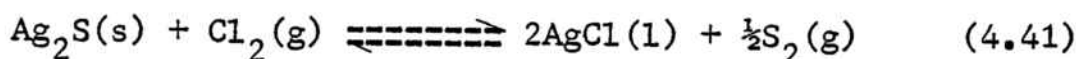
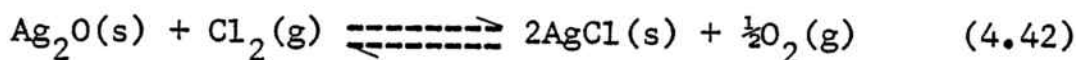


Figura 21- Diagrama Energía libre estándar-Temperatura
 Cloruración volatilizante de compuestos de Ag

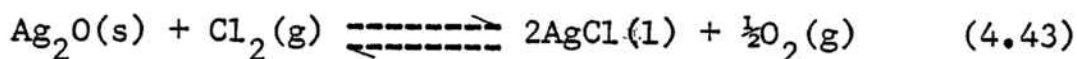


$$\Delta G_{728-1.000\text{K}}^{\circ} = -121 + 0.013T \text{ KJ}$$

Oxido de plata, (78):



$$\Delta G_{273-728\text{K}}^{\circ} = -224 + 0.048T \text{ KJ}$$



$$\Delta G_{728-1.000\text{K}}^{\circ} = -168 - 0.028T \text{ KJ}$$

Todas estas reacciones están muy favorecidas desde el punto de vista termodinámico hacia la formación del cloruro de plata.

Las referencias de las que se han extraído los valores conducentes a las expresiones de la variación de energía libre estándar frente a la temperatura, para los derivados de la plata se indican en cada reacción, de la (4.38) a la (4.43).

Para los derivados de la plata, la reducción con CO conduce a la obtención de plata metálica, fácilmente clorurable, de acuerdo con las ecuaciones (4.38) y (4.39).

4.2 Procesos industriales de cloruración

Entre los procedimientos propuestos por diversos autores, y que han sido aplicados industrialmente sobre la cloruración, se distinguen en primer lugar los que llevan a cabo un tratamiento de tostación previo a la lixiviación, para la recuperación de los metales no férricos y, los que pretenden la recuperación de estos metales por volatilización de sus cloruros, al elevar la

temperatura de los hornos hasta los límites necesarios.

Entre los procesos citados en primer lugar cabe distinguir el método C.R. de la Duisburger Kupferhütte.

En este procedimiento se utiliza cloruro sódico como agente clorurante, en contenidos del 8-10% respecto de las cenizas. El tamaño de éstas es de unos 6 mm por término medio y se calcinan a temperaturas de 550-600°C en hornos de pisos. Se lixivian a continuación con ácido diluido ó lejía saturada de sal común. Con adición de agua de cloro después de la lixiviación se logran solubilizar cantidades importantes de oro. La solubilización de metales no férreos es superior al 80%.

Este método fue mejorado posteriormente, con lo que pudieron utilizarse cenizas procedentes de la tostación de piritas en hornos de lecho fluido.

El proceso continúa presentando la desventaja de requerir cenizas con bajos porcentajes de plomo, arsénico y antimonio, hace necesaria la aglomeración previa para los tamaños más pequeños y presenta unos costes de inversión elevados, (80), (87), (88), (89).

Se citan a continuación diversos procedimientos basados en la cloruración de las cenizas y posterior recuperación de los cloruros formados, por volatilización.

Método Osakeyhtie Vuotsenniska

Este método se desarrolló en Ymatra, Finlandia, hacia 1.954. Se experimentó inicialmente en una planta piloto de 150 t/día pero fracasó al pasar a escala industrial.

Utilizaba cloruro de calcio como aportador de cloro. El cloruro tenía dos misiones: en primer lugar la de clorurar y en segundo lugar facilitaba la peletización debido a las uniones a

través del ión calcio. Este último hecho se discute con mayor profundidad en un subapartado posterior.

El secado, cloruración y peletización se llevaba a cabo en un horno de bóveda, recuperándose aproximadamente la mitad del cloruro cálcico utilizado, haciendo reaccionar los gases procedentes del horno, que contenían un 15-20% de HCl, con caliza. Entre el horno y la absorción de HCl se producía la depuración eléctrica de los gases, de los que se precipitaba los metales no férreos. Los pelets obtenidos presentaban tamaños de 1 a 5 cm de diámetro.

El residuo peletizado quedaba con los contenidos: 0'05% de plomo, cinc y cobre; 61% de Fe; 4% CaO; 0'05% S.

Este proyecto se abandonó debido a:

- alto consumo en calor
- dificultades derivadas de la corrosión
- dificultades en rebajar suficientemente el contenido de azufre en los pelets, ya que la temperatura de descomposición del sulfato de calcio formado es más elevada que el punto de ablandamiento de los pelets, (80), (88), (90).

Método LDK ó CV

Este método ha sido desarrollado por la Duisburger Kupferhütte hacia 1.967.

El procedimiento agrupa en forma ventajosa la extracción química de los metales no férreos y la aglomeración física de las cenizas. Se utiliza cloro como agente clorurante y consta de varias etapas.

En primer lugar se tamizan, secan y muelen las cenizas, mezclándose con bentonita y peletizándose con un tambor apropiado.

Los pelets formados se tratan en un horno de lecho fijo, en el cual se inyectan los gases producidos por la combustión del fuel oil y, más tarde, cloro y aire a distintos niveles. Los cloruros de metales no férreos pasan a un dispositivo de lavado, de donde se recuperan por procedimientos hidrometalúrgicos. Los pelets, libres de impurezas, se descargan por la parte inferior del horno.

Toda esta experimentación ha sido encaminada hacia:

- el empleo de cenizas de cualquier granulometría por utilizarse una aglomeración previa, lo que permite la obtención de un pelet endurecido.

- La reducción en el porcentaje de metales no férreos. Los contenidos de cobre y plomo se reducen a valores del 0'01%, los contenidos en cinc entre el 0'03 y 0'1, siendo el gasto de cloro de 1'3 veces la cantidad teórica necesaria. El oro y la plata se volatilizan en un 80-90%. El S disminuye hasta el 0'02 0'05%, obteniéndose una buena resistencia mecánica de los pelets, entre 150-200 kg/bola.

Como desventajas de tipo tecnológico podemos apuntar que, en las condiciones de trabajo de la instalación, resulta difícil la eliminación de arsénico, antimonio e incluso la de cinc, por lo que se hace necesaria una previa tostación desarsenicante. Esto se puede lograr utilizando carbón como aglomerante, obteniéndose separaciones del 50-60% para contenidos de hasta el 0'1%. Para mayores contenidos, hay que seguir un calentamiento especial bajo condiciones debilmente oxidantes, con lo que se logra reducir el contenido de arsénico al 0'1% ó menos, (80), (87), (90), (91), (92), (93).

Método Montecatini-Edison

El primer trabajo data de 1,968. Se trata de un perfeccionado

miento del antiguo método Montecatini, y se caracteriza por las siguientes etapas:

- prerreducción parcial en hornos de lecho fluidizado inyectando, en presencia de cloruros, fuel oil y aire. Esta etapa efectúa una eliminación de plomo y, principalmente, arsénico. En piritas con bajos contenidos en hierro, puede efectuarse a continuación una tostación magnetizante, ya que el producto de la reducción es magnetita.

- las cenizas parcialmente reducidas se tratan en hornos de cloruración volatilizante, con una mezcla de aire y cloro gas, con lo cual los cloruros de metales no férreos se volatilizan. Estos cloruros se recogen por disolución, se precipitan y tratan hidrometalúrgicamente para la recuperación de los no férreos.

- las cenizas que salen de los hornos se someten a aglomeración, para su posterior uso siderúrgico.

Estos procesos han sufrido variaciones en las temperaturas, flujos y tiempos de residencia, respetando el esquema convencional.

Mediante este proceso se trataron piritas españolas a escala semiindustrial en Italia. Las principales ventajas son la buena eliminación de arsénico, antimonio, plomo y cinc, (94), (95), (96).

Método VIP (C.E.E.I.)

Este procedimiento se ha desarrollado enteramente en Francia, por la Compagnie Europeenne d'Equipement Industriel.

Se basa en un tratamiento de las cenizas de pirita en un horno de lecho fluidizado, inyectando directamente cloruro de hidrógeno, para formar los cloruros volátiles de los metales no férreos. La corriente de gas de fluidización y la temperatura

adecuada, (800°C), se logra por combustión de gas natural ó productos petrolíferos. Debido a que la atmósfera es reductora, las cenizas descargadas contienen un 80% de magnetita, que puede ser peletizada por los procedimientos convencionales.

Los porcentajes de extracción de metales no férreos son los siguientes: Cu: 85-95%; Zn: 90%; Pb: 90%; As: 90%.

La necesidad de aglomeración es, quizá, junto con la exigua experiencia, la más notable limitación de esta técnica, (87).

Método Kowa-Seiko

Método experimentado en Japón por la compañía Kowa-Seiko Co. Ltd, y desarrollado a escala industrial. En 1.975 la factoría de Tobata producía 240.000 t de pelets por año.

La materia prima que se emplea en esta planta, proviene de concentrados de flotación de mineral extraído por la Cía Dowa-Mining en Kosaka y Hanoaka. El concentrado de piritas se tuesta en un tostador Fluosolid, siendo el contenido de los elementos minoritarios en las cenizas, el siguiente:

0'37% S; 0'49% Cu; 0'14% Pb; 0'48% Zn; 0'04% As;.

Las cenizas procedentes del reactor de tostación se enfrían hasta 60°C, se riegan con una disolución de cloruro cálcico y, posteriormente, se molturan en un molino de bolas. Los pelets formados se secan a 250°C y se tratan en un horno rotatorio con calentamiento en atmósfera oxidante hasta 1.250°C. El CaSO_4 formado durante la tostación, se descompone a 1.250°C en CaO , SO_2 y O_2 . El tamaño de los pelets obtenidos oscila entre 10-15 mm de diámetro.

El calor necesario para este proceso lo proporciona la combustión del gas de alto horno, ó mezcla de este gas con gas de síntesis, por ello estas plantas han de estar próximas a una Siderurgia ó a un gran complejo químico.

Este proceso proporciona buenos resultados con minerales de bajos contenidos metálicos. La aplicación a las cenizas de pirita españolas no está demostrada para un tratamiento total, aunque parece ser interesante como segunda etapa.

La recuperación de metales preciosos permite amortiguar los costes de la operación.

Existen en la actualidad varias plantas en funcionamiento en Japón y una en USA, con una capacidad de un millón de toneladas anuales, y otras varias plantas en proyecto y en construcción, (80), (90), (97), (98), (99).

Siguiendo la técnica de este proceso, se ha experimentado en varias naciones, a nivel de planta piloto e industrial, con ligeras variaciones sobre el esquema citado anteriormente, (100), (101), (102), (103), (104), (105).

4.3 Peletización de minerales de hierro y concentrados

4.3.1 Antecedentes

Los primeros estudios sobre briqueteado y sinterización de finos de minerales de hierro para su aprovechamiento en el horno alto, se iniciaron a principios de este siglo. Años más tarde se inició el estudio de la peletización como una alternativa a la sinterización, principalmente para materiales de tamaño muy fino.

El briqueteado consiste en comprimir los finos en forma de briquetas, con la adición de agua y un ligante. Estas briquetas se pueden usar directamente ó después de sufrir un tratamiento térmico de cocción. Su uso se limita a casos muy especiales dado que los costes de la operación son relativamente elevados y la capacidad de producción de las plantas correspondientes es muy limitada.

La sinterización se basa en el calentamiento de los finos a una temperatura ligeramente por encima del punto de ablandamiento y próxima a la de fusión suficiente para que, con la ayuda de carbón adicionado previamente, se produzca la unión por difusión en los puntos de contacto de partículas adyacentes. De esta forma se obtienen productos muy porosos que favorecen la reducción posterior, y muy resistentes. Por este procedimiento puede alimentarse la máquina de sinterización con partículas de hasta 9 mm.

La peletización se caracteriza por la obtención de unas bolas, denominadas pelets, que son secadas y cocidas a temperaturas entre 1.250-1.350°C, produciéndose la unión entre las partículas por recristalización y crecimiento de grano. Se obtiene de esta forma la resistencia mecánica adecuada para su uso posterior, (88), (106), (107), (108).

Paralelamente a la peletización por recristalización a elevada temperatura, se han desarrollado otros procedimientos que utilizan endurecedores y cuya resistencia mecánica se obtiene por reacción hidráulica ó hidrotermal. En estos casos la temperatura de cocción no supera los 250°C. El proceso Grancold utiliza cemento como endurecedor y se requieren unos 28 días para obtener una resistencia mecánica óptima. En los procesos COBO y MTU las bolas se endurecen sometiénolas durante 1-5 horas a una presión de 16 bar en autoclave y temperaturas entre 150-250°C.

La viabilidad de estos procesos es muy limitada. En el primero se tarda mucho tiempo en obtener unos pelets con la resistencia mecánica suficiente para su utilización en el horno alto, y en los segundos esta resistencia está por debajo de los valores requeridos.

La primera patente sobre peletización data de 1.912, y versa sobre los trabajos desarrollados por G. Anderson en Suecia. En 1.913 aparece en Alemania otra patente sobre peletización de finos de minerales de hierro que se aglomeran con agua y endurecen a baja temperatura. Este procedimiento tiene como desventaja fundamental frente al de cocción a temperaturas elevadas, su largo tiempo de consolidación como ya se ha indicado anteriormente.

La primera planta piloto se puso en funcionamiento en Alemania en 1.926, con una capacidad diaria de 120 toneladas, que funcionó con altibajos hasta 1.937.

En 1.943, a raíz de la demanda de acero que se produjo como consecuencia de la segunda guerra mundial, se inició en Mesabi Range(USA), el estudio sobre la aptitud a la peletización de finos procedentes de la trituración de las taconitas, cuya especie fundamental es magnetita.

En 1.946 en Suecia, se construyeron pequeñas industrias dedicadas a la peletización, aplicando los pelets obtenidos a la reducción directa en hornos adecuados.

En 1.960, la producción de pelets en USA ascendía a 12 millones de toneladas, incrementándose sucesivamente cada año, hasta que en 1.968, se llegó a obtener los 35 millones de toneladas.

La producción de pelets en 1.963 a nivel mundial, alcanzaba el 10% de la producción total de minerales de hierro, llegando al 20% en 1.975, con una producción global de 200 millones de toneladas de pelets, (106), (108), (109), (110).

En la tabla 5 puede seguirse la evolución en la contribución de diversos materiales en la producción de hierro: mineral todo-uno, sinters y pelets, (108).

T A B L A 5

Contribución de diferentes materiales en la producción de Fe

| Año | Mineral 10 ⁶ t | Sinters 10 ⁶ t | Pelets 10 ⁶ t |
|-------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 1.960 | 260 | 200 | 20 |
| 1.970 | 425 | 460 | 125 |
| 1.978 | 500 | 600 | 300 |

4.3.2 Mecanismos de peletización

Los aglomerados obtenidos por peletización de un mineral ó concentrado de hierro, deben reunir unas condiciones mínimas para su utilización en el horno alto ó reducción directa, que podrían resumirse como sigue, (106), (108):

- a) el tamaño de los pelets debe ser uniforme y en un rango entre 9-15 mm de diámetro,
- b) la porosidad debe ser elevada y uniforme, que permita una buena permeabilidad a los gases de reducción,
- c) resistencia mecánica elevada y uniforme, con baja tendencia a la abrasión, y que permitan buenas condiciones de manipulación para el transporte,
- d) los pelets deben presentar buena reductibilidad.

La formación de los pelets para la obtención de las características indicadas, se lleva a cabo en dos etapas: en la primera se obtienen las bolas verdes y en la segunda tiene lugar el secado y endurecimiento de las mismas.

Las bolas verdes se obtienen por rodamiento de las partículas de mineral humedecido con agua, en un tambor ó disco rotativo inclinado.

Diversos autores, (107), (108), (109), (110), han estudiado el mecanismo de consolidación de las bolas verdes. Este mecanismo parece transcurrir de la forma siguiente:

Cuando se ponen partículas individuales de un mineral en contacto con agua, se forma una fina película líquida en la superficie de aquellas, tal como se indica en la figura 22A. Entre las partículas recubiertas de esta película aparecen puentes de líquido debidos a la tensión superficial de la película de agua,

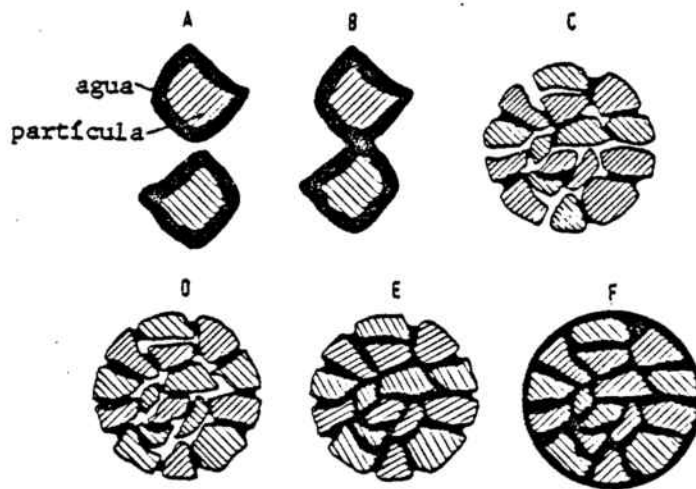


Figura 22 - Esquema de la formación de las bolas verdes

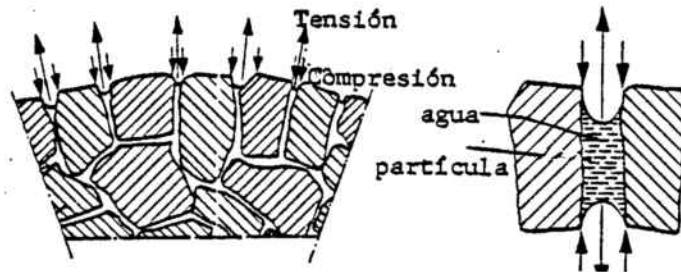


Figura 23 - Influencia de las fuerzas capilares en los mecanismos de enlace

figura 22B. Estos enlaces por puentes de líquido no son suficientes para dotar a las bolas de la resistencia necesaria para su tratamiento subsiguiente. Debido al movimiento de giro del tambor, las partículas aglomeran, obteniéndose la estructura que refleja la figura 22C, en la que coexisten los enlaces por puentes de líquido y los enlaces por capilaridad. Esta estructura evoluciona hacia la que muestra la figura 22D, al distribuirse más uniformemente el agua entre poros e intersticios que todavía existen entre las partículas individuales. La figura 23 muestra la influencia de la capilaridad en los mecanismos de enlace.

La resistencia óptima se obtiene al formarse el menisco cóncavo, cuando se han rellenado los vacíos que todavía quedaban en la bola, con agua. La tensión por capilaridad es la causa de la resistencia en las bolas verdes. La forma que presenta en estas condiciones se refleja en la figura 22E.

Si se añade más agua en los pelets obtenidos en las condiciones óptimas de resistencia, los vacíos cóncavos de la superficie se llenan con lo que desaparecen los enlaces por capilaridad, manteniéndose activos los correspondientes a la tensión superficial, con una disminución en la resistencia de la bola, figura 22F, que evoluciona hacia un material fangoso.

La formación de las bolas verdes se complementa por la acción de compresión derivada del movimiento rotativo del disco ó tambor.

Las propiedades mecánicas de los pelets se pueden incrementar con la adición, durante la formación de las bolas verdes, de aglomerantes. El más usado es la bentonita. Su misión fundamental consiste en envolver los granos de mineral con una película de agua, debido a la propiedad que tiene la bentonita

de formar geles de cinco a seis veces su propio peso e incrementar su volumen diez veces.

Otros aditivos no tienen influencia en los mecanismos de enlace, referentes a la formación de las bolas verdes. Su función es la de cambiar la composición química de los pelets endurecidos. Tal es el caso de los minerales básicos, cal, cloruro cálcico, calcita, dolomita.

Estos reactivos, a elevadas temperaturas reaccionan con la ganga ó con el óxido de hierro, dando lugar a la formación de ferritos de calcio.

El cloruro cálcico tiene un comportamiento análogo al que presentan los demás compuestos de este metal. Sin embargo, su uso principal se ha extendido para la obtención de los cloruros metálicos presentes como impurezas en los minerales de hierro.

Para el endurecimiento de las bolas verdes, el método más ampliamente usado es el de cocción. Consiste en el calentamiento de la carga hasta temperaturas algo por debajo del punto de ablandamiento. Este calentamiento tiene lugar en dos fases: en la primera se procede al secado de las bolas verdes y en la segunda tiene lugar la cocción propiamente dicha.

En los pelets secos, no existen enlaces por puentes de líquido entre las partículas sólidas individuales; aparecen fuerzas de adhesión y tensión. Asimismo, pueden coexistir fuerzas de adhesión molecular si la distancia entre los granos de mineral es suficientemente pequeña. Pueden considerarse también las fuerzas de Van der Waals, (108), (111).

La fase de cocción proporciona a la carga de pelets las características necesarias para su transporte a las unidades de procesado, y su resistencia mecánica al tratamiento metalúrgi-

co subsiguiente. Los pelets ganan consistencia durante la cocción debido a la formación de uniones entre los granos de mineral. Este proceso tiene lugar a una temperatura inferior a la de fusión de los óxidos de hierro, manteniendo así la red de microporos prácticamente inalterada.

La formación de las uniones entre partículas viene dada en función de dos tipos de transformaciones decisivas: la formación de enlaces de hematites intergranular y la correspondiente a enlaces por escoria, dependiendo en este último caso del contenido de ganga. La formación de los enlaces por recristalización de la fase hematítica, tiene lugar a temperaturas de 1.250°C para materiales de origen magnetítico y a unos 1.350°C para los de origen hematítico. En ambos casos los granos primitivos son angulosos, (106), (112), (113).

Hasta llegar a estas temperaturas, las transformaciones producidas son debidas a reacciones de la ganga entre sí y con los óxidos de hierro, en estado sólido. Ello da lugar a la formación de una red alrededor de los granos de óxidos de hierro, que ocasiona el que dichos granos entren en contacto entre sí a mayores temperaturas, comportando un redondeamiento de los granos primitivos, (111), (112).

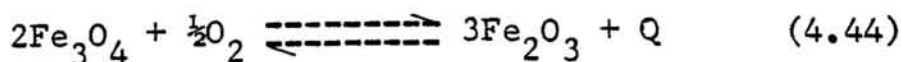
Para la obtención de pelets, puede utilizarse cualquier mena de hierro cuyos elementos minoritarios estén, en contenido, por debajo de los límites exigibles. La resistencia mecánica más elevada y las mejores propiedades se obtienen con pelets de hematites, por lo que, ante la utilización de otra mena de hierro es aconsejable que, antes de la consolidación, sea sometida a un ciclo de calentamiento adecuado para su transformación a hematites. De esta forma, la magnetita, siderosa y pirita, se transformarán en hematites por tratamiento en at-

mósfera oxidante. La limonita se transforma en hematites por deshidratación.

El mecanismo de la oxidación de magnetita a hematites no se ha clarificado en su totalidad. Se ha considerado, (114), que la oxidación a baja temperatura está controlada por la baja velocidad de reacción de la magnetita con oxígeno. A partir de la temperatura para la cual la velocidad de oxidación es suficientemente alta y, hasta la temperatura de reblandecimiento, la reacción estará controlada por la difusión del gas a través de los poros del pelet. Por encima de la temperatura de reblandecimiento, el control estará en la lenta difusión del oxígeno a través de la capa semifundida. Para conseguir un mayor grado de oxidación compatible con un tratamiento térmico corto, deberá procederse a un rápido calentamiento de la magnetita hasta la temperatura de máxima oxidación, permaneciendo en ella el tiempo necesario para completar la transformación.

Hay que tener en cuenta, sin embargo, que a temperaturas cercanas a 1.100°C y superiores y, en presencia de sílice, está favorecida la reacción de ésta con magnetita para formar fayalita, silicato ferroso, que funde alrededor de los 1.100°C, pudiendo obturar la red de microporos de los pelets, e impedir la oxidación de la magnetita presente y, además, cualquier flujo de gas en un tratamiento posterior.

Otros autores, (81), (111), consideran que la oxidación tiene lugar en dos etapas, obteniéndose en la primera γ -Fe₂O₃, maghemita, y en la segunda la transformación de ésta en hematites, α -Fe₂O₃. La primera etapa es más rápida que la segunda, siendo la reacción global:



el valor del calor desprendido, Q , es de 260 KJ/mol.

Esta oxidación suministra el 50% del calor requerido en la consolidación de los pelets, por lo que en este caso la temperatura de cocción es inferior a la necesaria para la consolidación de pelets hematíticos. Así, los pelets de origen magnético presentan una resistencia, por término general, de 1.100 N/pelet, mientras que los hematíticos llegan solamente a unos 200 N/pelet.

A 1.250°C se intensifican los puentes entre las partículas de hematites presentes, procedentes de la oxidación de magnetita, de manera que se produce recristalización y redondeamiento de los granos cristalinos.

Para materiales hematíticos, el endurecimiento tiene lugar en una sola etapa y se debe a la recristalización de los granos de hematites originales. La temperatura de recristalización es más elevada puesto que con este material no hay aportes de calor como ocurre en el caso de utilizar materiales magnéticos.

La temperatura óptima para la recristalización de la hematites es de 1.320°C. A temperaturas cercanas a 1.400°C se inicia la disociación de la hematites en magnetita y oxígeno, según la reacción que viene representada por el equilibrio (4.44), lo que provoca la disminución de la resistencia mecánica de la masa de pelets. Esta disociación se produce a temperaturas más bajas en pelets con contenido en aditivos básicos. Ello parece ser debido a la formación de ferritos de calcio, cuya reacción es exotérmica y el calor desprendido favorece la citada disociación, (115).

En la utilización de pelets de elevada pureza, se han observado ciertas dificultades operacionales, que se atribuyen

al esponjamiento de los mismos. Esto se puede reducir con un ligero incremento en el contenido de ganga que favorece la unión de los granos por puentes de escoria. Debido a la aparición de dichos puentes, se mantiene la resistencia a la compresión de los pelets durante el período de calentamiento hasta la temperatura de cocción, previo a la recristalización de la hematites. Un exceso de fase vitrificada puede retardar e inhibir los mecanismos de recristalización, (106), (113).

Estos enlaces por escoria proceden de las reacciones entre los componentes ácidos, SiO_2 y Al_2O_3 , y los componentes básicos CaO y MgO . También se producen reacciones entre estos componentes y los óxidos de hierro. La reacción de la sílice con compuestos de Fe(II) da lugar a la formación de fayalita, silicato ferroso, si hay defecto en la cantidad de cal respecto a la cantidad de sílice. Este compuesto presenta una velocidad de reducción muy baja. Si el material de partida es hematítico, no se forma fayalita y la sílice permanece inalterada y ligeramente coloreada de rojo debido a la difusión de hierro(III) en la red de sílice, (115), (116).

Si la cal está en exceso respecto a la sílice, la reacción que tiene lugar produce ferritos de calcio. Nisquint, (111) cree que la formación y precipitación de ferritos de calcio se debe a la entrada de pequeñas cantidades de CaO en la red de magnetita a elevada temperatura. A temperaturas más bajas durante el enfriamiento la magnetita rechaza la cal, precipitando ferritos de fórmula: $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. En función del diagrama de equilibrio $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ se desprende que, durante la etapa de cocción a 1.220°C , las fases predominantes existentes son hematites y diferrito cálcico, $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$. El diagrama prevee la transformación de diferrito

a ferrito, $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, y hematites, cuando se baja la temperatura 1.155°C , pero esta fase solo se detecta después de un prolongado calentamiento a 1.000°C . Esta última fase vítrea es la más interesante para la producción de pelets, (111), (115), (117).

A 1.000°C , la sílice y la cal reaccionan en estado sólido para formar ortosilicato, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Puede formarse también el $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. El que se forme uno u otro depende del índice de basicidad. El primero se forma para una basicidad de 0'9 y el segundo para una basicidad de 1'8. Para índices inferiores a 0'9 se forma un silicato vítreo cuya fase mineralógica definida es difícil de identificar, mientras que contenidos superiores a 1'8 dan lugar a la formación de ferritos de calcio. Sin embargo, los límites reales para dichas combinaciones vendrán indicados por el tipo de sílice y las cantidades de Al_2O_3 , K_2O , y Na_2O , así como por la homogeneización del material durante la formación de las bolas verdes que determina la basicidad en cada zona en particular. Esta dependencia se pone de manifiesto al detectarse ferritos a basicidades próximas a 1, (111), (118).

Finalmente, es importante llevar a cabo un enfriamiento progresivo de la carga de pelets, puesto que con un enfriamiento demasiado rápido, puede dañarse la estructura cristalina de la fase hematítica y las fases vítreas obtenidas durante la cocción.

4.3.3 Algunos aspectos de la reducción en estado sólido de minerales de hierro.

Los procesos de reducción de minerales de hierro en estado sólido se han desarrollado como una alternativa a la utilización del horno alto. Este presenta elevados costes de operación y mantenimiento y requiere la utilización de un combustible,

coque, cuya obtención a partir de otros combustibles es relativamente costosa. La reducción en estado sólido, además del ahorro energético que representa la obtención de hierro a temperaturas por debajo del punto de reblandecimiento de sus óxidos, utiliza toda clase de combustibles, desde el gas natural hasta diferentes formas de carbón, siendo los costes de operación y, sobre todo de mantenimiento, mucho más bajos que los del horno alto.

Cuando se utiliza un combustible derivado del carbón, el reductor de los óxidos de hierro es el CO. El carbono, al estar en estado sólido, limita la reducción a las zonas de contacto, incluso a temperaturas elevadas, por lo que la transformación de los óxidos en hierro metálico corre a cargo en su mayor parte a través del CO. A temperaturas más bajas, el CO puede descomponerse en carbono y CO_2 , (reacción de Boudouard, subapartado 4.1.1). Sin embargo, aún en estas condiciones, puede obtenerse una presión parcial de CO lo suficientemente elevada para llevar a cabo la reducción.

El conjunto operacional descrito en el subapartado 4.3.2, está encaminado a la obtención de unos pelets que presenten una buena reductibilidad y suficiente resistencia mecánica durante la reducción.

En las reacciones de reducción de óxidos de hierro a baja temperatura, (500-600°C), y bajos potenciales de reducción, etapa que presenta similitud con la primera fase de reducción en el horno alto, los pelets que presentan un índice de basicidad elevado, sufren desintegración en su mayor parte debido al aumento de volumen producido por la formación de magnetita microporosa. Esto se debe al debilitamiento de los puentes del diferrito cálcico que tiene lugar a bajas temperaturas y me-

dios ligeramente reductores, debido a la descomposición del diferrito cálcico en magnetita y ferritos ternarios.

Las estructuras de fases vítreas homogéneas, pelets con un índice de basicidad en la zona ácida, no se ven afectadas por la reducción a baja temperatura. Para cantidades suficientes de ganga, ésta puede absorber las tensiones creadas durante dicha reducción a magnetita, con lo que se mantiene la estructura inicial.

A temperaturas elevadas, (alrededor de 1.000°C), la magnetita formada en la primera etapa de reducción, adquiere una estructura más densa que la obtenida a bajas temperaturas. En estas condiciones, la reducción de hematites a magnetita, no va acompañada de variaciones de volumen significativas. Sin embargo, en la transformación wüstita-hierro metálico pueden producirse expansiones anormales si las concentraciones de escoria no son las adecuadas, debido a la precipitación del hierro metálico en forma de agujas denominadas whiskers, a partir de la fase wüstita, que provocan dicha expansión.

Si la reducción se lleva a cabo en condiciones no isotérmicas, es decir, con un calentamiento progresivo de los óxidos de hierro, se forma una fase de wüstita microporosa, que no comporta un incremento de volumen apreciable pero que, conduce a un aumento en el número de puntos activos que pueden dar lugar potencialmente a la nucleación de hierro. Esta nucleación es más uniforme, al crecer en numerosos puntos del pelet y, en consecuencia, el comportamiento del mismo durante la transformación wüstita porosa-hierro, será diferente que cuando se trata de wüstita compacta, (81), (111), (117).

Otro reductor utilizado para la reducción de óxidos de hierro, es el hidrógeno que presenta la ventaja de que sus condiciones óptimas se sitúan, en cuanto a temperatura se refiere, por debajo del CO.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Estudio del mineral

Este estudio se ha llevado a cabo sobre tres muestras distintas de mineral. La primera corresponde a mineral de gossan molido, antes del tratamiento de cianuración, (cabeza), la segunda al mismo mineral después de dicho tratamiento, (colas), ambas muestras representativas del mineral tratado en la planta de cianuración de Riotinto a lo largo de 1.974. La tercera muestra corresponde a mineral de gossan de cola tratado en el año 1.975.

Cada una de estas muestras está constituida por cantidades de mineral tamizadas día a día en la planta de cianuración, antes y después del tratamiento en un período de tiempo significativamente grande, doscientos días ó más. Estas cantidades de mezclan y homogeinizan, procediéndose al final a una filtración en filtros a presión, dada la naturaleza arcillosa del material y a la dificultad y lentitud de filtrado por otros sistemas. Finalmente se secan, constituyendo este producto final las muestras representativas que se han citado.

5.1.1 Análisis por fluorescencia de rayos X

Condiciones de trabajo:

Muestras 1 y 2- mineral de cabeza y cola, respectivamente, año 1.974.

Tubo: wolframio; 45 KV; 20 mA; cristal LiF

contador: centelleo; 1'2 KV; 10^3 cps;

tiempo conteo: 4;

utilización de vacío; atenuación: 5;

Muestra 3- mineral de cola, año 1.975. Elementos pesados

Tubo: wolframio; 45 KV; 20 mA; cristal LiF

contador: centelleo; 1'2 KV; $2 \cdot 10^3$ cps;

tiempo conteo: 4; utilización de vacío;

discriminación: I; atenuación: 2;

Muestra 3- mineral de cola, año 1.975. Elementos ligeros

Tubo: wolframio; 45 KV; 20 mA; cristal yeso

contador: gas; 1'7 KV; 10^3 cps;

tiempo conteo: 10; utilización de vacío;

discriminación: I; atenuación: 2;

Datos experimentales:

De acuerdo con los picos detectados y las intensidades de los mismos, se han obtenido los resultados siguientes:

Muestra 1- elementos pesados: ver tabla 6

- elementos mayoritarios: hierro

- " minoritarios 1º orden: plomo, arsénico

- " " 2º " : cobre, cinc, antimonio,
estaño

- trazas: plata, níquel.

Muestra 2- elementos pesados: ver tabla 7

- elementos mayoritarios: hierro

- elementos minoritarios 1º orden: plomo, arsénico

- " " 2º " : cobre, cinc, antimonio

- trazas: níquel, cobalto, manganeso.

T A B L A 6

Fluorescencia de rayos X
 Mineral de gossan cabeza de cianuración: elementos pesados

| Elemento | 2θ | Línea | I |
|----------|-----------|---------------|-------|
| Sn | 12'5 | 1K φ | 35 |
| Sb | 13'5 | 1K α | 67 |
| Sn | 14'1 | 1K α | 50 |
| Ag | 16'1 | 1K α | 23 |
| Pb | 24'1 | 1L γ 1 | 47 |
| Sb | 27'0 | 2K α 1 | 25 |
| Pb | 28'3 | 1L β 1 | > 100 |
| As | 30'5 | 1K β | 44 |
| As | 34'0 | 1K α | > 100 |
| Pb | 34'0 | 1L α 1 | > 100 |
| Cu | 40'5 | 1K β | 15 |
| Zn | 41'8 | 1K α | 15 |
| Cu | 44'9 | 1K α | 58 |
| Fe | 51'8 | 1K β | > 100 |
| Fe | 57'6 | 1K α | > 100 |

T A B L A 7

Fluorescencia de rayos X
 Mineral de gossan cola de cianuración: elementos pesados

| Elemento | 2θ | Línea | I |
|----------|------|-------------------|-------|
| Sb | 13'3 | 1K _α | 34 |
| As | 30'3 | 1K _β | 25 |
| As | 33'9 | 1K _α | 80 |
| Pb | 33'9 | 1L _{α 1} | 80 |
| Zn | 37'5 | 1K _β | 31 |
| Cu | 40'3 | 1K _β | 33 |
| Zn | 41'7 | 1K _α | 33 |
| Cu | 44'9 | 1K _α | > 100 |
| Fe | 51'7 | 1K _β | > 100 |
| Co | 52'7 | 1K _α | 33 |
| Fe | 57'5 | 1K _α | > 100 |
| Mn | 62'8 | 1K _α | 17 |
| Pb | 71'3 | 2L _{α 1} | 14 |

Muestra 3- elementos pesados: ver tabla 8

- elementos mayoritarios: hierro
- " minoritarios 1º orden: plomo, arsénico
- " " 2º " : cobre, cinc, estaño
- trazas: antimonio, bismuto, níquel.

Muestra 3- elementos ligeros: ver tabla 9

- elementos mayoritarios: hierro, silicio
- " minoritarios 1º orden: calcio, bario, azufre.

Los análisis por fluorescencia de rayos X se han realizado en un aparato Siemens modelo Kristalloflex 4. En las tablas indicadas se incluyen únicamente los picos más importantes de cada uno de los elementos detectados.

5.1.2 Análisis por difracción de rayos X

Este análisis se ha llevado a cabo sobre dos muestras. La primera, muestra 3, se refiere al mineral de gossan de cola, año 1.975. La segunda, muestra 4, corresponde al residuo insoluble procedente de un ataque exhaustivo del mineral anterior con ácido clorhídrico concentrado, (R.i.).

Condiciones de trabajo:

Muestra 3:

método: goniométrico; tubo: cobre; 40 KV; 20 mA;

contador: proporcional; 1'7 KV; 10^3 cps;

tiempo conteo: 10; filtro: níquel; sin vacío;

discriminación: II; atenuación: 5;

T A B L A 8

Fluorescencia de rayos X
 Mineral de gossan cola cianuración 1.975: elementos pesados

| Elemento | 2θ | Línea | I |
|----------|-----------|-----------------|-------|
| Sn | 13'6 | $1K_{\beta}$ | 16 |
| Sn | 14'2 | $1K_{\alpha}$ | 13 |
| Pb | 28'3 | $1L_{\beta} 1$ | 34 |
| As | 30'6 | $1K_{\beta}$ | 14 |
| As | 34'0 | $1K_{\alpha}$ | 79 |
| Pb | 34'1 | $1L_{\alpha} 1$ | 79 |
| Zn | 41'9 | $1K_{\alpha}$ | 7 |
| Ni | 48'8 | $1K_{\alpha}$ | 5 |
| Fe | 52'0 | $1K_{\beta}$ | > 100 |
| Fe | 57'8 | $1K_{\alpha}$ | > 100 |

T A B L A 9

Fluorescencia de rayos X
 Mineral de gossan cola cianuración 1.975: elementos ligeros

| Elemento | 2θ | Línea | I |
|----------|------|-----------------|-------|
| Fe | 12'9 | 1K _β | > 100 |
| Fe | 14'3 | 1K _α | > 100 |
| Ba | 20'5 | 1K _α | 19 |
| Ca | 23'0 | 1K _β | 14 |
| Ca | 25'0 | 1K _α | 21 |
| S | 38'4 | 1K _β | 13 |
| S | 41'0 | 1K _α | 15 |
| Ba | 42'2 | 1K _β | 14 |
| Si | 55'5 | 1K _α | 22 |

Muestra 4:

Método: goniométrico; tubo: cobre; 40 KV; 20 mA;

contador: proporcional; 1'7 KV; $2 \cdot 10^3$ cps;

tiempo conteo: 10; filtro: níquel; sin vacío;

atenuación: 5; discriminación: II;

Datos experimentales:

Muestra 3: El análisis de esta muestra por difracción de rayos X pone de manifiesto la presencia de hematites, Fe_2O_3 ; α -cuarzo y goetita, $\alpha\text{-FeO(OH)}$, como componentes principales del mineral. Aparecen los picos más significativos de la plumbojarosita, $\text{Pb(Fe(OH)}_2)_6(\text{SO}_4)_4$, aunque alguno de ellos se encuentra solapado por los picos de alguno de los elementos mayoritarios. También se han detectado alguno de los picos que podrían corresponder a la scorodita, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ó a la farmacosiderita, $\text{Fe(AsO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, encontrándose para la detección exacta de los picos correspondientes problemas semejantes que para la detección de la plumbojarosita. No se han detectado ninguno de los picos mayoritarios correspondientes a las especies magnetita, lepidocrocita, anglesita, cerusita y óxido de plomo.

Muestra 4: El análisis llevado a cabo sobre esta muestra indica que la mayor parte del residuo insoluble en ácido clorhídrico concentrado, (R.i.), está formado por α -cuarzo. También, como componentes mucho menos importantes, se han detectado las especies, baritina, BaSO_4 , e ilmenita, $\text{TiO}_2 \cdot \text{FeO}$.

Los resultados de los análisis de ambas muestras se exponen en las tablas 10 y 11, respectivamente.

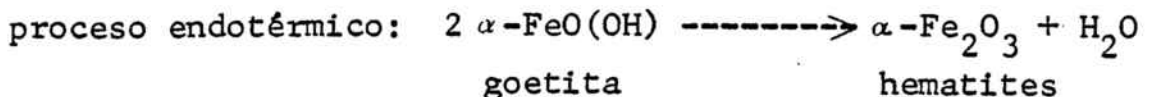
Los análisis por difracción de rayos X se han realizado en un aparato Siemens, modelo Kristalloflex 4. En las tablas indicadas se incluyen únicamente los picos más importantes de cada una de las especies detectadas. Para la resolución de los diagramas obtenidos se han utilizado las fichas ASTM.

5.1.3 Análisis térmico-diferencial

Estos análisis se han llevado a cabo sobre una muestra de mineral de gossan de cabeza y otra de cola, correspondientes al mineral tratado durante el año 1.974.

De las curvas obtenidas, figuras 24 y 25 se deducen las siguientes consideraciones:

- el material presenta una transformación debida a la presencia de goetita y que corresponde al pico endotérmico doble que aparece en ambas muestras, a temperaturas de 310 y 360°C. Estudios realizados por diversos autores, (119), indican que este pico varía según el tamaño de grano y aparece a temperaturas más bajas a medida que disminuye el tamaño de partícula. La transformación referida puede expresarse de la siguiente forma:



Las muestras bien cristalizadas de goetita dan un único pico endotérmico, aproximadamente a 380°C. Parece que el control de la reacción descrita anteriormente es por difusión, hecho por el cual, como se ha indicado anteriormente, la tem

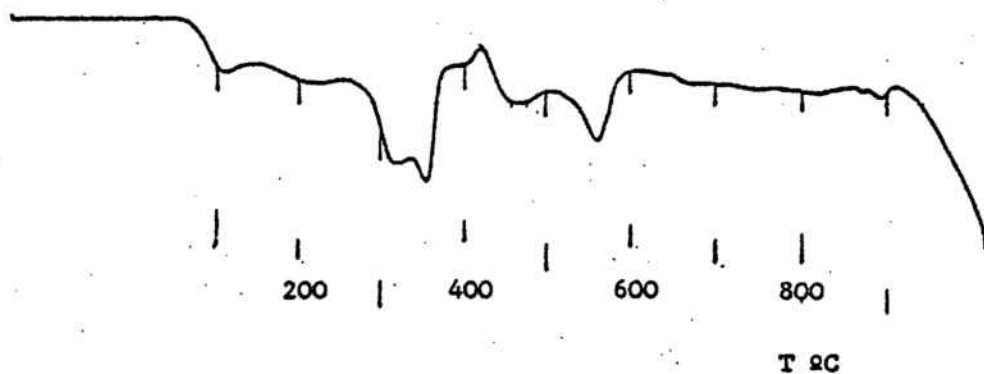


Figura 24 - Análisis térmicodiferencial: muestra de gossan cabeza de cianuración

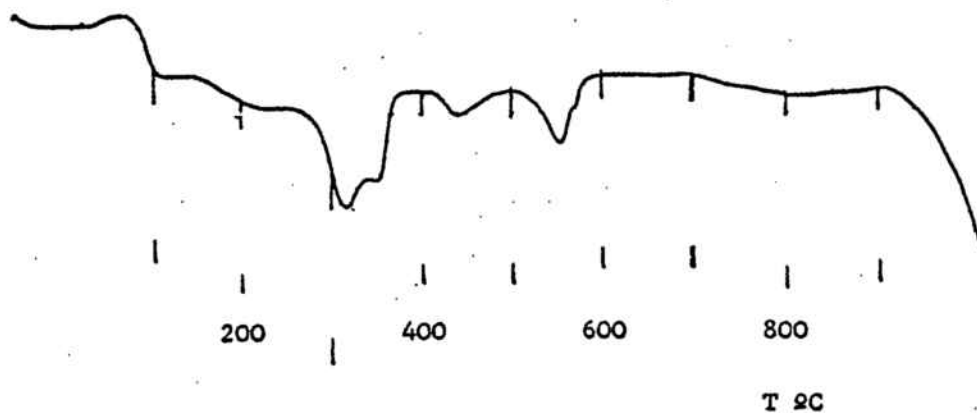


Figura 25 - Análisis térmicodiferencial: muestra de gossan cola de cianuración

T A B L A 10

Difracción de rayos X
 Mineral de gossan cola de cianuración: 1.975

| Componente | dÅ | 2θ | I |
|----------------|-------|------|----|
| α-cuarzo | 4'26 | 20'8 | 12 |
| goetita | 4'18 | 21'2 | 15 |
| α-cuarzo | 3'34 | 26'5 | 28 |
| plumbojarosita | 3'08 | 29'0 | 13 |
| hematites | 2'69 | 33'1 | 24 |
| goetita | 2'69 | 33'3 | 25 |
| hematites | 2'51 | 35'6 | 21 |
| goetita | 2'452 | 36'5 | 14 |
| goetita | 2'192 | 41'1 | 10 |
| plumbojarosita | 1'979 | 45'8 | 6 |
| hematites | 1'836 | 49'5 | 9 |
| plumbojarosita | 1'830 | 49'7 | 8 |
| α-cuarzo | 1'817 | 50'1 | 10 |
| goetita | 1'721 | 53'2 | 7 |
| hematites | 1'690 | 54'0 | 13 |
| α-cuarzo | 1'541 | 59'9 | 7 |
| hematites | 1'484 | 62'4 | 7 |
| hematites | 1'452 | 64'1 | 9 |

T A B L A 11

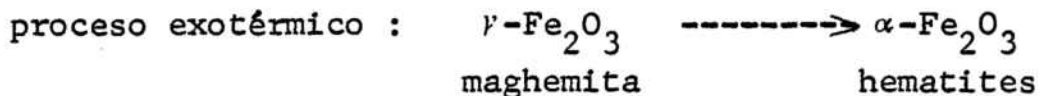
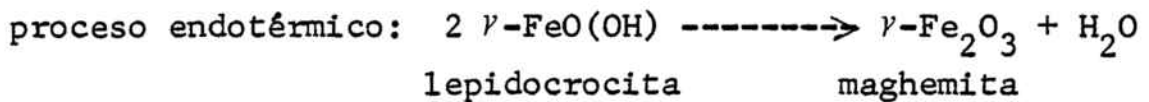
Difracción de rayos X

Residuo insoluble en HCl de mineral de gossan cola 1.975

| Componente | dÅ | 2θ | I |
|------------|-------|------|-----|
| α-cuarzo | 4'26 | 20'8 | 31 |
| baritina | 3'411 | 26'1 | 8 |
| α-cuarzo | 3'343 | 26'6 | 100 |
| baritina | 3'097 | 28'8 | 4 |
| ilmenita | 2'728 | 32'8 | 3 |
| ilmenita | 2'554 | 35'1 | 3 |
| α-cuarzo | 2'458 | 36'9 | 12 |
| α-cuarzo | 2'282 | 39'7 | 9 |
| baritina | 2'120 | 42'0 | 3 |
| ilmenita | 1'853 | 49'1 | 2 |
| α-cuarzo | 1'817 | 50'3 | 14 |
| α-cuarzo | 1'541 | 60'1 | 10 |

peratura correspondiente al pico varía marcadamente con el tamaño de partícula, (120).

- la segunda transformación corresponde a los picos endotérmicos en la región 310-360°C y el exotérmico que aparece en la muestra de cabeza a 420°C, que puede corresponder a lepidocrocita, según las ecuaciones siguientes, (119):



- A 560°C aparece un pico endotérmico en la muestra de cabeza y a 552°C en la de cola, que corresponden a la inversión termal $\alpha - \beta$ del cuarzo, que se produce normalmente alrededor de los 573°C. Esta variación en la aparición del pico puede ser debida a la presencia de otros componentes en el mineral. Algunos autores han comprobado la existencia de un espacioso rango del pico correspondiente a esta inversión, usando varias muestras de distintas fuentes geológicas, (121), (122).
- Finalmente, aparece un pico endotérmico a 464°C en la muestra de cabeza y a 440°C en la de cola, que podría corresponder a la deshidroxilación de algún caolín, (123), (124).

En resumen, se ha comprobado la presencia en el mineral de goetita y α -cuarzo y, probablemente, lepidocrocita y algún caolín, de acuerdo con los resultados obtenidos en este análisis.

5.1.4 Análisis termogravimétrico

Para la realización de este análisis, se han escogido dos muestras de mineral de gossan, una de cabeza y la otra de colas de cianuración, correspondientes al mineral tratado en 1.974.

Condiciones de trabajo:

peso de muestra: 500 mg

sensibilidad TGA: 100 mg plena escala

atmósfera: oxidante- con oxígeno

 neutra - con nitrógeno

 reductora-mezcla hidrógeno/nitrógeno

velocidad calentamiento: 5°C/min

Datos experimentes:

- atmósfera oxidante: Se observa en ambas muestras, (figuras 26 y 27), una primera pérdida de peso alrededor de 300°C que corresponde a pérdida de agua de dos especies distintas: goetita y lepidocrocita, (125), (126). Esta pérdida oscila entre el 2'2 y 3'2% en las distintas muestras analizadas. A 450°C y 525°C se observan dos pérdidas sucesivas del 1'8% en peso, que se atribuyen a la eliminación de agua de algún silicato ó caolín(127). A 1.050°C hay una fuerte reacción exotérmica de transformación estructural perteneciente a un caolín, (124).

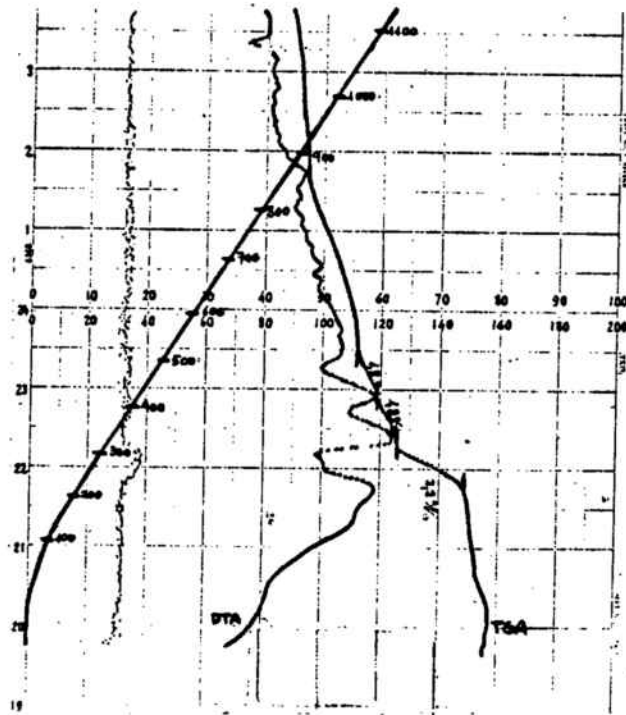


Figura 26 - Análisis termogravimétrico : muestra de gossan cabeza de cianuración

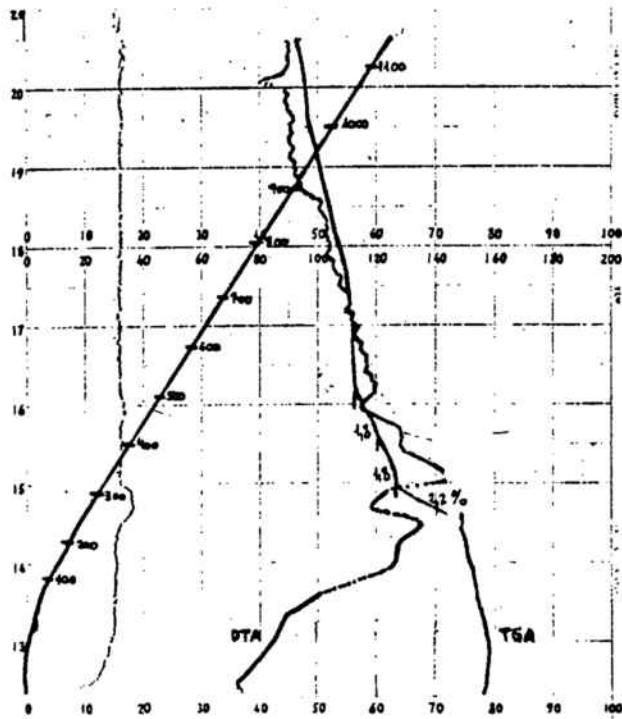


Figura 27 - Análisis termogravimétrico : muestra de gossan cola de cianuración

- atmósfera neutra : se observan las mismas transformaciones que en atmósfera oxidante.
- atmósfera reductora : A baja temperatura se mantienen las mismas transformaciones observadas en atmósfera oxidante. A 700°C se mantiene constante la temperatura durante un cierto intervalo de tiempo en el que se observa una pérdida de peso más acusada y que corresponde a la reducción de los óxidos de hierro, con pérdida, por tanto, de oxígeno.

5.1.5 Análisis por microsonda

Para la realización de este análisis se ha dispuesto de muestras de cabeza del año 1.974 y de cola de 1.975.

Método de trabajo:

- Determinación de arsénico y distribución de plomo, azufre y hierro: estas determinaciones se han llevado a cabo sobre una muestra de mineral de gossan de cola, año 1.975, en forma de pastilla. Para el arsénico se ha realizado directamente sin metalizar y para el plomo, azufre y hierro se ha metalizado con oro. Se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido que lleva incorporado un detector marca Philips modelo 500 por energía dispersiva de rayos X, proceso que permite discernir los rayos X procedentes de la muestra analizada, de acuerdo con sus distintas longitudes de onda. Este aparato pertenece al laboratorio de Metalurgia y Siderurgia de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Barcelona, (128).

- Determinación de plata y plomo y distribución de plomo, azufre y hierro: una primera determinación se ha llevado a cabo sobre una muestra de mineral de gossan cabeza de cianuración, 1.974. El análisis se ha realizado directamente sobre el polvo recubierto de una capa fina de carbón evaporado, intentándose la detección de plata y plomo.

La segunda determinación se ha llevado a cabo sobre una muestra de mineral de cola del año 1.975, en forma de pastilla. La metalización se ha realizado con carbón evaporado. Se ha pretendido establecer la relación existente entre el plomo, azufre y hierro en diversas zonas de la probeta. La determinación se ha realizado en un microscopio electrónico de barrido JEOL-JSM-50A del CENIM provisto de dos espectrofotómetros que permiten realizar microanálisis por el método dispersivo de longitudes de onda.

Observaciones realizadas:

- determinación de arsénico: la figura 28 representa la imagen electrónica de una zona del mineral de cola y la figura 29 la distribución de arsénico en dicha zona. De la observación de dicha figura se deduce que no hay concentración de arsénico en el mineral. En todas las zonas observadas se comprobó este mismo hecho.
- determinación de plata y plomo: no se ha detectado la presencia de plata en ninguna de las zonas observadas. En consecuencia, es probable que exista una distribución uniforme de la misma en el mineral, aunque no haya sido detectada, hecho que puede ser debido a su bajo contenido. Por otra parte, las figuras 30 y 32 muestran sendas imágenes electrónicas de diferentes granos del mineral de cabeza y las fi-

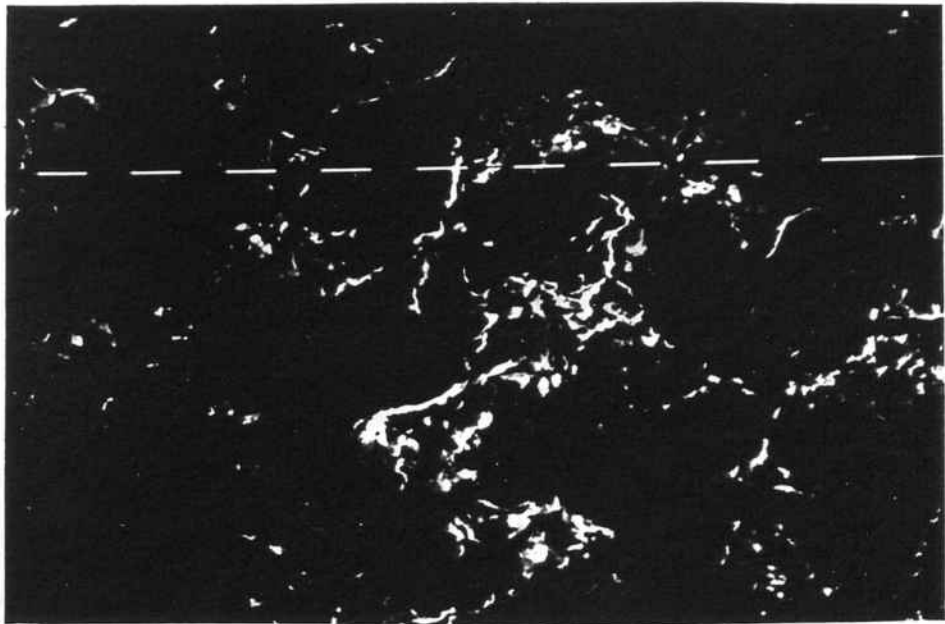


Figura 28 - Imagen electrónica 1250x

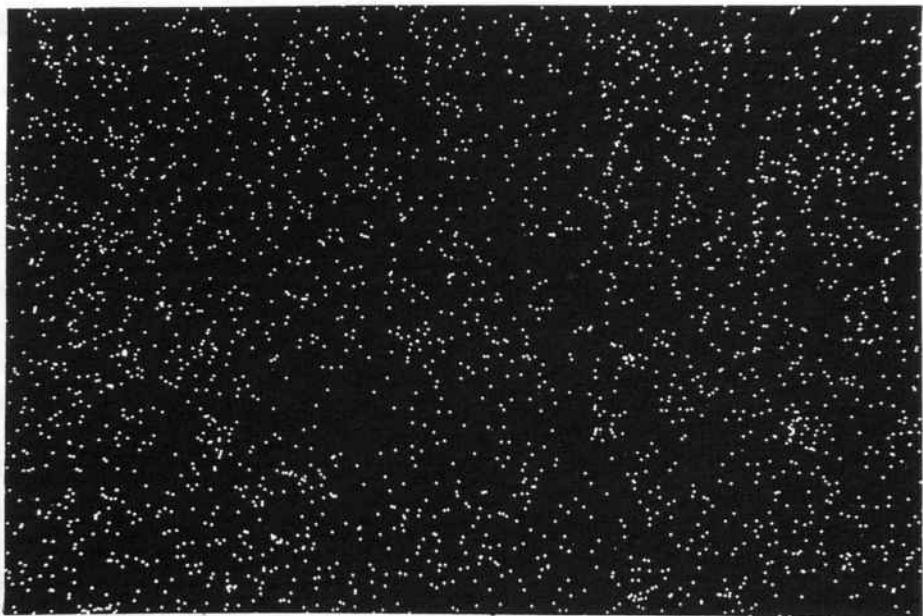


Figura 29 - Distribución de arsénico 1250x

guras 31 y 33 las distribuciones de plomo en cada una de las mismas. En ellas puede observarse una distribución homogénea de plomo en los granos de mineral.

- determinación de la distribución de plomo, azufre y hierro: las figuras 34 y 38 muestran las imágenes electrónicas de dos zonas distintas observadas. Las figuras 35, 36 y 37 reflejan las distribuciones de plomo, azufre y hierro, respectivamente, correspondientes a la primera zona. Las figuras 39, 40 y 41 las mismas distribuciones correspondientes a la segunda zona.

Del conjunto de estas imágenes se deduce que la distribución de plomo y azufre es uniforme en la matriz de óxidos de hierro, probablemente formando un compuesto definido. El azufre aparece, además, en zonas en las que el hierro está ausente. Ello puede ser debido a la formación por parte del azufre de otros compuestos en los que no intervenga el hierro.

5.1.6 Análisis químico

Este análisis se ha llevado a cabo sobre una muestra de mineral de gossan de cola, año 1.975, que corresponde al mineral utilizado para llevar a cabo la parte experimental de este trabajo. El análisis se ha realizado en base a los datos suministrados por la fluorescencia de rayos X, subapartado 5.1.1. Los resultados obtenidos vienen indicados en la tabla 12.

Los métodos analíticos utilizados para la obtención de estos resultados se incluyen en el anexo de este trabajo.

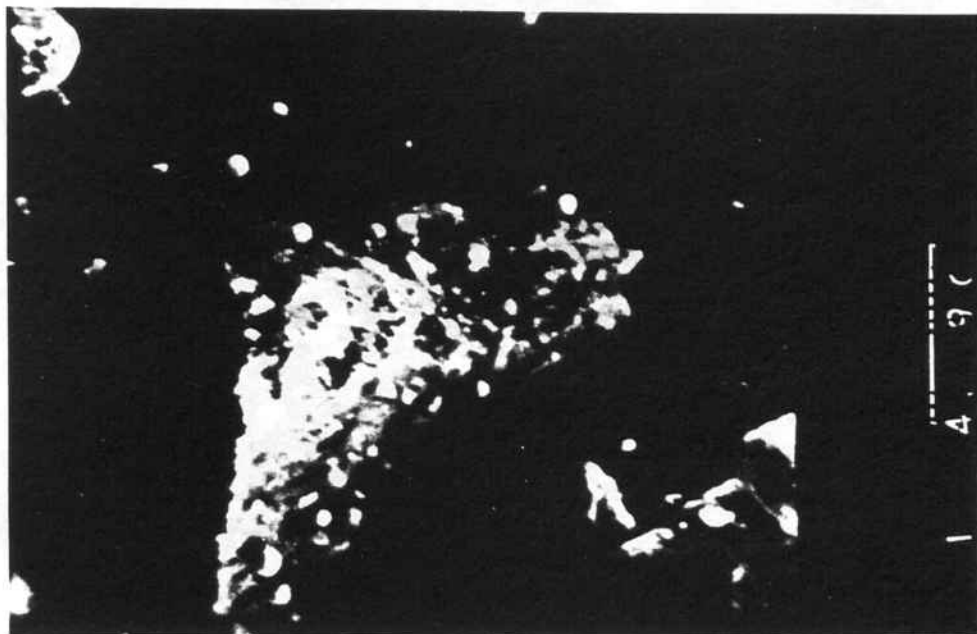


Figura 30 - Imagen electrónica 1000x

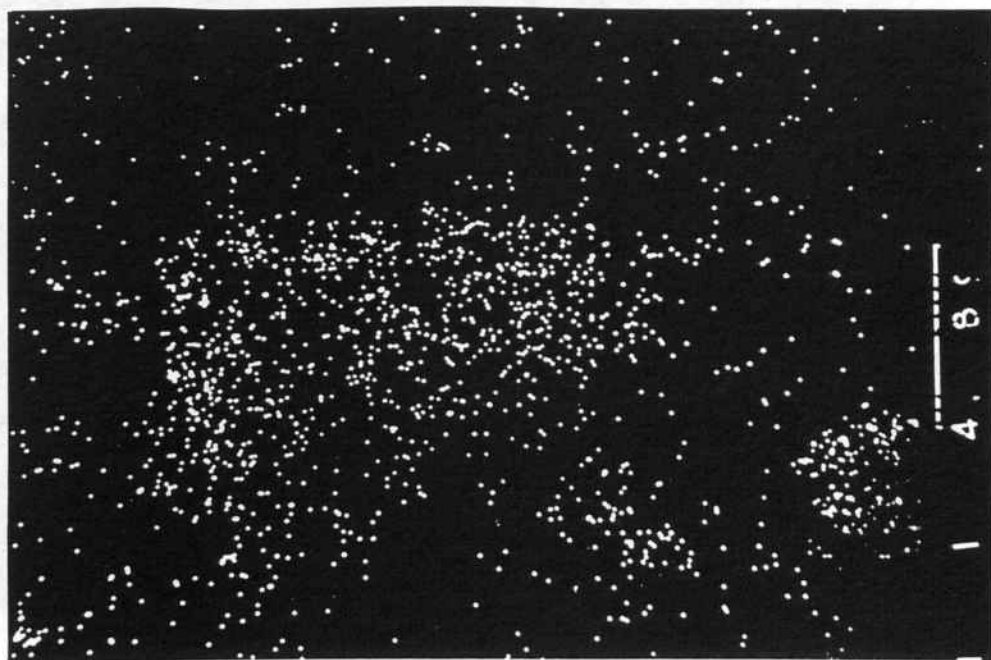


Figura 31 - Distribución de plomo 1000x

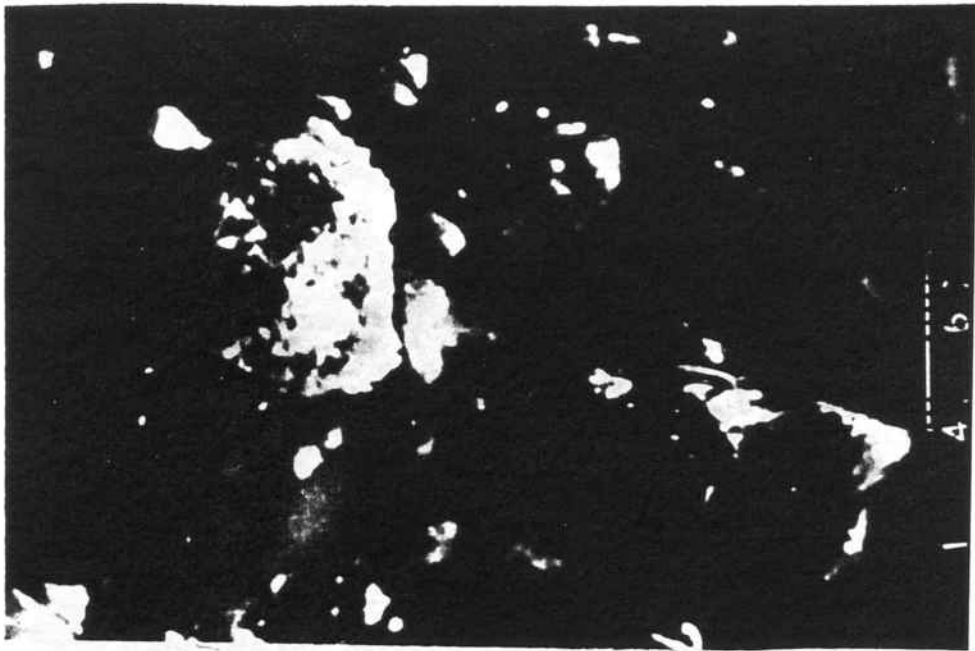


Figura 32 - Imagen electrónica 1000x



Figura 33 - Distribución de plomo 1000x

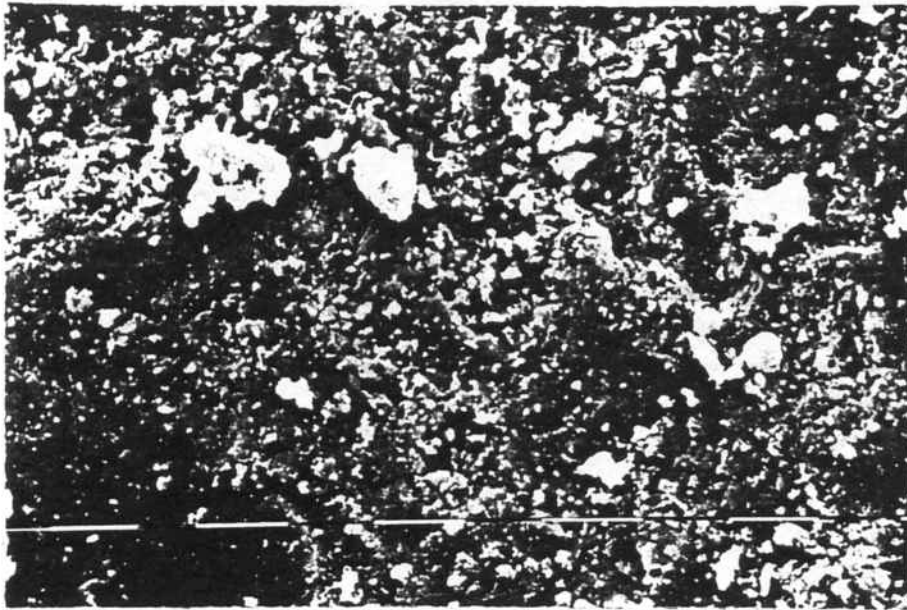


Figura 34 - Imagen electrónica 640x

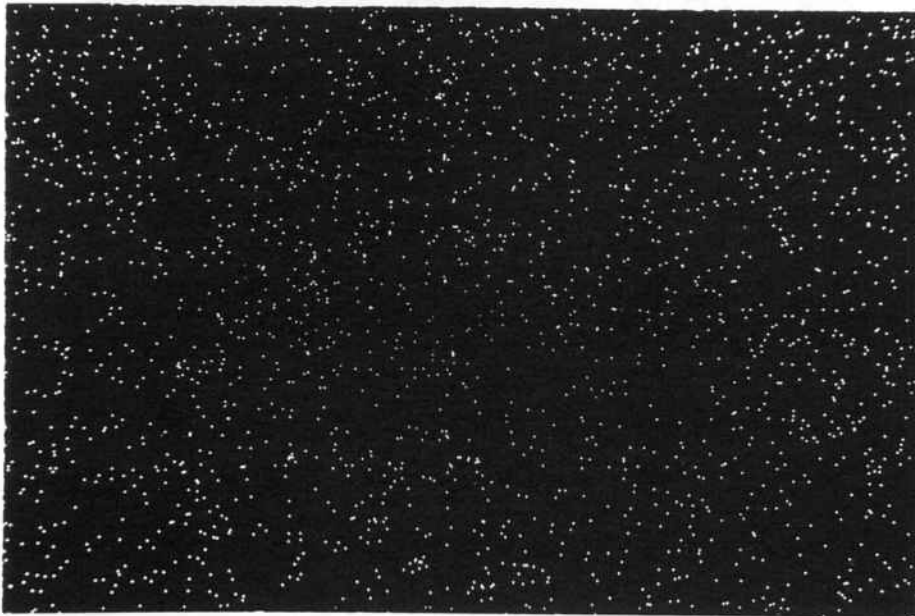


Figura 35 - Distribución de plomo 640x

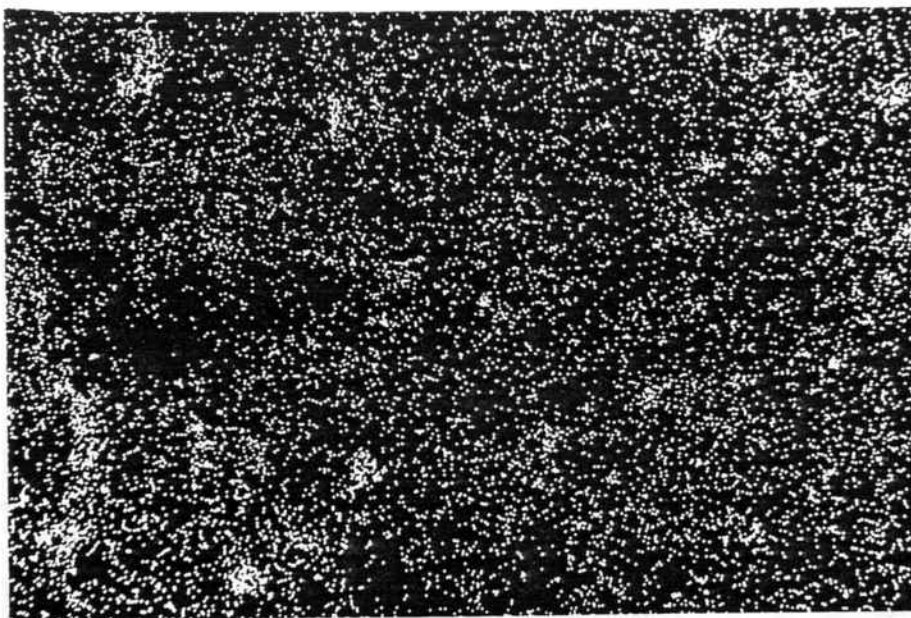


Figura 36 - Distribución de azufre 640x

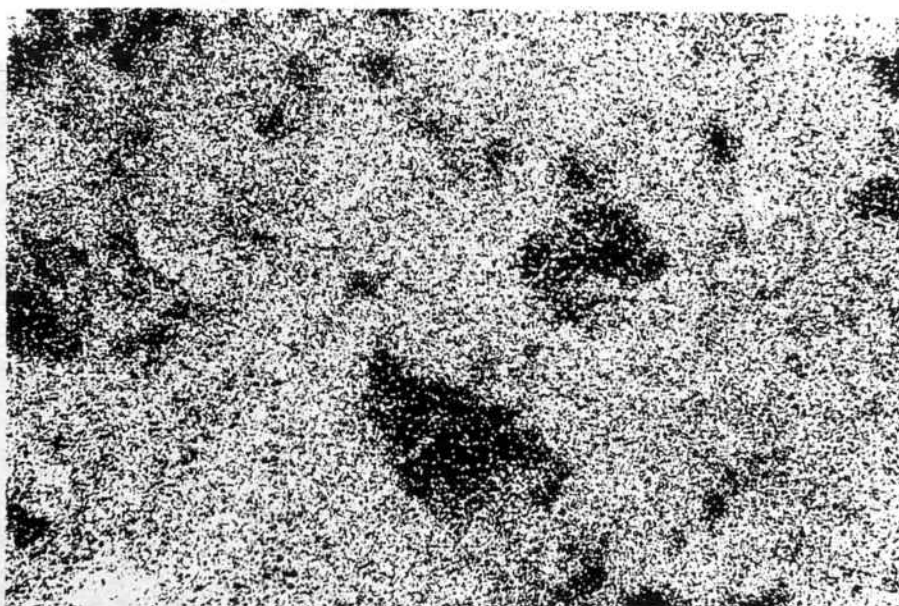


Figura 37 - Distribución de hierro 640x



Figura 38 - Imagen electrónica 3000x

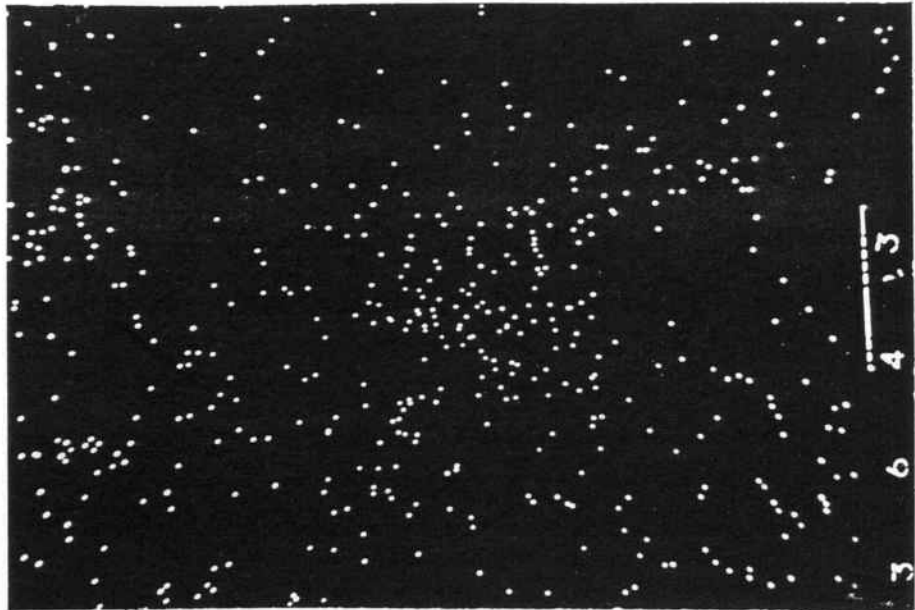


Figura 39 - Distribución de plomo 3000x

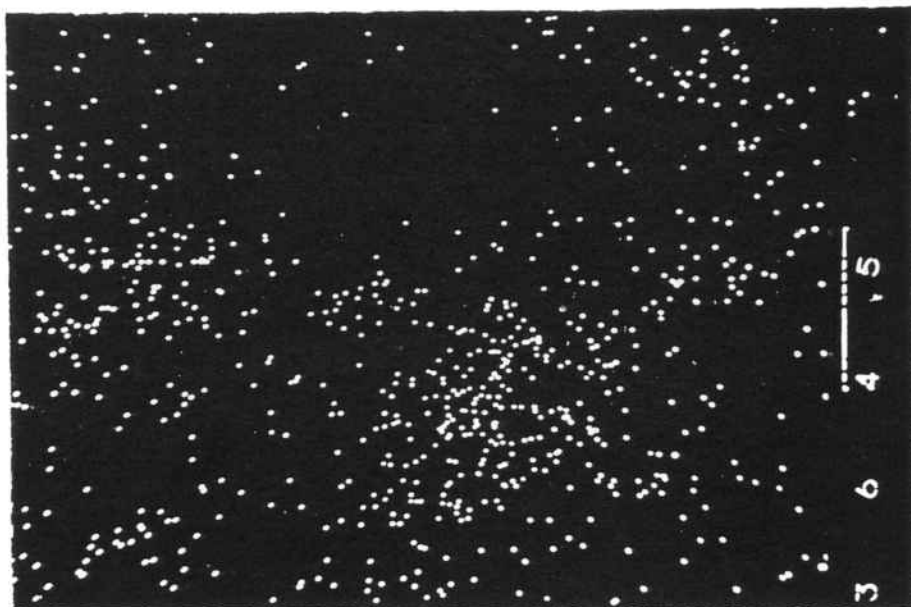


Figura 40 - Distribución de azufre 3000x

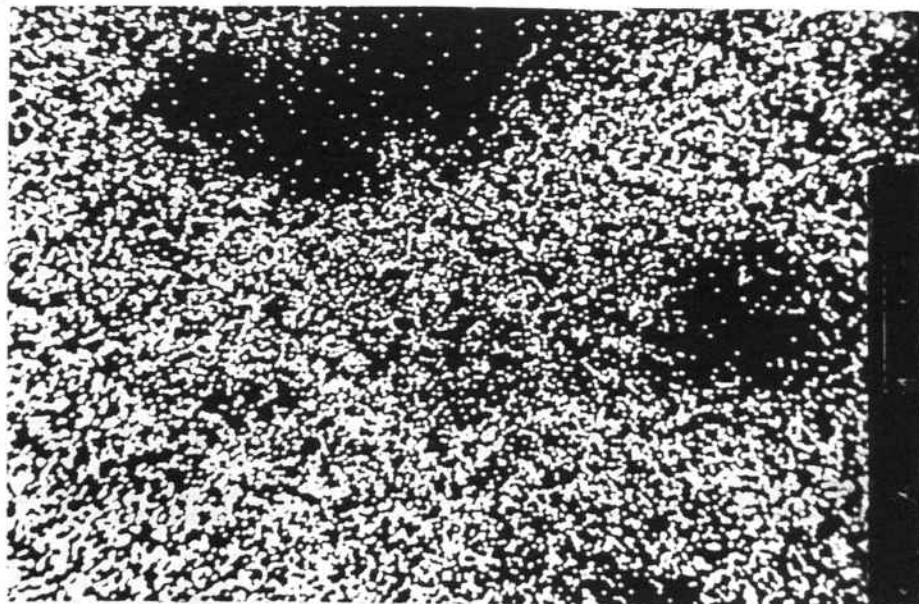


Figura 41 - Distribución de hierro 3000x

T A B L A 12

Análisis químico del mineral de gossan colas, 1.975

| Componente | % |
|--------------------------------|----------|
| Fe | 44'9 |
| SiO ₂ | 22'1 |
| Pb | 2'06 |
| SO ₄ ²⁻ | 2'40 |
| As | 0'99 |
| Ba | 0'87 |
| Ag | 43'0 ppm |
| Au | 0'35 ppm |
| Sn | 0'12 |
| Bi | 0'03 |
| Cu | 0'06 |
| Zn | 0'03 |
| TiO ₂ | 0'21 |
| CaO | 0'40 |
| MgO | 0'03 |
| Al ₂ O ₃ | 1'27 |

A continuación se indican, tabla 13, los resultados analíticos facilitados por la empresa Riotinto Patiño S.A., responsable de la explotación minera de Cerro Colorado, obtenidos como promedio de los análisis de mineral tratado a lo largo de 1.974.

Con objeto de conocer la relación entre las especies goetita y hematites presentes en el mineral, se ha determinado la pérdida de peso experimentada por el mismo debido a la transformación de goetita a hematites que se produce, reacción incluida en el subapartado 5.1.3, y que tiene lugar cuando se calienta el mineral a 300-350°C. Esta determinación se ha llevado a cabo con una muestra más representativa a la utilizada en los análisis termogravimétricos.

El procedimiento ha consistido en una primera etapa de secado del mineral a la estufa a 150°C para la eliminación de la humedad adsorbida, seguido de una calcinación del mismo a temperatura controlada, sin sobrepasar los 350°C. Por encima de esta temperatura puede haber pérdidas de peso que no corresponden a la transformación goetita-hematites.

De este experimento, se ha observado que la pérdida de peso sufrida por el mineral a esta temperatura es del 2'3%, lo que permite conocer la relación hematites/goetita presente en el mineral.

Para comprobar la posible presencia de sulfato de plomo, como uno de los componentes, además de la especie ya detectada, plumbojarosita, se ha sometido el mismo a una prueba de lixiviación con acetato amónico amoniacal a ebullición, reactivo disolvente del sulfato de plomo. Se ha obtenido una extración de plomo inferior al 1% por lo que puede afirmarse la

T A B L A 13

Análisis químico mineral de gossan-Riotinto Patiño S.A. 1974

| Componente | gossan cabeza % | gossan cola % |
|------------------|-----------------|---------------|
| Oro | 2'49 ppm | 0'33 ppm |
| Plata | 57'6 ppm | 41'2 ppm |
| Mercurio | 22'8 ppm | 20'2 ppm |
| Cobre | 0'035 | 0'032 |
| Plomo | 1'59 | 1'60 |
| Cinc | 0'020 | 0'023 |
| Estaño | 0'143 | 0'142 |
| Hierro | 43'2 | 43'2 |
| Manganeso | 0'005 | 0'005 |
| Cobalto | 0'023 | 0'023 |
| Níquel | 0'028 | 0'029 |
| Bismuto | 0'037 | 0'040 |
| Bario | 3'52 | 3'53 |
| Antimonio | 0'083 | 0'079 |
| Arsénico | 0'33 | 0'32 |
| Selenio | 0'037 | 0'030 |
| TiO ₂ | 1'00 | 0'98 |
| Azufre | 0'83 | 0'62 |
| Sílice | 22'5 | 21'3 |
| Alúmina | 2'37 | 2'40 |
| CaO | 0'028 | 0'033 |
| MgO | 0'085 | 0'093 |

ausencia, en cantidades apreciables, de sulfato de plomo en el mineral de gossan, quedando como única especie de plomo detectada, la plumbojarosita.

A la vista de estos resultados y de los obtenidos en el estudio del mineral llevado a cabo en los subapartados anteriores, se puede deducir la proporción más probable de las principales especies contenidas en el mismo y que se incluyen en la tabla 14.

5.1.7 Análisis granulométrico

Este análisis se ha llevado a cabo sobre una muestra de mineral de gossan de cola, año 1.975.

El tamizado se ha llevado a cabo por vía húmeda con una tamizadora Wedag, con presión de riego ajustable entre 0'6-0'8 kg/cm² y un tiempo de cribado de unos tres minutos por tamiz.

El material obtenido después de cada cribado, se ha sedimentado, filtrado y secado, procediéndose a continuación al análisis de cada una de las fracciones, exponiéndose los resultados en la tabla 15.

En la tabla 16 se muestran los resultados de tamizado por hidrociclón de laboratorio, facilitados por la empresa Riotinto Patiño. Este tamizado se ha llevado a cabo con la misma muestra de mineral de cola de 1.975.

En la figura 42 se incluye la curva de tamizado con el % parcial y el acumulado para cada fracción, correspondiente al tamizado por hidrociclón realizado por Riotinto Patiño.

T A B L A 14

Mineral de gossan de cola, 1.975
Principales especies en el mineral

| Especie | % |
|------------------|------|
| Hematites | 38 |
| Goetita | 22 |
| α -cuarzo | 22 |
| Plumbojarosita | 11 |
| Scorodita | 3'0 |
| Baritina | 1'5 |
| Ilmenita | 0'40 |
| Alúmina | 1'27 |
| Óxido de calcio | 0'40 |
| Óxido magnesio | 0'03 |

T A B L A 15

Mineral de gossan de cola, 1.975
Análisis de las fracciones de tamizado

| Luz tamiz | % rechazo | Análisis % | | | | |
|--------------|---------------|-------------|------------------|-------------|-------------|-------------|
| micras | | Fe | SiO ₂ | Pb | As | Ag(g/t) |
| 120 | 3'40 | 22'0 | 57'3 | 0'89 | 0'45 | 24'0 |
| 90 | 6'30 | 35'9 | 36'9 | 1'10 | 0'80 | 26'5 |
| 63 | 9'40 | 40'5 | 24'5 | 1'35 | 0'90 | 36'5 |
| 36 | 10'20 | 43'6 | 20'8 | 1'50 | 0'98 | 39'0 |
| 25 | 11'20 | 41'8 | 24'2 | 1'50 | 0'90 | 39'5 |
| < 25 | 59'50 | 48'8 | 20'0 | 2'60 | 1'12 | 43'0 |
| Total | 100'00 | 45'0 | 23'3 | 2'09 | 1'01 | 40'0 |

T A B L A 16

Mineral de gossan de cola, 1.975
 Tamizado realizado por Riotinto Patiño S.A.

| Tamaño micras | % rechazo |
|---------------|---------------|
| 210 | 0'20 |
| 149 | 0'88 |
| 105 | 2'96 |
| 74 | 5'92 |
| 53 | 9'52 |
| 37 | 5'64 |
| 27 | 12'8 |
| 21 | 9'20 |
| 14 | 9'76 |
| 11 | 5'12 |
| < 11 | 38'0 |
| <u>Total</u> | <u>100'00</u> |

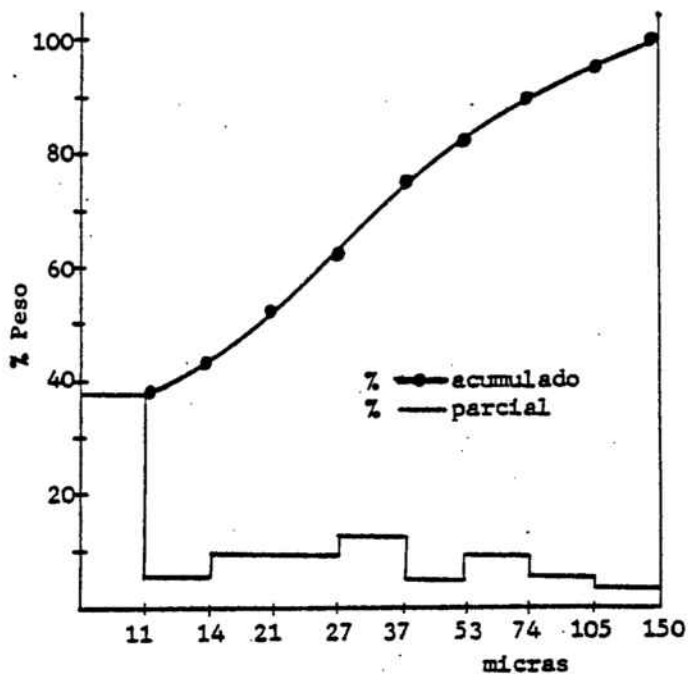


Figura 42 - Curva de tamizado con el % parcial y el acumulado. Riotinto Patiño.

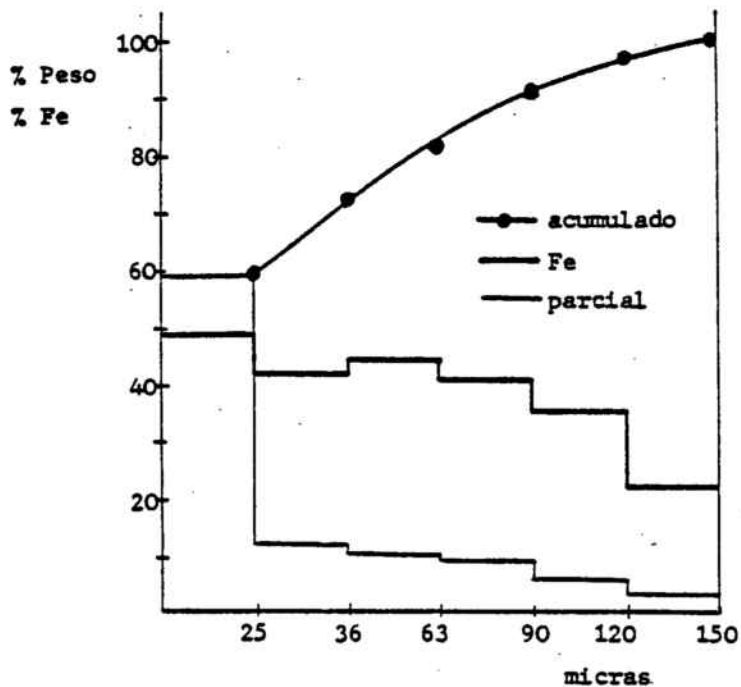


Figura 43 - Curva de tamizado con el % parcial y el acumulado. Distribución de Fe en cada fracción.

En las figuras de la 43 a la 47 se exponen las curvas de tamizado con el % parcial y el acumulado para cada fracción del tamizado llevado a cabo con tamiz por vía húmeda, incluyéndose la variación de los contenidos por fracción de los elementos hierro, sílice, plomo, arsénico y plata.

Cabe citar, asimismo, la serie de estudios con ordenador llevada a cabo por el Departamento de Mineralurgia de Riotinto Patiño, para determinar la posible relación entre los elementos, oro, plata, hierro, arsénico y plomo, en base a los análisis de dichos elementos en las distintas fracciones de cribado. Los resultados indican una correlación plomo/plata del 95%, y de hierro/arsénico del 75%, siendo las correlaciones restantes inferiores a estas cantidades.

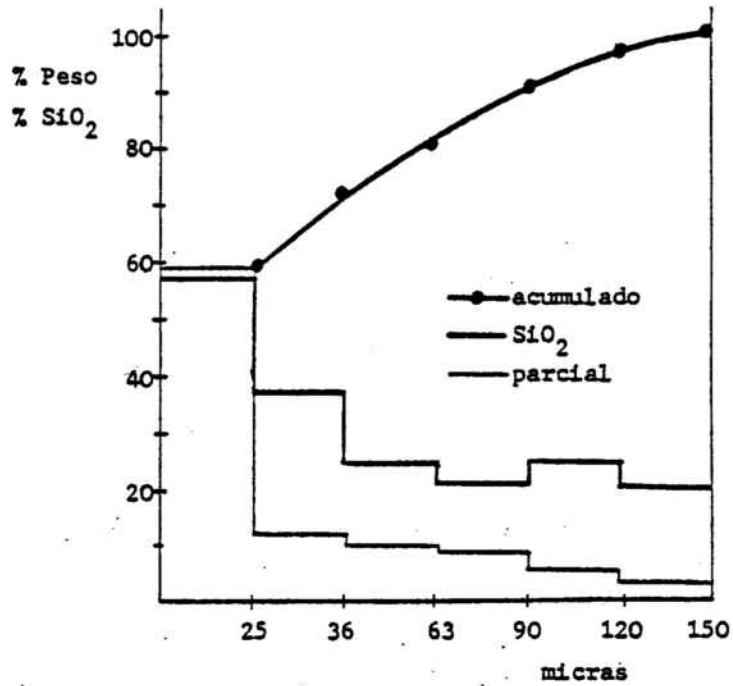


Figura 44 - Curva de tamizado: % parcial y el acumulado. Distribución de SiO₂ en cada fracción

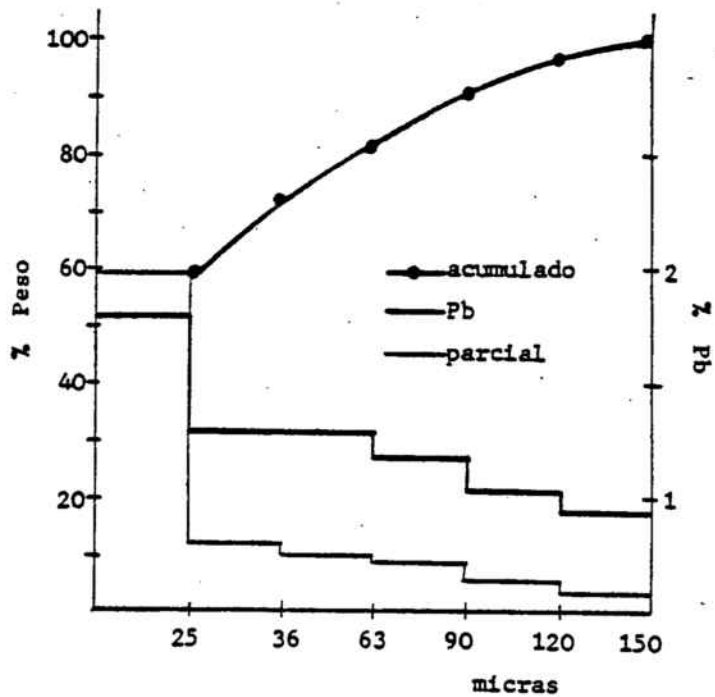


Figura 45 - Curva de tamizado: % parcial y acumulado. Distribución de Pb en cada fracción

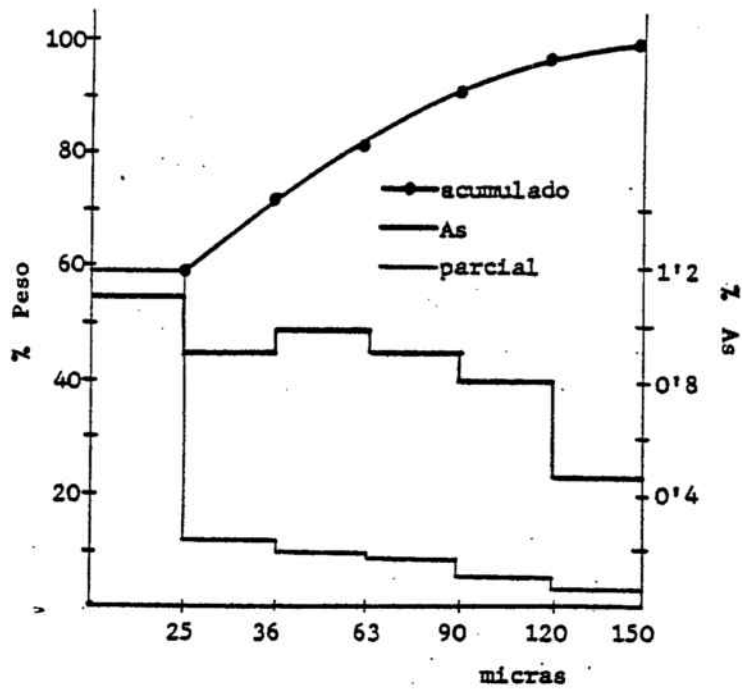


Figura 46 - Curva de tamizado: % parcial y acumulado
Distribución de As en cada fracción.

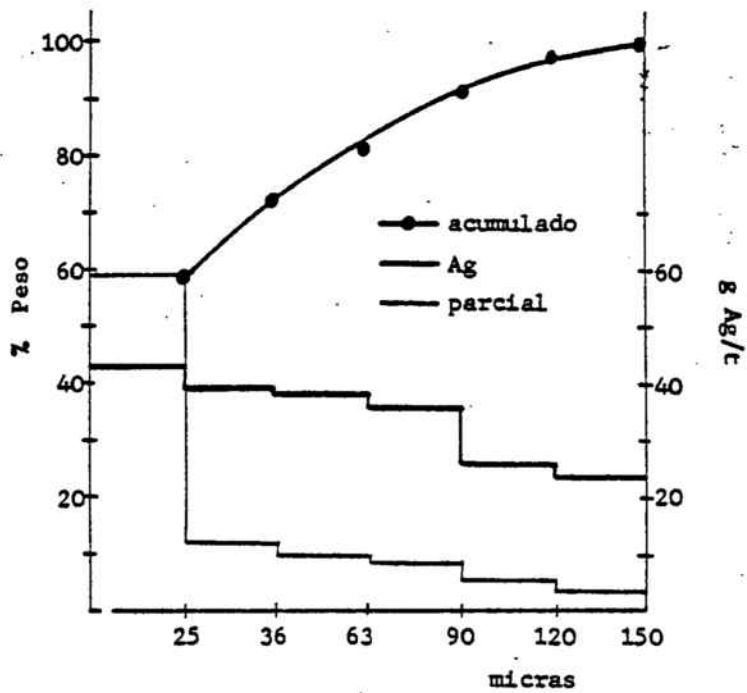


Figura 47- Curva de tamizado: % parcial y acumulado
Distribución de Ag en cada fracción.

5.2 Lixiviación del mineral de gossan

En este apartado se exponen los resultados obtenidos en el estudio sobre la lixiviación del mineral de gossan con diferentes ácidos, cloro gas inyectado en suspensiones acuosas de mineral, y con ácido en presencia de cloruros.

Este estudio experimental se ha llevado a cabo con mineral de gossan cianurado durante el año 1.975, y cuya composición química y granulométrica se incluyen, respectivamente, en las tablas 12 y 15.

5.2.1 Lixiviación del mineral con ácidos

Condiciones de trabajo:

- reactor cilíndrico, medio litro capacidad
- agitación mecánica: 200 rpm
- tiempo de reacción: una hora
- temperatura de reacción: 90°C
- pulpa mineral/agente lixivante: 1/3

Datos experimentales:

Los resultados obtenidos en la lixiviación del mineral con ácidos, se exponen en la tabla 17.

En la lixiviación con ácido sulfúrico se observa que la disolución de hierro, cobre y cinc, aumenta con la concentración de ácido. El plomo y la plata se disuelven en proporciones inferiores al 0'3%.

La lixiviación con ácido nítrico permite disolver cantidades del orden del 20% de plomo, cobre y cinc y el 8% de hierro. La disolución de plata es inferior al 0'1%.

T A B L A 17

Lixiviación del mineral de cola con ácidos

| Experimento | Reactivo | Normalidad ácido | Extracción % | | | | |
|-------------|--------------------------------|---------------------|--------------|-------|-----|----|----|
| | | | Fe | Ag | Pb | Cu | Zn |
| 1 | HCl | 6 | 44 | 66 | 26 | 49 | 45 |
| 2 | HNO ₃ | 6 | 8 | < 0'1 | 23 | 15 | 18 |
| 3 | H ₂ SO ₄ | 6 | 24 | < 0'1 | 0'3 | 25 | 20 |
| 4 | H ₂ SO ₄ | 20 | 62 | < 0'1 | 0'1 | 67 | 52 |

Con ácido clorhídrico se ha obtenido una disolución de plata de 9'2 mg/l, que corresponde a una extracción del 66%. La disolución de plomo es de 1'65 g/l, es decir, 26% de extracción. Para la disolución de estas cantidades de ambos elementos, se disuelven grandes cantidades de hierro, 66 g/l, 44% de extracción.

5.2.2 Lixiviación del mineral con cloro

En el mineral cianurado, los contenidos de oro y plata han disminuido respecto al mineral de partida, ver tabla 13. En el mineral de cola los contenidos se sitúan en 0'3 g Au/t y unos 40 g Ag/t.

En este apartado experimental se pretende comprobar si la plata no lixiviada con cianuro, puede disolverse con cloro, en diferentes medios. No se sigue el comportamiento del oro residual.

Condiciones de trabajo generales:

- reactor tipo pachuca, 1 l. capacidad
- agitación: provocada por el burbujeo de cloro
- temperatura: ambiente
- tiempo de reacción: una hora
- caudal de cloro: 5 cc/s
- relación pulpa mineral/agua: 1/2

Las condiciones de trabajo que varían en cada experimento se incluyen en la tabla 18.

Datos experimentales:

En la tabla 19 se exponen los resultados obtenidos con el análisis del líquido de lixiviación y en la tabla 20 los derivados del análisis del residuo de lixiviación.

T A B L A 18

Lixiviación del mineral de cola con cloro
Condiciones experimentación

| Experimento Reactivo | Concentración inicial | | pH ₀ | pH ₁ | pH _f |
|---|-------------------------|------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | H ⁺ mol/l | Cl ⁻ g/l | | | |
| 5 Cl ₂ , neutro | -- | -- | 7'0 | 1'8 | 3'3 |
| 6 Cl ₂ +HNO ₃ | 1 | -- | 0'3 | 0'1 | 0'4 |
| 7 Cl ₂ +HCl | 1 | 35'5 | 0'2 | 0'1 | 0'1 |
| 8 Cl ₂ +NaCl | -- | 35'5 | 7'0 | 2'0 | 3'5 |
| 9 Cl ₂ +HCl+NaCl | 1 | 71'0 | 0'1 | 0'1 | 0'1 |
| 10 Cl ₂ +HNO ₃ +NaCl | 1 | 35'5 | 0'1 | 0'1 | 0'1 |

Nota: pH₀ es el pH inicial; pH₁ es el de final de reacción y pH_f después de pasar corriente de aire a través de la pulpa.

T A B L A 19

Lixiviación del mineral de cola con cloro
Análisis del líquido de lixiviación

| Experimento Reactivo | concentración mg/l | | | extracción % | | |
|---|--------------------|------|-------|--------------|-----|-----|
| | Fe | Pb | Ag | Fe | Pb | Ag |
| 5 Cl ₂ , neutro | < 250 | 26 | < 0'2 | < 0'1 | 0'3 | < 1 |
| 6 Cl ₂ +HNO ₃ | < 250 | 300 | < 0'2 | < 0'1 | 3 | < 1 |
| 7 Cl ₂ +HCl | 840 | 530 | 2'5 | 0'5 | 5 | 13 |
| 8 Cl ₂ +NaCl | < 250 | 200 | 2'8 | < 0'1 | 2 | 14 |
| 9 Cl ₂ +HCl+NaCl | 800 | 475 | 2'8 | 0'5 | 5 | 15 |
| 10 Cl ₂ +HNO ₃ +NaCl | 985 | 1250 | 3'0 | 0'6 | 12 | 16 |

Nota: Estos resultados han sido obtenidos después de pasar co
rriente de aire a través de la pulpa.

T A B L A 20

Lixiviación del mineral de cola con cloro
Análisis del residuo de lixiviación

| Experimento Reactivo | Composición residuo % | | |
|---|-----------------------|------|------|
| | Fe | Pb | As |
| 5 Cl ₂ , neutro | 41'0 | 1'90 | 0'93 |
| 6 Cl ₂ +HNO ₃ | 41'7 | 1'80 | 0'92 |
| 7 Cl ₂ +HCl | 41'9 | 1'72 | 0'90 |
| 8 Cl ₂ +NaCl | 41'7 | 1'85 | 0'89 |
| 9 Cl ₂ +HCl+NaCl | 42'0 | 1'75 | 0'90 |
| 10 Cl ₂ +HNO ₃ +NaCl | 41'7 | 1'60 | 0'83 |

5.2.3 Lixiviación del mineral con ácido y presencia de cloruros

Dada la agresividad mostrada por los ácidos relativamente concentrados, experimentos 1 al 4, en el sentido de que la solubilización de los elementos minoritarios viene acompañada por una elevada disolución de hierro del mineral, se plantea en este subapartado una experimentación en la que se intenta conjugar el efecto ácido moderado que presentan las disoluciones 1M del mismo, con el efecto complejante de los iones cloruro en disolución.

Asimismo, se pretende comprobar si la disolución de plata y plomo obtenidas en los experimentos de cloración es debida a la acción oxidante del cloro inyectado ó debido al medio moderadamente ácido y presencia de cloruros en la solución lixiviante, (ver tablas 18 y 19).

Condiciones de trabajo:

a) temperatura ambiente, (experimentos 11 al 15)

- reactor cilíndrico $\frac{1}{2}$ litro de capacidad
- agitación: mecánica, 200 rpm, en experimentos hasta tres horas. En experimentos de mayor duración, mecánica durante las tres primeras y sin agitación el resto.
- pulpa mineral/reactivo lixiviante: 1/3

En la tabla 21 se exponen las condiciones de trabajo variables para cada experimento.

b) temperatura de 50°C, (experimentos del 16 al 21)

T A B L A 21

Lixiviación del mineral de cola con ácido y cloruros

| Experimento Reactivo | concentración inicial | | t |
|-------------------------|-----------------------|-----------------|-------|
| | H ⁺ | Cl ⁻ | |
| | mol/l | mol/l | horas |
| 11 NaCl | -- | 2'5 | 2 |
| 12 NaCl | -- | 2'5 | 18 |
| 13 HCl+NaCl | 0'1 | 2'6 | 3 |
| 14 HCl+NaCl | 1 | 3'5 | 1 |
| 15 HCl+NaCl | 1 | 3'5 | 18 |

- reactor esférico 1 l. capacidad
- agitación mecánica, 200 rpm
- pulpa mineral/reactivo lixiviante 1/3
- tiempo de reacción: tres horas

En los experimentos del 16 al 19, se observa el comportamiento del mineral frente a diferentes reactivos ácido clorurantes, HCl, CaCl_2/HCl , NaCl/HCl , y KCl/HCl , a las mismas concentraciones, en función de las actividades de dichos reactivos lixiviantes, hasta que se cumplen las condiciones de equilibrio.

En los experimentos 20 y 21 se efectúa un estudio sobre la influencia del tamaño de grano en la lixiviación del mineral, para las partículas $< 90 \mu$ y $> 90 \mu$, respectivamente. En ellos se siguen las extracciones de hierro, plomo y plata frente al tiempo, para un tiempo total de tres horas y con el reactivo lixiviante HCl/CaCl_2 en las concentraciones 1/3'5 molar.

Datos experimentales:

a) temperatura ambiente, (experimentos del 11 al 15):

Los resultados obtenidos en los citados experimentos se incluyen en la tabla 22.

De los mismos se desprende que las mayores disoluciones de plomo, 0'82 g/l, 12% de extracción, plata, 21'5 mg/l y 15% de extracción y hierro, 4'3 g/l y 3'0% de extracción, se han obtenido con ácido clorhídrico 1M y cloruro sódico 3'5M en concentraciones iniciales, a temperatura ambiente y 18 horas de reacción.

Para concentraciones iniciales de ácido 0'1M ó inferiores, las extracciones de plata son $< 1\%$ y las de plomo $< 3\%$.

T A B L A 22

Lixiviación del mineral de cola con ácido y cloruros
Análisis del líquido de lixiviación

| Experimento Reactivo | t horas | concentración mg/l | | | extracción % | | |
|-------------------------|------------|--------------------|--------|------|--------------|-------|----|
| | | Ag | Pb | Fe | Ag | Pb | Fe |
| 11 NaCl | 2 | < 1'50 | < 6'90 | -- | < 1 | < 0'1 | -- |
| 12 NaCl | 18 | < 1'50 | < 6'90 | -- | < 1 | < 0'1 | -- |
| 13 HCl+NaCl | 3 | < 1'50 | 207 | --- | < 1 | 3 | -- |
| 14 HCl+NaCl | 1 | 14'3 | 687 | 1430 | 10 | 10 | 1 |
| 15 HCl+NaCl | 18 | 21'5 | 824 | 4290 | 15 | 12 | 3 |

b) temperatura de 50°C, (experimentos del 16 al 21):

En la tabla 23 se incluyen los resultados obtenidos en la lixiviación ácida en presencia de los distintos cloruros metálicos, experimentos 16 al 19. En la tabla 24 se muestra el análisis de las fracciones de tamizado correspondientes a los experimentos 20 y 21, y en la tabla 25 los resultados obtenidos en los mismos experimentos sobre el efecto del tamaño de grano en la lixiviación del mineral de cola con HCl/CaCl_2 . En las figuras 48 y 49 se representa la extracción de plata, plomo y hierro frente al tiempo para los tamaños de partícula $< 90 \mu$ y $> 90 \mu$, respectivamente.

De los resultados obtenidos en los experimentos del 16 al 19 se deduce que las mayores extracciones de plata, plomo, así como de hierro se obtienen cuando se usa HCl/CaCl_2 como agente lixivante, siendo las extracciones semejantes para los demás reactivos lixiviantes, HCl , HCl/NaCl , HCl/KCl , excepto para el hierro en que se observa un descenso importante de la solubilización, cuando se utiliza únicamente HCl 1M como lixivante.

En los experimentos 20 y 21, no se observan diferencias significativas en las extracciones de aquellos elementos, para los tamaños $< 90 \mu$ y $> 90 \mu$, llegándose prácticamente a las condiciones de equilibrio al cabo de una hora y media de reacción. En estas condiciones, la extracción de hierro se sitúa en ambas muestras alrededor del 9%, la de plomo cercana al 50% y únicamente en la extracción de plata se observan diferencias algo mayores, 53% de extracción para el material $< 90 \mu$ y 39% para el $> 90 \mu$.

T A B L A 23

Lixiviación del mineral de cola con ácido y cloruros
Efecto de los diferentes cloruros metálicos

| Experimento Reactivo | actividades | concentración g/l | | | extracción % | | | | |
|-----------------------------|-------------|-------------------|-----|------|--------------|----|----|-----|----|
| | | Ag (ppm) | Pb | Fe | As | Ag | Pb | Fe | As |
| 16 HCl | 0'80 | 3'4 | 0'9 | 2'7 | -- | 24 | 13 | 1'8 | -- |
| 17 HCl/CaCl ₂ | 1'62/47'4 | 5'0 | 3'5 | 12'4 | 0'4 | 40 | 46 | 8'3 | 12 |
| 18 HCl/NaCl | 0'94/3'37 | 3'2 | 1'1 | 6'8 | 0'2 | 22 | 15 | 4'5 | 6 |
| 19 HCl/KCl | 0'87/2'75 | 2'9 | 0'9 | 6'6 | 0'2 | 19 | 13 | 4'3 | 6 |

T A B L A 24

Míneral de gossan de cola, 1.975
Análisis de fracciones de tamizado.

| Luz tamiz micras | % rechazo | Composición % | | |
|---------------------|-----------|---------------|------|---------|
| | | Fe | Pb | Ag(g/t) |
| 90 | 9'7 | 31'0 | 1'02 | 25'6 |
| < 90 | 90'3 | 46'5 | 2'20 | 42'0 |
| Total | 100'0 | 45'0 | 2'09 | 41'0 |

T A B L A 25

Lixiviación del mineral de cola con ácido y cloruros
Efecto del tamaño de grano

| Experimento Tamaño (micras) | 20 | | 21 | |
|--------------------------------|--------------|----|--------------|----|
| | < 90 | | > 90 | |
| Tiempo min | extracción % | | extracción % | |
| | Fe | Pb | Fe | Pb |
| 30 | 7'0 | 29 | 6'0 | 30 |
| 60 | 8'0 | 38 | 7'6 | 39 |
| 90 | 8'6 | 40 | 8'2 | 43 |
| 120 | 9'0 | 43 | 8'5 | 48 |
| 150 | 9'2 | 45 | 8'7 | 50 |
| 180 | 9'3 | 46 | 8'8 | 50 |
| | | | | 21 |
| | | | | 24 |
| | | | | 30 |
| | | | | 34 |
| | | | | 37 |
| | | | | 39 |

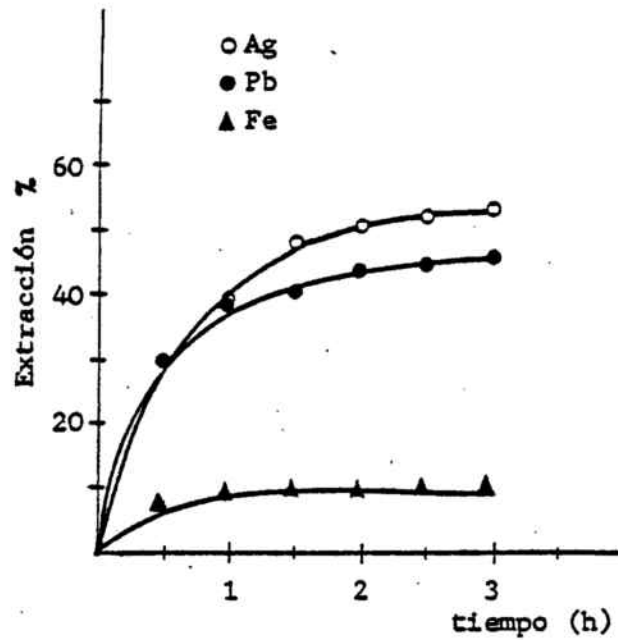


Figura 48 - Lixiviación de partículas de tamaño inferior a 90 micras.

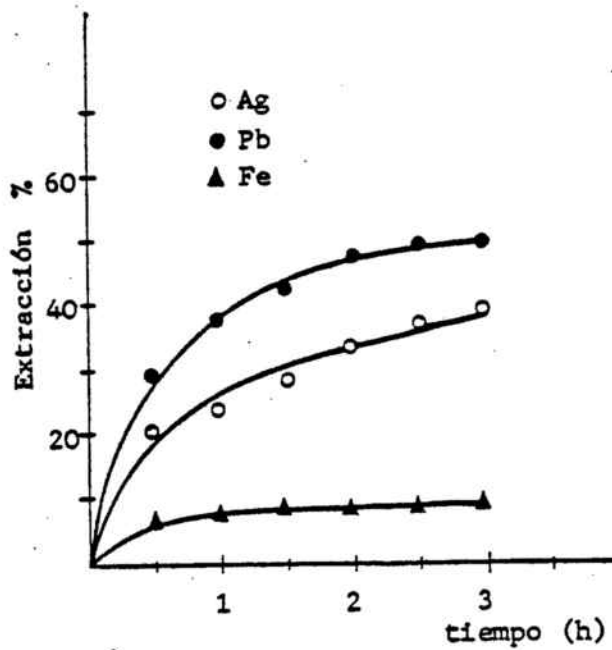


Figura 49 - Lixiviación de partículas de tamaño superior a 90 micras.

5.3 Concentración por flotación del mineral de gossan

5.3.1 Esquema del aparato de flotación

Para llevar a cabo los experimentos de flotación del mineral de gossan, se ha utilizado una máquina Denver del tipo de subaireación. Esquemáticamente, la máquina está constituida por una celda de sección rectangular y provista de hélice, (rotor), y parte estacionaria, (estator). En reposo, la pulpa tiene el mismo nivel en el interior y en el exterior del estator. Al girar el agitador, la pulpa que permanecía en el interior del estator, es expulsada hacia afuera y se crea un vacío que la presión atmosférica se encarga de llenar con aire. Este es absorbido por el remolino del agitador y pasa hacia afuera con la pulpa, distribuido en finas burbujas a través de las aletas contracorriente del estator, concéntricas al citado rotor, (figura 50). De este modo, la cantidad de burbujas introducidas por unidad de tiempo, denominado caudal de aire, es función de la velocidad de agitación. La totalidad de aire que entra en el aparato de flotación, se invierte en la producción de burbujas activas, (129).

5.3.2 Técnica operatoria y reactivos

El mineral de cola procedente de la planta de cianuración presenta, aproximadamente un 30-35% del mismo en tamaño inferior a 10μ . Como ya se ha indicado anteriormente a través del estudio bibliográfico llevado a cabo, debe acondicionarse antes de ser sometido a flotación.

Para evitar el recubrimiento superficial de las partícu-

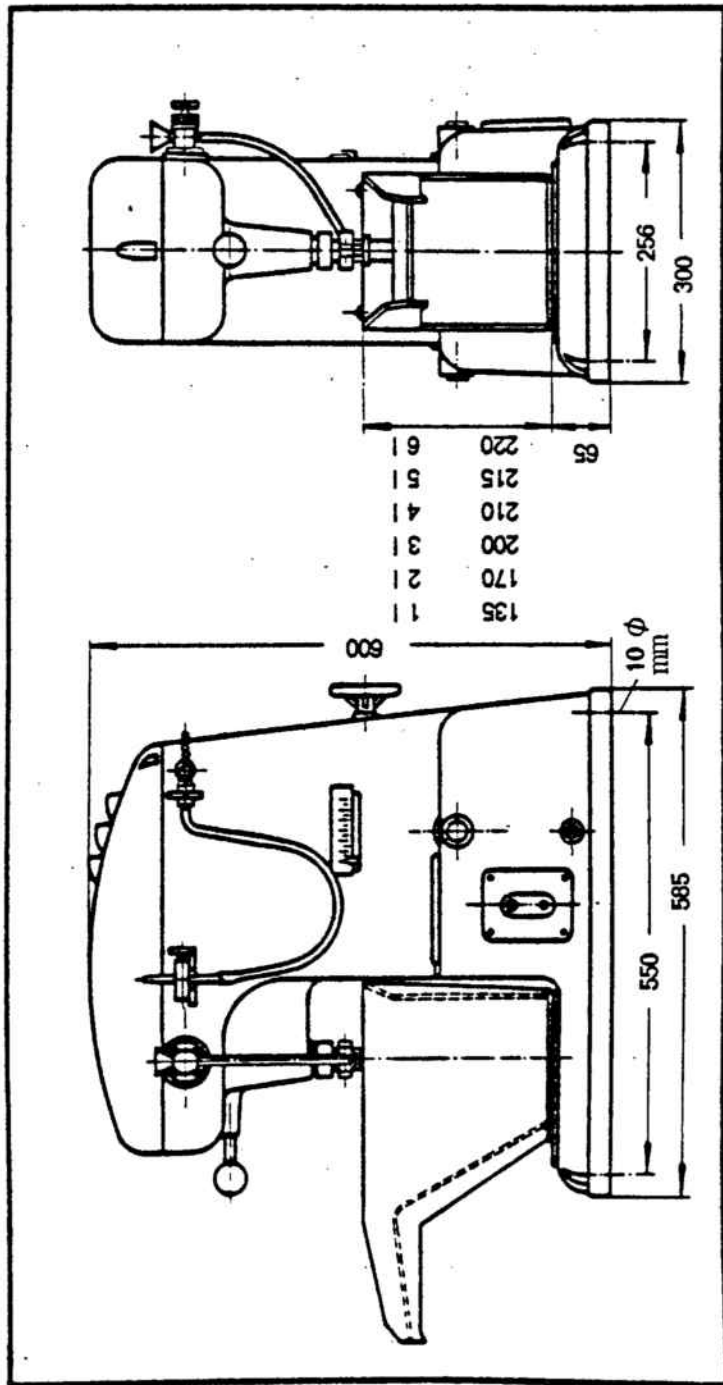


Figura 50 - Esquema de la máquina de flotación

las lamosas sobre las más gruesas, se acondiciona el material en una primera etapa, con silicato sódico en pulpa espesa, (50-55% en sólidos), con agitación vigorosa para individualizar todas las partículas presentes en el seno de la pulpa.

A continuación se flocculan las partículas de óxido de hierro en una pulpa al 28% en sólidos. El agente aglomerante tiene como misión floccular las partículas más finas de dichos óxidos y sustraerlas así, de su posterior eliminación en la etapa de deslamado. El flocculante utilizado en todos los casos es almidón causticado.

Seguidamente se deslama el material. Para ello se somete a agitación la pulpa procedente del tratamiento de flocculación y se provoca una sedimentación diferencial de las partículas de mineral separando por aspiración con una bomba peristáltica, las más finas.

Una vez acondicionado el mineral de la forma descrita y deslamado, queda como cabeza planta de flotación, (alimentación), un material que corresponde aproximadamente al 90% en peso del total del mineral de partida.

En todos los experimentos de concentración de sílice por flotación catiónica realizados, excepto en el último, se ha determinado analíticamente el contenido de hierro y R.i., en las distintas fracciones obtenidas. Como ya se ha indicado anteriormente, el R.i. está constituido en más del 90% por cuarzo. Estos resultados se expresan en las tablas como Composición %. A partir del % en peso de cada fracción y la composición del mineral inicial, (alimentación), flotado y residuo se realiza, para cada experimento, un balance de materias

que viene indicado en las tablas como Recuperación %.

Para describir la calidad del concentrado de hierro obtenido, se ha definido un índice de calidad, que para la flotación directa de los óxidos de hierro corresponderá al índice de calidad del flotado, y para los experimentos de flotación invertida de los mismos, es decir flotación de la sílice, corresponderá al índice de calidad del residuo. Este índice se obtiene a partir de la relación entre el % en contenido de hierro y el % en contenido de residuo insoluble, R.i.. Se incluye en cada caso el índice de calidad de la alimentación, que se calcula de la misma forma indicada.

También se define un índice de calidad del concentrado de sílice, que en el caso de flotación directa de óxidos de hierro corresponde al residuo de flotación y en el caso de flotación invertida de óxidos de hierro corresponde al flotado. Se obtiene a partir del cociente entre el contenido en R.i. y el contenido de hierro, en %. Este índice es una medida de la selectividad de una parte ó del total del experimento.

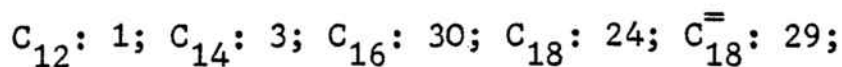
Definidos los índices de esta forma, a mayor valor del índice de calidad del concentrado de hierro, mayor será la relación hierro/sílice, y cuanto más elevado sea el índice de calidad del concentrado de sílice, mayor será la selectividad del proceso de flotación.

En el último experimento de concentración de sílice por flotación con reactivos catiónicos, llevado a cabo en varias etapas, se han determinado los contenidos en hierro, sílice, (SiO_2), arsénico, plomo, plata, cobre y cinc, para cada fracción obtenida durante el experimento, incluyéndose el balance de materias correspondiente.

A continuación se describen los reactivos utilizados en este apartado experimental y sus características más importantes.

- colector: En los ensayos orientativos de flotación aniónica de óxidos de hierro, se han utilizado los colectores Aeropromoter 825 y 845 de la casa Cyanamid. Se trata de colectores de tipo sulfonado y se han utilizado en todos los casos emulsionados con fuel oil. Para la flotación aniónica de sílice se ha utilizado como colector el ácido oleico puro, que se ha emulsionado con Emigol, producto de la casa Hoechst.

En todos los experimentos de flotación catiónica de sílice, se ha usado el colector SK Flot-3 de la casa Sinorkao. Se trata de un sólido soluble en agua, con un punto de solidificación entre 38 y 44°C, constituido en más del 90% por acetato de amina. El índice de amina oscila entre 165 y 175 y su peso molecular medio es de 330. Se extrae de la grasa de sebo y el tanto por ciento de composición alquílica es el siguiente:



En los experimentos realizados, se ha fundido la masa de colector para obtener la máxima homogeneización y se han preparado disoluciones del mismo al 1%, que son las usadas directamente en la cuba de flotación.

- espumante: Para todos los experimentos realizados, se ha utilizado Flotol B de la casa Hoechst. Se trata de aceite de pino sintético con un 85% en contenido de alcoholes terpénicos. La adición se ha realizado directamente, en todos los casos, sin disolver ni emulsionar.
- depresores y floculantes:
Para realizar ambas funciones se ha utilizado almidón soluble en solución acuosa y adicionando a la misma las cantidades de hidróxido sódico especificadas en cada caso.
Para la depresión de la sílice en la flotación directa de los óxidos de hierro, se ha utilizado silicato sódico y también fluoruro sódico, químicamente puros.
- dispersores:
Se ha usado silicato sódico comercial de densidad 1'38 y cuya composición aproximada es del 27% en sílice y 8% en óxido de sodio. La adición se ha realizado previa disolución de las cantidades requeridas para cada caso, en agua.

Toda esta parte experimental de flotación se ha llevado a cabo con mineral de gossan de cola del año 1.975, cuya composición química se refleja en la tabla 12.

5.3.3 Ensayos orientativos

Estos ensayos se han llevado a cabo con el mineral de cola, eliminando previamente a la flotación, el 35% del material por deslamado, que corresponde aproximadamente, al tamaño inferior a 10μ .

En la flotación directa de óxidos de hierro se ha utilizado silicato sódico y fluoruro sódico como depresores de la sílice en medio ácido sulfúrico, usando como colector compuestos de tipo sulfonado.

Las condiciones de experimentación se exponen en la tabla 26 y los resultados obtenidos en la tabla 27.

Para la concentración de sílice por flotación aniónica y catiónica, el material deslamado se ha tratado con silicato sódico para dispersar las lamas que hayan podido quedar después del deslamado, para permitir un contacto óptimo entre la partícula a flotar y el colector. Los óxidos de hierro, en ambos casos, se han deprimido con almidón causticado.

En la flotación aniónica de sílice se ha usado ácido oleico como colector, previa activación de la superficie del cuarzo con iones calcio. En la flotación catiónica el colector utilizado es acetato de amina. Las condiciones de experimentación y los resultados obtenidos, correspondientes a la flotación aniónica, se muestran en las tablas 28 y 29, respectivamente. En las tablas 30 y 31 se reflejan, respectivamente, las condiciones de experimentación y los resultados obtenidos en la flotación catiónica de sílice.

Las revoluciones de la máquina Denver de flotación se han mantenido, en todos los casos, en 1.800 rpm.

T A B L A 26

Flotación aniónica de óxidos de Fe
Condiciones de experimentación

| Experimento | 22 | 23 | 24 | 25 |
|---|------|-----|------|------|
| <u>Acondicionamiento</u> | | | | |
| % pulpa | 40 | 40 | 40 | 40 |
| tiempo (min) | 100 | 44 | 60 | 30 |
| Na ₂ SiO ₃ (g/kg min) | 235 | -- | -- | -- |
| NaF " | -- | 450 | 450 | 100 |
| H ₂ SO ₄ " | 6'8 | 5'3 | 18'8 | 7'0 |
| <u>Flotación</u> | | | | |
| % pulpa | 28 | 28 | 23 | 28 |
| tiempo (min) | 55 | 52 | 77 | 55 |
| fuel oil (g/kg min) | 0'16 | 0'9 | 1'2 | 2'3 |
| colector: | | | | |
| AP 845 (mg/kg min) | 525 | 685 | 470 | -- |
| AP 825 " | -- | -- | -- | 2780 |
| espumante " | 500 | 50 | 50 | 210 |
| pH inicial | 3'8 | 3'1 | 1'9 | 2'5 |
| pH final | 4'2 | 3'7 | -- | 3'7 |

T A B L A 27

Flotación aniónica de óxidos de hierro
 Datos experimentales

| Experimento | | % peso | Composición % | | Recuperación % | | I |
|-------------|---------|--------|---------------|-----------|----------------|------|------|
| | | | Fe | R.i. | Fe | R.i. | |
| 22 | Cabeza | 100 | 42 | 26 | 100 | 100 | 1'6 |
| | Flotado | 25 | <u>41</u> | <u>27</u> | 22 | 27 | 1'5 |
| | Residuo | 75 | 44 | 24 | 78 | 73 | 0'55 |
| 23 | Cabeza | 100 | 42 | 26 | 100 | 100 | 1'6 |
| | Flotado | 11 | <u>42</u> | <u>22</u> | 9 | 10 | 1'9 |
| | Residuo | 89 | 43 | 27 | 91 | 90 | 0'63 |
| 24 | Cabeza | 100 | 42 | 26 | 100 | 100 | 1'6 |
| | Flotado | 16 | <u>40</u> | <u>23</u> | 15 | 14 | 1'7 |
| | Residuo | 84 | 42 | 26 | 85 | 86 | 0'62 |
| 25 | Cabeza | 100 | 42 | 26 | 100 | 100 | 1'6 |
| | Flotado | 27 | <u>40</u> | <u>25</u> | 25 | 26 | 1'6 |
| | Residuo | 73 | 42 | 28 | 74 | 76 | 0'67 |

Nota: I se refiere a los índices de calidad, en todas las tablas con resultados experimentales de flotación. Los índices de calidad de cabeza y concentrado de Fe se definen como: $I = \%Fe/\%R.i.$ y el del concentrado de sílice, $\%R.i./\%Fe.$

T A B L A 28

Flotación aniónica de sílice, SiO_2
 Condiciones de experimentación

| Experimento | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|
| <u>Acondicionamiento</u> | | | | | |
| % pulpa | 20 | 20 | 20 | 14 | 13 |
| Tiempo (min) | 30 | 30 | 30 | 15 | 15 |
| NaOH(mg/kg min) | 4500 | 400 | -- | -- | -- |
| CaO " | 800 | 5680 | 5680 | 900 | 900 |
| Na_2SiO_3 " | -- | -- | 1760 | -- | -- |
| almidón " | 240 | 240 | 240 | 1000 | 1000 |
| <u>Flotación</u> | | | | | |
| % pulpa | 12 | 12 | 12 | 14 | 13 |
| tiempo (min) | 33 | 19 | 33 | 55 | 40 |
| ác. oleico(mg/kg) | 720 | 1040 | 1040 | 1000 | 1000 |
| espumante " | 480 | 5000 | 5000 | 1000 | 1000 |
| pH inicial | 11'5 | 12'0 | 12'1 | 13'8 | 12'5 |

T A B L A 29

Flotación aniónica de sílice
Datos experimentales

| Experimento | | % peso | Composición % | | Recuperación % | | I |
|-------------|---------|--------|---------------|-----------|----------------|------|------|
| | | | Fe | R.i. | Fe | R.i. | |
| 26 | Cabeza | 100 | 42 | 26 | 100 | 100 | 1'6 |
| | Flotado | 25 | 35 | 32 | 23 | 27 | 0'91 |
| | Residuo | 75 | <u>40</u> | <u>26</u> | 77 | 73 | 1'8 |
| 27 | Cabeza | 100 | 43 | 25 | 100 | 100 | 1'7 |
| | Flotado | 40 | 38 | 29 | 36 | 49 | 0'76 |
| | Residuo | 60 | <u>47</u> | <u>20</u> | 64 | 51 | 2'4 |
| 28 | Cabeza | 100 | 43 | 25 | 100 | 100 | 1'7 |
| | Flotado | 31 | 34 | 34 | 25 | 43 | 1'0 |
| | Residuo | 69 | <u>48</u> | <u>20</u> | 75 | 57 | 2'4 |
| 29 | Cabeza | 100 | 42 | 26 | 100 | 100 | 1'6 |
| | Flotado | 43 | 39 | 27 | 40 | 51 | 0'69 |
| | Residuo | 57 | <u>47</u> | <u>19</u> | 60 | 49 | 2'5 |
| 30 | Cabeza | 100 | 42 | 26 | 100 | 100 | 1'6 |
| | Flotado | 24 | 40 | 27 | 22 | 27 | 0'68 |
| | Residuo | 76 | <u>44</u> | <u>24</u> | 78 | 74 | 1'8 |

T A B L A 30

Flotación catiónica de sílice
Condiciones de experimentación

| Experimento | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 |
|--|------|------|------|------|------|------|
| <u>Acondicionamiento</u> | | | | | | |
| % pulpa | 28 | 28 | 28 | 28 | 28 | 28 |
| tiempo (min) | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| Na ₂ SiO ₃ (mg/kg min) | 1100 | 1100 | 1100 | 1100 | 1900 | 1100 |
| dextrina | -- | 200 | 200 | 200 | 150 | 200 |
| <u>Flotación</u> | | | | | | |
| % pulpa | 13 | 14 | 13 | 13 | 14 | 14 |
| tiempo (min) | 30 | 40 | 40 | 30 | 40 | 40 |
| acet. amina (mg/kg) | 450 | 700 | 750 | 1100 | 4000 | 1100 |
| espumante " | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 |
| pH inicial | 8'5 | 8'5 | 8'5 | 8'5 | 8'5 | 8'5 |

T A B L A 31

Flotación catiónica de sílice
 Datos experimentales

| Experimento | | % peso | Composición | | % Recuperación | | % I |
|-------------|---------|--------|-------------|-----------|----------------|------|------|
| | | | Fe | R.i. | Fe | R.i. | |
| 31 | Cabeza | 100 | 43 | 25 | 100 | 100 | 1'7 |
| | Flotado | 16 | 34 | 31 | 13 | 20 | 0'91 |
| | Residuo | 84 | <u>45</u> | <u>24</u> | 87 | 80 | 1'9 |
| 32 | Cabeza | 100 | 43 | 25 | 100 | 100 | 1'7 |
| | Flotado | 31 | 29 | 44 | 21 | 54 | 1'5 |
| | Residuo | 69 | <u>48</u> | <u>17</u> | 79 | 46 | 2'8 |
| 33 | Cabeza | 100 | 43 | 25 | 100 | 100 | 1'7 |
| | Flotado | 41 | 31 | 43 | 30 | 72 | 1'4 |
| | Residuo | 59 | <u>53</u> | <u>12</u> | 70 | 28 | 4'4 |
| 34 | Cabeza | 100 | 43 | 25 | 100 | 100 | 1'7 |
| | Flotado | 42 | 29 | 46 | 28 | 77 | 1'6 |
| | Residuo | 58 | <u>54</u> | <u>10</u> | 72 | 23 | 5'4 |
| 35 | Cabeza | 100 | 43 | 25 | 100 | 100 | 1'7 |
| | Flotado | 69 | 39 | 31 | 61 | 86 | 0'79 |
| | Residuo | 31 | <u>54</u> | <u>10</u> | 39 | 14 | 5'4 |
| 36 | Cabeza | 100 | 43 | 25 | 100 | 100 | 1'7 |
| | Flotado | 49 | 36 | 39 | 39 | 80 | 1'1 |
| | Residuo | 51 | <u>53</u> | <u>9</u> | 61 | 20 | 5'9 |

5.3.4 Procedimiento de flotación catiónica de sílice

Para llevar a cabo la concentración por flotación de los óxidos de hierro presentes en el mineral de gossan, a la vista de los ensayos orientativos, se ha escogido el procedimiento de flotación catiónica de sílice, utilizando acetato de amina como colector.

Las razones fundamentales que han conducido a esta elección, frente a los otros procedimientos, podrían resumirse de la forma siguiente:

- 1) El contenido de sílice en el mineral de gossan, es bastante inferior al contenido en óxidos de hierro, relación $\frac{1}{3}$ aproximadamente, de lo que resulta que las cantidades de material a flotar son muy inferiores, con el consiguiente ahorro en reactivos y, probablemente, reducción del tiempo de flotación.
- 2) La flotación aniónica de sílice requiere el estudio de una variable adicional, que es la activación del cuarzo con iones metálicos alcalinotérreos ó trivalentes, hecho que complica todavía más un proceso como es el de flotación, que de por sí presenta multitud de variables a considerar.
- 3) El descubrimiento continuado de nuevas aplicaciones de diferentes reactivos catiónicos, como son los acetatos de amina y sales derivadas, éter-aminas, éter-diaminas, etc. que contribuyen a un mejor rendimiento y una mayor selectividad en la flotación.
- 4) La aparición, en los últimos años, de varias plantas piloto e industriales de concentración de minerales de hierro

sedimentarios en las que el procedimiento habitual consiste en la flotación catiónica de sílice.

- 5) Los resultados obtenidos en los ensayos orientativos llevados a cabo sobre el mineral de gossan, que muestran unos resultados mucho más convincentes en la aplicación de dicho procedimiento de flotación catiónica de sílice.

La experimentación que se ha llevado a cabo aplicando el procedimiento de flotación catiónica de sílice al mineral de gossan, se ha subdividido en dos subapartados básicos, que son los siguientes:

- experimentos realizados en discontinuo, en una sola etapa,
- experimentos llevados a cabo en varias etapas: en primer lugar una flotación de desbaste y el concentrado de sílice obtenido, se ha sometido a una etapa de barrido ó concentración de mixtos. De esta forma, la alimentación en la flotación de desbaste, estará constituida, por una parte, por la nueva alimentación procedente del deslamado y por otra, por una cierta cantidad de material procedente de la concentración de mixtos. A este material se le denomina mixtos de retorno, (129), (130).

Dada la complejidad que presenta el proceso de flotación aplicado al mineral de gossan, ha sido necesario prescindir del estudio de algunas de las variables que intervienen en el mismo. Para la elección de las variables sometidas a este estudio, se han tenido en cuenta los trabajos publicados por otros autores, sobre la flotación de cuarzo y silicatos en los minerales de hierro sedimentarios, que se han incluido en el apartado 2 de este trabajo.

De esta forma, se han mantenido constantes a lo largo de todos los experimentos realizados, el acondicionamiento previo del mineral antes del deslamado y, en la etapa de flotación, la densidad de pulpa al 15% de sólidos, el pH en 8, el espumante utilizado aceite de pino sintético, así como la cantidad utilizada del mismo, y el colector SKFlot-3, acetato de amina.

En los experimentos realizados en varias etapas se ha llevado a cabo una flotación de desbaste y el concentrado de sílice obtenido en la misma, se ha sometido a un barrido ó concentración de mixtos, de la que aparecen por una parte los mixtos de retorno que se reciclan y por otra el concentrado final de sílice impurificado por los óxidos de hierro que han flotado conjuntamente con la sílice después de las dos etapas indicadas.

Las variables que se han considerado de interés y el estudio correspondiente aplicado al mineral de gossan de cola, se exponen en los subapartados siguientes.

5.3.4.I) Efecto de la velocidad de agitación y aireación

Un aspecto importante en el desarrollo de esta investigación consiste en determinar la velocidad a la que debe girar la máquina Denver en el proceso de flotación. El mineral de gossan que debe someterse a dicho proceso, está formado por cuarzo, granos suficientemente gruesos de óxidos de hierro y flóculos de dichos óxidos obtenidos por la acción del agente depresor sobre las partículas más finas de los mismos. Si la pulpa se somete a una agitación excesiva, puede provocarse la rotura de los flóculos y la reaparición de las partículas muy

finas de óxidos de hierro, denominadas lamas, cuyos efectos más importantes son el consumo excesivo de colector y, por tanto, disminución del rendimiento y selectividad del proceso. Debido al efecto combinado de la agitación y la aireación por la constitución de la máquina Denver, una velocidad de agitación pequeña, conducirá a un déficit en la introducción de burbujas en la máquina y a un alargamiento excesivo de los tiempos de flotación.

Las condiciones de experimentación se indican en la tabla 32 y los resultados obtenidos en la tabla 33. En la figura 51 se representa la variación en el contenido de hierro y residuo insoluble, R.i., del mineral frente a las diferentes velocidades de agitación.

De los resultados que refleja la tabla 33 se deduce que la velocidad de agitación adecuada se encuentra entre 1.500 y 1.750 rpm. En ambos casos se obtienen concentrados de hierro con contenidos en R.i. entre el 11'0 y el 11'5% é índices de calidad del residuo de 4'6-4'8. Este índice para 1.250 y 2000 rpm, toma valores de 3'5 y 3'9, respectivamente.

El tiempo de flotación a 1.500 rpm es un 50% superior al que rige cuando la máquina gira a 1.750 rpm.

5.3.4.II) Efecto de la cantidad de depresor de los óxidos de hierro

La cantidad de depresor que se adiciona a la cuba previamente al colector es un factor importante para obtener la mayor selectividad posible en un proceso de flotación. La experimentación llevada a cabo en este subapartado pretende acotar la cantidad necesaria de depresor de los óxidos de hierro.

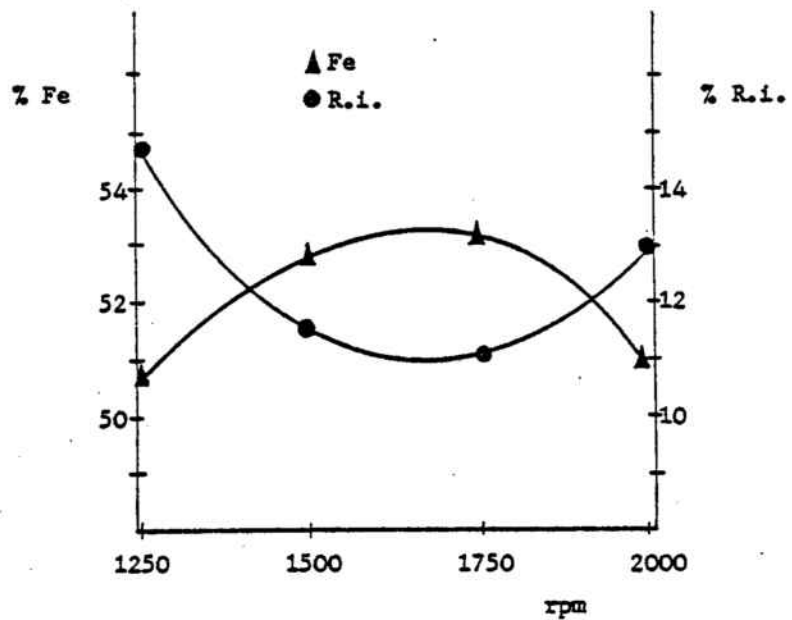


Figura 51 - Efecto velocidad agitación y aireación en la composición del residuo, en la flotación de sílice.

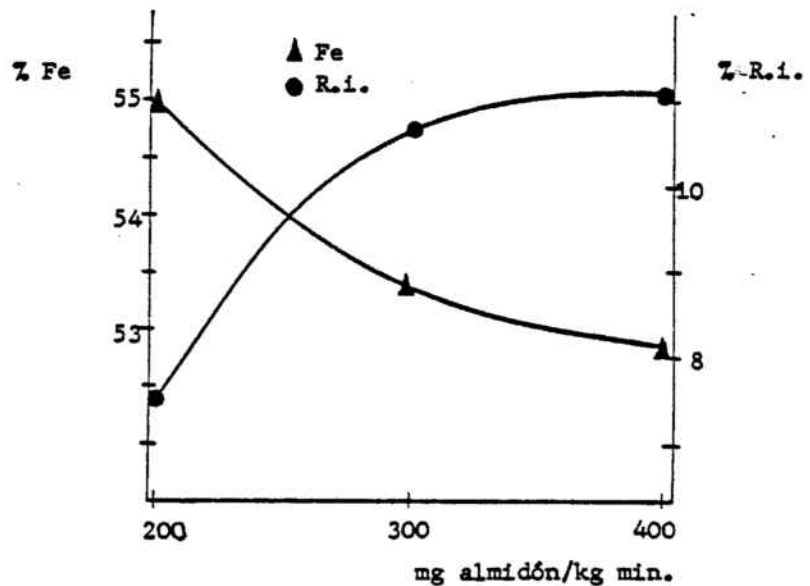


Fig 52 - Efecto de la cantidad de depresor en la composición del residuo, en la flotación de sílice.

T A B L A 32

Flotación catiónica de sílice
Efecto de la velocidad de agitación y aireación
Condiciones de experimentación

| Experimento | 37 | 38 | 39 | 40 |
|---------------------------|------|------|------|------|
| r.p.m. | 1250 | 1500 | 1750 | 2000 |
| tiempo (min) flotación | 75 | 45 | 30 | 30 |

Análogo para todos los experimentos

Dispersión

| | |
|--|-----|
| % pulpa | 50 |
| tiempo (min) | 15 |
| Na ₂ SiO ₃ (mg/kg min) | 400 |
| NaOH " | 40 |

Floculación óxidos hierro

| | |
|---------------------|-----|
| % pulpa | 25 |
| tiempo (min) | 15 |
| almidón (mg/kg min) | 250 |
| NaOH " | 50 |

Depresión óxidos hierro

| | |
|---------------------|-----|
| % pulpa | 25 |
| tiempo (min) | 15 |
| almidón (mg/kg min) | 400 |
| NaOH " | 75 |

Flotación

| | |
|-----------------------------------|-----|
| % pulpa | 15 |
| acet. amina (mg/kg min) | 700 |
| espumante (mg/l.H ₂ O) | 10 |
| pH inicial | 8'0 |

T A B L A 33

Flotación catiónica de sílice
Efecto de la velocidad de agitación y aireación
Datos experimentales

| Experimento | | % peso | Composición % | | % Recuperación % | | I |
|-------------|---------|--------|---------------|-------------|------------------|------|-----|
| | | | Fe | R.i. | Fe | R.i. | |
| 37 | Cabeza | 100 | 42'7 | 24'4 | 100 | 100 | 1'8 |
| | Flotado | 36 | 30'7 | 43'0 | 25 | 62 | 1'4 |
| | Residuo | 64 | <u>50'7</u> | <u>14'6</u> | 75 | 38 | 3'5 |
| 38 | Cabeza | 100 | 41'7 | 25'2 | 100 | 100 | 1'7 |
| | Flotado | 41 | 30'0 | 46'3 | 29 | 73 | 1'5 |
| | Residuo | 59 | <u>52'9</u> | <u>11'5</u> | 71 | 26 | 4'6 |
| 39 | Cabeza | 100 | 42'3 | 25'6 | 100 | 100 | 1'7 |
| | Flotado | 43 | 30'3 | 43'1 | 30 | 75 | 1'4 |
| | Residuo | 57 | <u>53'1</u> | <u>11'0</u> | 70 | 25 | 4'8 |
| 40 | Cabeza | 100 | 42'7 | 26'0 | 100 | 100 | 1'7 |
| | Flotado | 43 | 32'2 | 43'0 | 35 | 72 | 1'3 |
| | Residuo | 57 | <u>51'0</u> | <u>13'0</u> | 65 | 28 | 3'9 |

Un defecto en la misma conduciría a una depresión solamente parcial. Un exceso de agente depresor puede llegar a deprimir todos los sólidos con el consiguiente incremento en el consumo de colector y una baja selectividad de la flotación.

Las condiciones de experimentación se exponen en la tabla 34 y los resultados obtenidos en la tabla 35. En la figura 52 se representa la variación en el contenido de hierro y residuo insoluble frente a la variación de la cantidad de depresor de los óxidos de hierro añadida.

A la vista de los resultados que se derivan de los experimentos del 41 al 43, se deduce que la cantidad de agente de presor adecuada se sitúa alrededor de los 200 mg de almidón por kilogramo de mineral. En estas condiciones, se obtiene un concentrado de hierro con un contenido en R.i. del 7'5% y un índice de calidad del residuo de 7'6.

Con el incremento en la cantidad de depresor, se produce un descenso en la concentración de hierro y, por tanto, en el índice de calidad del residuo.

5.3.4.III) Interrelación entre las cantidades de depresor y colector

Los experimentos del subapartado anterior han permitido acotar superiormente las cantidades de agente depresor de los óxidos de hierro a utilizar. En función de dichos resultados, se ha considerado de interés verificar el consumo óptimo de colector para distintas cantidades de depresor y el comporta miento del hierro y residuo insoluble, frente a las adiciones de colector por etapas para cada experimento en el que se ha utilizado una cantidad fija de depresor.

T A B L A 34

Flotación catiónica de sílice
Efecto de la cantidad de depresor de óxidos de hierro
Condiciones de experimentación

| Experimento | 41 | 42 | 43 |
|---------------------------|-----|-----|-----|
| almidón(mg/kg min) | 200 | 300 | 400 |
| NaOH " | 30 | 50 | 75 |
| tiempo (min) flotación | 25 | 27 | 30 |

Análogo para todos los experimentos

Dispersión

| | |
|--|-----|
| % pulpa | 50 |
| tiempo (min) | 15 |
| Na ₂ SiO ₃ (mg/kg min) | 400 |
| NaOH " | 40 |

Floculación óx. hierro

| | |
|--------------------|-----|
| % pulpa | 25 |
| tiempo (min) | 15 |
| almidón(mg/kg min) | 250 |
| NaOH " | 60 |

Depresión óx. hierro

| | |
|--------------|----|
| % pulpa | 25 |
| tiempo (min) | 15 |

Flotación

| | |
|------------------------------------|-----|
| % pulpa | 15 |
| acet. amina(mg/kg min) | 700 |
| espumante (mg/kg H ₂ O) | 10 |
| pH inicial | 8'0 |

T A B L A 35

Flotación catiónica de sílice
 Efecto de la cantidad de depresor de óxidos de hierro
 Datos experimentales

| Experimento | | % peso | Composición % | | % Recuperación % | | I |
|-------------|---------|--------|---------------|-------------|------------------|------|-----|
| | | | Fe | R.i. | Fe | R.i. | |
| 41 | Cabeza | 100 | 43'5 | 25'5 | 100 | 100 | 1'7 |
| | Flotado | 59 | 35'3 | 36'4 | 48 | 88 | 1'0 |
| | Residuo | 41 | <u>55'0</u> | <u>7'5</u> | 52 | 12 | 7'6 |
| 42 | Cabeza | 100 | 43'3 | 25'6 | 100 | 100 | 1'7 |
| | Flotado | 44 | 31'2 | 43'1 | 32 | 76 | 1'4 |
| | Residuo | 56 | <u>53'7</u> | <u>10'7</u> | 68 | 24 | 5'0 |
| 43 | Cabeza | 100 | 43'3 | 25'6 | 100 | 100 | 1'7 |
| | Flotado | 43 | 30'3 | 43'1 | 30 | 75 | 1'4 |
| | Residuo | 57 | <u>53'1</u> | <u>11'0</u> | 70 | 25 | 4'8 |

En la tabla 36 se indican las condiciones de trabajo para los distintos experimentos realizados, del 44 al 47. Las tablas 37, 38, 39 y 40 ponen de manifiesto los resultados obtenidos para las distintas fracciones de flotado y el residuo final, al adicionar para cada experimento el colector en cinco etapas. Cada experimento corresponde a una cantidad fija de agente depresor. Así, en el experimento 44 la cantidad de depresor adicionado es de 100 mg/kg de mineral, en el experimento 45, 150 mg/kg, en el 46 se ha adicionado 225 mg/kg y en el 47, 275 mg de depresor por kg de mineral.

En las figuras de la 53 a la 56 se representa la variación en el contenido de hierro y residuo insoluble para las distintas fracciones de flotado, correspondientes respectivamente, a los experimentos cuyos resultados se reflejan en las tablas de la 37 a la 40.

En las tablas 41, 42, 43 y 44 se exponen los resultados obtenidos correspondientes al flotado y al residuo para cada una de las fracciones de colector adicionado, correspondientes a los experimentos del 44 al 47.

En las figuras 57, 59, 61, y 63, se representa la composición del residuo, concentrado de hierro, y en las figuras 58, 60, 62, y 64 la recuperación de hierro y residuo insoluble en dicho concentrado de hierro. Las figuras 57 y 58 corresponden al experimento 44, la 59 y 60 al experimento 45, la 61 y 62 al experimento 46 y las figuras 63 y 64 a los resultados obtenidos en el experimento 47.

Del conjunto de resultados correspondientes a estos experimentos y, de acuerdo con los resultados obtenidos en el sub

T A B L A 36

Flotación catiónica de sílice
Relación entre las cantidades de depresor y de colector
Condiciones de experimentación

| Experimento | 44 | 45 | 46 | 47 |
|---------------------------|-----|-----|-----|-----|
| almidón(mg/kg min) | 100 | 150 | 225 | 275 |
| NaOH " | 20 | 30 | 40 | 50 |
| tiempo (min) flotación | 35 | 25 | 30 | 30 |

Análogo para todos los experimentos

Dispersión

| | |
|--|-----|
| % pulpa | 50 |
| tiempo (min) | 15 |
| Na ₂ SiO ₃ (mg/kg) | 400 |
| NaOH " | 40 |

Floculación

| | |
|----------------|-----|
| % pulpa | 25 |
| tiempo (min) | 15 |
| almidón(mg/kg) | 250 |
| NaOH " | 50 |

Depresión

| | |
|--------------|----|
| % pulpa | 25 |
| tiempo (min) | 15 |

Flotación

| | |
|------------------|-----|
| % pulpa | 15 |
| ac. amina(mg/kg) | |
| 5 adiciones de | 175 |
| espumante(mg/kg) | 10 |
| pH inicial | 8'0 |

T A B L A 37

Flotación catiónica de sílice
Análisis de las fracciones de flotado para 100 mg/kg depresor
Experimento 44

| | % peso | Composición % | | Recuperación % | | I |
|---------------|--------|---------------|------|----------------|------|-----|
| | | Fe | R.i. | Fe | R.i. | |
| Cabeza | 100 | 44'0 | 24'3 | 100 | 100 | 1'8 |
| Flotado-1 | 11 | 35'7 | 33'9 | 9 | 16 | 1'0 |
| " -2 | 8 | 33'9 | 36'4 | 6 | 12'5 | 1'1 |
| " -3 | 9 | 34'2 | 36'4 | 7 | 13'5 | 1'1 |
| " -4 | 10 | 29'6 | 47'7 | 7 | 20 | 1'6 |
| " -5 | 13 | 40'7 | 32'2 | 12 | 17 | 0'8 |
| Residuo final | 41 | 53'0 | 10'4 | 59 | 21 | 5'1 |

T A B L A 38

Flotación catiónica de sílice
Análisis de las fracciones de flotado para 150 mg/kg depresor
Experimento 45

| | % peso | Composición % | | Recuperación % | | I |
|---------------|--------|---------------|------|----------------|------|-----|
| | | Fe | R.i. | Fe | R.i. | |
| Cabeza | 100 | 43'2 | 25'4 | 100 | 100 | 1'7 |
| Flotado-1 | 12 | 33'5 | 42'9 | 9 | 19 | 1'3 |
| " -2 | 14 | 32'9 | 44'5 | 11 | 23 | 1'4 |
| " -3 | 11 | 27'8 | 50'0 | 7 | 21 | 1'8 |
| " -4 | 12 | 32'2 | 44'7 | 9 | 19 | 1'4 |
| " -5 | 12 | 46'6 | 21'7 | 14 | 10 | 0'5 |
| Residuo final | 39 | 56'4 | 5'9 | 50 | 8 | 9'6 |

T A B L A 39

Flotación catiónica de sílice
 Análisis de las fracciones de flotado para 225 mg/kg depresor
 Experimento 46

| | % peso | Composición % | | Recuperación % | | I |
|---------------|--------|---------------|------|----------------|------|-----|
| | | Fe | R.i. | Fe | R.i. | |
| Cabeza | 100 | 43'9 | 24'6 | 100 | 100 | 1'8 |
| Flotado-1 | 16 | 34'2 | 34'3 | 13 | 22 | 1'0 |
| " -2 | 16 | 33'2 | 40'0 | 12 | 26 | 1'2 |
| " -3 | 9 | 28'8 | 49'0 | 6 | 18 | 1'7 |
| " -4 | 11 | 37'1 | 35'1 | 10 | 16 | 0'9 |
| " -5 | 12 | 49'6 | 18'0 | 13 | 9 | 0'4 |
| Residuo final | 36 | 56'1 | 6'2 | 47 | 9 | 8'9 |

T A B L A 40

Flotación catiónica de sílice
 Análisis de las fracciones de flotado para 275 mg/kg depresor
 Experimento 47

| | % peso | Composición % | | Recuperación % | | I |
|---------------|--------|---------------|------|----------------|------|-----|
| | | Fe | R.i. | Fe | R.i. | |
| Cabeza | 100 | 44'6 | 25'1 | 100 | 100 | 1'8 |
| Flotado-1 | 13 | 34'6 | 37'5 | 10 | 19 | 1'1 |
| " -2 | 17 | 33'0 | 40'5 | 12 | 28 | 1'2 |
| " -3 | 12 | 28'7 | 51'0 | 8 | 25 | 1'8 |
| " -4 | 10 | 41'6 | 29'5 | 10 | 12 | 0'7 |
| " -5 | 8 | 50'9 | 18'5 | 9 | 6 | 0'4 |
| Residuo final | 40 | 55'9 | 6'5 | 51 | 10 | 8'6 |

T A B L A 41

Flotación catiónica de sílice
 Composición de residuo y flotado: adición de colector por etapas
 Experimento 44 - Cantidad depresor 100 mg/kg

| colector mg/kg | | % peso | Composición | | % Recuperación | | % I |
|-------------------|---------|--------|-------------|------|----------------|------|-----|
| | | | Fe | R.i. | Fe | R.i. | |
| 175 | Flotado | 11 | 35'7 | 33'9 | 9 | 16 | 0'9 |
| | Residuo | 89 | 44'8 | 23'0 | 91 | 84 | 1'9 |
| 350 | Flotado | 20 | 34'9 | 35'0 | 15 | 29 | 1'0 |
| | Residuo | 80 | 45'9 | 21'6 | 85 | 71 | 2'1 |
| 525 | Flotado | 29 | 34'7 | 35'4 | 22 | 42 | 1'0 |
| | Residuo | 71 | 47'4 | 19'7 | 78 | 58 | 2'4 |
| 700 | Flotado | 39 | 33'4 | 38'6 | 29 | 62 | 1'2 |
| | Residuo | 61 | 50'4 | 15'1 | 71 | 38 | 3'3 |
| 875 | Flotado | 51 | 35'2 | 37'1 | 41 | 79 | 1'1 |
| | Residuo | 49 | 53'0 | 10'4 | 59 | 21 | 5'1 |

T A B L A 42

Flotación catiónica de sílice
Composición de residuo y flotado: adición de colector por etapas
Experimento 45-Cantidad depresor 150 mg/kg

| colector mg/kg | | % peso | Composición | | % Recuperación | | % I |
|-------------------|---------|--------|-------------|------|----------------|------|-----|
| | | | Fe | R.i. | Fe | R.i. | |
| 175 | Flotado | 12 | 33'5 | 42'9 | 9 | 19 | 1'3 |
| | Residuo | 88 | 44'5 | 25'1 | 91 | 81 | 1'8 |
| 350 | Flotado | 26 | 33'2 | 43'8 | 20 | 42 | 1'3 |
| | Residuo | 74 | 46'7 | 21'4 | 80 | 58 | 2'2 |
| 525 | Flotado | 37 | 31'5 | 45'7 | 27 | 63 | 1'5 |
| | Residuo | 63 | 50'1 | 16'3 | 73 | 37 | 3'1 |
| 700 | Flotado | 49 | 31'7 | 45'4 | 36 | 82 | 1'4 |
| | Residuo | 51 | 54'2 | 9'7 | 64 | 18 | 5'6 |
| 875 | Flotado | 61 | 34'9 | 40'6 | 50 | 92 | 1'2 |
| | Residuo | 39 | 56'4 | 5'9 | 50 | 8 | 9'6 |

T A B L A 43

Flotación catiónica de sílice
 Composición de residuo y flotado: adición de colector por etapas
 Experimento 46-Cantidad depresor 225 mg/kg

| colector mg/kg | | % peso | Composición % | | % Recuperación % | | I |
|-------------------|---------|--------|---------------|------|------------------|------|-----|
| | | | Fe | R.i. | Fe | R.i. | |
| 175 | Flotado | 16 | 34'2 | 34'3 | 13 | 22 | 1'0 |
| | Residuo | 84 | 45'8 | 22'7 | 87 | 78 | 2'0 |
| 350 | Flotado | 32 | 33'7 | 37'1 | 24 | 48 | 1'1 |
| | Residuo | 68 | 48'7 | 18'7 | 76 | 52 | 2'6 |
| 525 | Flotado | 41 | 32'6 | 39'8 | 30 | 66 | 1'2 |
| | Residuo | 59 | 51'7 | 14'1 | 70 | 34 | 3'7 |
| 700 | Flotado | 52 | 33'6 | 38'7 | 40 | 83 | 1'2 |
| | Residuo | 48 | 55'2 | 9'0 | 60 | 17 | 6'1 |
| 875 | Flotado | 64 | 36'4 | 35'1 | 54 | 91 | 1'0 |
| | Residuo | 36 | 56'1 | 6'2 | 46 | 9 | 8'9 |

T A B L A 44

Flotación catiónica de sílice
 Composición de residuo y flotado: adición de colector por etapas
 Experimento 47-Cantidad depresor 275 mg/kg

| colector mg/kg | | % peso | Composición % | | % Recuperación % | | I |
|-------------------|---------|--------|---------------|------|------------------|------|-----|
| | | | Fe | R.i. | Fe | R.i. | |
| 175 | Flotado | 13 | 34'6 | 37'5 | 10 | 19 | 1'1 |
| | Residuo | 87 | 46'1 | 23'2 | 90 | 81 | 2'0 |
| 350 | Flotado | 30 | 33'7 | 39'2 | 22 | 47 | 1'2 |
| | Residuo | 70 | 49'3 | 19'1 | 78 | 53 | 2'6 |
| 525 | Flotado | 42 | 32'2 | 42'7 | 31 | 72 | 1'3 |
| | Residuo | 58 | 53'7 | 12'2 | 69 | 28 | 4'4 |
| 700 | Flotado | 52 | 34'1 | 40'1 | 40 | 84 | 1'2 |
| | Residuo | 48 | 55'4 | 7'6 | 60 | 16 | 7'4 |
| 875 | Flotado | 60 | 36'2 | 37'4 | 50 | 90 | 1'0 |
| | Residuo | 40 | 55'9 | 6'5 | 50 | 10 | 8'6 |

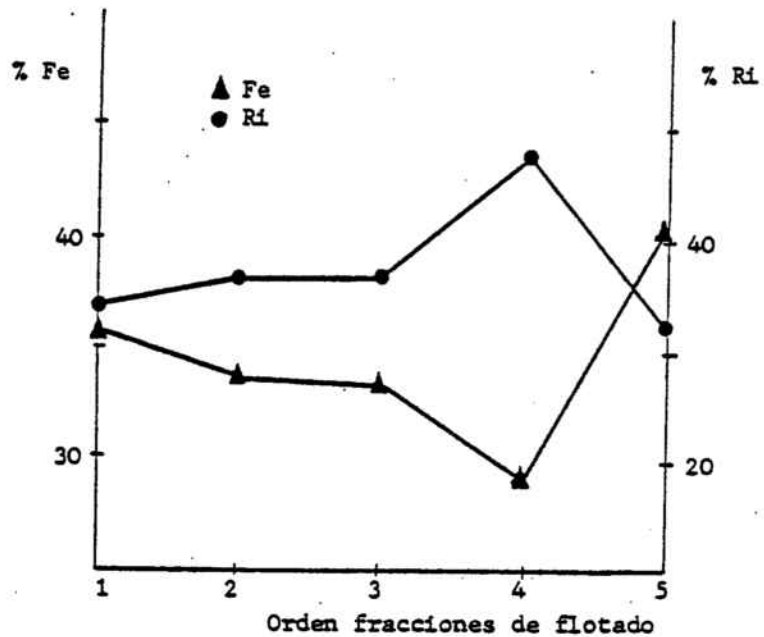


Figura 53 - Composición de cada una de las fracciones de flotado para 100 mg de depresor/kg min. Interrelación depresor-colector.

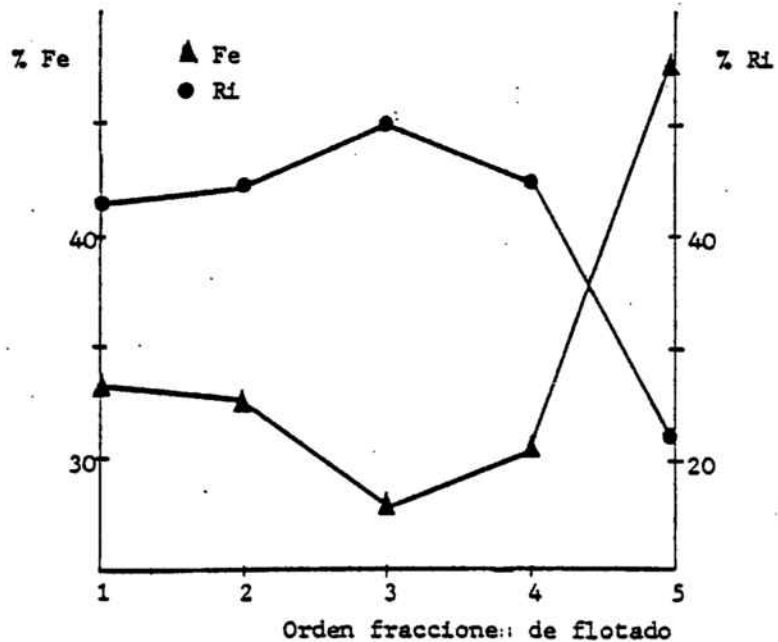


Figura 54 - Composición de las fracciones de flotado para 150 mg de depresor/kg mineral. Interrelación depresor-colector.

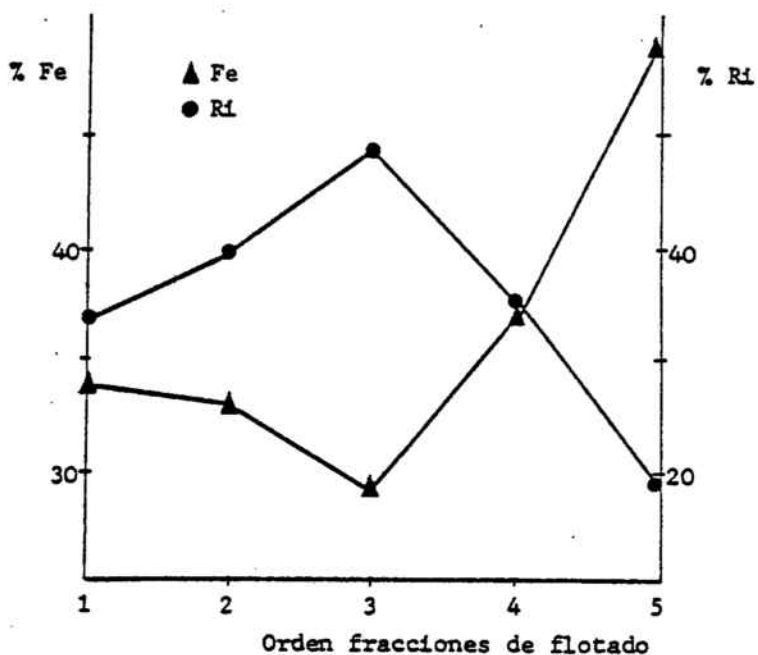


Figura 55 - Composición de las fracciones de flotado para 225 mg depresor/kg min. Interrelación depresor-colector.

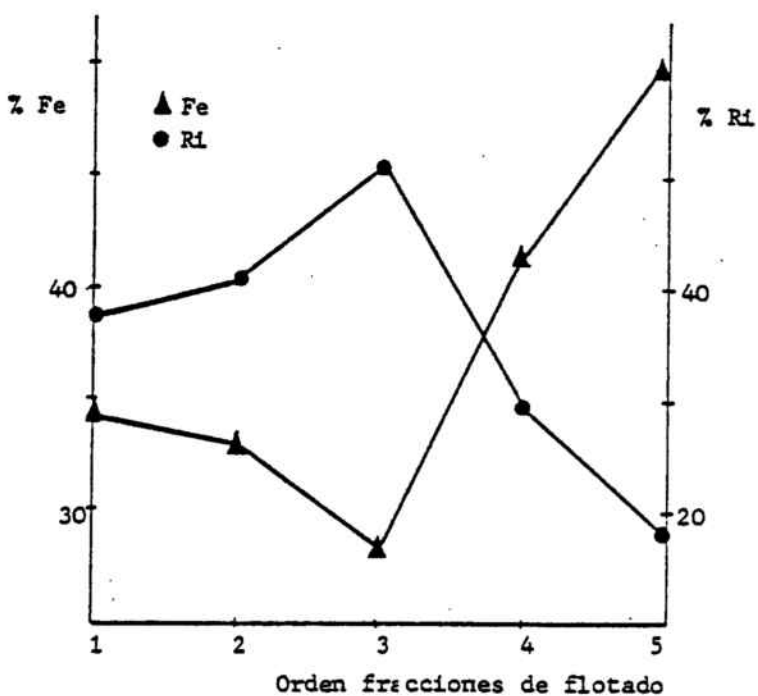


Figura 56 - Composición de las fracciones de flotado para 275 mg depresor/kg min. Interrelación depresor-colector.

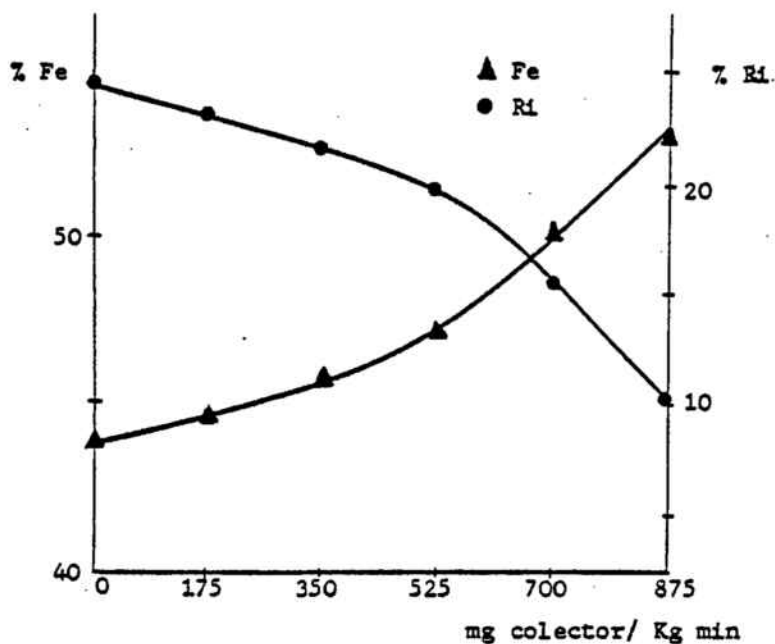


Figura 57 - Análisis de Fe y R.i. del concentrado de hierro para 100 mg depresor/kg mineral. Interrelación depresor-colector.

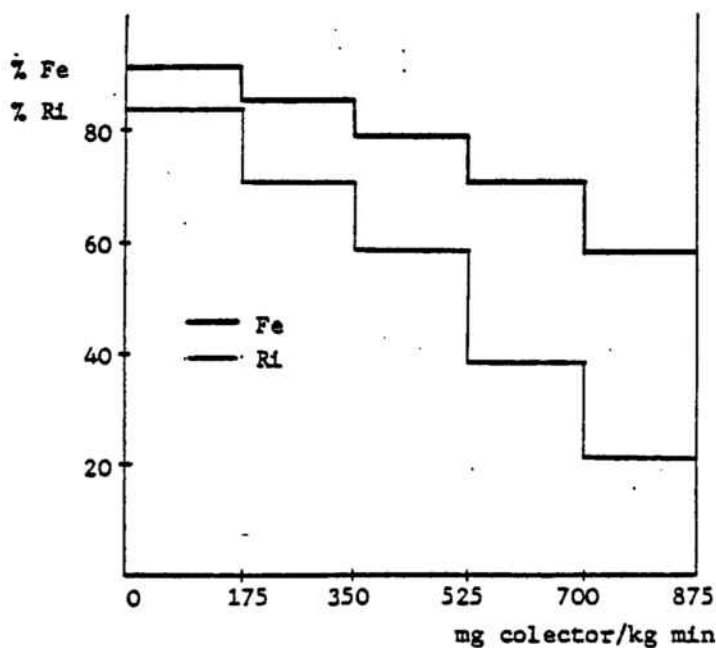


Figura 58. - Distribución de Fe y R.i. del concentrado de hierro para 100 mg depresor/kg mineral. Interrelación depresor-colector.

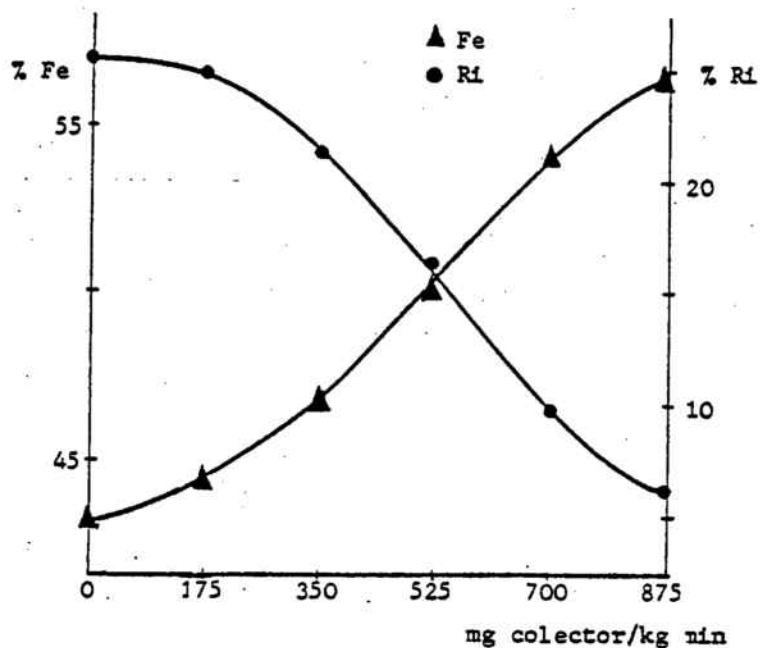


Figura 59 - Análisis de Fe y R.i. del concentrado de hierro para 150 mg depresor/kg mineral. Interrelación depresor-colector.

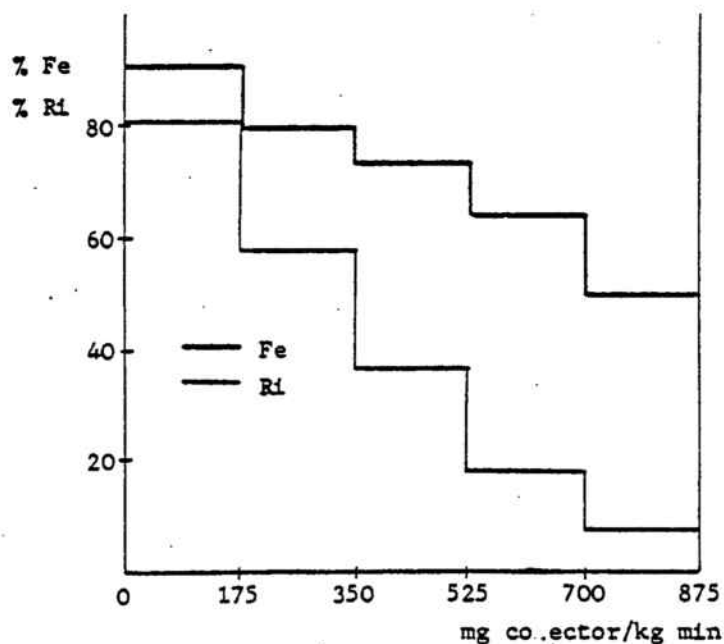


Figura 60 - Distribución de Fe y R.i. del concentrado de hierro para 150 mg depresor/kg min. Interrelación depresor-colector.

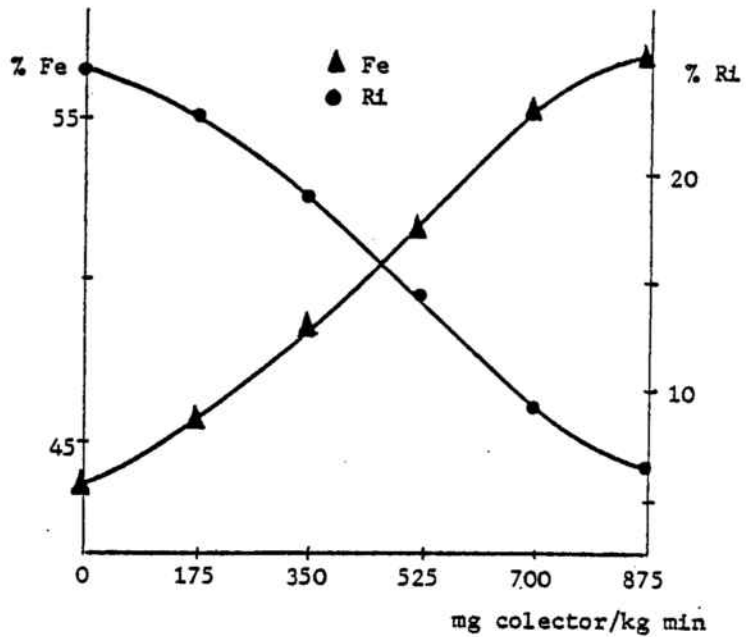


Figura 61 - Análisis de Fe y R.i. del concentrado de hierro para 225 mg depresor/kg mineral. Interrelación depresor-colector.

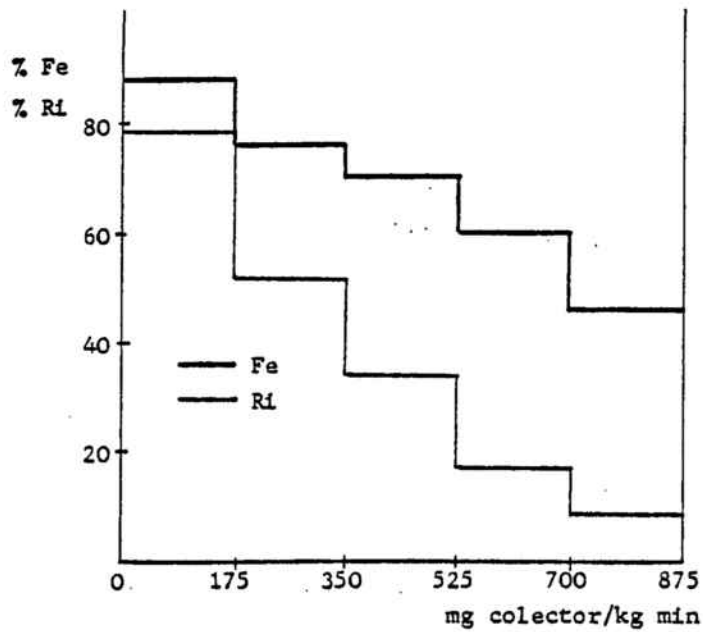


Figura 62 - Distribución de Fe y R.i. del concentrado de hierro para 225 mg depresor/kg min. Interrelación depresor-colector.

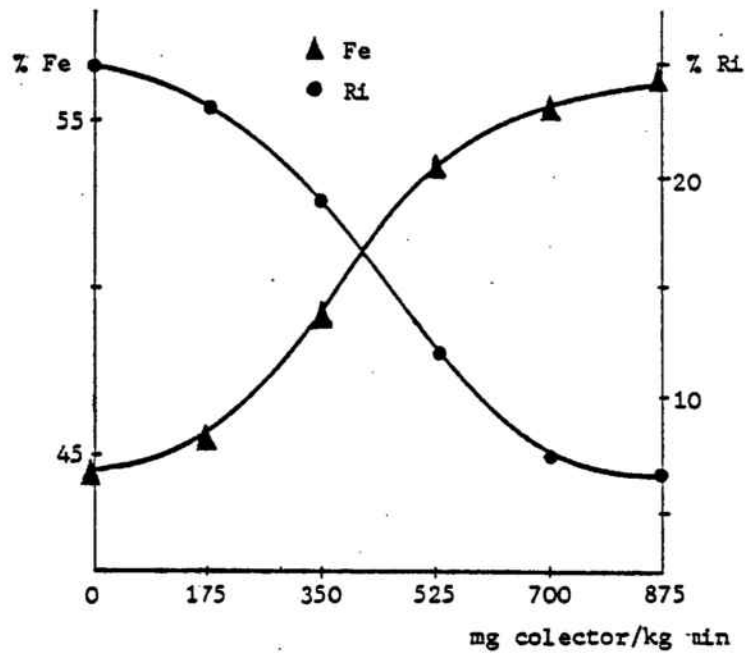


Figura 63 - Análisis de Fe y R.i. del concentrado de hierro para 275 mg/kg depresor. Interrelación depresor-colector.

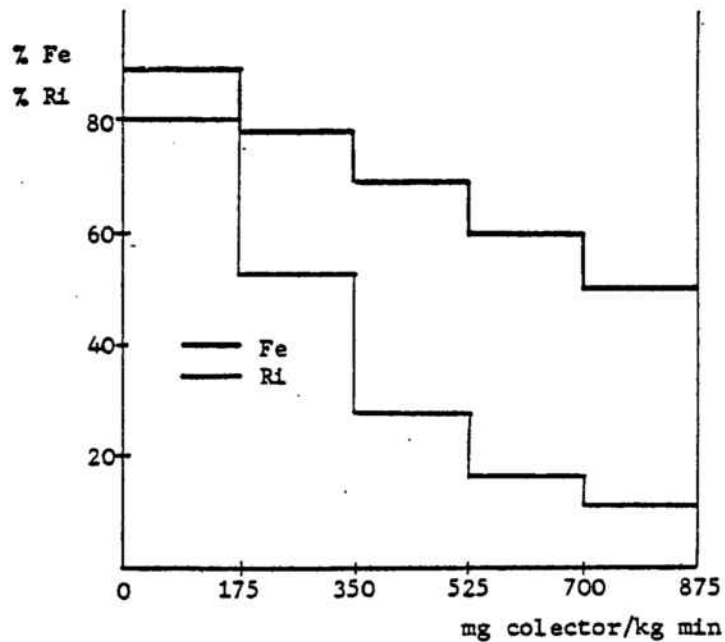


Figura 64 - Distribución de Fe y R.i. del concentrado de hierro para 275 mg depresor/kg min. Interrelación depresor-colector.

apartado anterior, se desprende que la cantidad de depresor adecuada para la obtención de un buen concentrado de hierro es de 150 mg de almidón por kilogramo de mineral.

Con esta cantidad de agente depresor de los óxidos de hierro, para la obtención de un concentrado con contenido en R.i. del 6%, se requiere una cantidad de colector, acetato de amina, de 875 mg por kilogramo de mineral.

Sin embargo, la cantidad óptima de colector compatible con la mayor selectividad del proceso, se sitúan en 700 mg por kilogramo de mineral, con la obtención de un concentrado de hierro que contiene un 9% de residuo insoluble. Ver figuras 57, 59, 61 y 63.

5.3.4.IV) Efecto de tamizado sobre el concentrado de hierro obtenido por flotación

El análisis granulométrico llevado a cabo sobre el mineral de cola, tabla 15, pone de manifiesto la concentración de sílice en las fracciones mayores de 90μ . En esta fracción que corresponde aproximadamente al 9% del mineral inicial, se concentra el 20% de la sílice. Este hecho ha sugerido la posibilidad de tamizar el concentrado de hierro obtenido por flotación, para eliminar las partículas de tamaño $> 90 \mu$, obteniéndose así una re-concentración final de los óxidos de hierro. El tamizado puede llevarse a cabo también como una etapa previa a la flotación. Sin embargo, se ha escogido llevarlo a cabo al final de todo el proceso dado que la cantidad de material a tamizar es bastante más pequeña en el concentrado de hierro que en la alimentación. En ésta, además, existen partículas de tamaño muy fino recubriendo a las más

gruesas y dificultando con ello una posterior operación de tamizado.

Las condiciones de experimentación coinciden con las de los experimentos 44 y 45, tabla 36, y los resultados obtenidos se incluyen en la tabla 45.

También pueden incluirse en este apartado los resultados obtenidos en el experimento 50, que se describe posteriormente y que se incluye en las tablas 48 y 49, correspondientes a la flotación de mineral de gossan en varias etapas.

De los resultados obtenidos se deduce que la aplicación de una etapa de tamizado sobre el concentrado de hierro obtenido por flotación permite una re-concentración del mismo.

El contenido en R.i. desciende del 5'9% hasta valores del 4'6 cuando se utilizan 150 mg de almidón por kilogramo de mineral y 875 mg de acetato de amina, para dicha cantidad de mineral.

Cuando para la misma cantidad de depresor se adiciona la cantidad óptima de colector, 700 mg/kg, el contenido en R.i. desciende del 9'5 al 6'0% mediante la operación de tamizado llevada a cabo.

5.3.4.V) Flotación en varias etapas: desbaste y concentración de mixtos

Con la flotación en varias etapas se pretende un aprovechamiento lo más exhaustivo posible del mineral, a través de las distintas formas de operación que se utilizan normalmente en la mayoría de plantas de flotación en funcionamiento.

En este caso se ha escogido la forma operativa que consiste en una primera etapa de desbaste, con la que se llega

T A B L A 45

Flotación catiónica de sílice
Efecto de tamizado del concentrado de hierro
Experimento 48

| depresor mg/kg | coelctor mg/kg | | % peso | Composición | | % Recuperación | | |
|-------------------|-------------------|------------|--------|-------------|------------|----------------|------|--|
| | | | | Fe | R.i. | Fe | R.i. | |
| 100 | 875 | Cabeza | 100 | 44'0 | 24'3 | 100 | 100 | |
| | | Flotado | 52 | 35'2 | 37'1 | 41 | 78 | |
| | | Residuo: | | | | | | |
| | | > 90 μ | 5 | 32'3 | 42'0 | 4 | 10 | |
| | | < 90 μ | 43 | <u>55'6</u> | <u>6'8</u> | 55 | 12 | |
| 150 | 875 | Cabeza | 100 | 43'2 | 25'4 | 100 | 100 | |
| | | Flotado | 61 | 34'9 | 40'6 | 50 | 90 | |
| | | Residuo: | | | | | | |
| | | > 90 μ | 4 | 41'9 | 28'5 | 4 | 4 | |
| | | < 90 μ | 35 | <u>58'0</u> | <u>4'6</u> | 46 | 6 | |
| 150 | 700 | Cabeza | 100 | 43'6 | 25'4 | 100 | 100 | |
| | | Flotado | 54 | 35'1 | 38'0 | 43 | 82 | |
| | | Residuo: | | | | | | |
| | | > 90 μ | 5 | 33'1 | 40'1 | 4 | 8 | |
| | | < 90 μ | 41 | <u>56'0</u> | <u>6'0</u> | 53 | 10 | |

directamente a contenidos de sílice iguales ó ligeramente inferiores al 5%, y en una segunda etapa de barrido ó concentración de mixtos que permite reciclar del flotado procedente de desbaste, el material susceptible de introducirse de nuevo en la alimentación inicial como cabeza de la etapa de desbaste. Este material se conoce con el nombre de "mixtos".

El número de escalones que debe conformar esta etapa de concentración de mixtos, dependerá del grado de "apure" a que se quiera someter al mineral y vendrá influenciado por la cantidad de hierro y elementos valiosos que se quiera recuperar, compatible con la economía del proceso. En este apartado experimental, además de la etapa de desbaste, se han llevado a cabo dos escalones de concentración de mixtos.

Las condiciones de trabajo para los dos experimentos llevados a cabo, el 49 y 50, se incluyen en la tabla 46.

En el experimento 49 se ha seguido unicamente el comportamiento del hierro y del residuo insoluble, R.i., en las distintas fracciones obtenidas. Los resultados experimentales se exponen en la tabla 47.

En el experimento 50 se ha analizado el comportamiento del hierro, sílice, arsénico, plomo, plata, cobre y cinc, para las distintas fracciones obtenidas. Los resultados experimentales los refleja la tabla 48.

En la tabla 49 se incluye el balance global de materias correspondiente al experimento 50, en la que aparece la distribución de los elementos citados en las fracciones siguientes: 1) concentrado final de hierro, 2) retorno a la alimentación de la flotación de desbaste y 3) material de desecho.

Este balance global de materias queda reflejado, asimismo, en la figura 65.

De los resultados que se derivan de la flotación del mineral de gossan en varias etapas, desbaste y concentración de mixtos, se deduce la obtención directa de un concentrado de hierro que corresponde al 36% en peso respecto del mineral de partida, con un contenido final en sílice del 4'7% y una riqueza en hierro del 57'0%.

Las dos etapas de concentración de mixtos intercaladas permiten la recirculación de un mixto final a la etapa de desbaste, que corresponde al 32% del mineral de partida, con contenidos en hierro y sílice semejantes a los de la cabeza de flotación.

Se desecha el 32% del material que contiene el 23% de hierro y el 54% de sílice respecto al original.

De la observación de los resultados que reflejan las tablas 48 y 49, así como de la figura 65 se deduce que durante la operación de flotación, el plomo, arsénico y plata se concentran con el hierro. El cobre y el cinc se reparten de manera parecida en todas las fracciones obtenidas.

El índice de calidad del concentrado final de hierro se sitúa en 12'1, siendo el mismo índice para la cabeza planta de flotación de 1'8.

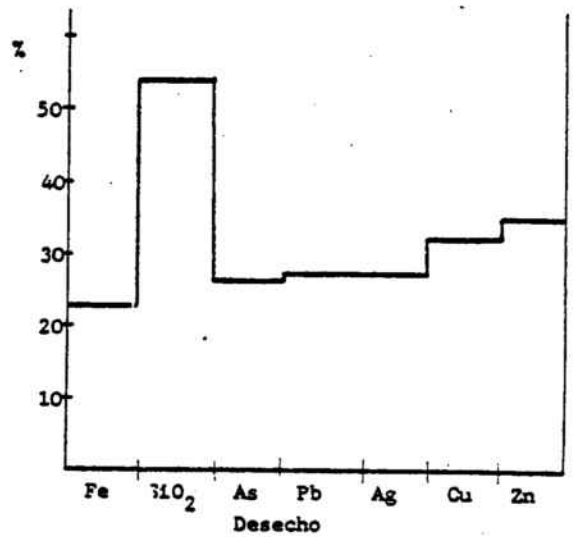
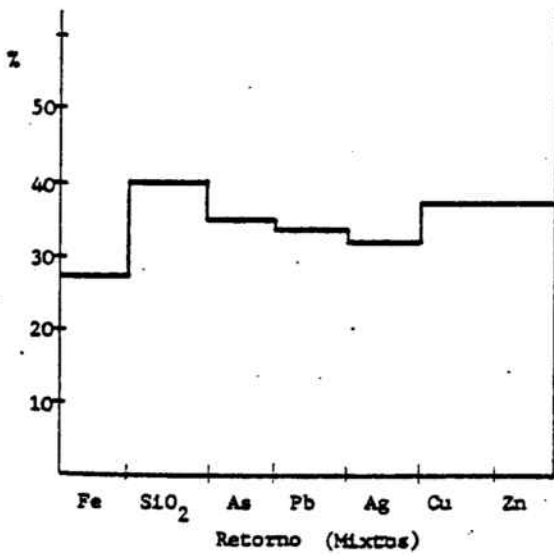
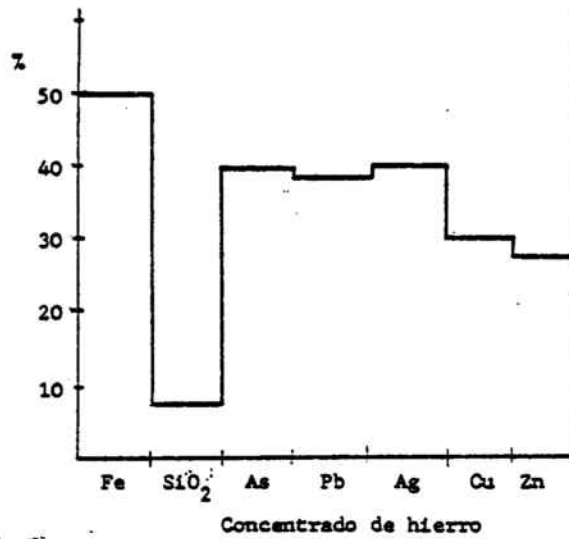


Figura 65 - Distribución de elementos en las fracciones obtenidas durante la flotación de desbaste y concentración de mixtos.

T A B L A 46

Flotación catiónica de sílice
Desbaste y concentración de mixtos
Condiciones de experimentación

| Experimento | 49 | 50 |
|--|-----|-----|
| <u>Dispersión</u> | | |
| % pulpa | | 50 |
| tiempo (min) | | 15 |
| Na ₂ SiO ₃ (mg/kg min) | | 400 |
| NaOH " | | 40 |
| <u>Floculación</u> | | |
| % pulpa | | 25 |
| tiempo (min) | | 15 |
| almidón (mg/kg min) | | 250 |
| NaOH " | | 50 |
| <u>Depresión</u> | | |
| % pulpa | | 25 |
| tiempo (min) | | 15 |
| almidón (mg/kg) : desbaste | 275 | 150 |
| concentración mixtos | | 50 |
| NaOH (mg/kg) : desbaste | 50 | 30 |
| concentración mixtos | | 10 |
| <u>Flotación</u> | | |
| % pulpa | | 15 |
| tiempo (min) : desbaste | 25 | 30 |
| 1ª concentración mixtos | 20 | 12 |
| 2ª " " | --- | 9 |
| acetato de amina (mg/kg) | | 875 |
| espumante (mg/kg H ₂ O) | | 10 |

T A B L A 47

Flotación catiónica de sílice
 Datos experimentales - Experimento 49

| | % peso | Composición % | | Recuperación % | | I |
|---------|--------|---------------|------|----------------|------|-----|
| | | Fe | R.i. | Fe | R.i. | |
| Cabeza | 100 | 42'7 | 25'3 | 100 | 100 | 1'7 |
| Flotado | 30 | 25'2 | 45'2 | 19 | 56 | 1'6 |
| Mixto | 30 | 40'6 | 27'7 | 28 | 34 | 1'5 |
| Residuo | 40 | 53'6 | 6'2 | 53 | 10 | 9'0 |

T A B L A 48

Flotación catiónica de sílice
 Flotación en varias etapas
 Datos experimentales - Experimento 50

| | Fino (Lamas) | Cabeza | Residuo > 90 μ | Residuo < 90 μ | Mixto final | Flotado final | |
|-------------------|------------------|--------|-----------------------|-----------------------|----------------|------------------|------|
| % peso | 11 | 89 | 4 | 36 | 32 | 17 | |
| Composición % | Fe | 41'9 | 42'0 | 31'5 | 57'0 | 38'2 | 22'7 |
| | SiO ₂ | 25'5 | 24'0 | 40'0 | 4'7 | 29'3 | 48'0 |
| | As | 1'07 | 1'08 | 0'70 | 1'16 | 1'15 | 0'76 |
| | Pb | 2'40 | 2'00 | 1'45 | 2'00 | 2'10 | 1'67 |
| | Cu | 0'05 | 0'04 | 0'03 | 0'04 | 0'05 | 0'04 |
| | Zn | 0'02 | 0'02 | 0'01 | 0'02 | 0'02 | 0'02 |
| | Ag (ppm) | 38 | 40 | 36 | 43 | 39 | 36 |
| Recuperación % | Fe | 11 | 89 | 3 | 50 | 27 | 9 |
| | SiO ₂ | 12 | 88 | 7 | 7 | 39 | 35 |
| | As | 11 | 89 | 3 | 39 | 35 | 12 |
| | Pb | 11 | 89 | 3 | 38 | 34 | 14 |
| | Cu | 14 | 86 | 3 | 31 | 37 | 15 |
| | Zn | 13 | 87 | 2 | 26 | 37 | 20 |
| | Ag | 10 | 90 | 3 | 40 | 32 | 15 |
| Indice calidad | -- | 1'8 | -- | 12'1 | 1'3 | 2'1 | |

T A B L A 49

Flotación catiónica de sílice
 Flotación en varias etapas
 Balance final materias-Experimento 50

| | Material inicial | Concentrado hierro | Retorno | Desecho |
|------------------|---------------------|-----------------------|---------|---------|
| Fe | 100 | 50 | 27 | 23 |
| SiO ₂ | 100 | 7 | 39 | 54 |
| As | 100 | 39 | 35 | 26 |
| Pb | 100 | 38 | 34 | 28 |
| Cu | 100 | 31 | 37 | 32 |
| Zn | 100 | 28 | 37 | 35 |
| Ag | 100 | 40 | 32 | 28 |

5.4 Cloruración volatilizante y peletización del mineral de gossan.

Se expone en este apartado los resultados obtenidos al someter el mineral de gossan y el concentrado de hierro obtenido por flotación de áquel, al procedimiento de cloruración volatilizante y peletización, para la eliminación y posterior recuperación de las impurezas metálicas no férreas. De esta forma se obtiene un material utilizable directamente en Siderurgia.

5.4.1 Selección del procedimiento de cloruración

En los experimentos de cloruración volatilizante aplicados al mineral de gossan, se ha escogido el cloruro de calcio como agente clorurante. La eficacia de dicho cloruro como agente generador de cloro viene demostrada por su utilización en diversos procesos tanto de planta piloto como a escala industrial. Ejemplo de ello es el método Kowaseiko utilizado ampliamente en el Japón y también en USA.

La elección del cloruro de calcio se justifica por su fácil manipulación, no requiriendo ningún montaje especial para la generación de cloro. El cloruro se añade durante la etapa de formación de las bolas verdes en disolución del agua que se utiliza para la propia constitución de las bolas. La utilización de cloro gas ó cloruro de hidrógeno comporta el montaje de una instalación especial para la inyección de estos gases en los hornos de cloruración, dada la agresividad que presentan dichos gases.

El procedimiento aplicado al mineral de gossan, objeto de este estudio, combina el efecto clorurante del cloruro de calcio con el efecto reductor del carbón adicionado con aquel durante la formación de las bolas verdes, por lo que en cuanto a procedimiento, difiere de los procesos propuestos por otros autores, (ver apartado 4).

La introducción de la etapa previa de reducción con carbón, tiene como finalidad pasar los compuestos de arsénico de su estado de oxidación V que presentan en el mineral de gossan, al estado III para su posterior liberación por volatilización de la masa de óxidos de hierro. Con ello se consigue en un solo ciclo de calentamiento y, por tanto, en una sola operación, la reducción de los compuestos de arsénico citada y, con la inyección de aire en exceso al final de la etapa reductora, la eliminación de los metales no férreos por volatilización. Finalmente, se alcanzan las temperaturas adecuadas para la consolidación de los pelets.

La presencia de calcio en el agente clorurante y, por tanto, su introducción con la masa de mineral favorece la formación en los pelets de una estructura obtenida por reacción del calcio con la sílice y, en exceso de calcio, con la hematites, que permite mejorar las propiedades mecánicas de los pelets.

5.4.2 Técnica experimental, aparatos y reactivos

Los experimentos previos de cloruración volatilizante en atmósferas oxidante y reductora, se han llevado a cabo con una muestra de mineral de cola del promedio tratado en Ríotinto durante el año 1.975, (tabla 12), y con concentrado de

hierro obtenido por flotación de aquél. Ver tablas 50 y 51.

En los experimentos del 51 al 60 se ha utilizado mineral y concentrado de hierro sin aglomerar, es decir, con la granulometría original de 75% $< 40 \mu$, y en los demás experimentos de este estudio, se ha aglomerado en forma de bolas de 10 mm de diámetro, mezclado con los aditivos correspondientes.

Los ensayos de cloruración volatilizante se han llevado a cabo en un horno tubular de laboratorio cuyo esquema viene representado en la figura 66. Este horno consta de un tubo de porcelana, colocado de forma horizontal. Los elementos calefactores son de carburo de silicio, pudiendo alcanzar temperaturas de hasta 1.350°C . La atmósfera del horno se ha obtenido por circulación de aire para atmósferas oxidantes y de SO_2 y CO para atmósferas reductoras. Durante los experimentos en los que se ha utilizado carbón, el gas circulante es aire en defecto que permita la combustión incompleta de aquél.

En los experimentos de cloruración en atmósfera oxidante, se ha determinado los contenidos finales en el pelet de hierro, plomo, arsénico, cobre y cinc. En los experimentos en atmósfera reductora, únicamente se han determinado el hierro, plomo y arsénico.

En el estudio subsiguiente de las variables que intervienen en el proceso de cloruración volatilizante, así como en el experimento final, se han utilizado bolas de 10 mm de diámetro, formadas a partir del concentrado de hierro obtenido por flotación, (tablas 50 y 51), y de los aditivos indicados en cada caso.

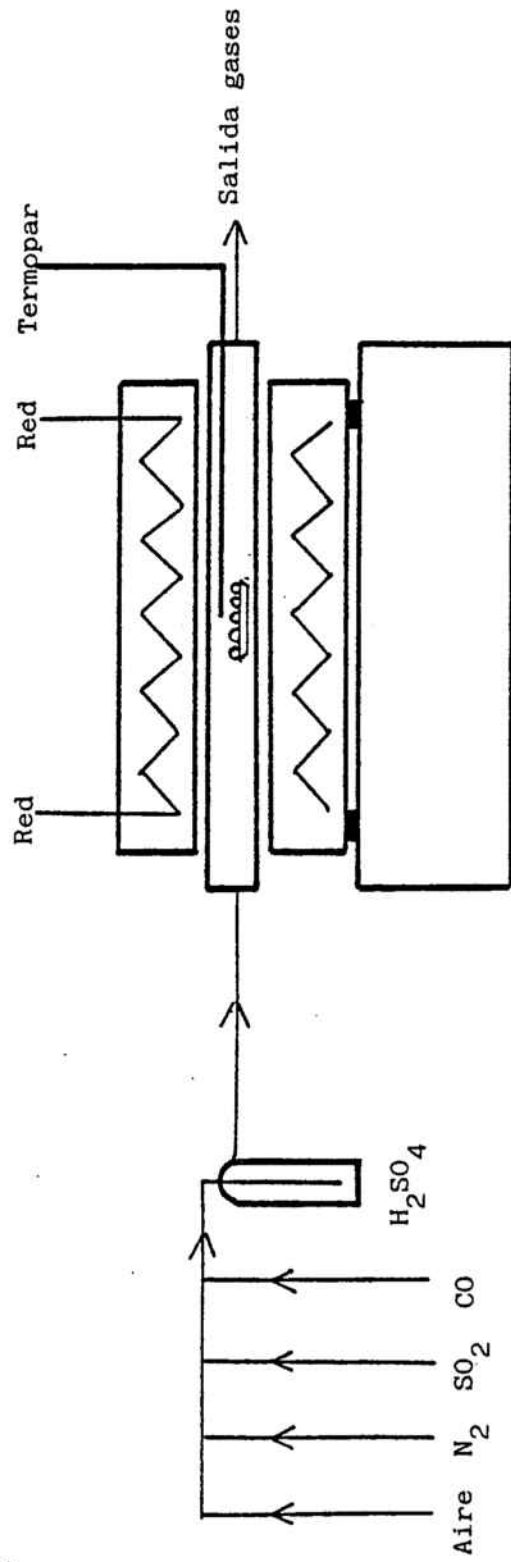


Figura 66 - Horno tubular de laboratorio

T A B L A 50

Características físicas del
concentrado de hierro a peletizar

| | |
|--------------------------------------|-------|
| densidad g/cm ³ | 3'82 |
| pérdida calcinación % (a 1.000°C) | 9'6 |
| granulometría: | |
| fracción en μ , % peso | |
| 90-63 | 18 |
| 63-36 | 23 |
| 36-25 | 30 |
| 25- 0 | 29 |
| <hr/> | <hr/> |
| Total < 90 μ | 100 |

T A B L A 51

Composición del concentrado de hierro

| Componente | Análisis % |
|--------------------------------|------------|
| Fe _{total} | 57'0 |
| Fe _{II} | 0'03 |
| SiO ₂ | 4'70 |
| Al ₂ O ₃ | 0'71 |
| CaO | 0'30 |
| MgO | 0'01 |
| Pb | 2'00 |
| As | 1'16 |
| Ag | 43 (ppm) |
| Bi | 0'04 |
| S | 0'64 |

La formación de las bolas verdes se ha llevado a cabo manualmente. Para ello se han mezclado íntimamente el concentrado de hierro con los aditivos necesarios, añadiendo el agua imprescindible para la formación de las bolas verdes. La cantidad de agua necesaria para la formación de dichas bolas a partir del concentrado de hierro es del 9% respecto a éste y entra dentro de los límites para la correcta obtención de las bolas.

Éstas, se han secado en una estufa a 180°C durante una hora. A continuación se introducen en el horno tubular descrito y se ha seguido un ciclo de calentamiento con aumento gradual de la temperatura hasta 1.100°C, considerada por diversos autores, (78), (80), (91), como la óptima para obtener un máximo rendimiento en la cloruración volatilizante.

Este ciclo de calentamiento consta, fundamentalmente, de dos etapas: en la primera, etapa de reducción, el calentamiento tiene lugar con paso de aire en defecto, con lo que la combustión incompleta del coque adicionado permite la reducción de los compuestos de arsénico (V) al estado III, fácilmente volatilizables. Esta reducción va acompañada de la reducción de cantidades importantes de hematites a magnetita.

La segunda etapa: etapa de oxidación y cloruración, se inicia a la temperatura especificada en cada caso, con el paso de un exceso de aire a través de la masa de pelets, incrementándose la temperatura hasta los 1.100°C, y manteniéndola durante diferentes espacios de tiempo. En esta etapa la magnetita se reoxida a hematites, desprendiéndose una importante cantidad de calor que reduce el consumo de energía necesaria para el posterior proceso de cocción.

En los experimentos de cloruración volatilizante, el ciclo de calentamiento finaliza con el enfriamiento de los pelets. Este enfriamiento debe producirse de forma gradual, para evitar la pérdida de propiedades físicas en los pelets.

En el ciclo de calentamiento global, tal como se describirá más adelante, se intercala una etapa de consolidación de los pelets entre la etapa oxidante y clorurante y el enfriamiento final.

El paso de aire a través de los pelets en la etapa oxidante genera cloro, por acción del oxígeno del aire sobre el cloruro de calcio, de acuerdo con la reacción (4.6), y consideraciones subsiguientes. El cloro formado reacciona con los compuestos de los metales no férreos dando lugar a los cloruros respectivos que se volatilizan a lo largo de dicha etapa oxidante.

En los experimentos de cloruración volatilizante englobados dentro del apartado de estudio de las variables que intervienen en el proceso, se ha determinado la pérdida de peso sufrida por la masa de pelets durante el calentamiento y los contenidos de hierro, plomo y arsénico antes y después de dicho calentamiento. Se ha determinado, además, el % volatilizado de dichos elementos.

En el experimento final se han determinado los contenidos en hierro total, hierro ferroso, sílice, arsénico, plomo, plata y bismuto, el % volatilizado de dichos elementos y la pérdida de peso sufrida por la masa de pelets. Este experimento ha finalizado, al igual que los demás experimentos de cloruración volatilizante, a la temperatura de 1.100°C.

Los experimentos de peletización del concentrado de hierro se han llevado a cabo con bolas del mismo de unos 10 mm de diámetro, colocadas en una naveta e introducidas en el tubo de porcelana del horno tubular, figura 66.

Estos experimentos han permitido observar las transformaciones químicas y estructurales sufridas por los pelets durante el proceso de piroconsolidación ó cocción, posteriormente a la cloruración. Para ello, se ha seguido el ciclo térmico derivado de los experimentos de cloruración ya citados, completándose el mismo en el intervalo de temperaturas de 1.100 a 1.300°C.

La evolución de los cambios sufridos por los pelets se ha seguido mediante análisis micrográfico de las diferentes muestras tratadas. Para ello, se han preparado probetas de pelets cocidos a las diferentes temperaturas, las cuales se han desbastado y pulido por los métodos convencionales en Metalografía. La observación micrográfica se ha llevado a cabo en un banco metalográfico MM 5 de la casa Leitz. La identificación de las diferentes fases se ha realizado previa preparación de patrones de las diferentes especies de hierro.

Los pelets procedentes de la cocción a 1.300°C se han sometido a un análisis químico de los elementos siguientes: hierro total, hierro ferroso, sílice, plomo, arsénico, bismuto, plata, azufre, alúmina, CaO y MgO. Se ha determinado también la porosidad y la resistencia a la compresión en frío de dichos pelets.

En conexión con los experimentos de peletización, los pelets cocidos a 1.300°C se han sometido a una serie de pruebas

de reducción en el horno tubular de laboratorio, en atmósfera de CO puro y de CO diluido al 10-15% con nitrógeno para comprobar la aptitud de los pelets obtenidos en reducirse a hierro metálico. El comportamiento del material frente a la reducción se ha seguido por análisis micrográfico. Las probetas procedentes de dichos experimentos se han preparado por el mismo sistema que para la observación de las muestras peletizadas.

Los aditivos utilizados en los distintos experimentos son los siguientes:

- cloruro de calcio: reactivo químicamente puro con densidad 2'08 y un tamaño de grano del 100% inferior a 120μ . Se adiciona durante la etapa de formación de las bolas verdes. Actúa como agente clorurante y como compuesto que da lugar a la formación de CaO por reacción del cloruro con oxígeno, permitiendo neutralizar parte de la ganga ácida presente en el concentrado de hierro.
- carbonato de calcio: reactivo químicamente puro con densidad 2'51 y un tamaño de grano del 100% inferior a 120μ . Se adiciona en la etapa de formación de las bolas verdes, cuando la cantidad de cloruro de calcio añadido no permite llegar a los índices de basicidad necesarios cuando se pretende que éstos sean elevados. Por regla general el índice de basicidad de un pelet se define como la relación entre el %CaO y el %SiO₂ contenidos en el pelet.
- coque: presenta un contenido de carbono del 85%. Su densidad es de 0'94 y un tamaño de grano del 100% inferior a 150μ . Su misión primordial consiste en reducir los compuestos de arsénico (V) en arsénico (III) para su posterior

volatilización. Esta reducción va acompañada por la de importantes cantidades de hematites a magnetita.

- bentonita: aditivo de elevada superficie específica, cuyo componente principal es la montmorillonita, silicato hidratado de aluminio y magnesio que puede incorporar en su estructura iones calcio y sodio. Su misión consiste en la adsorción de grandes cantidades de agua debido a su estructura en capas individuales, contribuyendo a los enlaces por puentes de líquido en la formación de las bolas verdes. En este trabajo se ha utilizado un bentonita cálcica comercial en contenido del 0'6 respecto al concentrado de hierro.

Las densidades de los distintos materiales utilizados se han determinado por métodos picnométricos.

La porosidad se ha determinado midiendo la densidad específica (D) de los pelets con benceno en un picnómetro. La densidad específica aparente se ha determinado con mercurio de acuerdo con el método de desplazamiento(d).

De acuerdo con estas medidas, la porosidad viene dada en % por la fórmula:

$$P = (D-d/D) \cdot 100$$

5.4.3 Experimentos de cloruración volatilizante en atmósfera oxidante y reductora

El primer bloque de experimentos incluido en este subapartado se ha realizado con mineral de gossan de cola cuyo análisis químico se refleja en la tabla 12 y su granulometría en la tabla 15, y con concentrado de hierro obtenido por flotación del primero, cuyo análisis químico se encuentra en la tabla 51 y su granulometría en la tabla 50.

Las condiciones de experimentación y los datos obtenidos se incluyen en la tabla 52 para los experimentos llevados a cabo en atmósfera oxidante.

En las tablas 53 y 54 se indican las condiciones de trabajo y los datos experimentales, respectivamente, para los experimentos llevados a cabo en atmósfera reductora.

En corriente de aire, experimentos 51 al 54, se observa que en ausencia de agente clorurante no hay volatilizaciones importantes en ninguno de los elementos analizados. La introducción de cloruro cálcico da lugar a volatilizaciones de plomo superiores al 90%, quedando en el residuo en contenidos inferiores al 0'1%. El arsénico se mantiene en los mismos niveles que en el mineral de partida. El cobre y el cinc se volatilizan en cantidades variables, pero en todo caso, ambos elementos se encuentran en el mineral de partida en contenidos inferiores al 0'07%, por lo que su comportamiento ha dejado de seguirse a lo largo de todo el apartado experimental.

La utilización de atmósferas reductoras obtenidas a partir del coque introducido con el mineral y por el paso de SO_2 ó CO a través de la masa del mismo, permite importantes volatilizaciones de arsénico, quedando éste en el residuo, en la mayoría de los casos, en contenidos cercanos al 0'1%. Las volatilizaciones de plomo se encuentran al mismo nivel que en atmósfera oxidante, es decir, contenidos inferiores en todos los casos al 0'1%.

En los experimentos en que se ha utilizado SO_2 como gas reductor, merece especial atención el hecho de que, para unas mismas condiciones de operación, a medida que aumenta la tem-

T A B L A 52

Cloruración volatilizante del mineral de gossan
Atmósfera oxidante - Temperatura cloruración 1.100°C

| Experimento | tiempo min | %CaCl ₂ | Fe | Análisis calcinado % | | | |
|-------------|---------------|--------------------|------|----------------------|------|-------|-------|
| | | | | As | Pb | Cu | Zn |
| M. gossan | -- | -- | 44'9 | 0'99 | 2'06 | 0'060 | 0'030 |
| 51 | 60 | 0 | 45'8 | 1'05 | 1'78 | 0'064 | 0'043 |
| 52 | 60 | 10 | 42'1 | 1'00 | 0'12 | 0'044 | 0'013 |
| 53 | 90 | 10 | 41'3 | 1'02 | 0'09 | 0'032 | 0'017 |
| 54 | 120 | 10 | 41'3 | 1'00 | 0'09 | 0'032 | 0'017 |

T A B L A 53

Cloruración volatilizante del mineral de gossan
Atmósfera reductora - Condiciones de experimentación

| Experimento | temperatura °C | tiempo min | reductor | % reductor | %CaCl ₂ |
|-------------|-------------------|---------------|-----------------|-------------|--------------------|
| 55 | 1100 | 60 | coque | 4 | 12 |
| 56 | 800 | 60 | SO ₂ | (atmós. de) | 15 |
| 57 | 1100 | 60 | " | " | 15 |
| 58 | 1250 | 60 | " | " | 15 |
| 59 | 20 - 1100 | 60 | coque | 5 | 10 |
| 60 | 20 - 1100 | 60 | " | 5 | 10 |

Nota: En los experimentos 59 y 60 se ha seguido un ciclo de ca
lentamiento desde temperatura ambiente hasta 1.100°C.
El experimento 59 se ha realizado con cloruro sódico.

T A B L A 54

Cloruración volatilizante del mineral de gossan
Atmósfera reductora - Datos experimentales

| Muestra | experimento | Análisis calcinado % | | | | |
|--------------|-------------|----------------------|------|------|------|------|
| | | Fe | As | Pb | Cu | Zn |
| Gossan | -- | 44'9 | 0'99 | 2'06 | 0'06 | 0'03 |
| Concentr. Fe | -- | 57'0 | 1'16 | 2'00 | 0'04 | 0'02 |
| Gossan | 55 | 41'6 | 0'40 | 0'01 | 0'04 | 0'01 |
| Concentr. Fe | 56 | 52'8 | 0'09 | 0'08 | -- | -- |
| " | 57 | 56'7 | 0'21 | 0'09 | -- | -- |
| " | 58 | 58'3 | 0'37 | 0'09 | -- | -- |
| " | 59 | 61'9 | 0'07 | 0'02 | -- | -- |
| " | 60 | 61'7 | 0'14 | 0'02 | -- | -- |

peratura de cloruración, disminuye la volatilización del arsénico. Los contenidos de hierro en el residuo final de cloruración son más bajos de lo que cabría esperar.

En un segundo bloque de experimentos correspondientes a este subapartado, se ha utilizado el concentrado de hierro en forma de bolas, experimentos 61 al 64, para la obtención final, después de la etapa de cloruración, de pelets.

Las condiciones de trabajo y los datos experimentales correspondientes a los experimentos del 61 al 67 se indican, respectivamente, en las tablas 55 y 56.

En los experimentos 61 y 62 llevados a cabo en corriente de aire, se observa que las volatilizaciones del plomo son superiores al 90%, de la misma forma que cuando se utilizaba el material sin peletizar. No se obtienen volatilizaciones apreciables de arsénico, y el cobre y cinc lo hacen en cantidades variables, quedando en todo caso en el pelet final en contenidos inferiores al 0'045%.

En los experimentos 63 y 64 llevados a cabo en atmósfera reductora, se observan descensos importantes en el contenido de arsénico, que oscilan entre el 0'09 y 0'60%. El plomo queda en valores inferiores al 0'05%.

En el tercer bloque de experimentos, del 65 al 67, se ha utilizado el concentrado de hierro en forma de bolas y atmósfera reductora. Se ha seguido un ciclo de calentamiento con aumento gradual de la temperatura, a lo largo de una primera etapa reductora hasta 1.000°C, y de una segunda etapa oxidante hasta los 1.100°C.

T A B L A 55

Cloruración volatilizante del concentrado de hierro
 Ensayos con pelets - Condiciones de experimentación

| Experimento | temperatura | t(min) | reductor % | %CaCl ₂ | IB |
|-------------|-------------|--------|------------|--------------------|-----|
| 61 | 1200°C | 60 | -- | 10 | 1 |
| 62 | 1200 | 60 | -- | 10 | 2 |
| 63 | 800 | 60 | CO(atmós.) | 10 | 1 |
| 64 | 800 | 60 | coque | 10 | 1 |
| 65 | 20 - 1100 | 60 | " | 10 | 1 |
| 66 | 20 - 1100 | 60 | " | 4 | 0'3 |
| 67 | 20 - 1100 | 90 | " | 5 | 1'2 |

T A B L A 56

Cloruración volatilizante del concentrado de hierro
 Ensayos con pelets - Datos experimentales

| Experimento | Análisis de los pelets % | | | | |
|----------------|--------------------------|------|------|------|------|
| | Fe | As | Pb | Cu | Zn |
| concentrado Fe | 57'0 | 1'16 | 2'00 | 0'04 | 0'02 |
| 61 | -- | 1'10 | 0'02 | 0'05 | 0'03 |
| 62 | -- | 1'11 | 0'03 | 0'04 | 0'01 |
| 63 | 61'9 | 0'60 | 0'01 | -- | -- |
| 64 | -- | 0'22 | 0'05 | 0'03 | 0'01 |
| 65 | 56'0 | 0'09 | 0'02 | -- | -- |
| 66 | 62'5 | 0'11 | 0'03 | -- | -- |
| 67 | 58'2 | 0'30 | 0'01 | -- | -- |

Las condiciones de experimentación correspondientes se reflejan en la tabla 55 y los resultados obtenidos, en la tabla 56. Estas tablas son las mismas que contienen los experimentos del 61 al 64.

En estos experimentos se ha llegado a contenidos de arsénico en el pelet final del 0'09%. En el experimento 65 se observa un descenso en el contenido de hierro con respecto a los experimentos 66 y 67. El contenido de plomo se mantiene por debajo del 0'04%.

5.4.4 Procedimiento de cloruración volatilizante con cloruro de calcio. Efecto de las distintas variables.

Se incluye en este apartado el estudio, a escala de laboratorio, de las variables que intervienen en el proceso de cloruración volatilizante de una forma decisiva para la buena marcha del mismo.

5.4.4. I) Efecto de la temperatura en la etapa de reducción

La temperatura de trabajo tiene una influencia notable cuando se utiliza carbón en un horno de reducción. Como se ha indicado en el apartado 4.1.1, a las temperaturas normales de trabajo en un horno, el agente reductor es el CO y la presión parcial del mismo varía con la temperatura, reacción de Boudouard, (4.3). Además, la velocidad de difusión del gas aumenta con la temperatura, por lo que esta variable tendrá influencia en la velocidad global del proceso.

En los experimentos del 68 al 71 la etapa de reducción se inicia a 600°C y finaliza, respectivamente, a 750, 850, 950 y 1.000°C.

En la tabla 57 se incluyen las condiciones de experimentación y los resultados obtenidos. Estos se reflejan también en la figura 67.

De los resultados obtenidos se desprende que la variación del ciclo de temperaturas durante la etapa de reducción no afecta apreciablemente la volatilización del plomo que se mantiene por encima del 95% en todos los casos.

El efecto es muy importante en la volatilización del arsénico ya que la eliminación del mismo oscila entre el 0'99% cuando el ciclo reductor termina a 750°C y el 0'10% al finalizar dicho ciclo a 1.000°C. Las pérdidas de hierro por volatilización son, en todos los casos, inferiores al 1%.

5.4.4.II) Efecto del tiempo en la etapa de reducción

La duración de la etapa de reducción es una variable íntimamente asociada a la temperatura a la que se someten los pelets durante dicha etapa. En este subapartado se pretende obtener el tiempo mínimo al que se deben someter los pelets para que el rendimiento de la volatilización sea el máximo.

Las condiciones de trabajo y los datos experimentales se exponen en la tabla 58. Estos resultados pueden observarse en la figura 68.

Los contenidos de plomo se han mantenido inferiores al 0'04%, bastando un tiempo de reducción de 7 minutos, con un calentamiento global de 60 minutos.

El contenido de arsénico aumenta de 0'10 a 0'25% a medida que disminuye el tiempo de reducción de 20 a 7 minutos. Las pérdidas de hierro por volatilización son inferiores, en todos los casos, al 1%.

T A B L A 57

Cloruración volatilizante del concentrado de hierro

Efecto de la temperatura en la etapa de reducción: tiempo reducción: 20 min; tiempo total: 60 min; % coque: 5; %CaCl₂: 4; IB 0'5; temperatura final: 1.100°C

| Experimento | ciclo ta reducción °C | etapa pérdida de peso % | de Análisis | pelets Fe Pb As | % Volatilizado Fe Pb As | | | |
|-----------------|--------------------------|-------------------------------|----------------|--------------------|-------------------------------|----|----|----|
| Bolas secas | -- | -- | 52'9 | 1'83 | 1'07 | -- | -- | -- |
| Pelets cocidos: | | | | | | | | |
| 68 | 600-750 | 15 | 64'5 | 0'09 | 0'99 | <1 | 96 | 21 |
| 69 | 600-850 | 18 | 65'2 | 0'04 | 0'56 | <1 | 98 | 57 |
| 70 | 600-950 | 18 | 65'3 | 0'03 | 0'13 | <1 | 99 | 90 |
| 71 | 600-1.000 | 18 | 64'5 | 0'03 | 0'10 | <1 | 99 | 93 |

Nota: IB se refiere a la relación %CaO/%SiO₂ en contenido, de los pelets cocidos.

T A B L A 58

Cloruración volatilizante del concentrado de hierro
 Efecto del tiempo etapa de reducción: ciclo ta etapa reducción:600-1000°C;
 Tiempo total:60 min; % coque:5; %CaCl₂: 4; IB 0'5; temperatura final 1100°C;

| Experimento | tiempo - etapa reducción °C | pérdida de peso % | Análisis pellets | % Volatilizado |
|-----------------|--------------------------------|----------------------|------------------|----------------|
| | | | Fe Pb As | Fe Pb As |
| Bolas secas | -- | -- | 52'9 1'83 1'07 | -- -- -- |
| Pelets cocidos: | | | | |
| 71 | 20 | 18 | 64'5 0'03 0'10 | < 1 99 93 |
| 72 | 15 | 18 | 64'5 0'03 0'13 | < 1 99 91 |
| 73 | 10 | 18 | 65'2 0'03 0'17 | < 1 99 87 |
| 74 | 7 | 17 | 65'0 0'03 0'25 | < 1 99 80 |

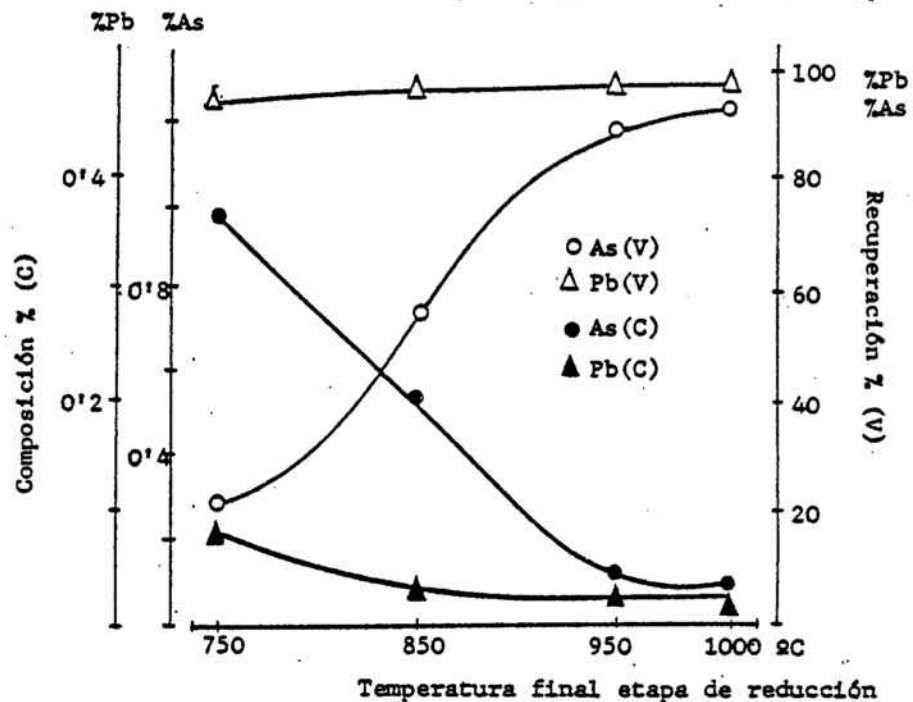


Figura 67 - Efecto de la temperatura en la etapa de reducción. (C) Composición de los pelets. (V) Volatilización de no férricos.

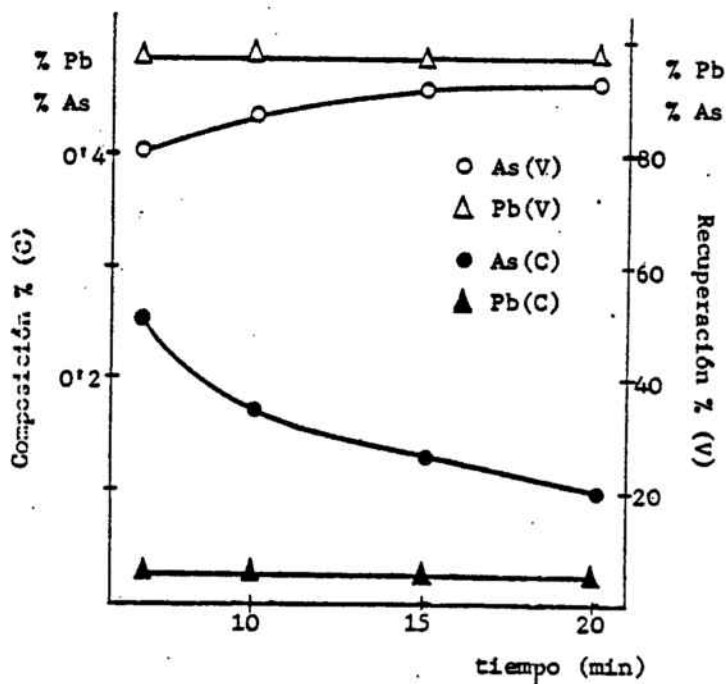


Figura 68 - Efecto del tiempo en la etapa de reducción. (C) Composición de los pelets (V) Volatilización de no férricos.

El intervalo de temperatura para la etapa de reducción se ha escogido de acuerdo con los resultados obtenidos en el subapartado 5.4.4.I), entre 600 y 1.000°C.

5.4.4.III) Efecto de la basicidad en los pelets

La basicidad se define, por regla general, en función del índice de basicidad de los pelets, es decir, de la relación entre el contenido de cal y el de sílice, expresados en %.

A continuación se estudia el efecto de la basicidad de los pelets en la volatilización del hierro, plomo y arsénico.

En los experimentos 72, y 75 a 78, se han utilizado pelets cuya basicidad ha variado entre 0'5 y 2'1. La contribución de cal para la obtención de estos índices de basicidad, proviene: del propio mineral, 0'3%; del cloruro de calcio adicionado como agente clorurante, el 2'0% y, el resto hasta llegar a los índices indicados en cada caso, a partir de carbonato de calcio, adicionado durante la etapa de formación de las bolas verdes.

Las condiciones de experimentación y los resultados obtenidos, se indican en la tabla 59. Los mismos resultados pueden observarse en la figura 69.

Los resultados obtenidos indican que la variación de la basicidad en los pelets no ejerce efectos apreciables en la volatilización del plomo, cuyo contenido final se mantiene por debajo del 0'03%. La volatilización del hierro se mantiene inferior al 1%.

El aumento de la basicidad reduce notablemente la eliminación de arsénico, fundamentalmente a partir de índices de ba-

T A B L A 59

Cloruración volatilizante del concentrado de hierro

Efecto de la basicidad en los pelets: ciclo tª etapa reducción: 600-1000°C; tiempo reducción: 15 min; tiempo total: 60 min; %coque: 5; %CaCl₂: 4; temperatura final: 1100°C

| Experimento | IB | pérdida de peso % | Análisis pelets % | | | % Volatilizado | | |
|----------------|-----|-------------------|-------------------|------|------|----------------|------|----|
| | | | Fe | Pb | As | Fe | Pb | As |
| 72 bolas secas | -- | -- | 52'9 | 1'83 | 1'07 | -- | -- | -- |
| pelet cocido | 0'5 | 18 | 64'5 | 0'03 | 0'13 | < 1 | 99 | 91 |
| 75 bolas secas | -- | -- | 51'5 | 1'79 | 1'04 | -- | -- | -- |
| pelet cocido | 0'9 | 19 | 63'3 | 0'02 | 0'14 | < 1 | 99 | 89 |
| 76 bolas secas | -- | -- | 50'2 | 1'74 | 1'01 | -- | -- | -- |
| pelet cocido | 1'3 | 19 | 62'2 | 0'01 | 0'23 | < 1 | > 99 | 81 |
| 77 bolas secas | -- | -- | 49'0 | 1'69 | 0'98 | -- | -- | -- |
| pelet cocido | 1'7 | 19 | 61'5 | 0'01 | 0'37 | < 1 | > 99 | 69 |
| 78 bolas secas | -- | -- | 47'8 | 1'65 | 0'96 | -- | -- | -- |
| pelet cocido | 2'1 | 19 | 58'3 | 0'01 | 0'52 | < 1 | > 99 | 56 |

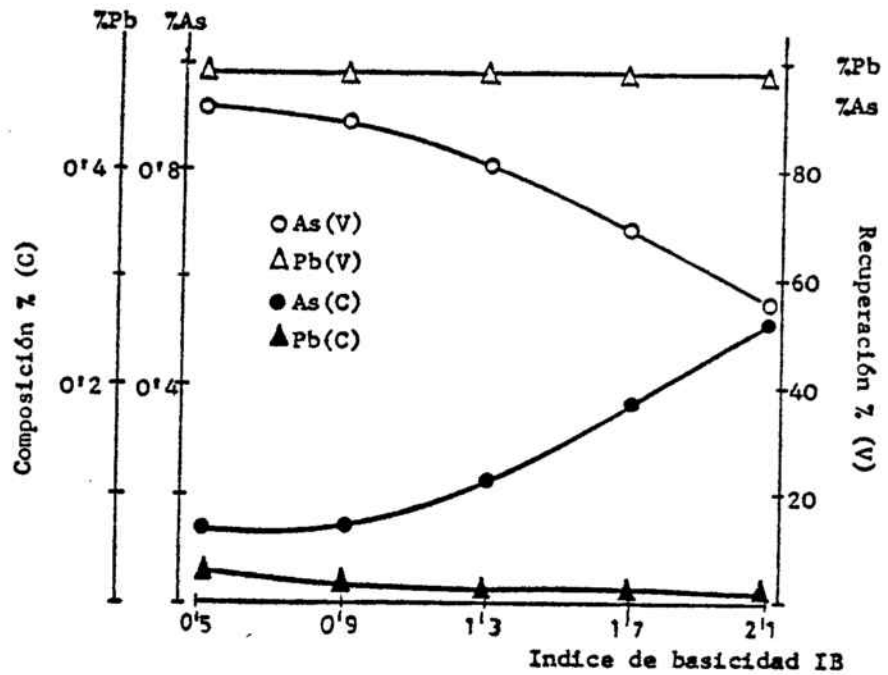


Figura 69 - Efecto de la basicidad de los pelets.
 (C) Composición de los pelets
 (V) Volatilización de no férricos.

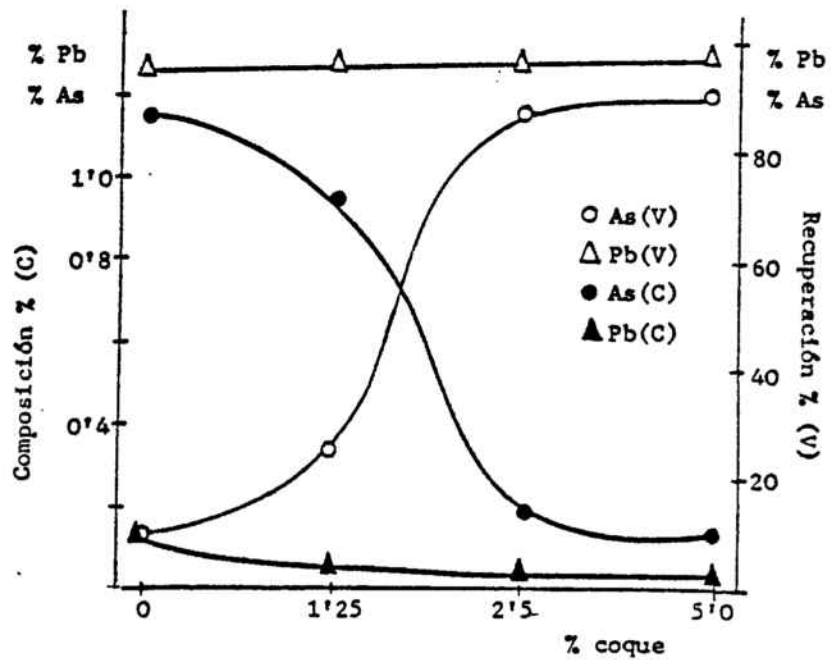


Figura 70 - Efecto de la cantidad de coque
 (C) Composición de los pelets
 (V) Volatilización de no férricos.

sicidad superiores a la unidad. Así, para un índice de basicidad de 0'9 el contenido final de arsénico es del 0'14% y para un índice de basicidad de 1'3 y de 2'1, los contenidos de arsénico se sitúan, respectivamente, en 0'23 y 0'52%.

5.4.4.IV) Efecto de la cantidad de coque

La utilización de carbón en la elaboración de los pelets de concentrado de hierro procedente del mineral de gossan, tiene como misión la reducción de los componentes de arsénico (V) al estado de oxidación (III), para su posterior eliminación por volatilización.

Esta reducción viene acompañada por la reducción de cantidades importantes de hematites a magnetita. Esta, será reoxidada posteriormente a hematites en el ciclo final de calentamiento.

En los experimentos 72, y 79 a 81, se ha variado la cantidad de coque para valores entre el 0 y el 5%, respecto al concentrado de hierro.

Las condiciones de trabajo y los resultados experimentales se reflejan en la tabla 60. Pueden seguirse también estos resultados en la figura 70.

Los resultados indican que se producen volatilizaciones de plomo superiores al 90% en todos los casos, quedando en el residuo, pelets cocidos, en contenidos inferiores al 0'14%. Las pérdidas de hierro por volatilización se mantienen inferiores al 1%.

La variación en el contenido de coque tiene una notable influencia en la eliminación de arsénico, fundamentalmente

T A B L A 60

Cloruración volatilizante del concentrado de hierro
 Efecto de la cantidad de coque: ciclo ta etapa reducción: 600-1000°C; tiempo de
 reducción: 15 min; tiempo total: 60 min; %CaCl₂: 4; IB 0'5; temperatura final: 1100°C;

| Experimento | % coque | pérdida de peso % | Análisis pelets % | | | % Volatilizado | | |
|----------------|---------|----------------------|-------------------|------|------|----------------|----|----|
| | | | Fe | Pb | As | Fe | Pb | As |
| 72 Bolas secas | -- | -- | 52'9 | 1'83 | 1'07 | -- | -- | -- |
| Pelet cocido | 5'0 | 18 | 64'5 | 0'03 | 0'13 | <1 | 99 | 91 |
| 79 Bolas secas | -- | -- | 54'1 | 1'88 | 1'09 | -- | -- | -- |
| Pelet cocido | 2'5 | 15 | 63'5 | 0'06 | 0'17 | <1 | 97 | 87 |
| 80 Bolas secas | -- | -- | 54'8 | 1'90 | 1'10 | -- | -- | -- |
| Pelet cocido | 1'25 | 13 | 63'4 | 0'06 | 0'95 | <1 | 97 | 25 |
| 81 Bolas secas | -- | -- | 55'4 | 1'92 | 1'12 | -- | -- | -- |
| Pelet cocido | 0 | 11 | 63'2 | 0'13 | 1'14 | <1 | 94 | 10 |

en el intervalo 0-2'5% de coque. Es concretamente en el intervalo 1'25-2'5% en donde se produce el salto brusco en la volatilización. Con un 1'25% de coque, se volatiliza únicamente el 25% del arsénico, mientras que con un 2'5% la eliminación aumenta hasta el 87%.

5.4.4.V) Efecto del cloruro de calcio

Se determina en este subapartado el efecto del cloruro de calcio en la volatilización de hierro, plomo y arsénico, en su calidad de agente generador de cloro.

Se determina también el efecto que puede presentar la presencia de calcio en cuanto a la volatilización del arsénico, dada la estabilidad que presentan los arseniatos de calcio.

En los experimentos 72, y 82 al 84, se ha variado la cantidad de cloruro de calcio en el intervalo 0-4% respecto al concentrado de hierro.

Las condiciones de experimentación y los resultados obtenidos se incluyen en la tabla 61. En la figura 71 pueden seguirse dichos resultados.

La variación en la cantidad de cloruro de calcio no tiene un efecto muy importante en la volatilización de arsénico, puesto que para un 4% de cloruro cálcico la volatilización de arsénico es del 91% y para un 0% es del 97%. Se observa que, un aumento en la cantidad de cloruro de calcio provoca una ligera disminución en la eliminación de arsénico. Las pérdidas de hierro se mantienen por debajo del 1%.

La disminución de la cantidad de cloruro cálcico provoca un descenso en la volatilización del plomo. Con un 0% del agenu

T A B L A 61

Cloruración volatilizante del concentrado de hierro
 Efecto de la cantidad de CaCl_2 : ciclo t^a etapa reducción 600-1000°C; tiempo de
 reducción: 15 min; tiempo total: 60 min; %coque: 5%; temperatura final: 1.100°C

| Experimento | % CaCl_2 | IB | pérdida de peso % | Análisis pelets % | | | % Volatilizado | | |
|----------------|-------------------|------|----------------------|-------------------|------|------|----------------|-----|-----|
| | | | | Fe | Pb | As | Fe | Pb | As |
| 72 Bolas secas | --- | --- | --- | 52'9 | 1'83 | 1'07 | --- | --- | --- |
| Pelet cocido | 4 | 0'50 | 18 | 64'5 | 0'03 | 0'13 | <1 | 99 | 91 |
| 82 Bolas secas | --- | --- | --- | 53'1 | 1'87 | 1'08 | --- | --- | --- |
| Pelet cocido | 2 | 0'26 | 16 | 63'0 | 0'12 | 0'10 | <1 | 95 | 92 |
| 83 Bolas secas | --- | --- | --- | 53'4 | 1'89 | 1'09 | --- | --- | --- |
| Pelet cocido | 1 | 0'16 | 16 | 63'3 | 0'25 | 0'08 | <1 | 87 | 94 |
| 84 Bolas secas | --- | --- | --- | 53'9 | 1'90 | 1'10 | --- | --- | --- |
| Pelet cocido | 0 | 0'06 | 15 | 63'0 | 0'32 | 0'04 | <1 | 86 | 97 |

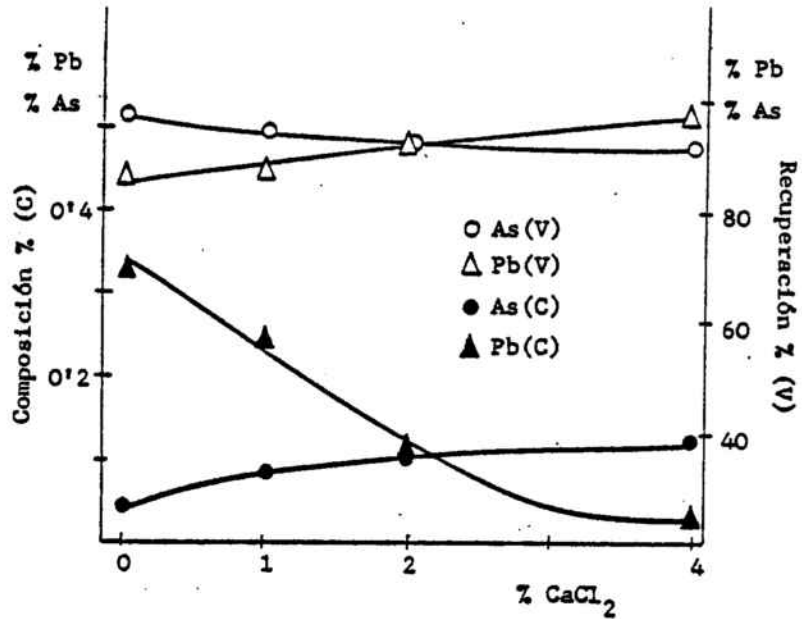


Figura 71 - Efecto de la cantidad de cloruro cálcico
(C) Composición de los pelets
(V) Volatilización de no férreos.

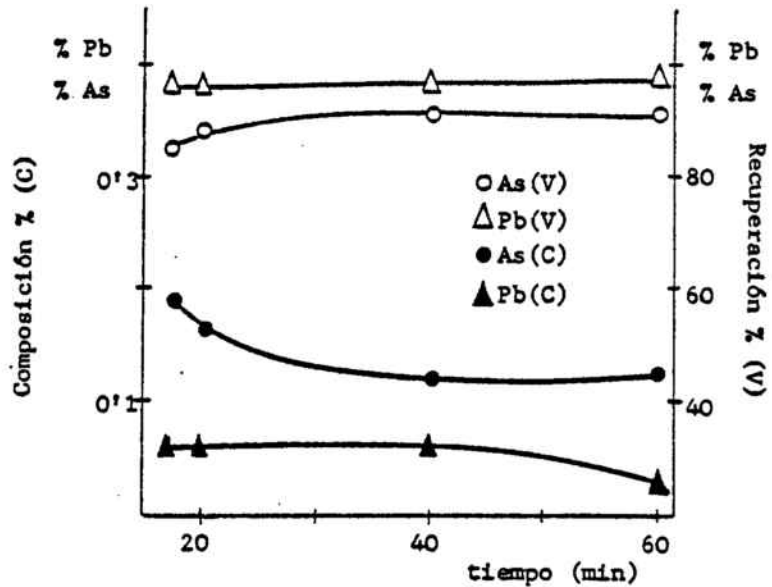


Figura 72 - Efecto del tiempo total de cloruración
(C) Composición de los pelets
(V) Volatilización de no férreos.

te clorurante, la volatilización del plomo es del 86% y queda todavía en el pelet el 0'32%.

5.4.4.VI) Efecto del tiempo total de cloruración

Se revisa el tiempo global de cloruración necesario para conseguir la óptima volatilización de los elementos considerados, plomo, hierro y arsénico. El tiempo total de cloruración es una variable importante desde el punto de vista de consumo de energía durante el proceso y, por tanto, del rendimiento global del mismo.

En los experimentos 72, y 85 al 87, se ha variado el tiempo de cloruración entre 17 y 60 minutos. El tiempo mínimo debe ser 17 minutos, puesto que únicamente la etapa reductora tiene una duración de 15 minutos, lo que representa que la etapa de oxidación y cloruración ha durado 2 minutos.

Las condiciones de trabajo y los resultados experimentales se incluyen en la tabla 62. Estos resultados los refleja, así mismo la figura 72.

Para la volatilización del plomo, los 17 minutos de duración de todo el proceso, son suficientes para quedar en contenidos inferiores al 0'07%. Las pérdidas de hierro por volatilización son menores del 1%.

Para el arsénico, la influencia es algo superior, puesto que la volatilización del mismo se incrementa del 85 al 91% cuando el tiempo total aumenta desde los 17 minutos hasta los 60 minutos, aunque esta variación puede considerarse insignificante.

T A B L A 62

Cloruración volatilizante del concentrado de hierro
 Efecto del tiempo de cloruración: ciclo tª etapa reducción:600-1.000°C;
 tiempo reducción:15 min; %coque:5; %CaCl₂:4; IB 0'5; temperatura final 1100°C

| Experimento | tiempo cloruración(min) | pérdida de peso % | Análisis pelets % | % Volatilizado |
|-----------------|-------------------------|-------------------|-------------------|----------------|
| | | | Fe Pb As | Fe Pb As |
| Bolas secas | --- | -- | 52'9 1'83 1'07 | -- -- -- |
| Pelets cocidos: | | | | |
| 72 | 60 | 18 | 64'5 0'03 0'13 | <1 <1 99 91 |
| 85 | 40 | 18 | 64'1 0'06 0'14 | <1 <1 97 90 |
| 86 | 20 | 18 | 64'0 0'06 0'16 | <1 <1 97 88 |
| 87 | 17 | 17 | 64'1 0'06 0'19 | <1 <1 97 85 |

5.4.4.VII) Selección de condiciones óptimas y experimento final.

Con los resultados obtenidos en la investigación sistemática que reflejan los subapartados del 5.4.4.I) al 5.4.4.VI), se ha abordado un experimento final de cloruración, para determinar el ciclo térmico correspondiente a las etapas reductora y oxidante-clorurante en el intervalo 600-1.100°C y los contenidos finales de los elementos: hierro total, hierro ferroso, sílice, plomo, arsénico, bismuto, plata y azufre.

Las condiciones de trabajo y los resultados experimentales, que corresponden al experimento 85, se exponen en la tabla 63.

En estas condiciones se obtiene un concentrado de hierro en forma de pelets con un 4'8% de sílice, y con contenidos en plomo, azufre y arsénico, inferiores al 0'09%. La volatilización del bismuto es superior al 99% y la de plata es del 50%.

Después de un tiempo total de cloruración de 30 minutos, que corresponde a un tiempo de oxidación-cloruración de 15 minutos, el contenido de hierro ferroso es del 11'6%, siendo el concentrado final de hierro del 63'0%.

5.4.5 Experimentos de peletización del concentrado de hierro

Este apartado experimental se ha desarrollado para completar el ciclo térmico más adecuado a partir de los 1.100°C, temperatura hasta la cual se ha llevado a cabo las etapas reductora y oxidante-clorurante del material.

Con estos experimentos se pretende observar las transformaciones estructurales sufridas por los pelets clorurados, al

T A B L A 63

Cloruración volatilizante del concentrado de hierro
 Experimento final: ciclo ta etapa reducción:600-1000°C;
 tiempo reducción:15 min; tiempo total:30 min; %coque:2'5;
 %CaCl₂:2; IB 0'26; temperatura final: 1.100°C.

| Experimento | 88 | |
|----------------|------------|------------------|
| Componente | Análisis % | Volatilización % |
| Hierro total | 63'0 | < 1 |
| Hierro ferroso | 11'6 | -- |
| Sílice | 4'8 | -- |
| Plomo | 0'09 | 96 |
| Arsénico | 0'08 | 95 |
| Bismuto | < 2 ppm | > 99 |
| Plata | 25 ppm | 50 |
| Azufre | < 0'01 | > 99 |

ser sometidos a diferentes temperaturas para su consolidación térmica y la obtención de la resistencia mecánica adecuada para su posterior reducción.

Condiciones de trabajo:

Se han llevado a cabo cuatro experimentos, del 89 al 92, siendo las temperaturas de consolidación, de 1.100, 1.200, 1.250 y 1.300°C, respectivamente. Se ha intercalado en cada experimento una etapa de temperatura constante de 1.100°C durante 15 minutos para la reoxidación total de la magnetita a hematites e impedir la formación de fayalita, silicato ferroso, u otras escorias que presenten puntos de fusión alrededor de los 1.150°C, puesto que durante la piroconsolidación, pueden obturar la red de microporos de los pelets e impedir ulteriores flujos gaseosos a través de los mismos, en posteriores tratamientos a los que deban someterse dichos pelets.

Una vez sometidos a la etapa de consolidación térmica, se enfrían gradualmente para evitar la pérdida de propiedades físicas que puede producirse si el enfriamiento tiene lugar de una forma brusca.

Datos experimentales:

En las micrografías correspondientes a las figuras 73, 74, 75 y 76, pueden observarse las transformaciones estructurales sufridas por el material durante las cocciones a 1.100, 1.200, 1.250 y 1.300°C, respectivamente, experimentos del 89 al 92.

En ellos puede observarse el crecimiento de los granos de hematites desde los cristales originales que presentan una forma angulosa, hasta su redondeamiento y crecimiento. A la temperatura de 1.100°C, los granos de hematites presentan to

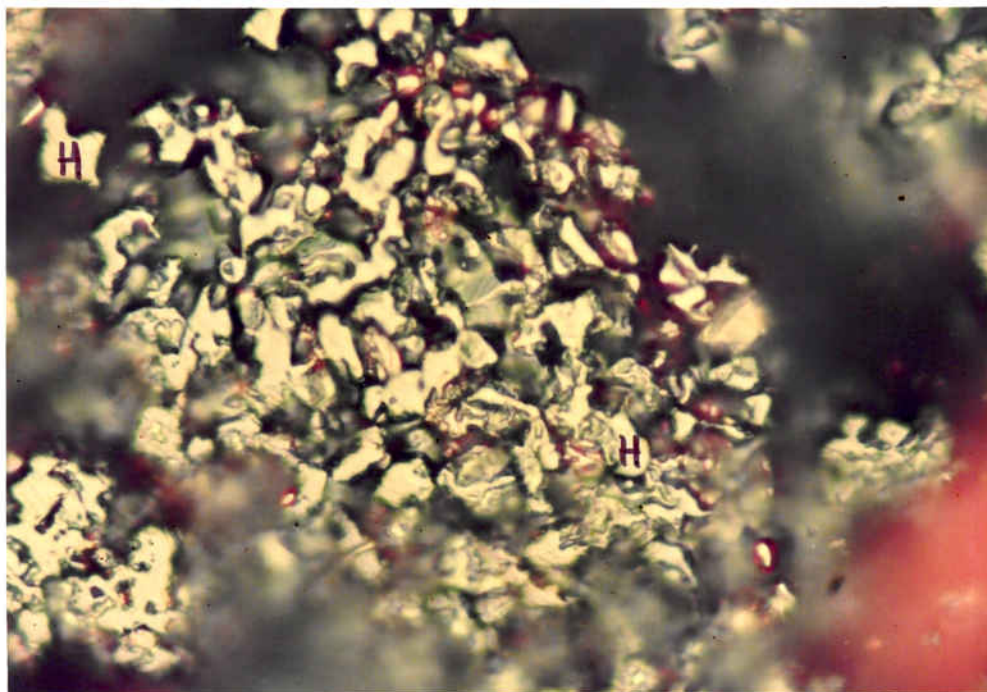


Figura 73 - Piroconsolidación a 1100°C 1000x
con etapa reductora previa.
(H) - Hematites

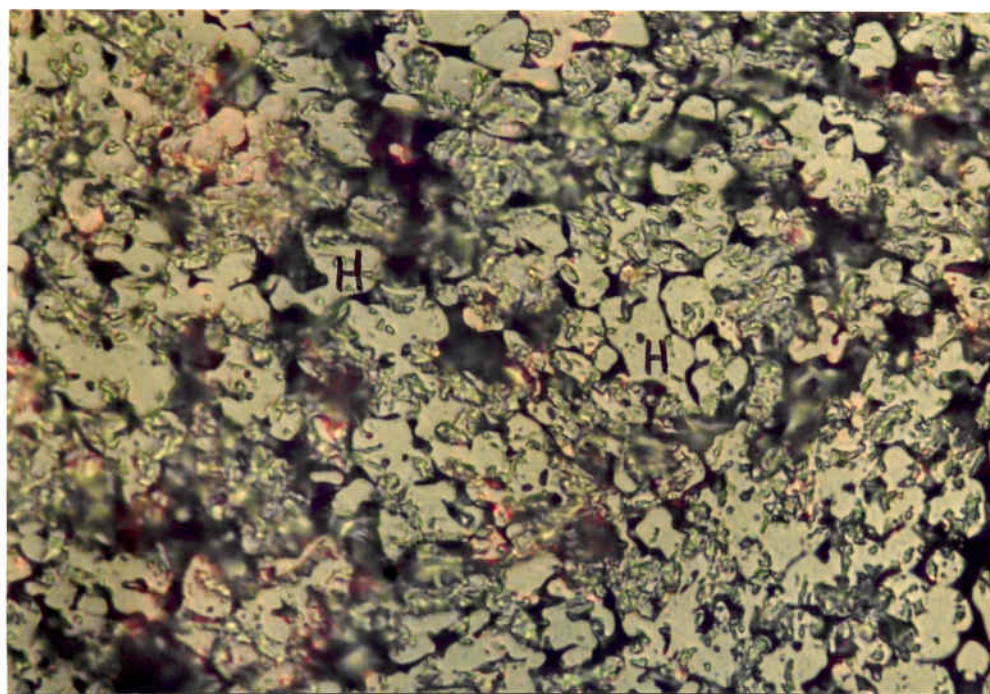


Figura 74 - Piroconsolidación a 1200°C 1000x
con etapa reductora previa.

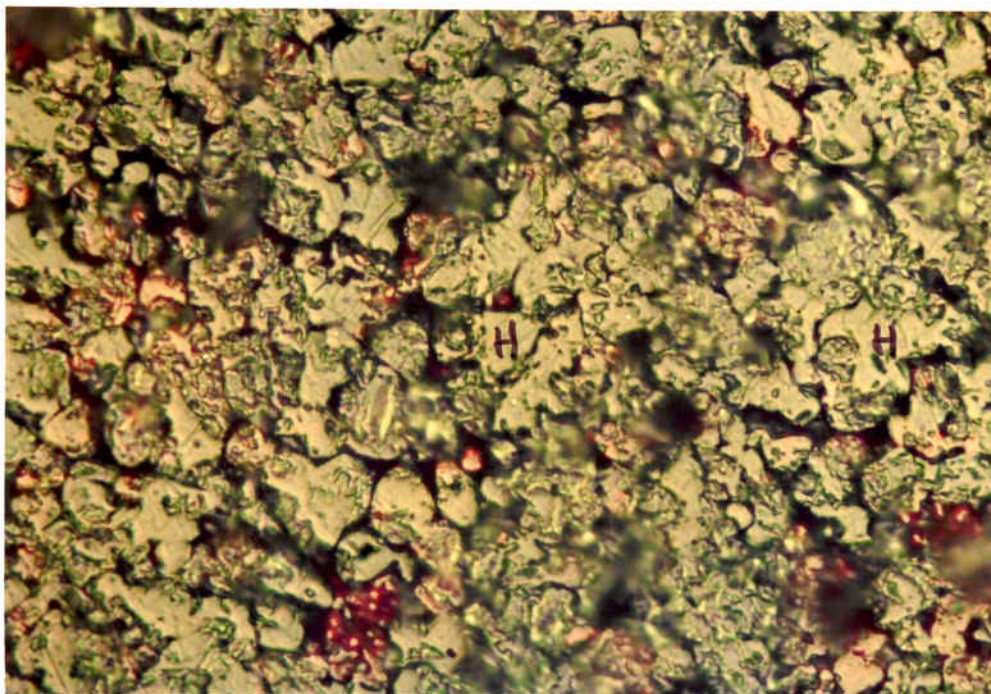


Figura 75 - Piroconsolidación a 1250°C 1000x
con etapa reductora previa.

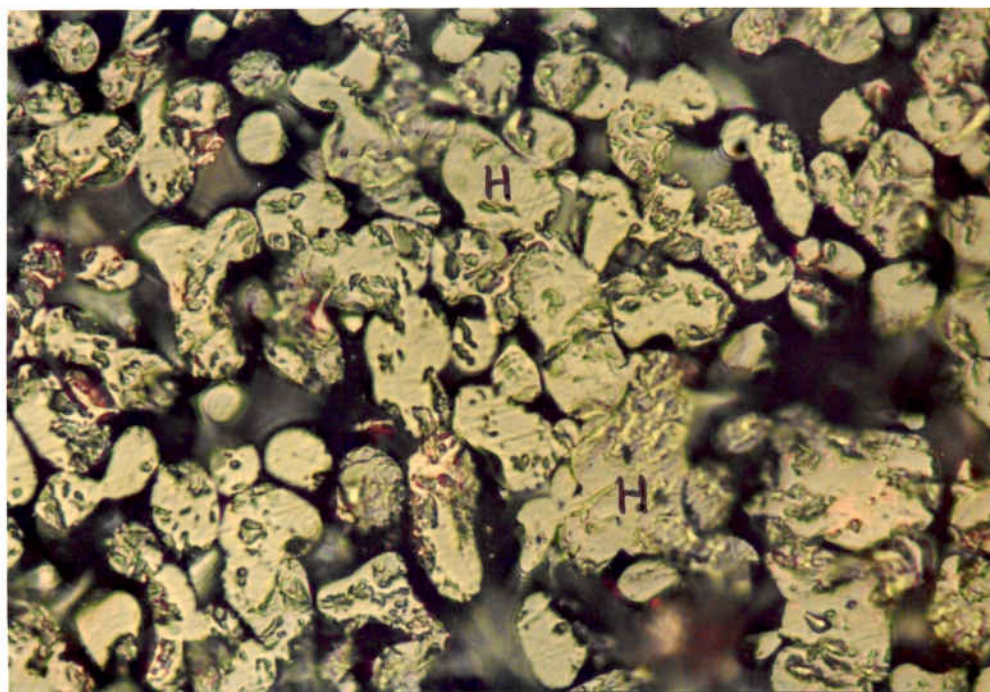


Figura 76 - Piroconsolidación a 1300°C 1000x
con etapa reductora previa.

davía la forma angulosa original con cantos salientes, y como puede observarse en la figura 73, poca consistencia entre los granos y, por tanto, débil resistencia de dichos pelets.

El inicio del redondeamiento y crecimiento de los cristales empieza a ponerse de manifiesto a 1.200°C, figura 74, y a 1.300°C, figura 76, dichos cristales presentan ya un tamaño medio de 10-15 micras.

Por otra parte, no se observan en las zonas micrografadas, la aparición de fases vitrificadas, que se forman normalmente por reacción de la sílice presente en los pelets con hierro II, procedente de las fases magnetita ó wüstita.

En la figura 77 se refleja el ciclo térmico completo que incluye una primera etapa reductora, cuya misión fundamental es la eliminación del arsénico presente, y que abarca desde los 600 a los 1.000°C con una duración de 15 minutos, una segunda etapa oxidante-clorurante con una duración de 25 minutos en la que toda la magnetita formada en la etapa anterior se reoxida a hematites y se produce simultáneamente la cloruración de los metales no férreos y su posterior volatilización. En la tercera etapa con una duración de 30 minutos, se consolidan los pelets térmicamente a una temperatura de 1.300°C y, finalmente, el material se somete a un enfriamiento gradual.

A la temperatura de 1.300°C, se obtienen valores estimados para la resistencia a la compresión en frío de 200 kg/bola, y porosidades del orden del 35-38%, para pelets de 10 mm de diámetro.

En la tabla 64 se incluye un análisis químico final de los pelets procedentes del experimento 92, con consolidación

T A B L A 64

Cloruración volatilizante del concentrado de hierro
 Análisis final: pelets consolidados a 1.300°C

| Componente | Análisis % | Volatilización % |
|----------------|------------|------------------|
| Hierro total | 65'0 | < 1 |
| Hierro ferroso | < 0'1 | -- |
| Sílice | 4'7 | -- |
| Plomo | 0'06 | 97 |
| Arsénico | 0'06 | 97 |
| Bismuto | < 2 ppm | > 99 |
| Plata | 4 ppm | 97 |
| Azufre | < 0'01 | > 99 |
| Alúmina | 0'70 | -- |
| CaO | 0'30 | -- |
| MgO | 0'01 | -- |

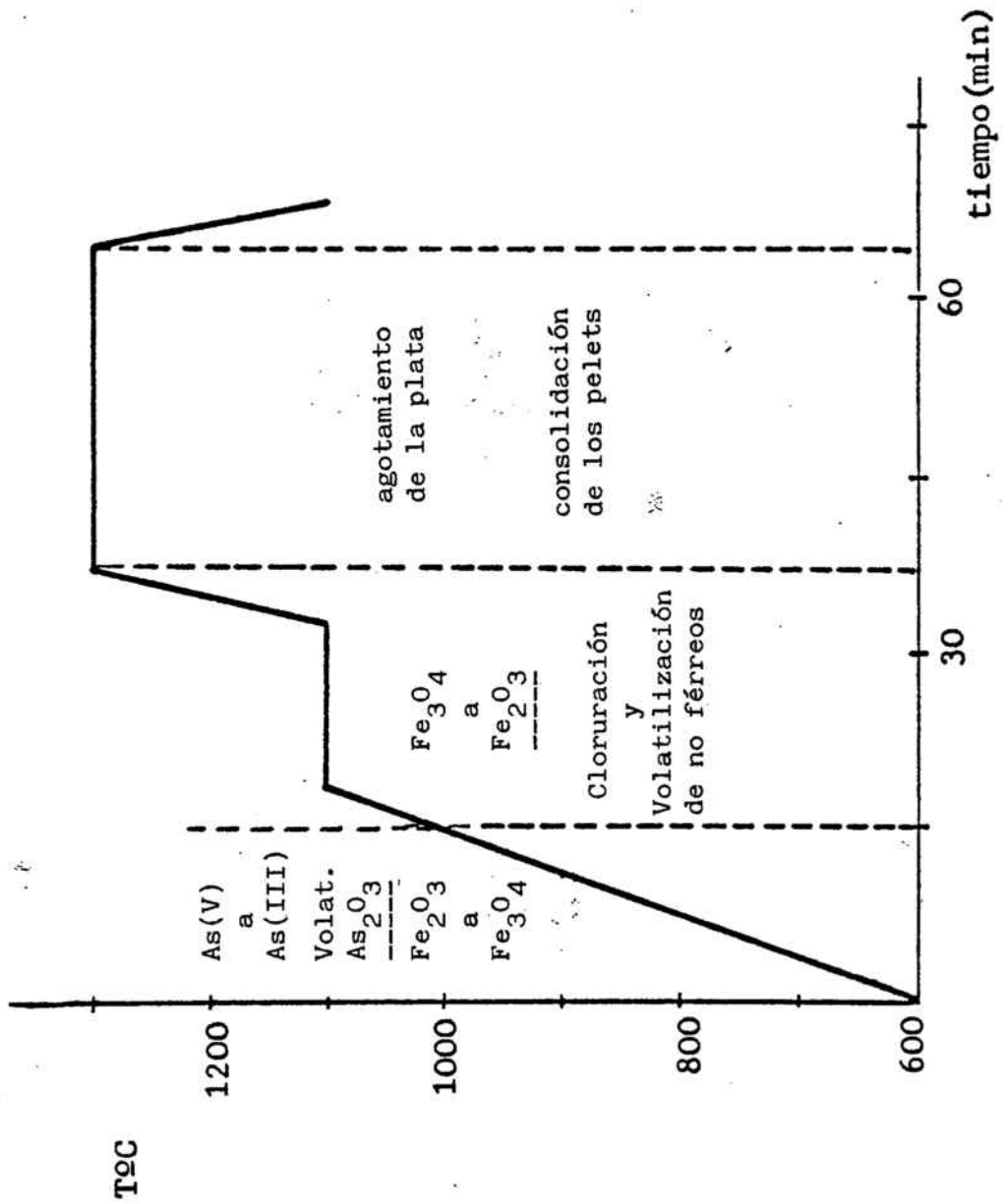


Figura 77- Ciclo térmico adecuado

a 1.300°C, es decir, referente a los pelets que han sido sometidos al ciclo térmico que se describe en la figura 77.

De los resultados obtenidos se deduce que después de someter los pelets de concentrado de hierro a dicho ciclo térmico en toda su extensión, se obtiene un concentrado final de hierro en forma de pelets con un contenido en hierro del 65% y un 4'7% de sílice, y contenidos de plomo, arsénico inferiores al 0'06%, y de azufre inferior al 0'01%.

La volatilización de bismuto supera el 99% y la de plata es superior al 97%.

Al final de los experimentos del 89 al 92, que se refieren a la piroconsolidación, la cantidad de ferroso se ha mantenido por debajo del 0'1%, la de azufre inferior al 0'01% en todos los casos.

5.4.6 Experimentos de reducción de los pelets

Los experimentos 93, 94 y 95, se han planteado para observar el comportamiento durante la reducción de los pelets obtenidos según el tratamiento anterior, figura 77. Para ello se ha utilizado diferentes concentraciones de gas reductor, CO.

Condiciones de trabajo:

El experimento 93 ha consistido en una reducción isotérmica de los pelets a 700°C, durante 30 minutos, en atmósfera de CO puro, con un caudal aproximado de 1'5 litros por minuto.

Se pretende comprobar el comportamiento de los pelets frente a la reducción a baja temperatura, que corresponde,

aproximadamente, a la primera etapa de reducción en el horno alto y comprobar si los pelets sometidos a este tratamiento sufren alguna degradación.

En el experimento 94 se ha seguido una reducción no isotérmica, con un calentamiento gradual de la temperatura desde 700 hasta 1.100°C, durante un tiempo total de 30 minutos. Se ha utilizado una atmósfera de CO puro, con un caudal aproximado de 1'5 litros por minuto.

Con este experimento se pretende comprobar el comportamiento de los pelets a las temperaturas normales de reducción en el horno eléctrico y la obtención de un metalizado de hierro con unos contenidos en este metal que sean superiores al 90%.

El experimento 95 se ha dividido en dos etapas: en la primera se han formado las bolas verdes de concentrado de hierro únicamente con adición de cloruro cálcico y bentonita. El ciclo de calentamiento seguido corresponde al expuesto en la figura 77, pero sin la etapa reductora, ya que no se ha adicionado coque durante la etapa de formación de las bolas verdes.

En la segunda etapa de este experimento, se ha sometido el material ya consolidado a una reducción en una atmósfera de CO diluido al 10-15% con nitrógeno, y con un calentamiento gradual desde 700 hasta 1.000°C, durante 120 minutos.

El objeto de este tratamiento de prerreducción se basa en la eliminación del arsénico que aún permanece en el material, al no haber sufrido éste la etapa reductora por adición de coque, previa a la cloruración y consolidación de los pelets.

Datos experimentales:

experimento 93: en la figura 78 puede observarse la transformación sufrida por el material durante la reducción a que ha sido sometido. Aparecen dos fases claramente diferenciadas, hematites más blanca y magnetita, separadas por el frente de avance de la reducción. La magnetita presenta una cierta micro porosidad.

La consistencia de los pelets sometidos a dicha etapa de reducción, se mantiene después de dicho tratamiento.

experimento 94: Las figuras 79 y 80 reproducen sendas zonas de los pelets correspondientes a las transformaciones sufridas durante el tratamiento de reducción. La figura 79 muestra una zona cercana al centro del pelet en la que aparece wüstita residual de un color grisáceo y forma globular y la formación a partir de esta fase de núcleos de hierro metálico que se van extendiendo a partir de la fase wüstita. El hierro metálico presenta en la micrografía un color amarillo claro. Aparecen entre los cristales de wüstita y hierro una fase vitrificada que corresponde, probablemente, a fayalita.

En la figura 80 aparece una zona, representativa de la mayor parte de los pelets observados, con cristales de hierro metálico que han sufrido un elevado crecimiento respecto a los granos del mismo que aparecían en la figura 79.

experimento 95: la resistencia a la compresión en frío de los pelets obtenidos después de la piroconsolidación, supera los 250 kg/bola, para pelets de 10 mm de diámetro. Se ha realizado, asimismo, un análisis de arsénico en los pelets indicados, obteniéndose un valor del 0'4%.

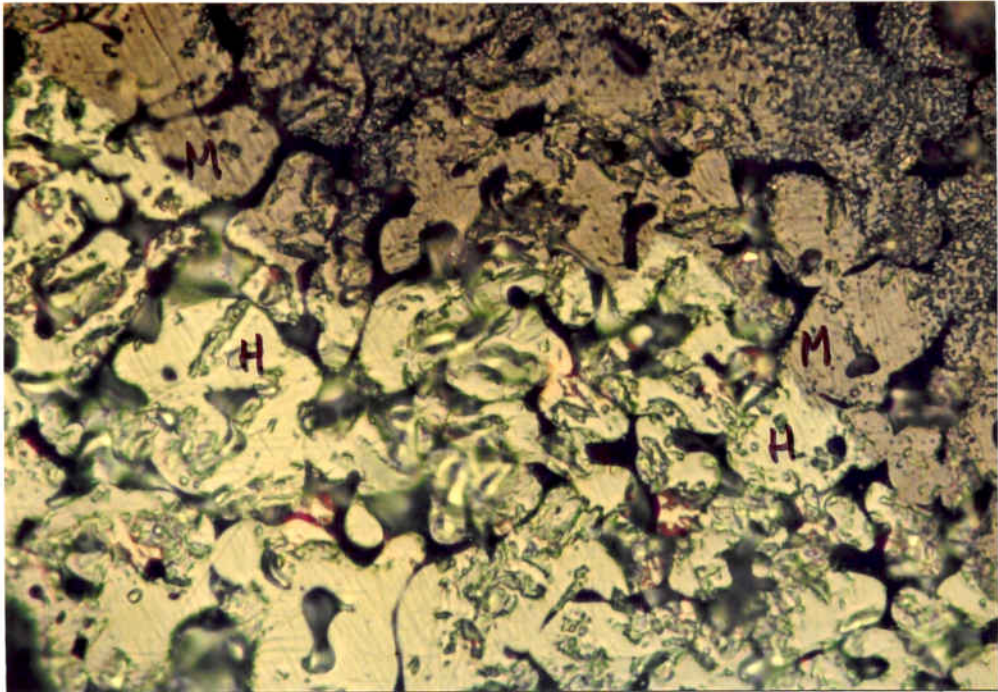


Figura 78 - Reducción isotérmica a 1000x
700°C.

(H) - Hematites
(M) - Magnetita

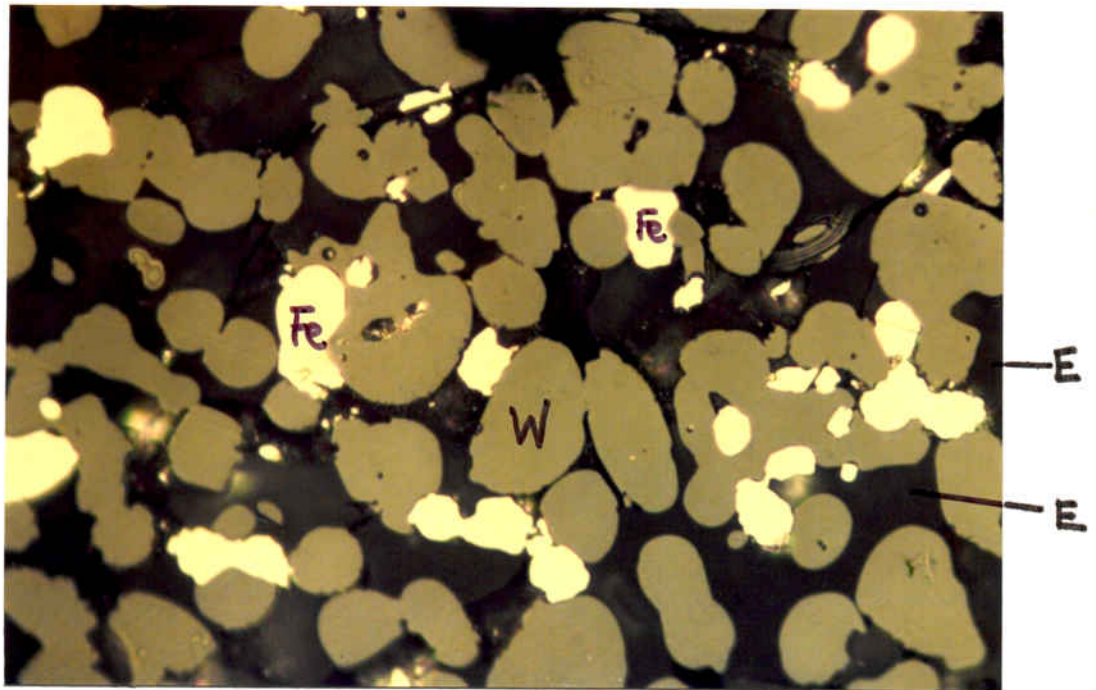


Figura 79 - Reducción no isotérmica 1000x
hasta 1100°C.

(W) - Wustita; (E) - Escoria;

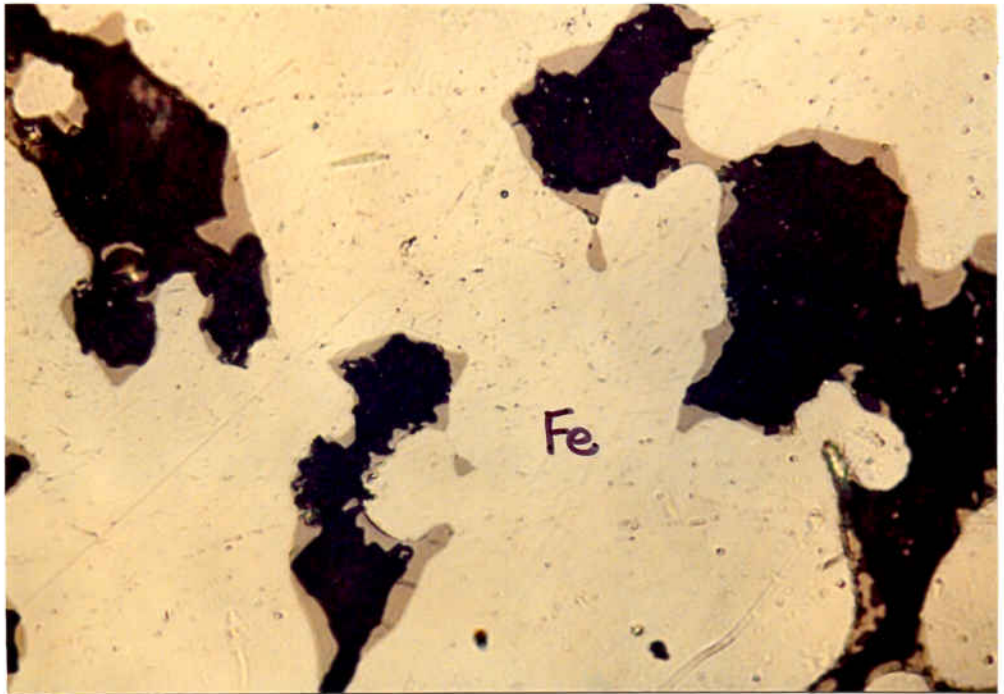


Figura 80 - Reducción no isotérmica hasta 1100°C. Metalizado de hierro. 1000x

La figura 81 muestra una zona de los pelets cocidos a la temperatura de 1.300°C , en un ciclo térmico como el de la figura 77 pero sin etapa reductora. La estructura que presentan estos pelets es parecida a la de la figura 76, pero con un mayor tamaño de los cristales de hematites.

En la figura 82 se observa una zona representativa correspondiente al tratamiento de reducción al que se han sometido los pelets piroconsolidados con CO diluido al 10-15%. Aparecen granos de magnetita que han cristalizado en forma octaédrica. Aparecen hacia el interior del pelet cristales individuales de hematites que presentan la misma estructura inicial redondeada, figura 81, en los que no se ha iniciado todavía la reducción.

El contenido final de arsénico para los pelets prerreducidos según el experimento 95 es del 0'19%.

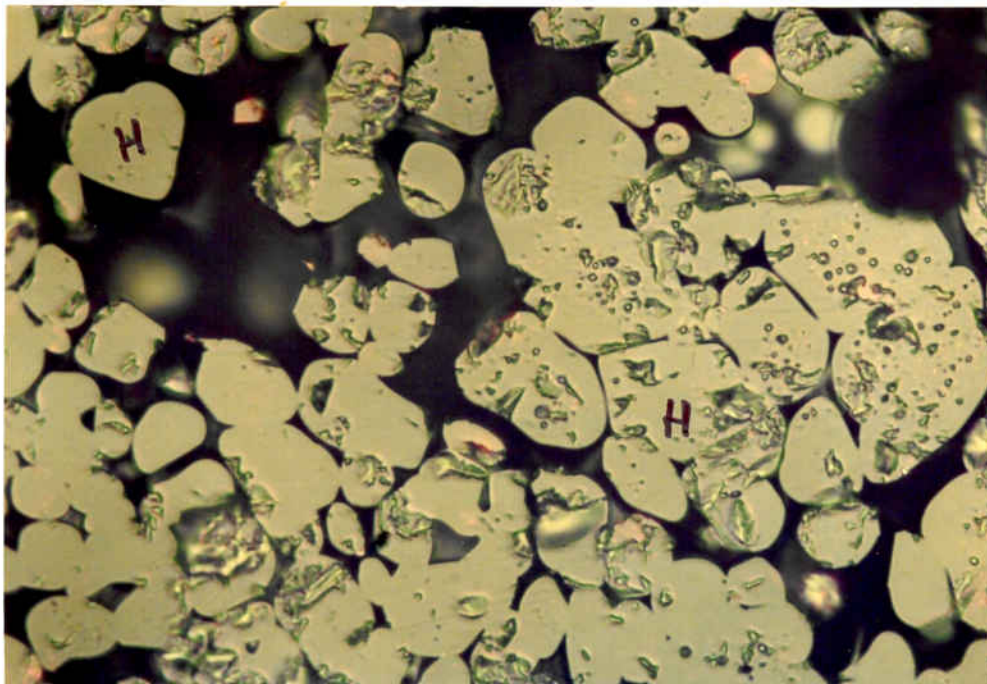


Figura 81 - Piroconsolidación a 1300°C 1000x
en atmósfera oxidante.
(H) - Hematites

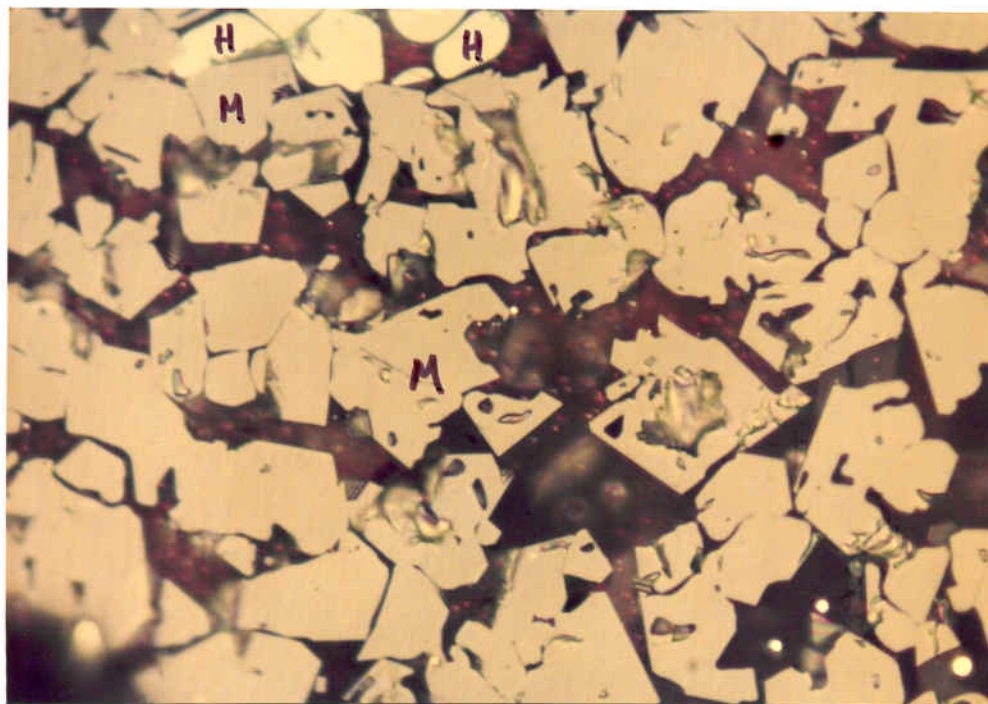


Figura 82 - Reducción no isotérmica hasta 1000x
1100°C; atmósfera de CO diluido.
(M) - Magnetita
(H) - Hematites

6. DISCUSION DE RESULTADOS

6.1 Características del mineral

De los análisis por fluorescencia de rayos X y químico que se han llevado a cabo sobre una muestra de mineral de gossan procedente del tratamiento de cianuración durante el año 1.975 se deducen los elementos que forman parte del mismo, así como su contenido. Ver tablas 8, 9 y 12.

Al comparar estos resultados con los obtenidos por fluorescencia de rayos X sobre una muestra de cabeza y otra de cola de cianuración del mineral tratado en 1.974, tablas 6 y 7, y con los suministrados por la empresa Riotinto Patiño S.A. sobre las mismas muestras de mineral, tabla 13, se observa que la composición de las muestras de ambos años es semejante. Cabe destacar en el mineral de cola de 1.975 contenidos algo superiores en arsénico y en plomo. Teniendo en cuenta que los análisis que se incluyen en la tabla 13, corresponden al análisis promedio de un conjunto de muestras de mineral tratado a lo largo de 1.974, que fueron 1'5 millones de toneladas, y que el yacimiento de Cerro Colorado contiene alrededor de los 20 millones de toneladas de mineral de gossan, puede concluirse que la muestra analizada es representativa del mineral de Cerro Colorado. Por tanto, los resultados experimentales obtenidos a lo largo de este trabajo, podrán generalizarse al total del mineral del yacimiento.

Los análisis por difracción de rayos X, térmico-diferencial, y termogravimétrico, ponen de manifiesto como principales especies presentes en el mineral: hematites, goetita,

α -cuarzo, baritina, plumbojarosita, ilmenita, y algún silicato del tipo caolín. Es probable que el arsénico esté presente como scorodita ó farmacosiderita, ambos arseniatos de hierro, no pudiéndose llegar a concretar cual de las dos especies está presente en el mineral. Algunos autores, (13), (14), creen que en los minerales que proceden de una meteorización de pirritas, pueden encontrarse ambas especies asociadas.

Los análisis térmico-diferencial y termogravimétrico sobre unas muestras del año 1.974, indican también la posible presencia de lepidocrocita. En la difracción de rayos X llevada a cabo sobre la muestra de cola de 1.975, no aparecen los picos correspondientes a esta especie. Podría ocurrir que ésta solo se localizara en una parte del yacimiento, ya que según otros autores, esta especie es rara en la naturaleza, (119).

No se ha detectado magnetita en el mineral, después de aplicar al mismo las técnicas de difracción de rayos X y de análisis químico, hecho que está de acuerdo con el tipo de yacimiento al que pertenece el mineral de gossan.

En el estudio por microsonda no se han detectado concentraciones de plata después de la aplicación de dicha técnica a varias muestras, lo que parece indicar que este elemento, pueda estar presente en el mineral uniformemente distribuido.

La distribución de plomo de acuerdo con las micrografías que reflejan las figuras 30 a 33, es muy homogénea, como se manifiesta en el conjunto de granos de mineral estudiados.

Del estudio por microsonda llevado a cabo para determinar la distribución de plomo, azufre y hierro y su posible asociación

ción, figuras de la 34 a la 41, se desprende que el plomo y el azufre están distribuidos uniformemente en la matriz de óxidos de hierro, apareciendo el plomo y el azufre en las mismas zonas en las que aparece el hierro. El azufre aparece, además, en zonas exentas de hierro y plomo, por lo que se sugiere la presencia de sulfato de bario, que también ha sido detectado en el análisis por difracción de rayos X.

De acuerdo con el estudio llevado a cabo para la determinación de la distribución de arsénico realizado en diversas zonas de una muestra de mineral, puede afirmarse que este elemento está diseminado en la matriz de óxidos de hierro, figuras 28 y 29. Los resultados obtenidos en este estudio, por lo que se refiere al plomo y al arsénico, son concordantes con los que se derivan de la aplicación de otras técnicas analíticas, en el sentido de que ambos elementos están asociados al hierro, formando compuestos definidos con el mismo.

Los resultados obtenidos en el análisis granulométrico a que se ha sometido el mineral, indican la presencia de gran cantidad de finos, 60% inferior a 25μ , debido a la molturación sufrida para el tratamiento de cianuración. Ello puede presentar inconvenientes para el posible tratamiento del mineral por vía pirometalúrgica.

De dicho análisis granulométrico, tabla 15, se deduce que los contenidos de hierro, plomo, arsénico y plata aumentan cuando disminuye el tamaño de grano mientras que el contenido de sílice disminuye con el tamaño de grano. Las fracciones mayores de 90 micras, contienen una quinta parte de la sílice total. Este hecho es importante ya que con la separación por tamizado del 9% del material que corresponde a las fracciones superiores

a 90 micras, se consigue la eliminación del 18% de la sílice.

Los contenidos de plomo y plata aumentan en una relación similar al disminuir el tamaño de grano, lo que parece indicar una cierta asociación entre ambos metales. Estos hechos son coincidentes con los obtenidos por el departamento de Minerología de Riotinto Patiño, en la correlación llevada a cabo con ordenador. Para el plomo/plata la correlación obtenida es del 95% y para el hierro/arsénico es del 75%.

Como resumen, y en base a los resultados obtenidos y a los estudios llevados a cabo por otros autores sobre la geoquímica de estos yacimientos, pueden hacerse las siguientes consideraciones:

- 1) El oro se encuentra en estado nativo y finamente diseminado en la matriz de óxidos de hierro.
- 2) Si bien, según los trabajos realizados por diversos autores, (5), (6), (8), (9), la plata suele encontrarse en forma de cloruro, cerargirita, e íntimamente asociada a la especie de plomo presente, en las zonas oxidadas de minerales secundarios, los experimentos de lixiviación y los resultados de extracción obtenidos en Cerro Colorado durante el proceso de cianuración, permiten deducir que en las colas de cianuración del mineral de gossan, la plata se encuentra ocluida en la matriz de óxidos de hierro, quizás formando un compuesto definido con éste, que podría ser argentojarosita, o bien, sustituyendo en algunos casos al plomo en la plumbojarosita. En el mineral cabeza planta de cianuración, la plata debe encontrarse, fundamentalmente, como argentojarosita y la que se disuelve durante el proceso de cianuración como plata nativa ó cerargirita.

- 3) El hierro se ha localizado como hematites y goetita, siendo dudosa la presencia de lepidocrocita. No se ha detectado la especie magnetita. Se ha encontrado asociado al plomo en la plumbojarosita, probablemente debido a la presencia de las grandes cantidades de hierro procedentes de la pirita original cuando se precipitan las sales de plomo. Hay que tener en cuenta que el sulfato férrico, que es un producto intermedio en la oxidación de la pirita original, actúa como activador del paso del sulfuro de plomo a sulfato. Asimismo, se ha localizado asociado al arsénico en una especie que podría ser la scorodita ó la farmacosiderita, hecho que se explica al actuar el hidróxido férrico de precipitante de las soluciones de arsénico producidas durante la meteorización del mineral primario.
- 4) El titanio se ha encontrado en forma de ilmenita, óxido doble de hierro y titanio, de fórmula $FeO.TiO_2$.
- 5) La sílice se encuentra, en su mayor parte, como α -cuarzo, si bien una pequeña cantidad está combinada formando cao-
lines.
- 6) El bario se encuentra en forma de sulfato, baritina.

6.2 Lixiviación del mineral

La lixiviación del mineral de gossan con los ácidos sulfúrico y nítrico, tabla 17, conduce a disoluciones de plata inferiores al 0'1%. La disolución de plomo en ácido sulfúrico es inferior al 0'4%, mientras que en nítrico esta solubilización aumenta hasta llegar al 23%. En ambos casos, las extracciones de cobre y cinc se sitúan en el 20%.

Con ácido clorhídrico en las mismas condiciones de trabajo, tabla 17, se ha obtenido una extracción de plata del 66% y un 26% de plomo. Para la disolución de ambos elementos en los por

centajes descritos, deben solubilizarse grandes cantidades de hierro, 66 g/l, 44% de extracción.

La mayor solubilidad del plomo y la plata en ácido clorhídrico se ve favorecida por la formación de complejos clorurados y por la disolución de una gran parte del hierro. En estos casos, operando con disoluciones de normalidad elevada, la actividad del ácido es mucho mayor cuando se utiliza ácido clorhídrico.

P. Martínez Recio propone, en "tratamiento de residuos de gossan procedentes del sudoeste de España", (36), el tratamiento del mineral de gossan con ácido clorhídrico 1:1, ver subapartado 2.2 de este trabajo. Este proceso presenta escasas posibilidades de aplicación industrial debido al alto poder corrosivo que presentan las soluciones concentradas de cloruro férrico, a las dificultades que plantea la separación de los elementos metálicos del "licor de lixiviación" y al elevado consumo de reactivos que se derivan de las cantidades de hierro disuelto.

Los experimentos de lixiviación del mineral con cloro en diferentes medios, tablas 18 a 20, indican que la presencia de cloro en el reactivo lixivante, no da lugar a extracciones significativas de plata y plomo. La disolución de plata, aumenta en medio neutro, cuando se incrementa la concentración de cloruros del medio. Este hecho se atribuye a la capacidad de formación de complejos del ión cloruro. La mayor extracción de plomo se obtiene en medio nítrico y cloruro sódico, 12% de extracción. La disolución de hierro se mantiene, en todos los casos, inferior al 1%.

De los resultados obtenidos se desprende que, al aumentar la disolución de hierro en el mineral, aumentan las de plomo y plata. En todo caso, las disoluciones de estos elementos minoritarios son muy discretas. Los contenidos de plomo y arsénico después de estos experimentos de lixiviación, son excesivos para el posterior aprovechamiento del mineral como mena de hierro.

En algunos experimentos, tabla 18, se observa una variación del pH de la pulpa antes y después de expulsar el cloro de la disolución con corriente de aire. Ello es debido a que la eliminación de cloro del sistema, desplaza el equilibrio hacia la formación de cloro, que sigue siendo desplazado por el aire, provocando la disminución de protones de la disolución, con la consiguiente precipitación, en algunos casos, de hidróxido de hierro, a partir de pH 2'5-3. Esta precipitación puede arrastrar elementos minoritarios disueltos.

Los resultados obtenidos en la lixiviación del mineral de cola con ácido y cloruros a temperatura ambiente, tabla 22, permiten comprobar que las mayores disoluciones de plomo, 12% de extracción, plata, 15% de extracción y hierro, 3'0% de extracción, se han obtenido con ácido clorhídrico 1M y cloruro sódico 3'5M en concentraciones iniciales y 18 horas de reacción.

Estos resultados indican que al aumentar la disolución de hierro, se incrementan las disoluciones del plomo y la plata. Como consecuencia de los mismos, puede afirmarse que la disolución de plata y plomo se incrementa con la presencia de cloruros en medio ácido, debido a la acción complejante de los mis-mos, y no a la acción del cloro disuelto en agua.

Los resultados obtenidos en la lixiviación del mineral con ácido y cloruros metálicos a 50°C de temperatura indican que las mejores extracciones de plata y plomo se consiguen con el reactivo lixivante formado por ácido clorhídrico y cloruro de calcio en concentraciones 1M y 3'5M; respectivamente. Este hecho está de acuerdo con los valores que toman las actividades de los diferentes reactivos lixiviantes objeto de este estudio. Así, las actividades del reactivo HCl/CaCl₂ son 1'62/47'4; las del reactivo HCl/NaCl, 0'94/3'37 y las del reactivo HCl/KCl son 0'87/2'75. Los resultados obtenidos en cuanto a la extracción siguen la misma cadencia que la seguida por las actividades del ácido clorhídrico en los diferentes reactivos lixiviantes. Ver tabla 23.

La extracción de plata oscila alrededor del 20% en las lixivitaciones con los reactivos, HCl, HCl/NaCl y HCl/KCl y aumenta respecto a este valor para el reactivo HCl/CaCl₂. Esto parece indicar que existe una cierta cantidad de plata en el mineral que es accesible a estos reactivos lixiviantes prescindiendo de la cantidad de hierro disuelta. Con la disolución de mayores cantidades de hierro con el reactivo HCl/CaCl₂ se liberarían mayores cantidades de plata que serían de esta forma accesibles al reactivo lixivante, sobre todo para el último reactivo citado en el que la elevada actividad que presenta el cloruro favorece la lixiviación de los compuestos de plata liberados.

Un hecho semejante puede afirmarse con respecto a la solubilización de plomo.

En cuanto a la lixiviación del hierro, si se comparan las actividades de los diferentes reactivos lixiviantes y los resultados extractivos obtenidos, puede afirmarse que la disolu

ción del mismo, no depende solamente de la actividad del ácido, sino que viene dado también en función de la actividad del cloruro metálico.

En la lixiviación de las fracciones de mineral de tamaño inferior y superior a 90 micras, tabla 25, no se observan diferencias significativas en cuanto a la solubilización de los componentes metálicos. Esto parece indicar que los tamaños de grano son aparentes y que, en realidad, los granos de mineral están formados por aglomerados de tamaño mucho más pequeño a una micra. De estos resultados y de la observación de las figuras 48 y 49 se deduce que las condiciones de equilibrio se alcanzan prácticamente hacia el final de la primera hora de reacción.

En definitiva, de los resultados obtenidos en la lixiviación del mineral con ácido y cloruros se desprende que, para conseguir extracciones de los elementos minoritarios suficientemente elevadas para el posible planteo de un tratamiento hidrometalúrgico, es necesaria la disolución de elevadas cantidades de hierro.

En la planta industrial de cianuración de Cerro Colorado, se recupera el 80-90% de oro y, únicamente, el 35-40% de plata. Ello parece indicar que la plata no lixiviada es inaccesible al cianuro, por encontrarse ocluida en la matriz de óxidos de hierro, probablemente formando un compuesto definido. Se ha comprobado experimentalmente que la extracción de plata no mejora al aumentar el tiempo de residencia del mineral durante la lixiviación del mismo con solución cianurada hasta un período de siete días.

Los resultados correspondientes al estudio hidrometalúrgico llevado a cabo sobre el mineral y los obtenidos por otros autores, permiten deducir:

- 1) En los experimentos de lixiviación llevados a cabo sobre el mineral de cola, la disolución de plomo y plata en cantidades elevadas, se produce cuando se disuelven grandes cantidades de hierro. La relación hierro/metales en la disolución se incrementa con el aumento en la concentración de ácido. Ello permite afirmar que ambos metales están ocluidos en la matriz de óxidos de hierro.
- 2) El compuesto de plata presente en el mineral de montera, podrá ser la argentojarosita, especie que ha sido detectada por otros autores en yacimientos de índole semejante, (10).
- 3) El plomo se encuentra en forma de plumbojarosita. Este hecho está de acuerdo en primer lugar, con los resultados obtenidos al someter el mineral de cola a difracción de rayos X, tabla 10 y, parcialmente, con las consideraciones realizadas por P. Martínez Recio en un trabajo sobre lixiviación de residuos de gossan, (36). Según este autor, el plomo puede estar presente en el mineral en tres tipos de asociaciones: a) plumbojarosita, b) galena finamente diseminada en la matriz de óxidos de hierro y c) anglesita, finamente diseminada en la matriz de óxidos de hierro.

La segunda posibilidad parece muy dudosa puesto que el material ha sufrido una meteorización exhaustiva por lo que está totalmente oxidado. Esta especie no ha sido detectada en difracción de rayos X.

La anglesita no ha sido detectada por difracción de rayos X, ni se ha disuelto por los reactivos que solubilizan el sulfato de plomo.

- 4) El plomo se encuentra asociado al hierro, de acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio hidrometalúrgico realizado. Este hecho está de acuerdo con los análisis por microsonda que se han realizado sobre el mineral.
- 5) La plata que se disuelve en el proceso de cianuración de Riotinto estará probablemente en forma de cloruro ó nativa, liberada y diseminada en la matriz de los óxidos de hierro.
- 6) Estos procesos de lixiviación no ofrecen por sí mismos, soluciones satisfactorias aplicables al tratamiento del mineral de gossan de cola.

6.3 Concentración por flotación

De los resultados obtenidos en los ensayos orientativos se desprenden las siguientes consideraciones:

- 1) en la flotación aniónica de óxidos de hierro se observa la poca selectividad del proceso y la escasa concentración de dicho óxido, tablas 26 y 27.
- 2) Comparando los resultados obtenidos en la flotación aniónica y catiónica de sílice, se observa que los resultados más favorables, tabla 31, se han obtenido utilizando como colector, acetato de amina, reactivo catiónico.
- 3) En la flotación de sílice, para cantidades de colector parecidas, el ácido oleico recupera en el flotado la mitad de la sílice, quedando en el residuo en un contenido del 19%, tabla 29, mientras que el acetato de amina recupera el 80% de sílice en el flotado, quedando en el residuo con un contenido del 9%, tabla 31. Se concluye que el reactivo catiónico es más selectivo. Además, la flotación aniónica requiere

re una etapa adicional de activación con cal u otro metal alcalino térreo previamente a la operación de flotación.

En consecuencia, a la vista de los resultados obtenidos en estos ensayos orientativos y de los que proceden de los trabajos más recientes desarrollados por diversos autores sobre la concentración por flotación de minerales de hierro sedimentarios, en los que se aplican reactivos de tipo catiónico que hasta hace poco tiempo eran prohibitivos por su precio para substituir a los reactivos aniónicos, el estudio de la concentración por flotación del mineral de gossan se ha llevado a cabo utilizando el procedimiento de flotación de cuarzo y silicatos con colectores de tipo catiónico.

Se discuten a continuación los resultados obtenidos en el estudio de las variables de más interés dentro del procedimiento citado.

Para la determinación de la velocidad de agitación (y aireación de la pulpa en la máquina Denver de subaireación, se han planteado una serie de experimentos a distintas velocidades. El mayor rendimiento y selectividad del proceso se ha obtenido a 1.500 y 1.750 rpm, tabla 33 y figura 51. Comparando los índices de calidad del residuo a estas dos velocidades se obtiene el mejor concentrado de hierro, 4'8, a una velocidad de agitación de 1.750 rpm frente al 4'5 obtenido a 1.500 rpm. El tiempo de flotación en este último caso es un 50% superior al que transcurre cuando la máquina de flotación gira a 1.750 rpm.

A 1.250 rpm, índice de calidad del residuo 3'5, se observa un descenso en el rendimiento y selectividad del proceso debido probablemente a un déficit en la aireación de la pulpa.

Hay que tener en cuenta que la unión partícula recubierta de colector-burbuja de aire es una de las etapas más importantes en todo el proceso de la flotación.

A 2.000 rpm, índice de calidad 3'9, los bajos resultados obtenidos son debidos a que la excesiva agitación de la pulpa debe haber provocado la rotura de flóculos de los óxidos de hierro, con la reaparición de lamas y, por tanto, un consumo excesivo de reactivos que conducen en conjunto a unos bajos rendimiento y selectividad del proceso.

A la vista de estos resultados se ha considerado la velocidad de agitación más adecuada la de 1.750 rpm, que es la utilizada en los sucesivos experimentos.

La acción del agente depresor de la especie mineral que no se desea flotar es muy importante para la obtención de la máxima selectividad del proceso.

La primera serie de experimentos en este contexto pretende acotar superiormente la cantidad de almidón como agente depresor. De los resultados obtenidos, tabla 35, se deduce que, a partir de los 200 mg de almidón por kilogramo de mineral, tiene lugar un descenso en el rendimiento del proceso, provocado por un exceso de reactivo.

En esta serie de experimentos, el mejor concentrado de hierro se obtiene para 200 mg de almidón por kilogramo de mineral, con un valor del índice de calidad del residuo de 7'6. Este índice y, por tanto, la calidad del concentrado disminuye, cuando se aumenta la cantidad de depresor a partir de 200 mg/kg. de almidón. El índice a 300 mg/kg es de 5'0 y a 400 mg/kg es de 4'8. Se observa también que, para llegar a la obtención de

unos valores bajos en sílice en el residuo, decrece la selectividad del proceso, ya que el índice de calidad del flotado (%R.i./%Fe) en contenido, es de 1'0 a 200 mg/kg de mineral, de 1'4 a 300 mg/kg y de 1'4 a 400 mg/kg. Estos resultados pueden observarse en la figura 52.

En la segunda serie de experimentos se ha podido observar el comportamiento del mineral durante la adición sucesiva de colector en etapas. Para cada experimento se ha variado la cantidad de agente depresor, que ya ha sido acotada previamente en los experimentos anteriores.

El intervalo escogido para el depresor es entre 100 y 275 mg por kilogramo de mineral. Para cada experimento la cantidad de colector adicionada es de 175 mg/kg, por etapa, hasta cinco adiciones que suman un total de 875 mg/kilogramo de mineral por experimento.

En base a las curvas correspondientes a la composición de distintas fracciones de flotado obtenidas para cada adición de colector, figuras 53 a la 56, y a los resultados correspondientes a las tablas 37 a la 40, se deduce que la selectividad del proceso en su conjunto, es más elevada en el experimento realizado en presencia de 150 mg/kg de almidón. Este hecho se comprueba, además, al comparar los índices de calidad del flotado para las distintas fracciones del mismo, en cada experimento, obteniéndose los mejores valores en las fracciones de flotado correspondientes al experimento en que se ha usado 150 mg/kg de almidón.

Estos resultados permiten afirmar que, para todos los experimentos englobados en este apartado, la selectividad de-

crece en las primeras fracciones de flotado, pasa por un máximo hacia la mitad de la operación, es decir, cuando se ha adicionado aproximadamente la mitad del colector, y vuelve a disminuir hacia el final del proceso.

Esta disminución en la primera etapa es debida a la presencia de partículas muy finas que conducen a un exceso de espumación lo que provoca la contaminación del concentrado de sílice por las partículas más finas de óxidos de hierro y un consumo excesivo de colector, por lo que se obtiene un bajo rendimiento en estas primeras fracciones de flotado.

El descenso en la selectividad de la última parte de la flotación, que corresponde aproximadamente con la última adición de colector, es debida al empobrecimiento de la pulpa en R.i. y, en consecuencia, un enriquecimiento de los óxidos de hierro, que da lugar a que para la extracción de las últimas porciones de sílice del concentrado de hierro, se extraigan también cantidades importantes de dichos óxidos.

De estos resultados se deduce la existencia de un tamaño óptimo para la flotación que se situaría próximo a 25μ . Sin embargo, dada la naturaleza arcillosa del mineral la retrituration del mismo provocaría la aparición de partículas de tamaños inferiores a 10μ con el consiguiente descenso en el rendimiento y selectividad del proceso.

Si se comparan los resultados reflejados en las tablas 41 a 44, a los que corresponden las figuras de la 57 a la 64, se deduce que los mejores rendimientos en el proceso se obtienen en el intervalo de depresor entre 150 y 225 mg por kilogramo de mineral.

Para 100 mg/kg de almidón, tabla 41, aparece un marcado descenso en el rendimiento del proceso, determinado por el recubrimien-to incompleto del óxido de hierro por el almidón. En el intervalo de depresor 150-225 mg, el mejor concentrado de óxidos de hierro se

obtiene para 150 mg/kg de depresor, descendiendo a partir de 225 mg/kg el rendimiento global del proceso. Este hecho se pone de manifiesto en el análisis del residuo final y de los valores del índice de calidad del residuo que toman los siguientes valores: 5'1 para 100 mg/kg de depresor; 9'6 para 150 mg/kg; 8'9 para 225 mg/kg; y 8'6 para 275 mg de almidón por kilogramo de mineral.

La cantidad óptima de colector compatible con un buen rendimiento del proceso se sitúa alrededor de los 700 mg por kilogramo de mineral, como se desprende de la observación de las figuras 57, 59, 61 y 63. Por encima de esta cantidad de colector, la concentración de hierro en el residuo se produce con una elevada disminución de la selectividad del proceso, de forma que la extracción de mayores cantidades de sílice de dicho concentrado, conduce a una elevada concentración de hierro en el flotado.

Con la utilización de los 700 mg de colector por kilogramo de mineral, se obtienen concentrados de hierro con contenidos en sílice próximos al 9%.

En definitiva, de los resultados obtenidos se deduce que la cantidad óptima de almidón para este proceso de concentración por flotación es de 150 mg por kilogramo de mineral. Para la obtención de un concentrado de hierro que contenga un 9% de R.i., se requiere una cantidad de colector de 700 mg por kilogramo de mineral, agitando la pulpa a 1.750 rpm. Si se desea disminuir la cantidad de sílice en el concentrado de hierro hasta valores próximos al 5%, deberán utilizarse 875 mg de colector por kilogramo de mineral.

Los experimentos de tamizado se han planteado a la vista del análisis granulométrico llevado a cabo sobre el mineral de cola, tabla 15. De estos análisis se deduce que las fracciones superiores a 90 micras, aproximadamente un 9% en peso del total del mineral, contienen una quinta parte de la sílice presente. El tamizado se ha llevado a cabo sobre el concentrado de hierro obtenido por flotación, ya que la cantidad de material a tamizar es bastante inferior en dicho concentrado que en el mineral de partida.

Los resultados obtenidos, tablas 45 y 48, permiten afirmar que, al tamizar el concentrado de hierro, en la fracción superior a 90 micras, que corresponde a un 12% de dicho concentrado, se recupera la mitad de R.i. presente en el mismo, con lo que se obtiene un concentrado final de óxidos de hierro con contenidos inferiores al 5% de sílice.

El tamizado del concentrado de hierro obtenido cuando se usa la cantidad óptima de colector, 700 mg/kg, reduce el contenido de R.i. de dicho concentrado, del 9 al 6%.

En la flotación por etapas, el mineral se ha sometido a una flotación de desbaste de la que se obtiene un concentrado de hierro que puede pasar directamente, previo tamizado, a siderurgia. El flotado pasa por dos etapas de concentración de mixtos, de las que se recicla un mixto final a la etapa de desbaste y se obtiene un concentrado final de sílice en el flotado final.

El concentrado final de hierro presenta un tamaño inferior a 90 micras y contenidos del 57'0% de hierro y 4'7% de sílice, con un índice de calidad de 12'1, representando el 36% en peso respecto al mineral de partida.

La recuperación en este concentrado es del 50% de hierro, 39% de arsénico, 38% de plomo, 31% de cobre, 28% de cinc y 40% de plata. Ver tablas 48 y 49 y figura 65.

Debe notarse el incremento en la calidad del concentrado de hierro, al efectuar la operación de tamizado. Con éste, el índice de calidad del concentrado de hierro pasa de 9'6 a un valor de 12'1.

En la figura 65 se muestran los histogramas correspondientes a la distribución de hierro, sílice, arsénico, plomo, cobre, cinc y plata en las fracciones: concentrado final de hierro, mixtos de retorno a la etapa de desbaste y desecho. De esta observación se deduce que el arsénico, plomo y plata se concentran con el hierro durante la operación de flotación. Este hecho está de acuerdo con el estudio mineralógico llevado a cabo y con el comportamiento del mineral frente a los reactivos lixiviantes, que se han expuesto en anteriores apartados, en el sentido de que los compuestos de plomo, arsénico y plata están presentes en el mineral como compuestos definidos en los que está incorporado el hierro.

Finalmente, el cobre se distribuye por igual en el concentrado de hierro y en el desecho, y el cinc tiende a concentrarse en las fracciones más finas, que coinciden con las de desecho, sin que aparezca ninguna relación aparente entre estos elementos y el hierro.

6.4 Cloruración volatilizante

Las consideraciones termodinámicas llevadas a cabo en el apartado 4.1, ponen de manifiesto la favorabilidad, en condiciones estandar, de las reacciones de cloruración de diferentes derivados de metales no férreos. Las reacciones más favorables corresponden a los compuestos de la plata, figura 21, que presentan valores de la variación de energía libre estandar frente a la temperatura inferiores a -100 KJ por mol de cloro para la cloruración del sulfuro, e inferiores a -175 KJ para la cloruración de la plata metálica y del óxido correspondiente.

Las cloruraciones del sulfuro y del óxido de plomo, presentan valores de la variación de energía libre estandar próximos a -100 y -150 KJ, respectivamente, figura 19. La cloruración del sulfato de plomo con cloro gas es desfavorable hasta temperaturas de 800°C ya que se obtienen valores de la variación de energía libre estandar positivos. La introducción del cloruro de calcio como agente clorurante, desplaza el equilibrio en el sentido de formación del cloruro de plomo, debido a la gran estabilidad del sulfato de calcio formado.

También esta favorecida la reacción de cloruración del óxido de bismuto (III), aunque en menor grado que la de los óxidos de plata y plomo, obteniéndose valores de la variación de energía libre estandar frente a la temperatura entre -40 y -80 KJ por mol de cloro, hasta temperaturas de 1.400°C. Ver figura 16.

Los compuestos de arsénico (V) no reaccionan con el cloro, pero sí pueden hacerlo los derivados de arsénico (III) y, con

cretamente, el óxido. Sin embargo, los valores de la variación de la energía libre estandar para esta reacción, están muy próximos a 0, por lo que pueden existir serias dificultades para que la misma se produzca espontáneamente, figura 20. Debe tenerse en cuenta, además, que el óxido de arsénico (III) sublima a 193°C y, por tanto, habrá competencia de velocidades de sublimación y de cloruración del óxido.

El hecho diferencial que presentan los fenómenos de cloruración volatilizante aplicables a las cenizas de piritita y otros minerales, se basa en que la reacción de cloruración del óxido de hierro (III) no es espontánea en condiciones estandar, figura 16. Sin embargo, la introducción de CO en los sistemas de cloruración desplaza, por regla general, las reacciones hacia la formación de los cloruros correspondientes, (ecuación 4.2). En el caso del hierro está favorecida la formación del cloruro ferroso, que tiene un punto de ebullición de 1.026°C.

En consecuencia, la introducción de una atmósfera reductora debe verificarse controlando muy bien las condiciones, ya que pueden producirse pérdidas importantes de hierro por volatilización.

De los resultados obtenidos en los experimentos llevados a cabo en atmósfera oxidante y reductora, con mineral de gossan y concentrado de hierro, se deducen las siguientes consideraciones:

- 1) en atmósfera oxidante obtenida por corriente de aire, el contenido de arsénico no experimenta variación después de la cloruración. En atmósfera reductora se obtiene, en la mayoría de experimentos, eliminaciones superiores al 90%, quedando en el residuo en contenidos inferiores al 0'1%.

Los mejores resultados se obtienen por regla general, cuando se produce un aumento gradual de la temperatura desde ambiente hasta la temperatura final de cloruración. Esto puede ser debido a que la introducción del material directamente a la temperatura de cloruración, da lugar a una mayor velocidad de generación de gas reductor, que la correspondiente a la reacción de éste con los compuestos de arsénico (V).

Se comprueba, por tanto, que los compuestos de arsénico (V) no son eliminables por cloruración volatilizante y que la eliminación de arsénico del mineral se produce con la introducción de gas reductor.

En atmósfera reductora obtenida con SO_2 , tabla 54, se observa que a iguales condiciones de experimentación, la volatilización de arsénico desciende a medida que aumenta la temperatura desde 800°C , experimento 56, 1.100°C , experimento 57 y 1.250°C , experimento 58. Se interpreta que existe una competencia de velocidades correspondientes a la volatilización del óxido de arsénico (III) formado y a la reacción del mismo con el óxido de calcio procedente del agente clorurante para dar lugar al arseniato de calcio que permanece en el mineral. Se considera ésta última más favorable a temperaturas elevadas, en las que se produce una menor volatilización del óxido de arsénico (III).

- 2) los contenidos de plomo se mantienen, en todos los casos, en contenidos inferiores al 0'1%, excepto en ausencia de agente clorurante. La eliminación se produce como cloruro, que tiene un punto de ebullición de 954°C .

- 3) En el mineral de gossan, los contenidos de cobre y cinc, se mantienen por debajo de los límites siderúrgicos, por lo que su comportamiento frente a la cloruración volatilizante, se ha seguido únicamente en algunos experimentos de los realizados en atmósfera oxidante y reductora.

La eliminación de cobre se mantiene en valores bajos, quedando en el residuo en contenidos inferiores, generalmente al 0'04%. La volatilización del cinc es algo mayor, y los contenidos finales del mismo, oscilan alrededor del 0'01%.

- 4) La volatilización de hierro es, en algunos casos, importante, en algunos experimentos de los llevados a cabo en atmósfera reductora. Ello es debido, al gran exceso de agente clorurante con que se ha trabajado en la mayoría de dichos experimentos.

La investigación sistemática llevada a cabo con pelets de concentrado de hierro, se ha planteado de acuerdo con los resultados obtenidos en los experimentos de cloruración en atmósferas oxidante y reductora. Como consecuencia, se ha introducido una primera etapa reductora, utilizando coque pulverizado.

La variación del ciclo de temperatura en dicha etapa reductora, tabla 58, afecta fundamentalmente a la volatilización de arsénico. Los mejores resultados se obtienen con un calentamiento gradual de la temperatura desde 600 a 1.000°C, figura 68. La finalización de este ciclo a temperaturas más bajas conduce a una lenta generación de gas reductor para una mayor velocidad de reducción de los compuestos de arsénico (V). De acuerdo con los experimentos en atmósfera oxidante y reduc

tora, en los que la temperatura se ha mantenido fija a lo largo de los experimentos, para temperaturas de 1.100°C ó superiores, la velocidad de generación de CO debe ser mayor que la correspondiente a la reducción de los compuestos de arsénico (V).

En definitiva, en el intervalo de temperaturas entre 600 y 1.000°C, se produce un mayor equilibrio entre la generación de gas reductor y la reacción subsiguiente de éste con los compuestos de arsénico.

El tiempo máximo de duración de la etapa de reducción, por lo que se refiere a la eliminación de arsénico, se sitúa en 15 minutos, para los cuales aquella alcanza valores superiores al 90%, tabla 59. Tiempos de duración inferiores son incompatibles con el buen aprovechamiento del potencial reductor.

El efecto de la cantidad de coque en la eliminación de arsénico, se pone de manifiesto en la figura 70. La ausencia de aquel representa una volatilización nula de arsénico en el intervalo de temperaturas de trabajo hasta 1.100°C. Este hecho coincide con los experimentos llevados a cabo previamente a esta investigación sistemática.

La cantidad de coque necesaria para la obtención de eliminaciones superiores al 90% oscila entre el 2'5 y el 5% respecto al concentrado de hierro. Estos valores son, en todo caso máximos, si se tiene en cuenta que la muestra de mineral con la que se ha realizado este trabajo presenta contenidos de arsénico del 1%, mientras que la media del yacimiento puede situarse en valores algo más bajos.

Finalmente, es suficiente un tiempo total de cloruración de 40-45 minutos, que corresponde a la suma de la duración de las etapas reductora y oxidante hasta la temperatura de 1.100°C.

Merece especial atención la influencia que tiene el contenido de calcio en los pelets para la eliminación del arsénico hasta los niveles requeridos, ver tabla 59.

En pelets ácidos, con basicidades hasta 0'9, no se observa influencia apreciable del calcio en la volatilización del arsénico. A medida que aumenta la basicidad a partir de la unidad, disminuye progresivamente dicha volatilización. Así, para un índice de basicidad de 1'3, el contenido final de arsénico es del 0'23% y para un índice de 2'1, es del 0'52%, (figura 69).

Según diversos autores, (111), (118), hasta basicidades de 0'8 la sílice se combina preferentemente con el óxido de calcio, dando lugar durante la peletización a una escoria formada por diversos silicatos cálcicos en función de los contenidos de ambos componentes. Aunque los ferritos de calcio deben formarse a basicidades de 2 ó superiores, a basicidades cercanas a la unidad ya han sido detectados.

En consecuencia, esta disminución que se produce en la eliminación de arsénico con el aumento en la cantidad de calcio, puede atribuirse al hecho de que, en las condiciones de trabajo utilizadas, es más favorable en primer lugar la formación de los silicatos de calcio que la de arseniato de calcio, y éste último más favorable a su vez que la formación de los ferritos de calcio. Estos hechos están en consonancia con los obtenidos al utilizar anhídrido sulfuroso como gas reductor en los experimentos comentados anteriormente.

La cantidad de cloruro de calcio introducida durante la formación de las bolas verdes, no tiene un efecto importante en cuanto a agente generador de cloro en la eliminación de arsénico, ver tabla 61 y figura 71.

De los resultados obtenidos se desprende que, a medida que aumenta la cantidad de cloruro de calcio adicionado, disminuye ligeramente la eliminación de arsénico, manteniéndose en todos los casos en contenidos inferiores al 0'13%.

De estos hechos se deducen dos consideraciones:

- 1) El arsénico se volatiliza como óxido y, por tanto, no hay formación del cloruro. Debe recordarse que los valores de la energía libre estandar frente a la temperatura están muy próximos a cero, ecuaciones (4.22) a (4.25).
- 2) estas pequeñas variaciones en el contenido final de arsénico, cabe atribuir las a las distintas cantidades de calcio, en consonancia con los resultados obtenidos derivados del efecto de la basicidad en la eliminación del arsénico.

De los resultados obtenidos en la investigación sistemática referidos a la eliminación del plomo se desprende, en primer lugar, que al someter el concentrado de hierro a los distintos intervalos de temperatura en la etapa reductora, no se observa ningún efecto en la eliminación de dicho metal. El plomo se mantiene, en todos los casos, en contenidos inferiores al 0'1%, ver tabla 57.

La presencia de distintas cantidades de calcio, efecto de la basicidad en los pelets, tabla 59, no tiene ningún efecto en la volatilización del plomo. Este se mantiene en contenidos inferiores al 0'03%.

La cantidad de coque adicionada presenta, en cuanto a su variación a lo largo de distintos experimentos, un cierto efecto en la eliminación de plomo, tabla 60.

Para una misma cantidad de cloruro de calcio, 4%, la volatilización obtenida es del 94% para una cantidad de coque del 0%. Sin embargo, el efecto del coque se pone en evidencia, cuando se reducen las cantidades de cloruro de calcio para una misma cantidad de coque. Para un 0% de cloruro de calcio, tabla 61, el plomo se volatiliza hasta un 86%, quedando en el residuo en contenido del 0'32%.

Por tanto, en ausencia de cloruro de calcio, la volatilización del plomo sólo puede tener lugar como sulfuro, por reducción del sulfato original con el CO generado a partir del coque adicionado.

El tiempo total de cloruración para la eliminación del plomo es de 16 minutos, englobando las etapas reductora y oxidante-clorurante hasta la temperatura de 1.100°C.

En definitiva se deduce, a partir de estos resultados experimentales, que la eliminación del plomo en atmósfera oxidante se produce como cloruro. En atmósfera oxidante y ausencia de agente clorurante, no hay volatilización. En atmósfera reductora y ausencia de agente clorurante, el plomo se volatiliza como sulfuro, que tiene un punto de ebullición de 1.280°C, pero que a 1.100°C tiene una presión de vapor suficiente para volatilizarse. Finalmente, en presencia de agente clorurante y atmósfera reductora inicial, la volatilización tiene lugar como una mezcla de cloruro y sulfuro de plomo. La relación de esta mezcla vendrá dada en función de la cantidad de agente clorurante que se haya adicionado.

La volatilización del hierro en los experimentos de la investigación sistemática, ha sido inferior, en todos los casos al 1%, incluso con la utilización de la atmósfera reductora, en la que está favorecida la formación y posterior volatilización del cloruro ferroso. Esta se produce en una cierta extensión cuando se utilizan cantidades elevadas de cloruro de calcio, experimentos en atmósfera oxidante y reductora. Para pequeñas cantidades de agente clorurante, la cloruración de los óxidos y sulfuros de metales no férreos es más rápida que la del hierro ferroso.

Con los resultados globales obtenidos en esta investigación sistemática, se ha planteado un experimento final de cloruración, tabla 63, con la obtención de un material de calidad siderúrgica.

Este material presenta un contenido de sílice del 4'8%, quedando los de plomo y arsénico por debajo del 0'09%. La volatilización de bismuto es superior al 99%, quedando en el residuo de pelets en contenidos inferiores a 2 ppm. La volatilización de plata es del 50%. Esto es debido a que el punto de ebullición del cloruro es de 1.550°C lo que requiere un prolongado tiempo de residencia del material en el horno a 1.100 °C, para obtener una volatilización prácticamente total. En este experimento final, el tiempo total de cloruración de 30 minutos, ha sido insuficiente para la eliminación total de plata.

Cuando se extiende el tratamiento de los pelets con la etapa de piroconsolidación a 1.300°C, se consiguen volatilizaciones de plata del 97%, quedando en el residuo de pelets en contenidos inferiores a las cuatro ppm, tabla 64.

El contenido final de azufre se mantiene por debajo del 0'01% tanto en el experimento final de cloruración como en los experimentos de piroconsolidación llevados a cabo a las temperaturas de 1.100, 1.200, 1.250 y 1.350°C.

En este experimento final, el contenido de ferroso es del 11'6%, por lo que el tiempo de residencia del material en el horno no ha sido suficiente para la reoxidación de toda la magnetita formada a hematites, imprescindible para la obtención de unos pelets de concentrado de hierro con una resistencia mecánica suficiente para soportar los procesos posteriores de reducción a hierro metálico.

Finalmente, cabe citar el hecho de que, debido a la utilización de atmósferas reductoras, es factible la volatilización de otros elementos metálicos presentes en el mineral y de elevado interés económico como el estaño y el selenio, aunque debido a la gran complejidad que presenta este trabajo, no se ha seguido el comportamiento de los mismos desde el punto de vista experimental.

Además, dada la gran facilidad de cloruración de oro, ver referencias bibliográficas incluidas en el apartado introductorio, cabe pensar en la posible volatilización de las pequeñas cantidades del mismo presentes en el mineral de gossan de cola, 0'35 ppm), no lixiviadas durante el tratamiento del mineral en la planta industrial de cianuración situada en Cerro Colorado.

6.5 Peletización del concentrado de hierro

Las figuras de la 73 a la 76, se han obtenido en el microscopio óptico por reflexión de las superficies pulidas, procedentes de los pelets piroconsolidados a las temperaturas de 1.100, 1.200, 1.250 y 1.300°C, respectivamente. Las zonas reflejadas en dichas figuras son representativas de las observaciones realizadas en diferentes puntos de dichos pelets.

A 1.100°C, que corresponde al experimento 89, se observa una zona en la que los cristales de hematites presentan diversas formas poligonales correspondientes a los granos de mineral originales. Las zonas alrededor de dichos granos han sido arrancadas durante la preparación de la probeta para su observación microscópica y esto es debido a que a 1.100°C todavía no se ha iniciado la recristalización de la hematites, que en este material viene retardada por la ausencia de cantidades significativas de escoria. Esta, cuando se encuentra presente, al encontrarse en un estado semifluido, acerca los granos de hematites con lo que se acelera la recristalización.

Los reflejos rojizos que se observan, son típicos de la fase hematites y se debe a una reflexión interna de la luz incidente.

A 1.200°C, experimento 90, los granos de hematites presentan una cierta aptitud a la formación de puentes de unión entre ellos, con un redondeamiento progresivo, iniciándose una mayor homogeinización de la estructura. En la figura 74 aparecen todavía algunos cristales de hematites con las formas poligonales típicas de los cristales originales.

A 1.250°C, experimento 91, sigue el crecimiento de los cristales, habiéndose desaparecido por completo las formas cristalinas poligonales. Esto conduce a una estructura más compacta y, por tanto, a una mayor resistencia mecánica. El tamaño medio de los cristales a esta temperatura, oscila entre 5 y 10 micras.

A 1.300°C, experimento 92, se observa un aumento en la intensidad de las uniones entre los granos de hematites, llegando a tamaños medios de los cristales de 10 a 15 micras. Al igual que en las muestras anteriores, no se observa en las figuras de la 73 a la 76, la aparición de escoria entre los granos de mineral.

Para los pelets consolidados a 1.300°C, la resistencia a la compresión en frío estimada supera los 200 kg/bola para pelets de 10 mm de diámetro, y una porosidad del 35-38%. Esta porosidad, observable en la figura 76, se encuentra dentro de los límites adecuados para facilitar el flujo de los gases reductores hacia el interior de los pelets en la posterior etapa de reducción.

De acuerdo con los resultados obtenidos en los experimentos de cloruración volatilizante y con las observaciones microscópicas sobre la estructura de los pelets consolidados a las diferentes temperaturas, se ha diseñado el ciclo térmico completo, para el tratamiento a escala de laboratorio, del concentrado de hierro procedente de la flotación, hasta la obtención de pelets siderúrgicos, figura 77. A tenor de los resultados mencionados anteriormente, se ha escogido como temperatura de consolidación de los pelets la de 1.300°C.

La aplicación de este ciclo térmico conduce a un producto final con contenidos del 0'06% para el plomo y el arsénico, inferior al 0'01% para el azufre, la volatilización de plata y bismuto en cantidades superiores al 97% y un contenido final de hierro del 65'0% y 4'7% de sílice.

En consecuencia, en base a los resultados analíticos realizados y a las pruebas de resistencia mecánica, así como de la observación microscópica, puede afirmarse que los pelets obtenidos tienen calidad siderúrgica tanto para su aplicación en un horno alto como para su uso en hornos eléctricos de reducción.

6.6 Reducción de los pelets de concentrado de hierro

Los experimentos de reducción llevados a cabo con el material peletizado, permiten la obtención de unos resultados cualitativos respecto al comportamiento del mismo frente a un reductor como el CO.

La figura 78 corresponde al experimento 93 sobre la reducción isotérmica de los pelets a 700°C, con CO puro. En la zona que refleja dicha figura aparecen dos fases claramente diferenciadas, la hematites más clara, con la misma estructura de los pelets originales que se refleja en la figura 77, y la magnetita, de un color gris oscuro, con el frente de avance de la reacción hacia el interior del pelet. Este frente de avance es típico de las reacciones topoquímicas. Aparece una cierta microporosidad en la fase magnetítica, pero que dada la composición química de los pelets que los sitúa en la zona ácida de basicidades, éstos han mantenido la consistencia inicial, sin verse su estructura dañada por el incremento de vo-

lumen a que da lugar la microporosidad de la magnetita. Esta, conserva a esta temperatura, la estructura original hematítica. A temperaturas inferiores a 750°C , la wüstita es inestable y no se llega a formar.

En la reducción no isotérmica con calentamiento gradual desde 700 hasta 1.100°C y atmósfera de CO puro, prácticamente todo el hierro en forma de óxido se ha reducido a hierro metálico. La figura 79, correspondiente al experimento 94, muestra una zona hacia la parte central del pelet en la que aparece wüstita residual de color oscuro y forma globular, con el inicio y crecimiento de hierro metálico que nuclea a partir de algunos de los granos de wüstita.

En la figura 80, correspondiente al mismo experimento, aparece una zona, representativa de la mayor parte del pelet observado, con granos de hierro metálico cristalizado, que han sufrido un elevado crecimiento respecto a los granos de wüstita originales.

Esta reducción no isotérmica facilita el que la transformación wüstita-hierro metálico transcurra sin incrementos de volumen significativos que, de producirse, podrían dañar la estructura de los pelets. En el experimento comentado, el incremento de volumen es insignificante después de someter los pelets a la reducción con la obtención de un metalizado de hierro con contenidos superiores al 90% de hierro metálico.

La micrografía correspondiente a la figura 81 muestra la estructura de un pelet consolidado a 1.300°C en corriente de aire durante todo el ciclo de calentamiento, experimento 95. Si se comparan las estructuras correspondientes a las de la

figura 76, cocción que incluye la etapa reductora previa desde 600 hasta 1.000°C, y la figura 81, se observa en ésta última una mayor compacidad y crecimiento de los granos de hematites. Esto es debido a la presencia de coque en los pelets correspondientes al primer caso, que contribuye a la formación de una elevada cantidad de gases en el interior de los mismos, cuya salida hacia el exterior conduce a una cierta expansión de los pelets. Esto se traduce en un aumento de la porosidad, para los pelets que han sufrido etapa previa reductora, y por tanto, en una mayor separación de los cristales de hematites, con lo que éstos necesitan un mayor tiempo para crecer hasta los tamaños a los que crecen los cristales pertenecientes a los pelets que no han sufrido la etapa reductora previa.

Como consecuencia de todo ello, la resistencia a la compresión en frío, es superior para los pelets a los que se ha aplicado una atmósfera oxidante a lo largo de todo el ciclo de calentamiento.

El contenido de arsénico correspondiente a los pelets cocidos en corriente de aire durante todo el ciclo térmico, es del 0'4%, cuando cabía esperar valores superiores al 1%.

Este descenso en el contenido de arsénico se atribuye a la pirólisis del arseniato de hierro, que inicia su descomposición en este caso a temperaturas cercanas a los 1.300°C, dando lugar a la formación de óxido de arsénico(III), volátil a estas temperaturas y oxígeno.

Sin embargo, en estas condiciones de cocción, la eliminación de arsénico no es suficiente para el posterior aprovechamiento siderúrgico del mineral, por lo que se requiere un tratamiento de eliminación de este arsénico residual.

La reducción posterior de estos pelets, exentos parcialmente de arsénico, segunda parte del experimento 95, en atmósfera de CO diluido al 10-15% con nitrógeno, en un intervalo de temperaturas entre 700 y 1.000°C, conduce a la formación de la fase magnetita, que a estas temperaturas cristaliza en forma octaédrica. Esta estructura puede observarse en la figura 82.

En esta micrografía pueden observarse la aparición de cristales residuales de hematites en la parte superior de dicha figura, de tono más claro y forma redondeada, hacia la zona central del pelet, en los que todavía no se ha iniciado la reducción. Debido a este hecho el contenido de arsénico en el material es, todavía, del 0'19%. La reducción total de esta hematites a magnetita, conducirá a la obtención de contenidos finales de arsénico inferiores al 0'1%, que son los que se requieren para un uso posterior de los pelets obtenidos.

Durante la consolidación de los pelets en corriente de aire, y ausencia de coque, aparece en la estructura de los mismos, una fase magnética residual, que presenta la misma estructura que la hematites y que procede probablemente, de la pirolisis de los arseniatos, dando lugar al óxido de arsénico (III), oxígeno y magnetita.

Durante la etapa de reducción a magnetita con CO diluido, la temperatura no debe superar los 1.000°C, ya que la aparición de hierro metálico es perjudicial para la eliminación de arsénico hasta valores inferiores al 0'1%. En este sentido, la utilización de atmósferas de CO concentradas no permiten llegar a dichos límites en cuanto a contenidos finales de arsénico.

Los pelets reducidos a magnetita en atmósfera de CO diluido, pueden seguir la reducción a hierro metálico en las mismas condiciones, puede incrementarse la concentración del gas reductor para aumentar la velocidad de reducción ó, simplemente, pueden utilizarse como alimentación de un horno alto.

7. DIAGRAMA GENERAL DEL PROCEDIMIENTO

Se presenta en este apartado un esquema general del procedimiento desarrollado a escala de laboratorio, basado en el estudio experimental incluido en los apartados precedentes. La figura 83 muestra el diagrama de bloques para el tratamiento completo.

Se parte del mineral de gossan de cola procedente de la lixiviación cianurante para la extracción de oro y plata, realizado en Riotinto.

El procedimiento puede desglosarse en tres escalones fundamentales:

El primero consiste en el acondicionamiento del mineral de cola, imprescindible para obtener un buen rendimiento y bajos consumos en la flotación. Este primer escalón culmina con el deslamado, que permite rechazar el material que presenta un tamaño menor de 10 micras.

En el segundo escalón se somete el deslamado a flotación para la concentración de los óxidos de hierro y el rechazo de la sílice. El residuo, constituido por el concentrado de hierro, pasa directamente a la etapa de formación de las bolas verdes. Si se requieren contenidos más bajos en sílice que los obtenidos en la etapa de desbaste, puede afinarse el concentrado de hierro, hecho que queda reflejado en la línea de trazos a la izquierda del diagrama.

Para un mejor rendimiento global de la flotación, el flotado procedente de la etapa de desbaste, pasa por dos etapas de concentración de mixtos, cuyos residuos se reciclan a la

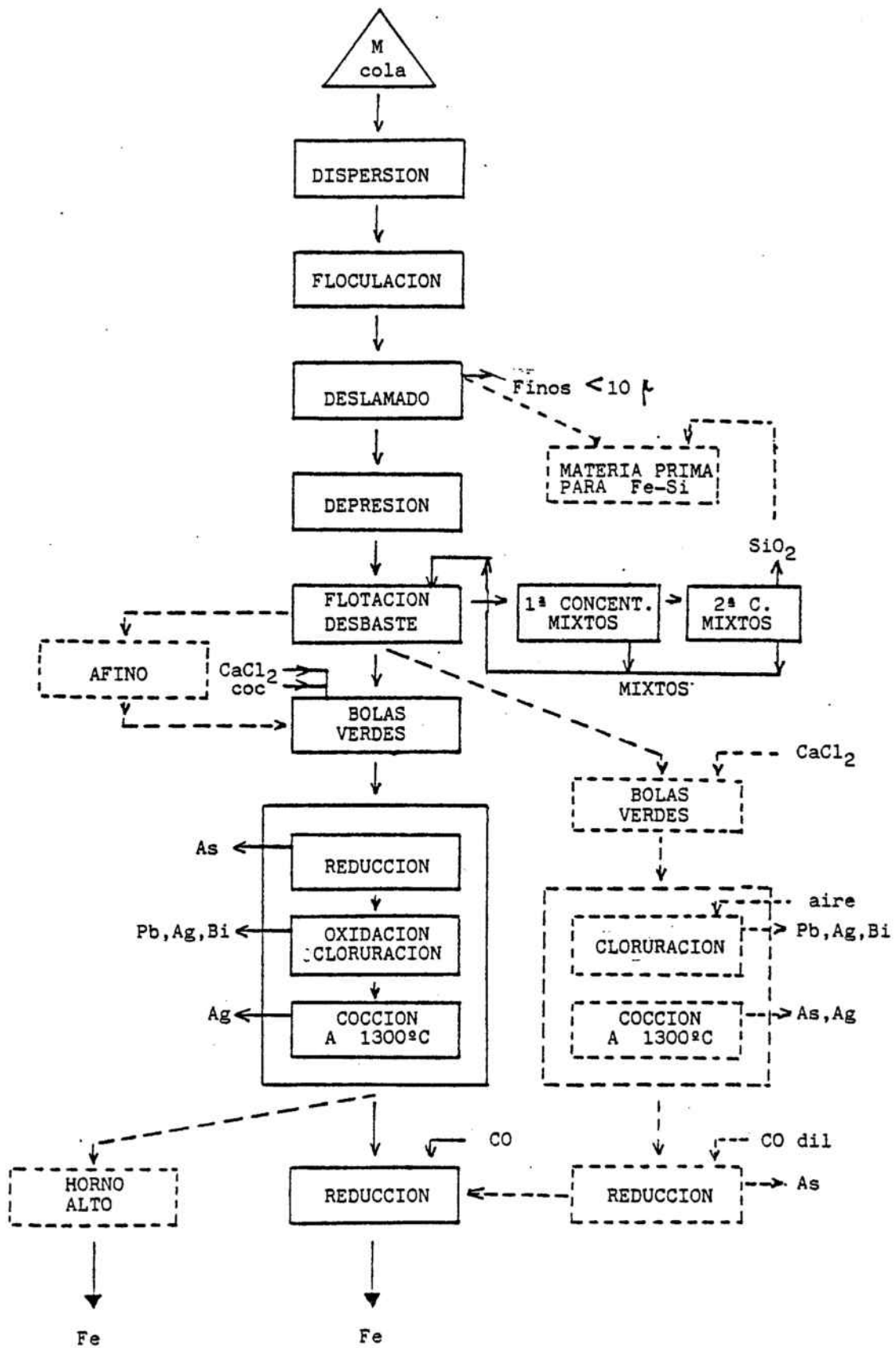


Figura 83 - Diagrama general del procedimiento

flotación de desbaste. El flotado final constituye el concentrado de sílice.

El concentrado de hierro pasa al tercer escalón, en donde se forman las bolas verdes. Estas, una vez secas, se someten a un ciclo de calentamiento con aumento gradual de la temperatura, en atmósfera reductora, inicialmente, en la que se elimina el arsénico por volatilización, y la hematites se reduce a magnetita. A continuación, en corriente de aire, se cloruran los diversos elementos metálicos y se volatilizan. Al mismo tiempo, la magnetita se reoxida a hematites. Finalmente los pelets se consolidan termicamente a la temperatura de 1.300°C.

Los pelets obtenidos de esta forma, pueden reducirse directamente en un horno eléctrico, ó pueden agregarse como carga en un horno alto, línea de trazos a la izquierda del diagrama. En ambos casos, el estadio final consiste en hierro metálico.

Si se desea eliminar la etapa de reducción en el inicio del ciclo térmico, para que la cloruración de los pelets transcurra en atmósfera oxidante, y conseguir una mayor resistencia mecánica, puede optarse por clorurar y consolidar los pelets en corriente de aire, prescindiendo de la eliminación de arsénico, línea de trazos a la derecha del diagrama.

En estas condiciones, se elimina aproximadamente la mitad del arsénico por pirólisis del arseniato correspondiente durante la consolidación térmica.

La eliminación del arsénico restante deberá tener lugar durante la reducción posterior en el horno eléctrico, utili-

zando CO diluido al 10-15% con nitrógeno en un calentamiento que no supere la temperatura de 1.000°C, para evitar la formación de hierro metálico que perturba esta eliminación de arsénico.

Una vez eliminado el arsénico, hecho que se habrá conseguido cuando toda la hematites se haya reducido a magnetita, deberá incrementarse el potencial de gas reductor para la obtención de hierro metálico.

8. CONCLUSIONES

8.1 Características del mineral

1. El análisis químico del mineral de gossan cianurado durante el año 1.975, correspondiente al tratamiento de 1'5 millones de toneladas, 7'5% del yacimiento, es el siguiente para los elementos de mayor interés:

44'9% de hierro; 22'1% de sílice; 2'06% de plomo; 0'99% de arsénico; 0'80% de azufre; 0'03% de bismuto; 0'06% de cobre; 0'03% de cinc; 0'35 ppm de oro; 43 ppm de plata.
2. La hematites, goetita y α -cuarzo, son los componentes mayoritarios del mineral de gossan. Se ha confirmado la presencia de plumbojarosita, baritina e ilmenita como componentes minoritarios de primer orden.
3. Las especies de plomo, plata y arsénico están distribuidas uniformemente en la matriz de los óxidos de hierro. El azufre se encuentra parcialmente diseminado y en asociación con el plomo y con el hierro. Se han detectado zonas de concentración de azufre sin asociación con los elementos citados, que corresponden a baritina.
4. En el mineral de gossan, los contenidos de hierro, plomo, arsénico y plata aumentan cuando disminuye el tamaño de grano, mientras que el contenido de sílice disminuye con el tamaño de grano. Por tamizado del mineral, en las fracciones de tamaño superior a 90 micras, 9% del mismo en peso, se extrae una quinta parte de la sílice.

8.2 Lixiviación del mineral de gossan

1. La disolución del plomo y la plata en cantidades importantes, requiere la solubilización de elevadas cantidades de hierro. Los procesos de lixiviación aplicables al mineral de cola de cianuración no ofrecen soluciones satisfactorias.
2. Los bajos rendimientos en la extracción de plata por cianuración se justifican por el hecho de que la plata, oculta entre los óxidos de hierro, es inaccesible al reactivo lixivante.

8.3 Concentración por flotación

1. La flotación de sílice con acetato de amina, colector catiónico, aplicada al mineral de gossan permite la obtención de un concentrado de hierro en una sola etapa, con contenidos finales del mismo superiores al 60%. La relación $\%Fe/\%SiO_2$, índice de calidad del concentrado de hierro, se multiplica por 6 respecto a la alimentación.
2. La obtención de un concentrado de hierro con un contenido en sílice del 5% en una sola etapa de flotación, requiere 875 mg de acetato de amina por kilogramo de mineral, utilizando 150 mg de almidón, depresor de los óxidos de hierro, velocidad óptima de agitación de la máquina de flotación de 1.750 rpm.
3. Durante la flotación del mineral de gossan, la selectividad del proceso decrece en las primeras fracciones de flotado, que coincide con la presencia en la cuba de los tamaños más finos de mineral. La máxima selectividad se obtiene hacia la mitad de la operación, volviendo a descen-

der hacia el final de la misma, debido al agotamiento en sílice del residuo de flotación, (concentrado de hierro).

4. La cantidad óptima de colector compatible con un buen rendimiento del proceso es de 700 mg / kilogramo de mineral. En estas condiciones se obtiene un concentrado de hierro con un 9% de R.i., residuo insoluble. La disminución de esta cantidad hasta valores del 6%, se consigue por tamizado del concentrado de hierro, ó sometiendo el mismo a una operación de afino.
5. El tamizado final del concentrado de hierro obtenido por flotación, permite rechazar la mitad de la sílice presente en la fracción superior a 90 micras, que corresponde a un 12% en peso de dicho concentrado. Con este tamizado, el índice de calidad del concentrado de hierro aumenta de 9'6 a 12'6.
6. En el concentrado de hierro obtenido después de las operaciones de flotación y tamizado, la recuperación respecto al mineral de partida es del 50% de hierro, 7% de sílice, 39% de arsénico, 38% de plomo, 40% de plata, 31% de cobre y 28% de cinc.
7. La utilización de dos escalones en la etapa de concentración de mixtos, conduce a desechar al final de toda la operación el 23% de hierro, 54% de la sílice, 26% de arsénico, 28% de plomo, 28% de plata, 32% de cobre y 35% de cinc.
8. El arsénico, el plomo y la plata se concentran con el hierro durante la flotación. Este hecho corrobora lo ya expuesto

en el apartado sobre las características del mineral. El cobre se distribuye por igual en el concentrado de hierro y en el flotado. El cinc se concentra preferentemente en las fracciones más finas.

8.4 Cloruración volatilizante

1. La eliminación de arsénico del mineral de gossan requiere la introducción ó generación "in situ" de un gas reductor.
2. La eliminación de arsénico no se produce por volatilización del cloruro de arsénico (III). La reducción del arseniato de hierro presente en el mineral de gossan, conduce a la formación del óxido de arsénico(III) que, a las temperaturas de trabajo reflejadas en el ciclo térmico, se volatiliza.
3. El calcio introducido como cloruro no tiene efectos apreciables en la volatilización del arsénico en pelets ácidos. A medida que aumenta la basicidad de los pelets de concentrado de hierro procedentes del mineral de gossan a partir de un índice de basicidad igual a la unidad, disminuye progresivamente dicha volatilización.
4. En presencia de un agente clorurante, el plomo se volatili-za hasta niveles del 99%, en atmósferas oxidante y reducto-ra. En ausencia de agente clorurante únicamente se volati-liza en contenidos elevados, en atmósfera reductora. En este caso, la volatilización del plomo tiene lugar como sulfuro.

5. La volatilización del hierro presente en el mineral de gossan, se mantiene, en todos los casos, inferior al 1%, aún con la introducción de la etapa reductora previa.
6. La aplicación del proceso de cloruración volatilizante sobre el concentrado de hierro obtenido por flotación del mineral de gossan, permite la obtención de pelets con un contenido final en sílice del 5% y riqueza en hierro del 65%. Los contenidos en plomo y arsénico son inferiores al 0'09% y el de azufre inferior al 0'01%, para tostaciones hasta 1.100°C durante 30 minutos. El bismuto se volatiliza en más del 99% y la plata únicamente el 50%. La volatilización de ésta se incrementa hasta el 97%, durante la etapa de consolidación de los pelets a 1.300°C.
7. En el mineral de gossan, el cobre y el cinc, se encuentran por debajo de los límites siderúrgicos. Durante la cloruración volatilizante, el cobre residual se volatiliza en cantidades pequeñas, quedando en el concentrado de hierro del orden del 0'04%. El cinc se volatiliza en una mayor extensión, quedando en el concentrado de hierro en unos valores próximos al 0'01%.

8.5 Peletización y reducción del concentrado de hierro

1. La temperatura óptima de consolidación de los pelets es de 1.300°C, temperatura a la cual los cristales de hematites han transformado sus formas poligonales de origen, en formas redondeadas, con crecimiento de los cristales hasta un tamaño de 10-15 micras, con resistencias a la compresión en frío superiores a los 200 kg/bola.

2. Es factible la obtención de metalizados de hierro con contenidos del metal superiores al 90%, a partir de los pelets procedentes del concentrado de hierro.
3. Durante la consolidación de los pelets a 1.300°C, después de un proceso de cloruración volatilizante sin etapa reductora previa en la que se eliminaba el arsénico, se produce la pirólisis parcial de los arseniatos que conduce a una elevada volatilización del arsénico en forma de As_2O_3 .
4. Un proceso posterior de reducción de los pelets así obtenidos, en atmósferas de CO muy diluido conduce a la eliminación del arsénico residual, transformándose toda la hematites en magnetita. Este procedimiento constituye una alternativa al desarrollado con etapa reductora previa a la cloruración.

9. RECOMENDACIONES

Para completar el estudio de las posibilidades que ofrece el tratamiento del mineral de gossan propuesto, para la consecución de un aprovechamiento integral del mismo, se considera de interés el estudio de los puntos siguientes:

- 1) Utilización del cloruro férrico anhidro como agente clorurante.

El uso del cloruro de calcio como agente clorurante en el tratamiento pirometalúrgico del mineral de gossan, permite la eliminación de los no férreos hasta niveles superiores al 90%. Sin embargo, se ha comprobado que, aunque dicho agente no tiene ninguna influencia como tal en la eliminación de arsénico, sí la tiene el calcio que lo acompaña, para índices de basicidad de los pelets iguales ó superiores a la unidad.

En consecuencia, puede ser interesante un estudio sistemático de cloruración del mineral de gossan utilizando cloruro férrico, estudio que otros autores han llevado a cabo, a escala de laboratorio, aplicado a las cenizas de pirita. Con diversa fortuna en cuanto a los resultados obtenidos.

- 2) Recuperación de los no férreos de los gases procedentes de los hornos.

La recuperación de los cloruros volatilizados durante un proceso de cloruración, se llevan a cabo desde hace varios años en las distintas plantas industriales que utilizan las cenizas de pirita como materia prima.

Se considera de particular interés la recuperación y posterior separación de los materiales volatilizados durante el proceso aplicado al mineral de gossan, que presenta como principales diferencias respecto a las cenizas, la práctica ausencia de cobre y cinc, y la volatilización del plomo presente como una mezcla de cloruro y sulfuro, en función de las cantidades de coque y agente clorurante adicionados durante la formación de las bolas verdes.

- 3) Eliminación del arsénico contenido en el mineral de gossan por pirólisis de los arseniatos y posterior reducción con CO diluido.

Se ha comprobado que los arseniatos de hierro presentes en el mineral de gossan, son susceptibles de sufrir una pirólisis a partir de temperaturas próximas a los 1.300°C,

Esta pirólisis es lenta, por lo que para evitar el excesivo coste energético que puede representar un largo tiempo de residencia de los pelets a esta temperatura, la eliminación de arsénico puede completarse con un tratamiento de reducción de los pelets obtenidos, en una atmósfera de CO diluido al 10-15%, ver diagrama del procedimiento, línea de trazos, incluido en el apartado 7 de este trabajo.

Este tratamiento, permitiría la eliminación de la etapa reductora de la cloruración volatilizante aplicada al mineral de gossan, con lo que se obtendrían unos pelets con una mayor compacidad y, por tanto, con una resistencia mecánica más elevada.

En consecuencia, a la vista de estos hechos, se considera de elevado interés la profundización del estudio de esta posible vía paralela de tratamiento del mineral de gossan, para un mejoramiento del aprovechamiento del mismo.

- 4) Optimización del procedimiento reflejado en el diagrama de la figura 83

Se recomienda la optimización de los resultados obtenidos en el estudio experimental llevado a cabo en el laboratorio, en sendas plantas piloto de concentración por flotación y de peletización de los concentrados de hierro obtenidos, de acuerdo con el esquema que refleja la figura 83.

- 5) Posibilidad de utilización de la fracción de desecho como materia prima para la fabricación de ferrosilicio.

La fracción de desecho en la concentración por flotación de los óxidos de hierro supone un 32% en peso respecto al mineral de partida. Los contenidos que presenta esta fracción son los siguientes en porcentaje:

| | | |
|----------|-------|------|
| hierro | | 30 |
| sílice | | 40 |
| plomo | | 1'9 |
| arsénico | | 0'87 |

Se considera interesante examinar la posibilidad de utilizar esta fracción de desecho como materia prima para la fabricación de ferrosilicio. Los elevados contenidos en arsénico y plomo podrían rebajarse hasta niveles inferiores al

0'1% peletizando este material siguiendo un ciclo de calentamiento con etapa reductora previa igual al que se expone en la figura 77, ciclo propuesto para el tratamiento del concentrado de hierro procedente de la flotación de desbaste.

10. ANEXO

Métodos analíticos utilizados

I. Análisis de hierro

I.1 En disolución: por cromatometría

El hierro se ha determinado en solución clorhídrica aprovechando el carácter reductor del ión ferroso frente a disoluciones 0'1N de dicromato potásico. Para ello todo el hierro (III) presente en la disolución debe reducirse a ión ferroso. Esta reducción es rápida, en caliente, en presencia de iones estannosos. El exceso de cloruro estannoso se elimina agregando cloruro mercurioso que se reduce a mercurioso.

La valoración se lleva a cabo en presencia de los ácidos sulfúrico y fosfórico. Este último disminuye el potencial de oxidación del sistema férrico-ferroso, formando un complejo con los iones Fe^{3+} lo que da lugar a un viraje neto en el punto de equivalencia. El indicador utilizado en la valoración es el difenilamin sulfonato sódico, (131), (132).

I.2 En sólidos

a) La muestra de mineral se descompone con ácido clorhídrico concentrado a reflujo. Se sigue el análisis de hierro en el filtrado por valoración con disolución 0'1N de dicromato potásico. Este método se ha utilizado para las determinaciones de hierro en los experimentos de flotación, cloruración volatilizante y lixiviación. Con este método se analiza el hierro total, excepto el que se encuentra combinado con el titanio.

b) La muestra de mineral se descompone en crisol de platino utilizando bisulfato potásico como fundente, al mechero. La masa fundida se lixivia con ácido clorhídrico diluido y, después de filtrar, se analiza el hierro de la disolución por dicromatometría(133), (134). (Estudio analítico).

II. Análisis de sílice

II.1 Como R.i.: residuo insoluble en ácido clorhídrico

Se lixivia el mineral con ácido clorhídrico concentrado a reflujo, hasta que queda un residuo blanco insoluble. Se evapora a sequedad para deshidratar la sílice. Se lixivia la masa con agua acidulada, se filtra y el residuo se calcina en crisol de porcelana al mechero. El resultado se da como residuo insoluble y contiene alrededor del 90% de sílice. Este método se ha utilizado en los experimentos de flotación del mineral.

II.2 Como sílice

La muestra de mineral se descompone con ácido clorhídrico concentrado a reflujo. Se evapora a sequedad para deshidratar la sílice, se lixivia la masa con agua acidulada, se filtra y el residuo se tranfiere a un crisol de platino en donde se elimina la sílice en forma de SiF_4 , en presencia de los ácidos fluorhídrico y sulfúrico. El residuo se calcina a la mufla a 1.100°C .(135), (136).

III. Análisis de plomo, cobre, cinc y bismuto

III.1 En disolución: por espectrometría de absorción atómica

A los líquidos patrón se les ha añadido solución clorhídrica de hierro (III) en concentraciones parecidas a las del

líquido a analizar. Las determinaciones se han llevado a cabo en un aparato Varian Techtron modelo 1.000, en una llama de acetileno-aire oxidante. Las longitudes de onda utilizadas son las siguientes, (137):

| | |
|---------------|----------|
| plomo | 217'0 nm |
| cobre | 324'7 nm |
| cinc | 213'9 nm |
| bismuto | 223'1 nm |

III.2 En sólidos

Las muestras de mineral se han tratado en caliente, con ácido clorhídrico concentrado. Después de filtrar se ha diluido el líquido a las concentraciones adecuadas para la determinación de estos elementos por espectrometría de absorción atómica. A los líquidos patrón se les ha adicionado disolución de hierro(III) en cantidades parecidas a las del problema.

IV. Análisis de arsénico

El arsénico se ha determinado en el mineral por dos métodos distintos, previa separación por destilación del cloruro de arsénico (III), (138), (139).

Para ello en el matraz correspondiente al montaje para la destilación, se ha descompuesto la muestra con ácido clorhídrico 1:1 en presencia de una solución reductora formada por sulfato de hidrazina y bromuro potásico. La destilación del cloruro se produce a 108°C por arrastre de vapor del azeótropo del ácido clorhídrico. La determinación de arsénico en el destilado se ha llevado a cabo de las dos formas que se citan a continuación:

- a) gravimetría: se precipita como trisulfuro de arsénico, para lo cual se hace burbujear sulfuro de hidrógeno a través de la solución clorhídrica de tricloruro de arsénico, pesándose el sulfuro precipitado después de filtrado, lavado y secado.
- b) volumetría: la disolución clorhídrica se valora con solución 0'1N de bromato potásico, a una temperatura entre 60-70°C, utilizando anaranjado de metilo como indicador. El punto final viene indicado por la decoloración del indica dor que tiene lugar por oxidación del mismo con el bromo producido por la reacción de bromato y bromuro.

V. Análisis de plata

V.1 En disolución: por espectrometría de absorción atómica

La disolución a analizar se ha diluido a las concentracio nes adecuadas. Los patrones se han preparado añadiendo como matriz, disolución de hierro (III), en la misma concentración que la solución problema.

La determinación se ha llevado a cabo con llama acetileno-aire, oxidante y a una longitud de onda de 328'1 nm(137). Esta forma de operación se ha llevado a cabo para los experimentos de lixiviación del mineral de gossan.

V.II En sólidos:

- a) por espectrometría de absorción atómica: para lo cual se descompone la muestra de mineral con ácido clorhídrico con centrado a reflujo. Después de filtración, el líquido se diluye a las concentraciones adecuadas para la determinación de plata. En el líquido patrón se ha añadido la cantidad de hierro (III) semejante a la del líquido problema.

b) por copelación: se disgrega el mineral en crisol de tierra refractaria con un fundente reductor a base de carbonato sódico, litargirio, harina y bórax. La fusión se hace al rojo y luego se eleva la temperatura hasta 1.000°C, obteniéndose un régulo de plomo, que contiene en disolución plata y oro.

El régulo de plomo se copela en copelas de magnesita a 1000°C obteniéndose un botón de metal precioso que se disuelve en ácido nítrico, determinándose el contenido de plata por absorción atómica, (140), (141).

Los resultados obtenidos por espectrometría de absorción atómica y por copelación son coincidentes.

VI Análisis de azufre

En sólidos: por determinación gravimétrica como sulfato de bario.

La muestra de mineral se funde en crisol de níquel con una mezcla de carbonato sódico y peróxido sódico. Al extraer la masa fundida con agua, el sulfato sódico formado se disuelve y se precipita el sulfato por adición de cloruro de bario al 10% en solución debilmente clorhídrica. El sulfato de bario se calcina a 800°C y se pesa, (142), (143).

El método se ha utilizado para determinar el contenido de sulfatos totales en diferentes muestras de mineral y pelets.

VII. Análisis de TiO_2

En sólidos: por determinación colorimétrica con H_2O_2

La muestra a analizar se lixivia con clorhídrico concentrado para la solubilización del hierro. El residuo se funde en crisol de platino con bisulfato potásico. La masa fundida

se lixivia con ácido sulfúrico y ajustándolo a una acidez de terminada con el mismo ácido, se añade ácido fosfórico para complejar las pequeñas cantidades de hierro que quedan. Finalmente se añade agua oxigenada al 3%.

La determinación colorimétrica se lleva a cabo a una longitud de onda de 449 nm, en un colorímetro "Spekol", (133), (144), (145).

VIII. Análisis de bario

En sólidos: por determinación gravimétrica como sulfato de bario.

La muestra de mineral se funde en crisol de platino con carbonato sódico, previa disolución de la misma con ácido clorhídrico para la disolución del hierro. La masa fundida se lixivia con agua y se filtra. Los carbonatos se disuelven en ácido clorhídrico y de la disolución se precipita el bario como sulfato por adición de ácido sulfúrico. El precipitado se filtra, seca, calcina a 800°C y se pesa, (146), (147).

IX. Análisis de CaO, MgO y Al₂O₃

Se descompone la muestra de mineral con ácido clorhídrico concentrado a reflujo. Después de filtrar el líquido obtenido, se diluye hasta las concentraciones adecuadas para su análisis por absorción atómica. En los patrones se introduce como matriz, solución de hierro (III) en concentraciones iguales a las del líquido problema.

Las determinaciones se han llevado a cabo en llama acetileno-aire oxidante para CaO, y MgO y óxido de nitrógeno-acetileno para la alúmina. Las longitudes de onda utilizadas son las siguientes, (137):

| | |
|----------------|----------|
| calcio | 223'1 nm |
| magnesio | 422'7 nm |
| aluminio | 309'3 nm |

X. Análisis del índice de amina para el colector SKFlot-3

El índice de amina de un tensioactivo se define como el número de mg de hidróxido potásico equivalentes a la amina contenida en un gramo de producto.

El índice de amina se determina por valoración de la basicidad de la muestra con solución alcohólica de ácido clorhídrico 0'2N, utilizando verde de bromocresol como indicador, (148).

11. BIBLIOGRAFIA

- (1) G.Moncada, C.Mingarro, F.Ojeda, H.Quintana, F.Sobol. VI Congreso Internacional de Minería. 1.970. III-A.8, 508-509.
- (2) F.Habashi. Principles of Extractive Metallurgy. Gordon & Breach Science Publishers. V.I. 56-57.
- (3) V.M.Goldschmidt. Geochemistry. Oxford at the Clarendon Press. 1.954. 662-663.
- (4) K. Rankama, Th.G.Sahama. Geoquímica. Aguilar S.A. de Ediciones. Madrid. 1.962. 616-656.
- (5) I. Pinedo Vara. Piritas de Huelva. Editorial Summa S.L. Madrid. 1.963. 20-21.
- (6) V.M.Goldschmidt. Geochemistry. 195-203.
- (7) E.M.Wise. Gold. Recovery, properties and applications. D.V. Nostrand Co, Inc. New York. 1.964. 4-6.
- (8) J.D.Gilchrist. Extraction Metallurgy. Pergamon Press Ltd. 1.980. 268.
- (9) K.Rankama, Th.G.Sahama. Geoquímica. 185-186.
- (10) Ch.Palache, H.Berman, C.Fron del. The Sistem of Mineralogy. John Wiley & Sons. Inc. 1.951. V.II . 565.
- (11) G.O.Gargall Jr. Big new copper pit at famed Riotinto in Spain. World Mining. Septiembre 1.971.
- (12) V.M.Goldschmidt. Geochemistry. 395-401.
- (13) K.Rankama, Th.G.Sahama. Geoquímica. 683-700.
- (14) Goldschmidt. Geochemistry. 471-483.

Nota: En las referencias bibliográficas que incluyen más de una cita, los datos completos en cuanto a editorial y año, só lo se incluyen en la primera.

- (15) Ch.Palache, H.Berman, C.Fron del. The Sistem of Mineralogy. 763 y 996.
- (16) I.Pinedo Vara. Piritas de Huelva. 122.
- (17) Plan Nacional de Minería. Programa Nacional de Explotación minera. 1.971. 131.
- (18) I. Pinedo Vara. Piritas de Huelva. 6-64.
- (19) Idem. 166.
- (20) " . 228-230.
- (21) J.L.Bray. Metalurgia Extractiva de los metales no férreos. Editorial Interciencia. Madrid. 1.968. 399-427.
- (22) F. Habashi. Principles of Extractive Metallurgy. V. II. 10-39.
- (23) Informe privado, empresa Riotinto Patiño S.A.
- (24) Plan Nacional de Minería. Programa Nacional de explotación Minera. 140-148.
- (25) N.Y.Jacson. Mercury in the Gold Mining Industry. I Congre so Internacional del Mercurio. Barcelona. 1.974. T. I. 397-406.
- (26) S.Butts, C.D.Coxe. Siver. Economics, Metallurgy & Use. D. Van Nostrand, Co. Inc. New York. 1.967. 57-60.
- (27) J.L.Otero de la Gándara. Operaciones de separación en Metalurgia Extractiva. Editorial Alhambra. Madrid. 1.976. 78-81.
- (28) N.V.Svistunov. Mechanism of the dissolution of gold in chlorine water. Izvestia V.U.Z. Tsvetnaya Met. 1.970. (5) 69-71.
- (29) M.N.Zyryanov, A.V.Gubeiduline. The hydrochlorination of gravitation gold concentrates. Nauchn. Trudy. Irkustk. Nauchno-Issled. Inst. Redk. itsvet. Metallov. 1.972. (27) 85-90.

- (30) V.V.Gubailowski, I.A.Kakovski, B.B.Khalezov. Izvest. Akad. Nauk. SSRR. Metallov. 1.973. (6). 106-111. Kinetics of the dissolution of gold in aqueous solutions containing chlorine.
- (31) V.V.Lodeischikov, K.D. Ignat'ev, V.N.Smaganov. Some data on the behaviour of silver during the cyanide and roasting processes. Nauchn, Trudy. Irkustk. Nauchno-Issled. Inst. Redk. Itsvet. Metallov. 1.972. (27). 36-48.
- (32) J.Eisele. D.D.Fisher, H.J.Heissen, D.J.Kesterke. Gold transport by complex metal chloride vapors. Rep. Investig. 7489 US Dep. of Interior. Bureau of Mines. 1.971.
- (33) M.N.Zyryanov, G.A.Klebnikova. Chlorination of gold by the chlorides of sodium and calcium. Nauchn. Trudy. Irkustk. Nauchno-Issled. Inst. Redk. Tsvest. Metallov. 1.972. (27) 74-79.
- (34) V.Kudrik. Silver from low-grade refractory ores. TMS Paper Selection n^o A 70-54. Metallurgical Society of AIME. New York. 1.972.
- (35) E. Martins, M.Clement, A.Bahr. Acid leaching of oolitic iron ore and the selective extraction of iron and vanadium. Erzmetall. Septiembre 1.973. 26.(9). 436-443.
- (36) P.Martínez Recio. Treatment of a gossan ore tailing from Shouthern Spain. Imperial College of Science and Technology of London. 1.974.
- (37) C.P.Gravenor, G.J.Govett, T.Rigg. A Hydrometallurgical Process for the extraction of iron from low-grade ores. Canadian Mining and Metallurgical Bull. 1.964. 624. 421-428.

- (38) E.I.Vail, A.M.Khanin. The effect of chloride ions on the rate of dissolution of iron and its hydrated oxids in sulfuric acid. Zhur. Priklad. Kim. Abril 1.973. 46. (4). 700-711.
- (39) Ch.L.Kusik, H.P=Meissner. Calculating activity coefficients in hydrometallurgycal a review. International Journal of Mineral Processing. 1.975. 105-115.
- (40) C.L.Kusik, H.P.Meissner. Electrolyte activity coefficients in Inorganic Processing. The American Institute of Chemical Engineers. 1.978. 14-20.
- (41) H.P.Meissner. Prediction of activity coefficients of strong electrolytes in aqueous systems. American Chemical Society. 1.980. 495-511.
- (42) A.F.Taggart. Handbook of Mineral Dressing. John Wiley & Sons. Inc. 1.945. 12-01/21.
- (43) A.M.Gaudin. Flotation. McGraw-Hill Book Co. Inc. 1.957. 1-5.
- (44) E.J.Pryor. Mineral Processing. Elsevier Publishing Co. Ltd. Amsterdam. 1.965. 458-460.
- (45) F.Habashi. Principles of Extractive Metallurgy. V.I . 41.
- (46) F.Ullman. Enciclopedia de Quí mica Industrial. T. VII. Ediciones G.Gili. Barcelona. 1.932. 393-405.
- (47) V.I.Klassen, V.A.Mokrousov. An Introduction to the Theory of Flotation. Butterworths. London. 1.963. 30-38.
- (48) D.J.Brown, Ph.Pric. Fundamentos de la flotación espumante. Chemical and Process Engineering. Mayo 1.966.
- (49) A.M.Gaudin. Flotation. 271-274.
- (50) J.D.Gilchrist. Extraction Metallurgy. 1.980. 76-78.

- (51) A.F.Taggart. Elementos de preparación de minerales. Ediciones Interciencia. Madrid. 1.966. 305-324.
- (52) J.L.Otero de la Gándara. Operaciones de separación en Metalurgia Extractiva. 40.
- (53) V.I.Klassen, V.A.Mokrousov. An Introduction to the Theory of Flotation. 395-397.
- (54) F.R.Archibald. Flotation Method and reagents. US Patent 2.669.355. 1.954.
- (55) R.B.Booth, E.C.Herkenhoff. Froth Flotation of iron ore using sulfonated fatty acids. US Patent 2.475.581. 1949.
- (56) R.B.Booth, E.C.Herkenhoff. Flotation beneficiation of iron ores. US Patent 2.410.377. 1.947.
- (57) M.Paternax, M.Brocek. Flotation treatment of Slovak siderite ores. Sb. Vyzk. Ústvan. ZDHE 7 . 1.966. 43-56.
- (58) R.J.Morton. Anionic Flotation Process for beneficiating iron ores. US Patent 2.551.893. 1.951.
- (59) J.B.Clemmer, C.Rampacek. Concentration of iron ore by froth flotation. US Patent 2.403.481. 1.946.
- (60) E.C.Herkenhoff. Flotation of iron ores. US Patent 2.387.081. 1.945.
- (61) W.L.Sullivan. Concentration of iron ores. US Patent 2.555.825. 1951.
- (62) D.W.Frommer. Flotation of nonmagnetic taconites. Mining Engineering. Noviembre 1.970. 79-81.
- (63) E.H.Brown. US Patent 2.629.494.. 1.953.
- (64) A.M.Gaudin, F.W.Blecher Jr. Adsorption of dodecylamine on quartz. Trans. Am. Inst. Mining Metallurgical Engineering. 187. Tech Pub nº 2813. B. Mining Engineering 187. 1.950. 499-505.

- (65) P.D.R.Maltby, D.E.Pickett. Canadian Dept. Mines. Technical Bulletin. TB 41. 1.962.
- (66) A. Zimmerman. Iron ore concentration Process unlocks low-grade reserves. McGraw-Hill World News. Chemical Engineering. 27 Octubre 1.975.
- (67) W.F. Sindewald. Iron ore recovery. 1.978.
- (68) A.M. Gaudin. Flotation. 143-144.
- (69) E.J.Pryor. Mineral Processing. 497-498.
- (70) V.I.Klassen, V.A.Mokrousov. An Introduction to the Theory of Flotation. 343-346.
- (71) S.V.Dudenhov, et al. Fundamentos de la teoría y práctica de empleo de reactivos de flotación. Ed. MIR. Moscú. 1.980.
- (72) A.M.Gaudin. Flotation. 488-490.
- (73) V.I.Klassen, V.A.Mokrousov. An Introduction to the Theory of Flotation. 267-271.
- (74) A.M.Gaudin. Flotation. 88-91.
- (75) Idem. 266-268.
- (76) A.F.Taggart. Handbook of Mineral Dressing. 12-88.
- (77) A.F.Taggart. Elementos de preparación de minerales. 288.
- (78) A.Yazawa, M.Kameda. The removal of impurities from pyrite cinders by a chloride volatilization process. Canadian Metall. Quarterly. V. 6. nº 3. 1.967. 196.
- (79) O.Kubaschewski, C.B.Alcok. Metallurgical Thermochemistry. 5TH Ed. Pergamon Press.Ltd.Oxford. 1.979. 358-377.
- (80) H.Pietsch, H.Walden. Aprovechamiento de cenizas de pirita por cloruración volatilizante. Rev. Metalurgia CENIM. V.6 1.970. nº 5. 490-501.
- (81) A. Forn. B.Fernández. Aspectos fundamentales de la reducción de minerales de hierro. Ingeniería Química. Noviembre 1.977.

- (82) A.K.Biswas, G.R.Bashforth. The Physical Chemistry of Metallurgical Processes. Chapman & Hall Ltd. London. 1.962. 325-332.
- (83) J.L.Limpo, J.MªSistiaga. Tostación clorurante de minerales pobres complejos. Cenizas de pirita. R. Metalurgia CENIM. V. I. 1.965,
- (84) J.K.Gerlak, F.E.Pawlek. Kinetics of chlorination of metal sulfides. Transactions of the Metallurgical Society of AIME. V. 239. Octubre 1.967. 1557-1564.
- (85) Handbook of Chemistry and Physics. 56TH Ed. CRC Press. Ohio. USA. 1.975-76. D/45-50.
- (86) Journal of Metals. Transactions AIME. V. 188. 864-865.
- (87) Plan Nacional de Minería. Programa Nacional de Explotación Minera. 1.971. Aprovechamiento de piritas y cenizas.
- (88) I. Pinedo Vara. Piritas de Huelva. 690-707.
- (89) Duisburger Kupferhütte. Optimization of the roasting Process. Fr. Patent 1.576.575, 1.969.
- (90) K.Meyer. Pelletizing of Iron Ores. Springer-Verlag. Berlín. Heidelberg. New York. Verlag Stahleisen m.b.H. Düsseldorf. 1.980. 181-191.
- (91) F.Roberts, R.F.Taylor, T.R.Jenkins. High Temperature Chemical Reaction Engineering. The Inst. of Chemical Eng. London. 1,971. 94-95.
- (92) H.Schookman. Recent Development in the beneficiation of non ferrous metal containing pyrite cinders. Z. Erzberghau Metallhuetten, 20 (11). 1.967. 499-511.
- (93) H.Piesch, M.Hirsch. Elimination of arsenic and non ferrous metals in a furnace. Rev. Chim. 22 (6). 1.970. 490-500.
- (94) V.Colombo, G.Sironi, I.Mini. Removal of non ferrous metals from pyrite cinders. Chem. Abst. 70. 39-947. 1.969.

- (95) V.Colombo, G.Sironi, B.Viviani, A.Colombini. Purification of pyrite cinders. Ger. Patent 1.937.948. 1.970.
- (96) B.Viviani, G.Sironi, A.Colombini. Purification of pyrite cinders from non ferrous metals, arsenic and sulfur. Ger. Patent 2.059.580. 1.971.
- (97) Chlorine roast for iron furnace. Chemical Week. 13 Jan 1.968. 102. (2). 87-89.
- (98) G.Macarovici, I.Stoicoviciu. Chlorination of pyrite ash. Ser. Chem. 17. (2). 1.972. 29-38.
- (99) G.H.Motornaya, G.Y.Gastychenko, M.A.Abdeev. Effect of composition of pyrite cinders on extraction of non ferrous metals during chloride sublimation. Chem. Abstr. 72-34 486. 1.971.
- (100) G.Orizo. Dufour-Bertte, E.Marino. Chlorinating roasting of pyritic ash containing copper and zinc. Metallurgia Ital. 59. (18). 1.967. 852-860.
- (101) I.Tripsa, N.Diatan, S.Dimitru. Treatments of pyrite cinders containing high concentration of zinc and copper. Rom. Patent 51.994. 1.969.
- (102) L.Dimitru, P.Nicolae, A.Mitu, F.Madu. Complex processing of pyrite and pyrite cinders. Metalurgia. 25. (1-2). 1.973. 35-39.
- (103) A.Ternovskaya, I.Reznic, E.Kolatrova. Use of the ferric chloride during the chloride volatilization of pyrite cinders. Zh.Prikl. Khim. 46. (11). 1.973. 2394-8.
- (104) Y.Yamanichi. Arsenic containing pyrite cinders. Japan Patent 34.295.000 1.971.
- (105) S.Sato, Y.Yamanichi, S.Suzuki, Y.Handa. Chlorination evaporation treatment of sulphate pyrite cinders. Japan Patent 7.204.784.

- (106) G.C.Carter, F.Wright. Analysis of sintering and pelletizing. Advances in Extractive Metallurgy. Proceedings of a Symposium held in London. The Institution of Mining and Metallurgy. Abril 1.967. 89-113.
- (107) J.D.Gilchrist. Extraction Metallurgy. 95-104.
- (108) K.Meyer. Pelletizing of iron ores. 3-46.
- (109) M.Dotezil, J.Reznicek. What's new in pelletization and direct reduction of iron ores. World Mining. Julio 1.976.
- (110) P.A.Young. Progresos en Peletización. Revista de Metalurgia CENIM. Nov-Dic. 65. V. 1. nº 6. 465-482.
- (111) K.Meyer. Pelletizing of iron ores. 99-158.
- (112) J.L.Niño, R.Martín, F.García, A.Fillol, J.Hontoria. Minerales de hierro del Sudoeste de España. Aprovechamiento integral de las menas presentes en los minerales magnéticos de las zonas de Cala y San Guillermo. Madrid. CENIM. 1.969.
- (113) H.Tamás, J.Candelas, M.A.Pedraza. Contribución al estudio de concentrados y pelets de minerales de hierro mexicanos. Revista de Metalurgia CENIM. Mayo-Junio 1.979. V. 15. 3. 167-180.
- (114) R.Martín, F.García. Estudio de la oxidación de pelets de magnetita. Revista de Metalurgia CENIM. Mayo-Junio 1.971. 7. (3). 191-200.
- (115) R. Urbina. Descripción de estructuras de sinterizados de minerales de hierro. Revista de Metalurgia CENIM. Marzo-Abril 1.978. 14. (2). 82-92.
- (116) H.A.Kortmann, D.P.Burghardt. Moyens d'action sur la qualité des boulettes de mineral de fer. Revue de Metallurgie. Septiembre 1.976. 73. (9). 625-636.

- (117) J.T.Moon, R.D.Walker. Swelling of oxide compacts during reduction. Ironmaking and Steelmaking. 1.975. 2. (1). 30-35.
- (118) D.Björkvall, P.A.Limoni. Production et utilization de boulettes fondantes. Revue de Metallurgie. Septiembre 1.976. 73. (8).583-603.
- (119) J.Zusmann. Physical Methods in determinative Mineralogy. Academic Press. London. New York. 1.967. 420.
- (120) R.C.Mckencie. Differential Thermal Analysis. Academic Press. London-New York. V. I. 274-277.
- (121) Idem. 475-480.
- (122) J.Zusmann. Physical Methods in determinative Mineralogy. 416-418.
- (123) C.Duval. Inorganic Thermogravimetric Analysis. Elsevier Publishing Co. 1.963. 118.
- (124) Wesley W.H.Weedlandt. Thermal Methods of Analysis. Interscience Publishers. John Wiley & Sons. New York. 1.964. 162.
- (125) J.E.Giesecking. Soil Components. Inorganic Components. Springer-Verlag. Berlin-Heidelberg-New York. 1.975. V. II. 564.
- (126) C. Duval. Inorganic Thermogravimetric Analysis. 325.
- (127) J.E.Giesecking. Soil Components. Inorganic Components. 556-560.
- (128) L.S.Birks. Electronprobe Microanalysis. Wiley Interscience. New York. Monografia del Chemical Analysis. V. XVII. 1.971. 71-99.
- (129) A.F.Taggart. Elementos de preparacion de Minerales. 338-348.
- (130) A.M.Gaudin. Flotation. 387-391.

- (131) R.S.Young. Chemical Analysis in Extractive Metallurgy. C.Griffin & Co. Ltd. London. 1.971. 173-177.
- (132) D.A.Skoog, D.M.West. Introducción a la Química Analítica. Editorial Reverté S.A. Barcelona. 1.966. 423-434.
- (133) I.M.Kolthoff, E.B.Sandell, E.J.Meehan, S.Bruckenstein. Análisis Químico Cuantitativo. Librería y Editorial Nigar. S.R.L. Buenos Aires. 1.969. 550.
- (134) R.E.Stanton. Rapid Methods of Trace Analysis for Geochemical Application. E. Arnold Publishers, Ltd. London. 1.966. 39.
- (135) I.M.Kolthoff, E.B.Sandell. Tratado de Química Analítica Cuantitativa. Librería y Editorial Nigar. S.R.L. Buenos Aires. 1.960. 476-479.
- (136) R.S.Young. Chemical Analysis in Extractive Metallurgy. 302-304.
- (137) J.A.Dean, T.C.Rains. Flame Emission and Atomic Absorption Spectrometry. V. III. Elements and Matrices. Marcel Dekker, Incorporated, New York. 1.975. 495-505.
- (138) O.Proske, H.Blumenthal, F.Ensslin. Análisis de Metales. Métodos de Control Industrial. Tomo I. Editorial Aguilar. Madrid. 1.958. 129-131.
- (139) R.S.Young. Chemical Analysis in Extractive Metallurgy. 23-27.
- (140) O. Proske, H. Blumenthal, F. Ensslin. Análisis de Metales. Métodos de control Industrial. Tomo II. 681-684.
- (141) F.E.Beamish, J.C.Van Loon. Analysis of Noble Metals. Overview and Selected Methods. Academic Press. New York 1.977. 181-187.
- (142) I.M.Kolthoff, E.B.Sandell. Tratado de Química Analítica Cuantitativa. 391-406.

- (143) O.Proske, H.Blumenthal, F.Ensslin. Análisis de Metales. Métodos de Control Industrial. Volumen I. 160-161.
- (144) R.S.Young. Chemical Analysis in Extractive Metallurgy. 338-340.
- (145) R.E.Stanton. Rapid Methods of Trace Analysis for Geochemical Application. 84.
- (146) O.Proske, H.Blumenthal, F.Ensslin. Análisis de Metales. Métodos de Control Industrial. V. I. 239-240.
- (147) I.M.Kolthoff, E.B.Sandell. E.J.Meehan., S.Bruckenstein. Análisis Químico Cuantitativo. 630-634.
- (148) Sinor kao, S.A. Métodos Analíticos para la determinación de la calidad de los tensioactivos catiónicos.