

EL TRATAMIENTO INTEGRAL DE LOS SULFUROS MASIVOS: UN RETO PARA LA MINERALOGÍA Y PARA LA GEOMETALURGIA, ANALIZADO A PARTIR DE LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA (FPI)

José A. Espí ⁽¹⁾, Ángel Rodríguez-Avello ⁽¹⁾, Alfonso Bonilla ⁽¹⁾, Ricardo Castroviejo ⁽¹⁾, Fernando Vázquez ⁽¹⁾, Alejandro Bel-Lan ⁽²⁾, Santiago del Barrio ⁽²⁾, Juan Antonio Martín-Rubí ⁽²⁾, Alejandro Sánchez ⁽²⁾, Juan León Coullaut ⁽³⁾, F. Javier Elorza ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Universidad Politécnica de Madrid, ETSI Minas, c/Ríos Rosas 21, 28003-Madrid, ⁽²⁾ IGME, Instituto Geológico y Minero de España, ⁽³⁾ Consultores de Recursos Naturales, S.A. (CRN)

SIGNIFICADO DE LA FAJA PIRITICA IBÉRICA

La Faja Pirítica Ibérica (Figura 1) se ha mencionado muchas veces como la provincia metalogenética que contiene la mayor concentración conocida hasta la fecha de yacimientos VMS del mundo. Esta región que se extiende por el sur de la Península Ibérica entre dos países, Portugal y España, posee una significación histórica muy notable, está considerada entre los lugares con una actividad minera más antigua (incluso se menciona en la Biblia) y ha influenciado el desarrollo histórico de varias culturas en su aspecto económico y tecnológico.

La minería de la FPI, a pesar de sus enormes recursos de minerales (quizás del orden de 1000 millones de toneladas de sulfuros) acaba de atravesar una de sus más profundas crisis, relacionada, sobre todo con varios factores, tales como el difícil tratamiento de los minerales complejos (Cu-Pb-Zn-Ag-Au), el agotamiento de la zona de oxidación de algunos depósitos de sulfuros metálicos (gossan con oro y plata), la escasa demanda de ácido sulfúrico en los mercados mundiales, los reglamentos ambientales y, en particular, por los ciclos de cotizaciones bajas de los metales básicos en los mercados mundiales. Con la llegada del llamado por algunos “superciclo”, en la actualidad se ponen en marcha tres yacimientos de bastante importancia a escala europea (Cobre Las Cruces, Aguas Teñidas y Río Tinto-Cerro Colorado).

El aprovechamiento de los recursos de metales contenidos en la FPI ha sido constante a través de la historia, pero muy variado. Así, la industria romana aprovechaba el cobre por tratamiento hidrometalúrgico en montones y la plata de las zonas oxidadas de sulfuros, aunque el cobre y la plata ya habían sido objeto de aprovechamiento en las monteras de las enormes masas de sulfuros por los mineros del calcolítico. La cultura árabe, medieval, la industria del Renacimiento, todas, con sus propias tecnologías han aprovechado parte de estos recursos.

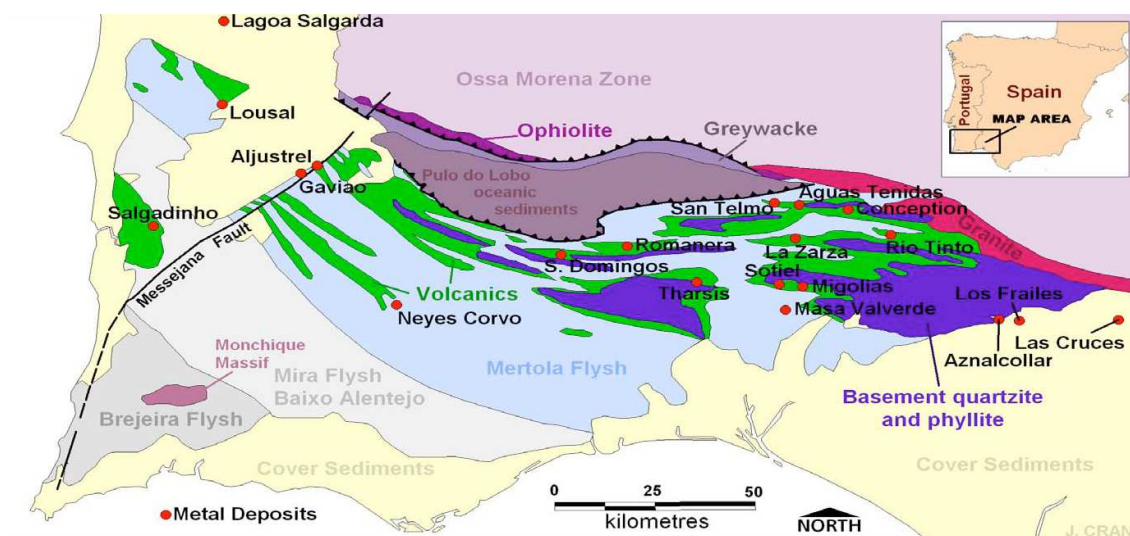


Figura 1. Situación y geología de la Faja Pirítica Ibérica (FPI)

En la Edad Moderna y en el siglo XIX y XX, la extracción de minerales de la FPI renace con extraordinaria fuerza, al demandar los mercados materias primas (la pirita, llamada “cruda”) para las fábricas de ácido sulfúrico, además de aprovechar las zonas más cobrizas de los yacimientos y tostarlas al aire libre. Al final, la tecnología empleada fue en su momento de última generación al estar implantada por las compañías inglesas que se hicieron con la propiedad de los principales yacimientos. La producción de estos dos materiales siguió en auge hasta el último tercio del siglo pasado.

REALIZACIONES TECNOLÓGICAS

En esta última etapa del siglo, por vez primera se planteó el aprovechamiento de los metales contenidos en los residuos de la tostación de pirita que, a excepción del cobre y el oro, eran lixiviados después de una tostación clorulante, tanto en Alemania como en España (Metalquímica del Nervión). En el proceso de las lejiás obtenidas, se precipitaba el cobre al pasar por un lecho de chatarras férricas. En una visión de más futuro, el proyecto integral se denominó AIPSA (Aprovechamiento Integral de Pirita) y su concepto consistía en tratar las cenizas de tostación (685.000t/año) empleando dos tecnologías ya implantadas: Montédison, con una nueva tostación clorulante sobre cenizas con alto contenido de arsénico y una lixiviación posterior; el siguiente proceso era el japonés Kowa-Seiko que trataba las cenizas residuales de la etapa anterior, mezclándolas con nuevas cenizas no arsenicales y realizando una peletización clorulante, obteniéndose así pelets de hierro comercializables y nuevas soluciones con metales básicos; por último, reuniendo todas odas las soluciones generadas se producían metales no féreos por precipitación a diferentes grados de pH. Con la formulación y estudio de este proceso se dejó de investigar, con pocas excepciones, sobre el aprovechamiento de metales a partir de cenizas residuales procedentes de la tostación de la pirita.

Por otra parte, el tratamiento de minerales primarios procedentes de depósitos minerales que no presentaban problemas mineralúrgicos continuó efectuándose de manera cotidiana, incluso se incrementó su volumen con la puesta en marcha del yacimiento de Cerro Colorado (stockwork de cobre con no muy alta ley y su montera de gossan conteniendo oro y plata). Ambos procesos con dimensiones muy notables, presentaron innovaciones mineralúrgicas importantes, sobre todo respecto a la cuidadosa planificación y control obtenidos, tanto en mina como en el concentrador. Quizás podría descubrirse en ellos el primer ejemplo claro del concepto de geometalurgia.

Sin embargo, quedaba un asunto pendiente de importancia económica muy notable: el aprovechamiento de “los Sulfuros Complejos”. Tomando las palabras de J. L. Álvarez Marcos (1996), estos minerales son “aquellos que se explotan por su valor económico en metales no féreos y en metales preciosos, formados esencialmente por sulfuros de cobre, plomo, zinc y hierro, entre los cuales, se presentan ínter crecimientos íntimos”. Los Complejos de la FPI, en su conjunto, presentan una relación cobre:plomo:zinc cercana a 1:2:6, es decir, salvo en singularidades (que de hecho existen, los minerales cobrizos), este tipo de mineralizaciones son de zinc-plomo, entre los cuales el zinc es el metal mayoritario.

Hasta hoy, la primera etapa de tratamiento de estos minerales pasaba inevitablemente por el proceso de flotación. Tomando ahora las palabras de M. Acosta, 1991, los parámetros más importantes del procesamiento por flotación de los minerales complejos, son los siguientes:

- Presencia de pirita en cantidad muy elevada
- Textura muy compleja de la asociación de los principales minerales que entran en el proceso, con complicados inter-crecimientos cristalinos.
- Presencia de elementos minoritarios, muchas veces indeseables a causa de las penalizaciones que incurren dentro de las fórmulas de venta

Todo lo anterior lleva aparejado una problemática muy peculiar, que puede ser resumida de la siguiente manera:

- Una necesidad de moler el mineral a tamaños extraordinariamente finos, a fin de liberar las especies económicamente interesantes (de 18 micras a 65 micras), lo que conlleva muy elevados consumos de energía
- Esto último origina una elevada proporción de ultra-finos que presentan unas pobrísimas cinéticas de flotación, así como unas interacciones negativas con las demás partículas, dificultando mucho el proceso de flotación.
- Una tendencia de los sulfuros interesantes a oxidarse por el aire o el agua, implicando con ello las propiedades superficiales que afectan a la flotación con espumas.
- Unos elevados consumos de reactivos debido a la gran superficie específica generada
- Una similitud de las propiedades fisico-químicas superficiales debido al muy pequeño tamaño de las partículas
- Existencia de arrastre mecánico debido a su pequeña masa

Esto se traduce en unos limitados resultados metalúrgicos, referidos tanto a las bajas recuperaciones de algunos metales (son típicas en Sotiel el 44% del cobre, el 40% del plomo y del 80% en el zinc) como a la calidad de los concentrados finales, puesto que las grandes fundiciones de metales básicos del mundo han sido diseñadas para concentrados monometálicos.

En una visión general, en el diseño de las estrategias de flotación se han estudiado tres alternativas. La Flotación Global (un solo concentrado de Cu+Pb+Zn), la Semidiferencial (un concentrado de Cu+Pb y otro de Zn) y la Diferencial Secuencial (un solo metal por concentrado). En la práctica, tan solo se utiliza la última línea, a pesar de que los concentrados sean de baja calidad, conteniendo cantidades relativamente importantes de arsénico, antimonio, bismuto, estaño y mercurio.

El interés de mejorar los resultados de la venta de unos concentrados de flotación cargados de penalizaciones y que proceden de operaciones de concentración con bajas recuperaciones y altos costes operativos, llevó, desde los primeros momentos de la etapa de aprovechamiento global de los metales mayoritarios de la FPI, a considerar dos grandes líneas de acción: mejorar los resultados mediante el incremento de la calidad de los productos finales, que ya no serían los concentrados descritos, y/o realizar la anterior operación sobre concentrados de peor definición (menos riqueza de los metales) pero mejorando el rendimiento y reduciendo los costes, sacrificando en ello la calidad del concentrado final (globales y semiglobales).

El esfuerzo de investigación tecnológica realizado en la FPI ha sido enorme y ha continuado durante los últimos años del siglo XX, tratando de valorizar una acumulación de metales que siempre han sido un reto para los productores de esta provincia metalogenética. Siguiendo la clasificación de Álvarez Marcos, los procesos de mejora de los productos finales han seguido las siguientes líneas:

A. A partir de los concentrados piríticos

1. Procesos que operan por oxidación, a fin de remover la mayor parte del azufre en forma de compuestos sulfuroso, seguidos de la separación de metales no féreos de un residuo que contiene una elevada proporción de hierro.

Dentro de este grupo caben procesos, tanto piro como hidrometalúrgicos; sin embargo, en ellos se generan enormes cantidades de gases sulfurosos o de ácido sulfúrico, que por otra parte, será necesario vender en un mercado realmente saturado.

En este grupo se encuentran diversas tecnologías, tales como la Tostación Desarsenicante y Clorulante DKH, la Descomposición Flash Outokumpu y la Tostación Sulfatante y otros más. Las desventajas de estos procesos se relacionan con la dificultad de separar los metales no ferrosos del hierro, además, se requieren grandes unidades procesadoras de cenizas y se crean problemas ambientales con el residuo férrico procedente del tratamiento

2. Procesos que separan inicialmente los contenidos en metales no férreos de la pirita o sus derivados, descartándose aquella y éstos, como residuos. Dentro de este grupo se encuentran los procedimientos bio-hidrometalúrgicos, ya sea por acción bacteriana directa, mediante la cual, la pirita se transforma en sales insolubles de tipo sulfato, liberando a su vez sales solubles de cobre y de zinc, o bien, mediante la acción bacteriana indirecta que genera el agente lixiviante, el ión férrico, a expensas del sulfato férrico producido en el ataque de aquel a los sulfuros. En esta situación, la pirita no es atacada y los sulfuros de cobre y hierro, de zinc y de plomo, se convierten en sulfatos, liberando al azufre contenido en su forma elemental.

Estas vías conducen siempre a procesos vía sulfato, con lo cual, el plomo, la plata y el oro se encuentran con los insolubles de la reacción, formando un residuo del cual pueden recuperarse en una segunda etapa. El reto al que se enfrentan todos los procedimientos que se mencionan a continuación son los derivados de la lenta cinética de reacción, implicando grandes volúmenes de reactores y fuertes costes energéticos en la agitación, Además, se requieren numerosas etapas para la disolución de los diferentes metales y, también, el volumen de residuos generado es algo mayor al de la materia prima de entrada. Las tecnologías ensayadas han sido las siguientes:

- El Proceso BIOX de acción directa
- El proceso IBES de acción indirecta
- El proceso BRISA de acción indirecta

B. A partir de concentrados globales Cu+Pb+Zn

Todos los procedimientos ensayados, a veces, a escala semi-industrial, en ningún caso han sobrepasado el nivel comercial, situándose, frecuentemente, en la escala piloto. Considerando todas las opciones, éstas pueden ser:

- Procesos Pirometalúrgicos
- Procesos Hidrometalúrgicos
 - Medio Cloruro
 - Medio Sulfato
 - ❖ Químicos
 - ❖ Biológico-Químicos

Ciñéndonos exclusivamente a los procesos por vía húmeda, considerados hasta ahora como los más prometedores, el procedimiento COMPREX de Técnicas Reunidas renuncia a la tostación sulfatante previa y aborda la transformación en sulfatos por lixiviación a presión con oxígeno. Este procedimiento ha ensayado concentrados de la FPI llegando hasta la fabricación de cátodos de zinc metal. El proceso parte de un concentrado de flotación global que, típicamente, podría contener: 3-8% Cu, 5-7%Pb, 14-19%Fe, 25-38%Zn y 200-450gAg/t. En el proceso, el concentrado global se introduce en un reactor de oxidación con oxígeno a una temperatura de pulpa de 220°C y a una presión total de 30kg/cm² durante una hora; el líquido separado del proceso de oxidación contiene más del 98% del cobre y zinc inicial y, una vez neutralizado con cal hasta un pH de 2,2 se envía a un proceso tradicional de extracción y electrolisis de cobre; el plomo y la plata se hacen precipitar con polvo de zinc a partir de un tratamiento de lixiviación

con salmuera; el zinc, finalmente, procede de la extracción con el proceso industrial Zincex de solventes y electrodeposición.

El proceso CUZCLOR (Técnicas Reunidas) es otro ejemplo ensayado con los concentrados globales de la flotación de sulfuros complejos de la FPI, esta vez utilizando un medio cloruro. La pulpa de concentrado global es lixiviada con cloruro férrico a 100°C de temperatura y presión atmosférica, transformando los metales básicos en cloruros, mientras que el azufre pasa a su forma elemental. El cobre y el zinc se extraen de la solución mediante disolventes específicos, pasando a la siguiente etapa de deposición electrolítica.

En la vía de biolixiviación se han efectuado numerosos ensayos, desde la escala en vidrio hasta plantas piloto de cierta envergadura. Se han obtenido numerosas patentes, pero nunca se ha pasado de esa etapa de demostración. Así, el Instituto Geológico y minero de España, ha realizado numerosos ensayos a escala "batch" sobre los concentrados de cobre de diversas plantas en operación en la FPI, adquiriendo buenos rendimientos al producir cepas de bacterias termófilas y mesófilas bien adaptadas a las condiciones de ensayo, reduciendo paulatinamente los tiempos de disolución.

Un ensayo a una más importante escala ha sido la Planta Piloto instalada en el IGME en sus instalaciones de Tres Cantos. El proceso se basó en el sistema BRISA aplicado al tratamiento de concentrados de flotación de sulfuros complejos de la FPI. El proceso se puede definir como una lixiviación férrica del zinc y el cobre contenidos en un concentrado de flotación de cobre, y la posterior regeneración del agente lixivante mediante su recirculación a través de un biooxidador. La planta se estructuró en dos partes bien definidas. En la primera, tenía lugar una lixiviación química y en la segunda una biooxidación. En el circuito de lixiviación se establecían dos etapas: lixiviación primaria y una lixiviación catalítica. El agente lixivante era el sulfato férrico.

ÚLTIMAS REALIZACIONES

El propio IGME ha seguido investigando el proceso de lixiviación férrica de concentrados semiglobales mediante el sulfato férrico. En realidad, el interés de esta nueva concepción se refiere a un concentrado de zinc no apurado, de tal manera que su extracción del circuito de flotación hace mejorar sustancialmente el rendimiento y calidad de la flotación secuencial. El concentrado, una vez acondicionado, se ataca con sulfato férrico en varias etapas, para después, ser extraído con disolventes apropiados y sufrir una electrodeposición. La planta ha sido instalada en la localidad minera de Tharsis y ha marchado en continuo, consiguiendo elevadas recuperaciones. Durante el año 2005 se ha investigado mineral polimetálico "rico", todo-uno, molido a un $D_{80} = 30$ micras, habiéndose obtenidos lixivaciones del orden del 70% del cobre y del 95% del zinc, en discontinuo, a escala de laboratorio.

Un proyecto de carácter algo excepcional es el de *Cobre Las Cruces* que, después de haber pasado por varios propietarios desde que *Rio Tinto (Riomín)* lo descubriera en el año 1994, por fin en la actualidad llega su puesta en marcha. El depósito mineral de Las Cruces posee una magnífica ley en cobre, casi 18 millones de toneladas con 6,2% Cu, con un 95% contenido en sulfuros secundarios: calcosina, covelina y bornita. En este tipo de yacimientos es natural que se pensase en una lixiviación a presión para extraer con una buena recuperación el cobre contenido. Sin embargo, las complicaciones y los costes asociados a esta operación han decantado a la actual propiedad por el proceso OKTOP a presión atmosférica, de la firma finlandesa Outek (Outokumpu Technology).

La instalación está en fase de terminación y, fundamentalmente, el proceso consiste en una línea sencilla de ataque de la pulpa finamente dividida (salida de una molienda de un molino de bolas de 3,2MW) en reactores verticales OKTOP (Vertical Fast Flow) con oxidación por oxígeno, ya ensayados en procesos de extracción de níquel, seguida de un montaje SX-EW (extracción por

solventes y electrodeposición) con configuración tradicional. La planta producirá en marcha de régimen 72.000 toneladas de cátodos de cobre de alta pureza.

Por último, en el año 2008, también entra en funcionamiento la explotación de *Aguas Teñidas* que ha tenido la necesidad de montar un nuevo concentrador con dos líneas de flotación de tipo tradicional para minerales cobrizos y ricos en zinc. Las características innovadoras del lavadero son su muy fina molienda (18 micras y 26 micras, según la línea de proceso) conseguida con molinos verticales en dos etapas (towers mill). Además, el espesamiento final de los estériles se realiza al máximo, a fin de producir material para introducirlo mezclado con cemento en las cámaras de la mina subterránea.

LA IDEA DE LA GEOMETALURGIA APLICADA A LOS MINERALES COMPLEJOS DE LA FPI

Un enfoque geometalúrgico en el diseño y seguimiento de las plantas de tratamiento se basa en la identificación de los diversos atributos que contribuyen a la valorización del recurso mineral. Ejemplo de un inventario de estas características de apoyo es el siguiente:

- Concentración de elementos nocivos, tanto los que resultan penalizables en las fórmulas de venta como los que afectan a la recuperación del proceso de concentración.
- La dureza
- La disposición de las especies minerales a ser molidas (“grindability”)
- El grado de liberación de los minerales
- La recuperación metalúrgica
- La fragmentación y producción de “finos”
- El consumo de reactivos
- Las características relacionadas con proceso de fundición (propiedades de aglomeración, composición de la ganga, etc)

La determinación cuantitativa y sistemática de los minerales presentes en una mineralización económica puede ser utilizada en un sentido predictivo, de tal manera que ayude a la exploración avanzada (dirigiendo las acciones de exploración hacia los posibles recursos), a la minería (por ejemplo, la adecuada mezcla de calidades hacia la molienda), la metalurgia básica (mejora en la liberación y la recuperación de metales), y también, en los estudios sobre la génesis mineral (definiendo las fuentes y los procesos de diferenciación y formación de los magmas). Así, la clasificación sistemática de las texturas minerales (el tamaño del grano, alineamiento de fases, relaciones entre exsoluciones, etc.) pueden ser aplicadas durante el muestreo inicial del yacimiento y, desde luego, en la fase de definición de los sistemas de liberación-concentración de minerales.

Además, el contexto actual hace cambiar muchas de las anteriores posiciones ya que, por una parte, nos encontramos con una extraordinaria valoración del precio de los metales que se mantiene a pesar de haber pasado ya cinco años desde la última crisis de las cotizaciones. Por otra parte, la elevación del componente energético del coste de producción actualmente parece imparable y, además, el precio de otros insumos, tales como reactivos, acero, neumáticos, etc., no cesa de aumentar. Completando este panorama de consideraciones, la contestación medioambiental no cesa de provocar incertidumbres en la industria minera.

Dentro de este contexto los avances en la óptica mineral y la automatización del análisis de formas y relaciones texturales aplicados a problemas derivados de las nuevas situaciones, prometen a estas técnicas un amplio espectro de aplicaciones inmediatas. Veamos algunas de ellas:

- Una de las primeras acciones desde el punto de vista de comportamiento predictivo en los procesos de concentración de menas de sulfuros complejos se refiere al inventario de especies minerales y sus relaciones intergranulares que, bien aportarán sus contenidos en

metales de interés económico, o bien, con carácter indeseable, formarán parte de los concentrados vendibles al final de los procesos. Espí et al. 2006

- En la molienda tradicional (con molinos que utilizan como carga molturante barras y bolas de acero) una importantísima cantidad de energía se disipa en forma de ruido e impactos ineficaces. Hace no muchos años, Humbolt y Krupp proponen y se comercializan rodillos de alta presión en las etapas de fragmentación (Fig.2). En la actualidad, el diseño de rodillos con inserciones de metales muy duros en su matriz, permite su aplicación a menas con una relativamente alta abrasividad. El análisis de la disposición de las discontinuidades de la mena a fragmentar, puede abrir caminos a la adaptación de esa elevada presión que se traduce en un esfuerzo de fricción que aprovecha las microfisuras para propiciar la separación en pequeños fragmentos y conlleva un ahorro energético.

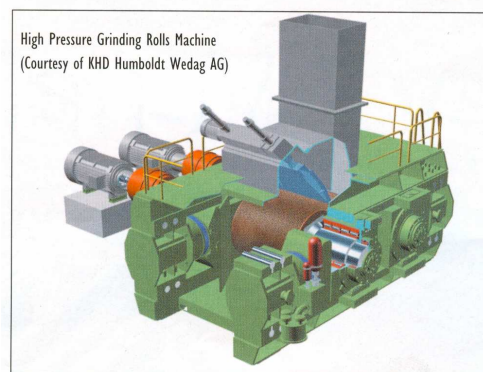


Figura 2. Molino de rodillos de alta presión. Humbolt

- Otras búsquedas de nuevos procesos de fragmentación se pueden aprovechar de una determinación estadística de microfisuras no evidentes reveladas por el análisis óptico, además de la propia relación entre especies y de sus dimensiones y formas. Así, entre varios casos, la propuesta de la utilización de microondas aplicadas al desmoronamiento de uniones intergranulares de diversas especies de sulfuros, es otra aplicación potencial del análisis óptico automático, dedicado a los procesos de liberación de especies minerales contenidas en los sulfuros complejos de la FPI.
- Hemos visto como en las recientes plantas de flotación secuencial de sulfuros complejos, (Aguas Teñidas) se regresa a las costosas moliendas muy finas (menores a 20 micras), mientras las moliendas de la última planta en cerrarse (Sotiel-Almagrera-Navan) habían logrado aumentar el tamaño de molienda sin merma en el rendimiento metalúrgico. La correcta definición de ese tamaño crítico puede suponer un ahorro de enormes cantidades de dinero en inversiones iniciales y un ahorro futuro en el coste operativo

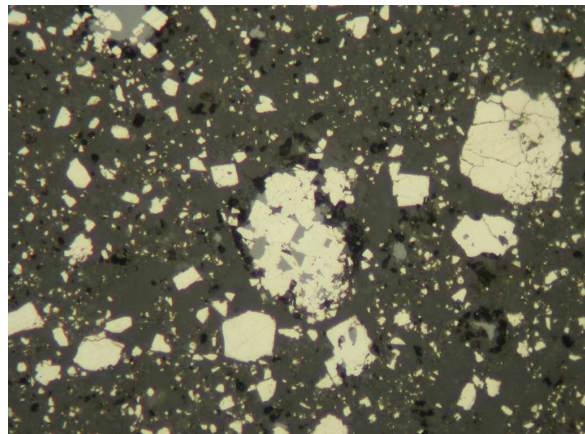
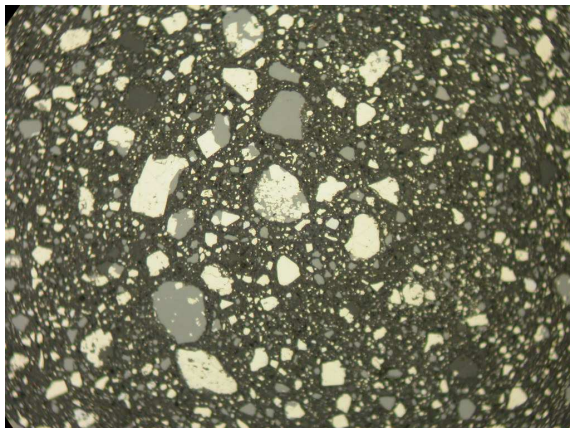


Figura 3. Microfotografías (x20) mostrando un concentrado de flotación de mineral complejo de la FPI, antes y después de la lixiviación férrica. Obsérvese como los granos de esfalerita, color grisáceo, (muy abundantes en la primera) aparecen en la segunda con una corona de óxidos de hierro que, probablemente han impedido el progreso de la lixiviación. La pirita aparece en granos de tonalidad clara.

- La introducción de procesos mineralúrgicos por vía húmeda, descritos anteriormente, necesita inevitablemente de controles de eficiencia y de observación directa de los resultados, tal como se puede apreciar en las imágenes adjuntas. Esto es un campo inmenso abierto al análisis de microimágenes elaboradas de manera automática, y aplicando relaciones de formas previamente investigadas. (Fig. 3)

AGRADECIMIENTOS

Se reconocen los apoyos del Ministerio de Educación y Ciencia (Proyecto CGL2006_13688_C02_01) y de la Comunidad de Madrid (Ayuda Red de Laboratorios, rla207).

Bibliografía

ACOSTA M. (1991) “Mejoras introducidas en la planta de flotación de Sotiel-Almagrera SA”. SIMPOSIO de Los Sulfuros Complejos del Suroeste de España. Club Español de la Minería.

ALVAREZ MARCOS J.L. (1996) “Revisión crítica de los procesos de beneficio de los sulfuros complejos”. Boletín Geológico y Minero. Vol.107-3. Año 1996 (359-372)

ESPI RODRIGUEZ J.A. (1996) “Nuevas perspectivas de la Faja Pirítica”. Boletín Geológico y Minero. Vol.107-3. Año 1996 (431-442)

ESPI RODRIGUEZ, J.A., CASTROVIEJO, R., BERREZUETA, E., COULLAUT, J. L., LOCUTURA, J., MORENO, S., SAMPER, J., SÁNCHEZ. L., VAZQUEZ. F.. (2006) “Improved ore processing assessed by digital image analysis of the ores: a key to the sustainable development of the Iberian Pyrite Belt. Proc. 12th Quadrennial IAGOD Symposium, Moscow, 21-24.08.06, p 93 short abs. & CD ext. abstract.

GARCÍA FRUTOS F.J. (1996) “Biohidrometalurgia: aplicación a los sulfuros complejos”. Boletín Geológico y Minero. Vol.107-3. Año 1996 (373-380)