

# REPORTE DE INVESTIGACION

## TOSTACION OXIDANTE DE UN CONCENTRADO DE CALCOPIRITA CON ADICION DE CAL VIVA (CaO) PARA RETENER AZUFRE

Por: J.F. Pérez, y J.D. Zapata

Bajo la dirección de: L. A. Meza

Con la colaboración de J.V. Rincón, A. Salinas y R. Fernández

Centro de Investigación del Cobre

Facultad Nacional de Minas

Universidad Nacional de Colombia (Seccional de Medellín)

PROYECTO ESPECIAL DE TECNOLOGIAS METALURGICAS

Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico

Organización de los Estados Americanos - OEA

Este documento es un extracto de la memoria de trabajo que verifica la ejecución de la Meta 3 del Subproyecto No. 2 del Proyecto Especial de Desarrollo Tecnológico en el Sector del Cobre (Programa de Colombia), desarrollada en el CENTRO DE INVESTIGACION DEL COBRE de la Facultad Nal. de Minas de la Universidad Nacional de Colombia Seccional Medellín, bajo el auspicio del PROYECTO ESPECIAL DE TECNOLOGIAS METALURGICAS DE LA OEA (Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico) y COL- CIENCIAS.

### R E S U M E N

Se estudió un proceso de tostación de un concentrado de calcopirita en un horno de lecho fijo tipo Herchhoff a temperaturas entre 400° y 600°C, agregando cal para retener el azufre como sulfato de calcio y prevenir la contaminación ambiental.

La parte experimental se desarrolló bajo un diseño central compuesto ro- tacional. El tostado se lixivió con ácido clorhídrico y los resultados se



evaluaron por el método de superficies de respuesta con el fin de optimizar el proceso. Se obtuvieron extracciones de cobre mayores del 95 o/o, de hierro en cerca del 80 o/o y retención de azufre en el tostado menor que 50 o/o. El análisis de la variancia de las pruebas mostró que las variables más importantes son la temperatura y la cantidad de aire agregado.

Los resultados obtenidos muestran que la cal ( $\text{CaO}$ ) utilizada no es efectiva para retener azufre.

## INTRODUCCION

Ahora que en Colombia ya se están evaluando grandes yacimientos de cobre (Mocoa en el Putumayo, y Pantanos - Pegadorcito en Antioquia, entre otros), el Centro de Cobre de la Facultad Nacional de Minas de Medellín, considerando que el tratamiento de tales minerales hasta productos más allá de los concentrados resultaría muy provechoso para el país, está desarrollando una serie de investigaciones por la vía hidrometalúrgica con tal propósito, que incluyen estudios de tostación, lixiviación, extracción por solventes, cementación, cristalización y más adelante refinación electrolítica.

Específicamente sobre tostación se han estado estudiando tres líneas: 1— La tradicional, sin aditivos retenedores de azufre. 2— Con adición de cal viva ( $\text{CaO}$ ), 3— con adición de cal hidratada. En los últimos casos, con el fin de neutralizar los gases de azufre.

El presente extracto corresponde a la segunda línea donde se trata de obtener una alta oxidación del cobre y retener el azufre en el tostado bajo la forma de sulfato de calcio.

## MATERIALES Y EQUIPOS

El material para tostación es un concentrado de flotación compuesto de calcopirita y pirita principalmente. El análisis químico reporta los siguientes componentes por peso: Cu 21,70, Fe 46,56 y S 28,57, insolubles 2,67. Su granulometría es tal que el 80 o/o pasa la malla 200.

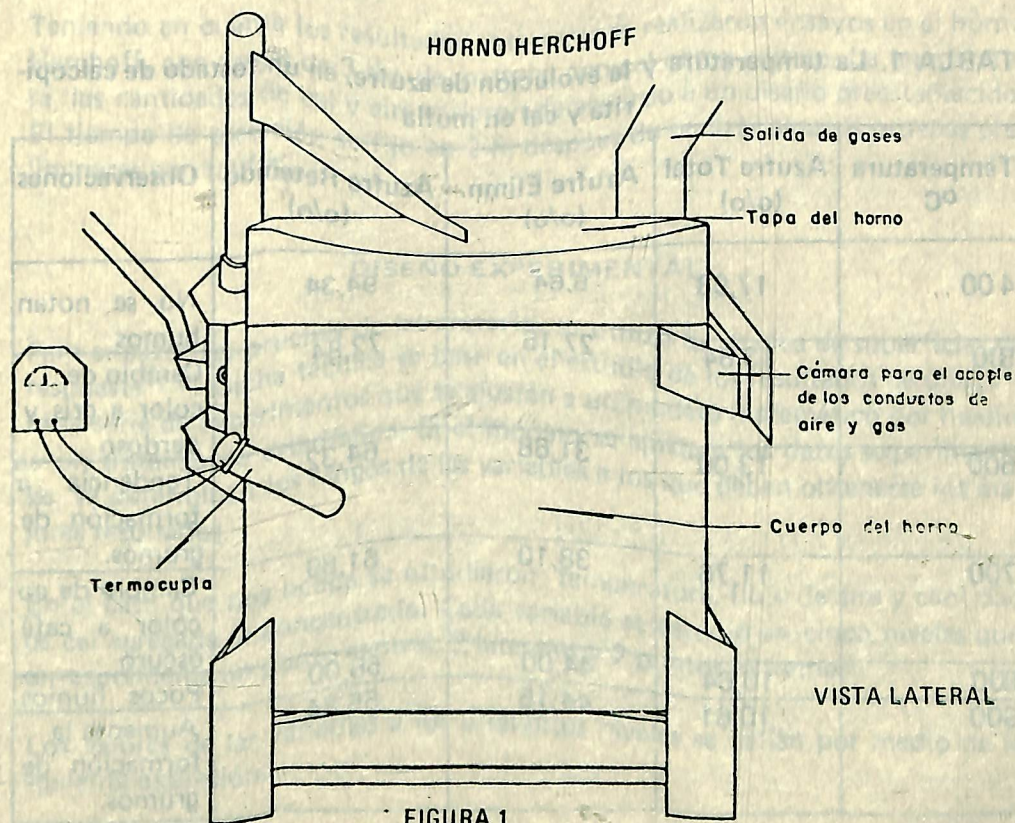
Como aditivos para retener azufre se utilizaron: caliza del 95,08 o/o de  $\text{CaCO}_3$  y 4,90 o/o de insolubles y Cal con 83,33 o/o  $\text{CaO}$ , 2,52 o/o  $\text{MgO}$ , 0,80 o/o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y 0,18 o/o S.



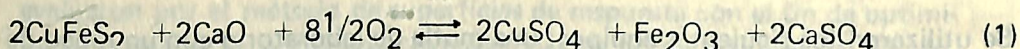
Se utilizaron los siguientes equipos: una mufla de laboratorio con un rango de temperatura de  $10^{\circ}$  a  $1.100^{\circ}\text{C}$  con capacidad para crisoles pequeños y agitación manual. Un horno tipo Herchoff que consta de un lecho fijo en el que el material es agitado por medio de un brazo mecánico que rota a 2,5 rpm y el calentamiento se efectúa por medio de la combustión de gas propano y aire que sirve a la vez para oxidar la muestra. El flujo de estos gases se controla por medio de escalas que marcan su presión en pulgadas de columna de agua. El control de la temperatura se hace por medio de una termocupla de cromel-alumel colocada a 4 cm. del lecho. La Figura 1 muestra un esquema del horno Herchoff.

### PROCEDIMIENTO

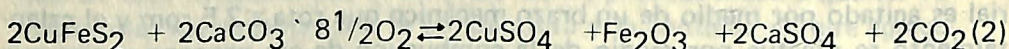
Con el objeto de determinar la respuesta de la cal y la caliza a la retención de azufre en el tostado y así mismo determinar un rango de temperatura para las tostaciones, se efectuaron pruebas preliminares en una mufla de laboratorio pequeña. La tostación del concentrado con cal se efectuó asumiendo que el proceso se comporta de acuerdo a la siguiente reacción 1, 2, 3:







Se asume que la tostación con caliza se lleva a cabo según la ecuación 1,2,3



En la ejecución de los ensayos se procedió tal como se indica a continuación: se toman 3 gramos del concentrado, mezclándolos con las cantidades de cal o caliza que estequiométricamente exigen las reacciones 1 y 2; se coloca la mezcla en un crisol y se agita manualmente durante la prueba. El rango de temperatura se hizo variar entre 400° y 900°C. Los resultados obtenidos respecto a la retención de azufre se muestran en las Tablas 1 y 2.

De las pruebas se concluye:

- El CaO es mejor aditivo que el CaCO<sub>3</sub> para retener azufre. Y
- Por encima de 600°C hay tendencia a la formación de grumos cuando se agita manualmente.

**TABLA 1. La temperatura y la evolución de azufre, en un tostado de calcopirita y cal en mufla**

Temperatura °C	Azufre Total (o/o)	Azufre Elimn. (o/o)	Azufre Retenido (o/o)	Observaciones
400	17,93	5,64	94,34	No se notan humos
500	13,84	27,15	72,84	Cambio de color a gris y verdoso
600	13,00	31,68	64,32	Tendencia a formación de grumos.
700	11,76	38,10	61,89	Cambio de color a café oscuro
800	10,64	44,00	56,00	Pocos humos
900	10,61	44,15	55,84	Aumenta la formación de grumos.



**TABLA 2. La temperatura y la evolución de azufre, en un tostado de calcopirita y caliza en mufla**

Temperatura °C	Azufre Total (o/o)	Azufre elimin. (o/o)	Azufre retenido (o/o)	Observaciones
400	9,14	56,61	43,38	Humos en cantidad
500	7,51	63,35	35,64	
600	6,98	66,86	33,13	Formación de pequeños grumos
700	6,38	69,71	30,28	Bastante olor SO <sub>2</sub>
800	5,85	72,23	27,76	Continúan los humos
900	4,13	80,40	19,60	

Teniendo en cuenta los resultados anteriores se realizaron ensayos en el horno Herchoff, con cargas de 3 Kg. de material con cal como aditivo. La temperatura, las cantidades de cal y aire variaron de acuerdo a un diseño preestablecido. El tiempo de tostación se fijó en 2 h, después de realizar algunas pruebas preliminares con tal fir.

### DISEÑO EXPERIMENTAL

Para analizar las pruebas de laboratorio, se utilizó la técnica de superficies de respuesta<sup>4, 5</sup>. Dicha técnica se basa en el estudio de los resultados de una primera serie de experimentos que se ajustan a un modelo matemático por medio de un tratamiento estadístico. Si el modelo se ajusta a los datos experimentales, se determinan los rangos de las variables a los que deben obtenerse los mejores resultados.

En el caso que nos ocupa se estudiaron: temperatura, flujo de aire y cantidad de cal agregada al concentrado. Cada variable se estudió en cinco niveles que corresponden a un punto central, 2 laterales y 2 puntos extremos.

Los valores de las variables a los diferentes niveles se hallan por medio de la siguiente expresión:



$$V = V_o + bX \quad (3)$$

Donde V es el valor de la variable a un nivel de codificación dado,  $V_o$  es el valor de la variable en el punto central, b es el valor del intervalo escogido entre el punto central y los puntos del diseño factorial, X representa las unidades de codificación. En el caso de las tres variables citadas sus valores son -1,682, -1, 0,1, 1,682. La Tabla 3 muestra los valores de las variables de acuerdo a la codificación anterior, donde  $X_1$  es la temperatura en  $^{\circ}\text{C}$ ,  $X_2$  es el flujo de aire en pulgadas de columna de agua,  $X_3$  es la cantidad en gramos de CaO agregada.

La ecuación que relaciona las variables estudiadas tiene la siguiente forma:

$$Y_3 = \beta_{03} + \beta_{13}X_1 + \beta_{23}X_2 + \beta_{33}X_3 + \beta_{11}X_1^2 + \beta_{22}X_2^2 + \beta_{33}X_3^2 + \beta_{12}X_1X_2 + \beta_{13}X_1X_3 + \beta_{23}X_2X_3 + E \quad (4)$$

Donde Y es la respuesta a evaluar y E es el error experimental.

## RESULTADOS

Los resultados de las pruebas de tostación se evaluaron lixiviando con ácido dorrídrico y midiendo luego los porcentajes de cobre e hierro extraídos y el porcentaje de azufre retenido en la calcina. Los resultados de esta prueba se muestran en la Tabla 4.

## ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Con base en dichos resultados se llevó a cabo un análisis estadístico con el fin de correlacionar las variables que intervienen en el proceso. El análisis de la variancia mostró que los resultados experimentales se ajustan a los modelos propuestos.

Las ecuaciones que correlacionan las extracciones de cobre e hierro y la retención de azufre en porcentaje son:

$$\begin{aligned} \hat{Y}_{\text{Cu}} = & 90,5 + 1,7X_1 + 1,5X_2 - 0,1X_3 - 3,2X_1^2 - 2,4X_2^2 \\ & + 0,04X_3^2 + 1,3X_1X_2 - 2,8X_1X_3 + 3,4X_2X_3 \end{aligned} \quad (5)$$



TABLA 3. Valores de las variables de la matriz experimental, para un sistema rotacional compuesto de tres variables

Ensayo: Variables-valores

Código	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
1	450	2,56	89,73
2	550	2,56	89,73
3	450	5,12	89,73
4	550	5,12	89,73
5	450	2,56	134,59
6	550	2,56	134,59
7	450	5,12	134,59
8	550	5,12	134,59
9	416	3,84	112,16
10	584	3,84	112,16
11	500	6,00	112,16
12	500	1,68	112,16
13	500	3,84	74,43
14	500	3,84	149,89
15	500	3,84	112,16
15	500	3,84	112,16
15	500	3,84	112,16
15	500	3,84	112,16
15	500	3,84	112,16
15	500	3,84	112,16

$$\hat{Y}_{Fe} = 83,5 - 1,3X_1 + 1,4X_2 + 0,7X_3 - 1,4X_1^2 - 0,6X_2^2 - 0,3X_3^2 - 2,1X_1X_2 + 1,1X_1X_3 + 3,8X_2X_3 \quad (6)$$

$$\hat{Y}_S = 36,8 + 0,7X_1 - 2,1X_2 - 0,03X_3 + 0,7X_1^2 - 1,0X_2^2 - 1,4X_3^2 - 3,8X_1X_2 + 0,1X_1X_3 - 1,5X_2X_3 \quad (7)$$

Con base en tales ecuaciones, se confeccionaron los isogramas de porcentajes de extracción de cobre e hierro y de retención de azufre Vs los niveles de las variables en su forma codificada, tal como se muestra en las figuras 2 a 10.

El análisis de variancia y el estudio de las ecuaciones 5, 6 y 7 y los isogramas, permiten inferir que:



**TABLA 4. Porcentaje de cobre e hierro extraído en la lixiviación con HCl y porcentaje de azufre retenido en el totado**

Ensayo Código	Extracción o/o Cu	Extracción o/o Fe	Retención o/o S
1	79,11	69,64	35,30
2	86,45	69,12	44,05
3	76,57	87,62	33,73
4	94,86	75,86	34,19
5	77,56	82,23	36,38
6	79,51	83,41	52,33
7	54,50	82,18	35,54
8	96,09	77,49	29,76
9	82,28	83,91	33,00
10	78,78	82,71	37,34
11	88,57	85,61	31,37
12	77,08	85,95	35,07
13	93,23	90,23	33,56
14	85,94	82,52	29,33
15	93,64	80,13	35,28
15	86,35	80,63	41,60
15	91,59	82,97	32,70
15	90,10	85,15	32,62
15	88,50	86,21	34,64
15	93,06	84,13	36,18

—La oxidación-sulfatación de los sulfuros de cobre está controlada fundamentalmente por la temperatura y la cantidad de aire agregada, en ese orden.

—La temperatura y la cantidad de aire adicionada, influyen igualmente, y en la forma más sustancial, en la oxidación-sulfatación de los sulfuros de hierro del concentrado.

—Las variables que más inciden en la retención del azufre en la calcina son la adición de aire y la interacción temperatura-aire.

— Una máxima extracción de cobre, mínima de hierro y una buena retención de azufre puede lograrse operando entre 500-600°C, inyección de aire entre 4 y 6 pulgadas de agua y una adición de cal equivalente al 50 o/o del peso requerido según la estequiometría de la reacción.



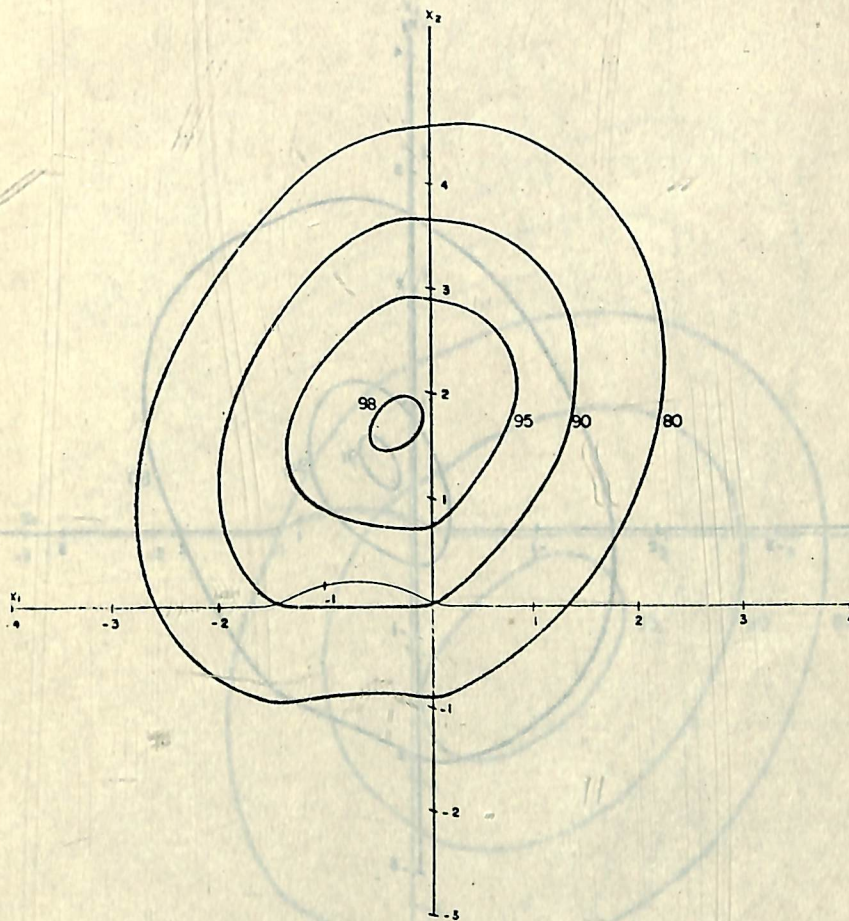


FIGURA 2

% DE EXTRACCION DE CU CON LA VARIABLE  $X_2 = 2$

( $X_3 = 157,04$  GRAMOS DE CAL)



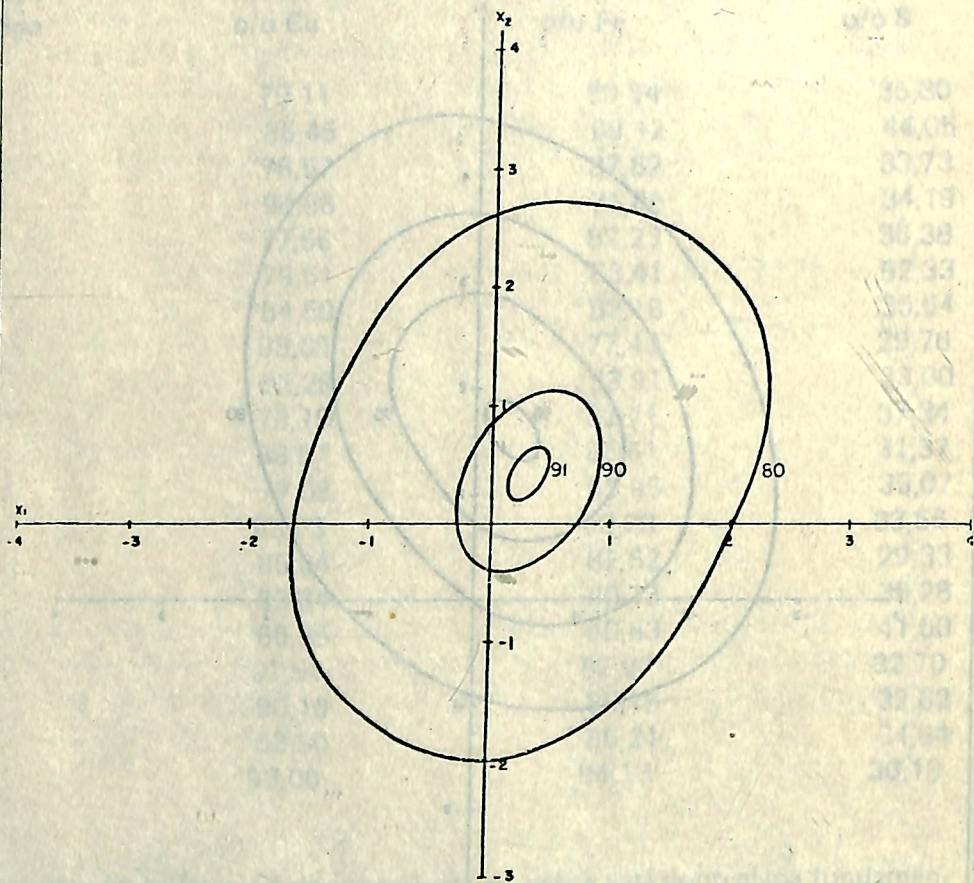


FIGURA 3

% DE EXTRACCION DE Cu CON LA VARIABLE  $X_3 = 0$

( $X_3 = 112,16$  GRAMOS DE CAL)



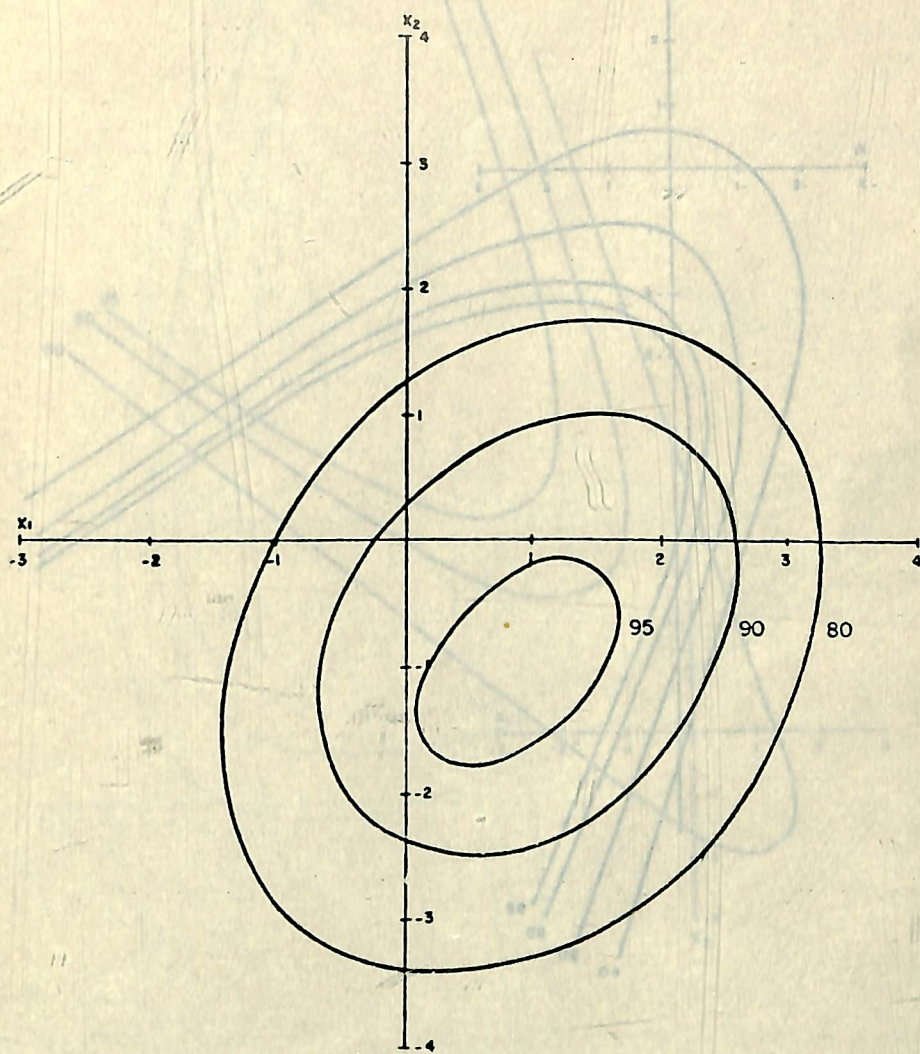


FIGURA 4

% EXTRACCION DE Cu CON LA VARIABLE

$$X_3 = -2 \quad (X_3 = 67,28 \text{ GRAMOS DE CAL})$$



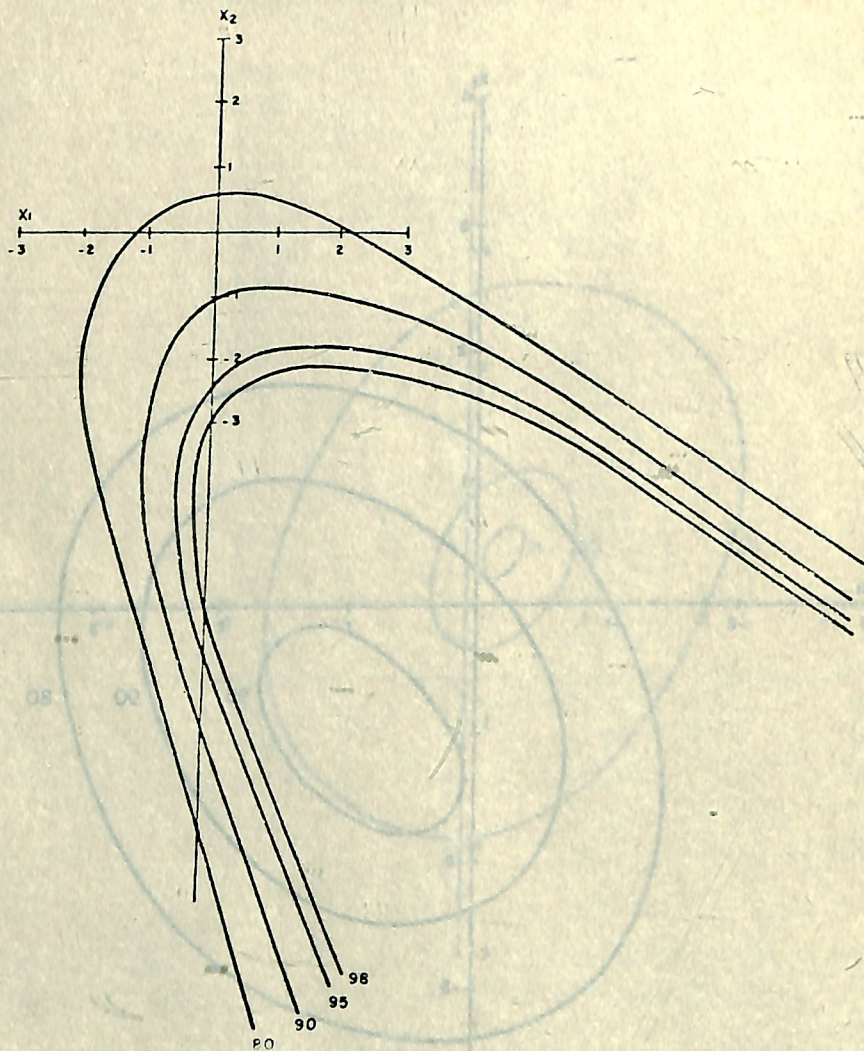


FIGURA 5

% DE EXTRACCION DE Fe CON LA VARIABLE

$X_3 = 2$  ( $X_3 = 157,04$  GRAMOS DE CAL)



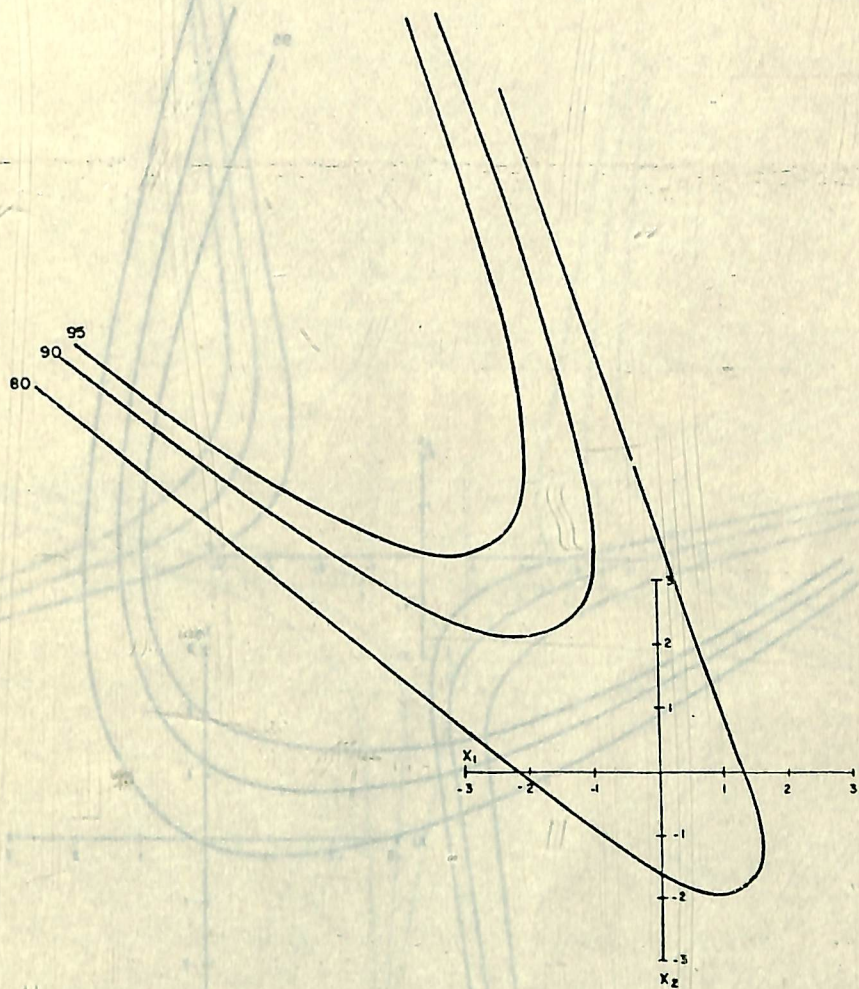


FIGURA 6

% DE EXTRACCION DE Fe CON LA VARIABLE

$X_3 = 0$  ( $X_3 = 112,16$  GRAMOS DE CAL)



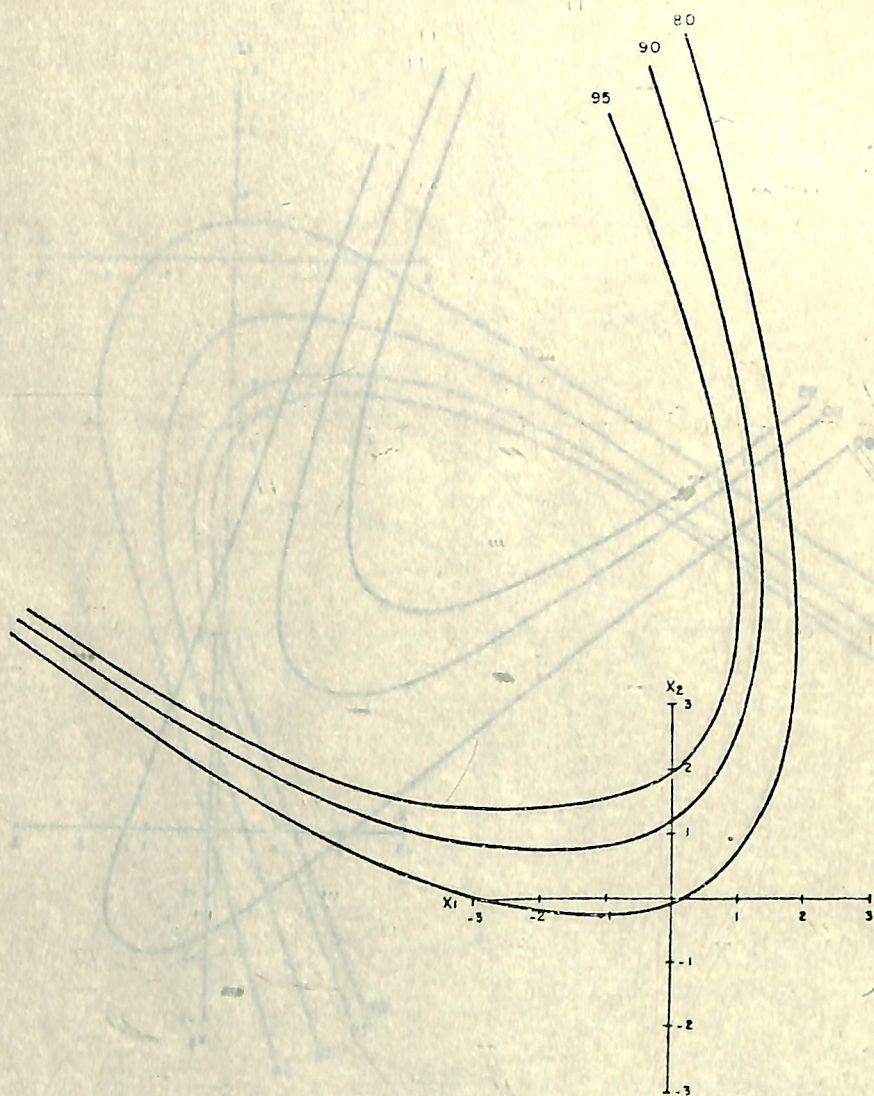


FIGURA 7

% DE EXTRACCION DE Fe CON LA VARIABLE

$X_3 = -2$  ( $X_3 = 67,28$  GRAMOS DE CAL)



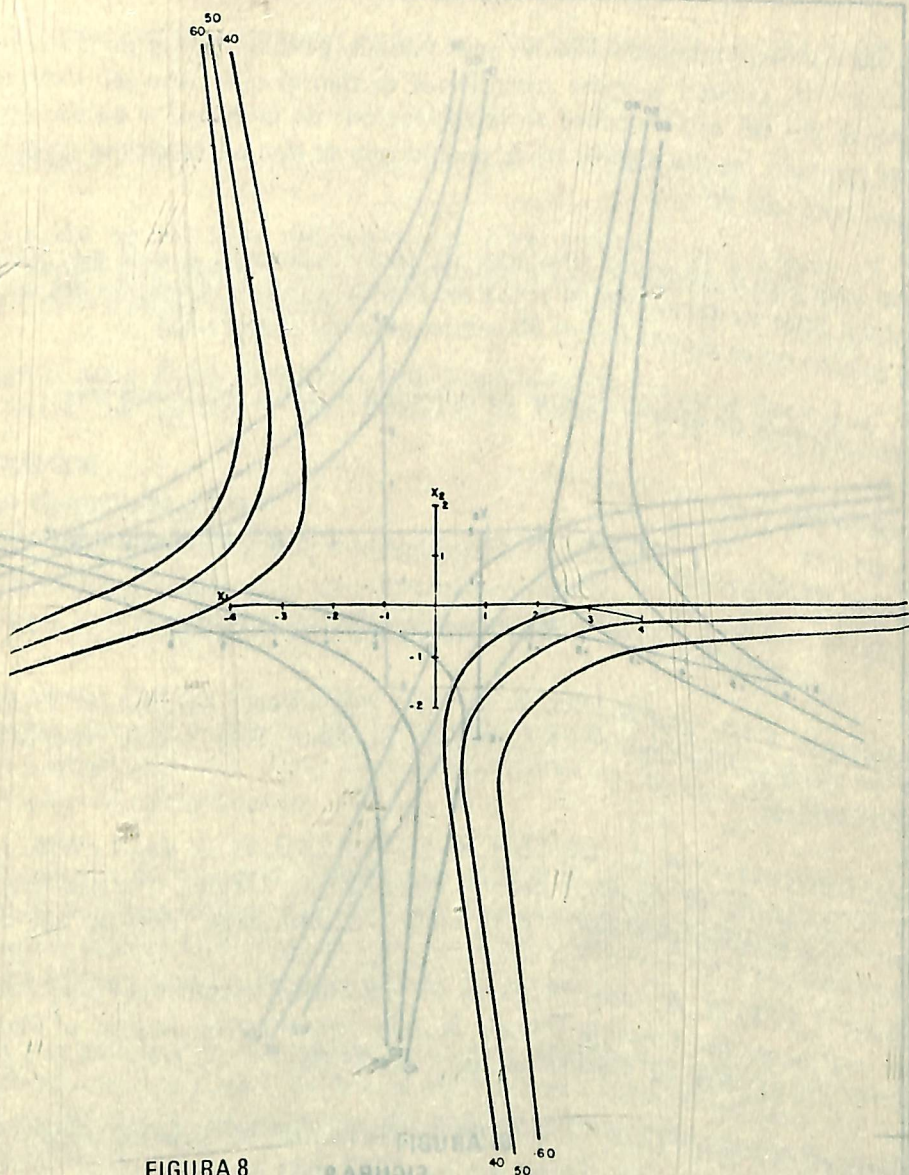


FIGURA 8

% DE RETENCION DE AZUFRE CON LA  
VARIABLE  $X_3 = 2$  ( $X_3 = 157,04$  GRAMOS DE CAL)



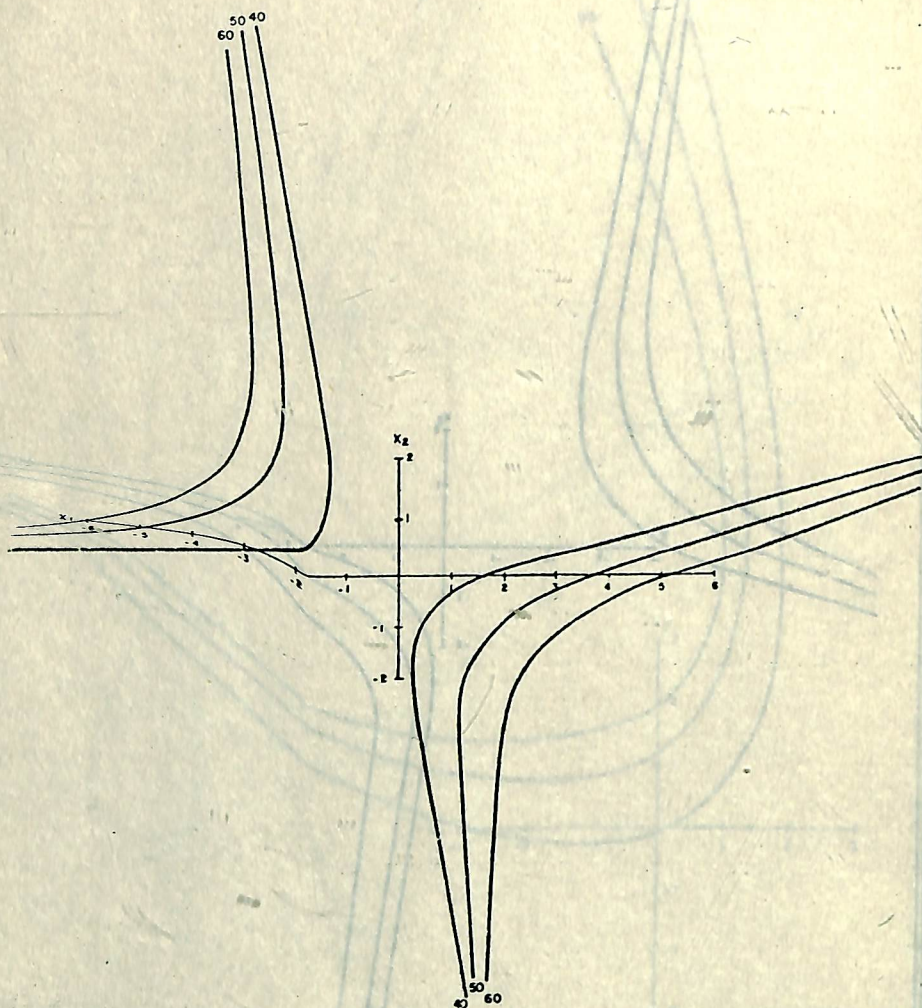


FIGURA 9

% DE RETENCION DE AZUFRE CON LA VARIABLE

$X_3 = 0$  ( $X_3 = 112,16$  GRAMOS DE CAL)



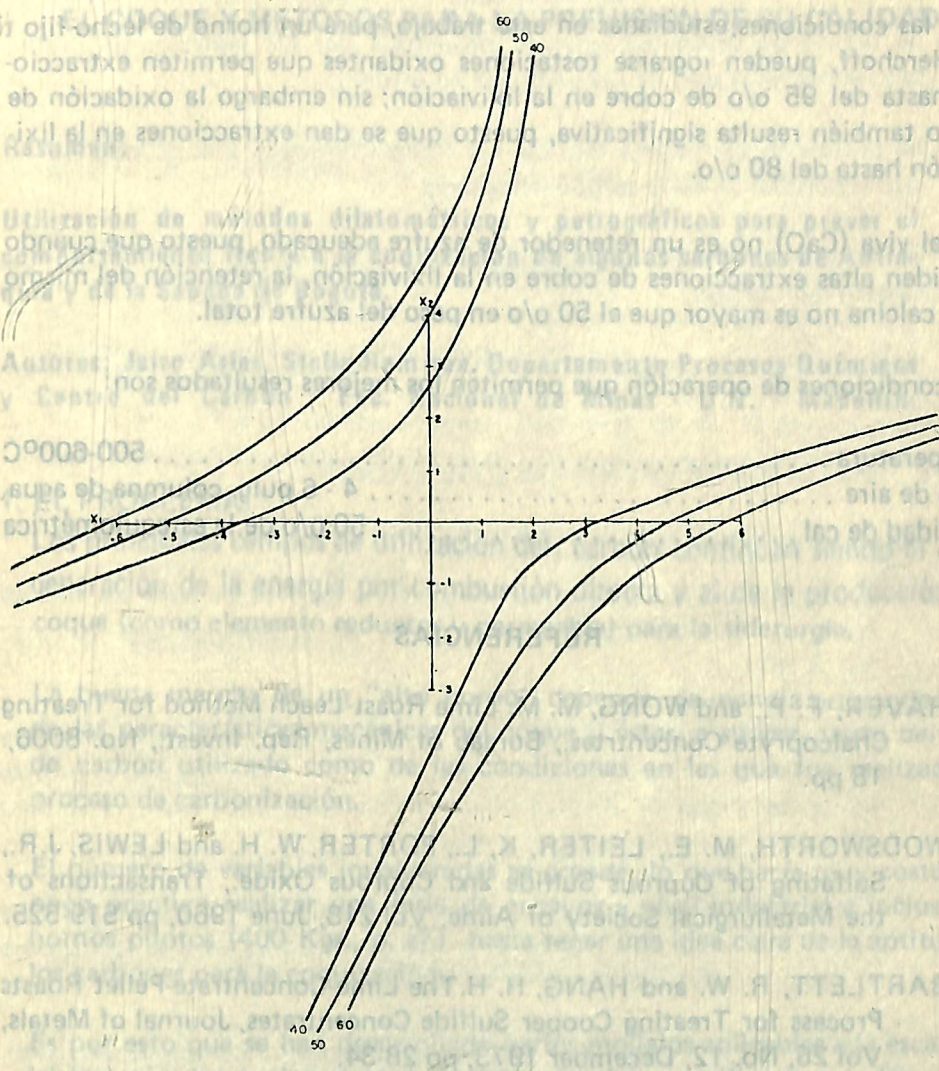


FIGURA 10

% DE RETENCION DE AZUFRE CON LA VARIABLE

$$X_3 = -2 \quad (X_3 = 67,28 \text{ GRAMOS DE CAL})$$



## CONCLUSIONES

Bajo las condiciones estudiadas en este trabajo, para un horno de lecho fijo tipo Herchoff, pueden lograrse tostaciones oxidantes que permiten extracciones hasta del 95 o/o de cobre en la lixiviación; sin embargo la oxidación de hierro también resulta significativa, puesto que se dan extracciones en la lixiviación hasta del 80 o/o.

La cal viva ( $\text{CaO}$ ) no es un retenedor de azufre adecuado, puesto que cuando se miden altas extracciones de cobre en la lixiviación, la retención del mismo en la calcina no es mayor que el 50 o/o en peso del azufre total.

Las condiciones de operación que permiten los mejores resultados son:

Temperatura .....	500-600°C
Fujo de aire .....	4 - 6 pulg. columna de agua
Cantidad de cal .....	50 o/o de la estequiométrica

## REFERENCIAS

1. HAVER, F. P., and WONG, M. M. Lime Roast-Leach Method for Treating Chalcopryte Concentrates., Bureau of Mines, Rep. Invest., No. 8006, 18 pp.
2. WODSWORTH, M. E., LEITER, K. L., PORTER, W. H. and LEWIS, J. R., Sulfating of Cuprous Sulfide and Cuprous Oxide., Transactions of the Metallurgical Society of Aime, Vol 218, June 1960, pp 519-525.
3. BARTLETT, R. W. and HANG, H. H. The Lime-Concentrate-Pellet Roasts Process for Treating Copper Sulfide Concentrates, Journal of Metals, Vol 25, No. 12, December 1973, pp 28-34.
4. COCHRAN, WILLIAM, G. y COX, GERTRUDE, M. Diseños Experimentales., México, Ed. Trillas, ed 3a., 1974, 661 pp.
5. RICKMERS, ALBERT, D. y TODD, HOLLIS, N. Introducción a la estadística., Barcelona, España, Ed. Continental S.A., 1971, 645 pp.