

OXIDACION DE SULFUROS: IMPORTANTE PROCESO DE PRETRATAMIENTO

Ing. Octavio Hinojosa C.

Carrera de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales
Universidad Técnica de Oruro

Resumen

La oxidación de minerales y concentrados, principalmente sulfuros, ha tenido, tiene y tendrá una importancia significativa en el impacto que causa en el medio ambiente y en la industria minero-metalúrgica tanto en actividades premeditadamente programadas, como operaciones de pretratamiento previo a la extracción de metales como en operaciones no programadas y que lamentablemente su oxidación genera soluciones, muchas veces, no controladas como la generación de Drenaje Acido de Roca.

Se efectúa una revisión bibliográfica de los diferentes métodos de oxidación destacando entre ellos, la oxidación hidrometalúrgica y la oxidación pirometalúrgica como procesos de pretratamiento.

Se analiza la química y la cinética de las reacciones de cada una de éstas técnicas y el aspecto ambiental; se analizan además las consideraciones de cada proceso resaltando las ventajas y desventajas.

Finalmente se concluyen con los aspectos más resaltantes tanto de la oxidación hidrometalúrgica como de la oxidación pirometalúrgica.

1. Introducción

Los procesos de oxidación pueden ser usados como un pretratamiento de minerales y concentrados sulfurosos, carbonáceos y telurios, principalmente, para incrementar la extracción del oro por técnicas hidrometalúrgicas estándar, normalmente cianuración. Estos minerales normalmente son llamados refractarios o difíciles de tratar.

En el caso de las menas sulfurosas, la oxidación puede ser necesaria para disolver algunos o todos los componentes sulfurosos con diversos fines, por ejemplo, para exponer los valores de oro y prevenir el consumo excesivo de reactivo o para transformar los acompañantes sulfurosos (como arsénico, antimonio, etc.) a un estado tal que sea más fácil su remoción.

Los métodos disponibles para la oxidación se dividen en dos categorías principales: procesos hidrometalúrgicos y procesos pirometalúrgicos; las diferentes opciones que presentan estos procesos se muestran en la figura 1.

La oxidación pirometalúrgica de sulfuros y menas carbonáceas por tostación ha sido practicada alrededor del mundo durante décadas y ha sido completamente probado; sin embargo, las emisiones de los hornos tostadores han ocasionado el aumento de severas y complejas medidas de control respecto a la legislación para la protección del medio ambiente, aumentando, en consecuencia, los costos de los procesos de tostación.

La oxidación hidrometalúrgica, desarrollada durante los últimos 35 años, es una técnica atractiva y alternativa a la tostación para muchas menas y concentrados refractarios.

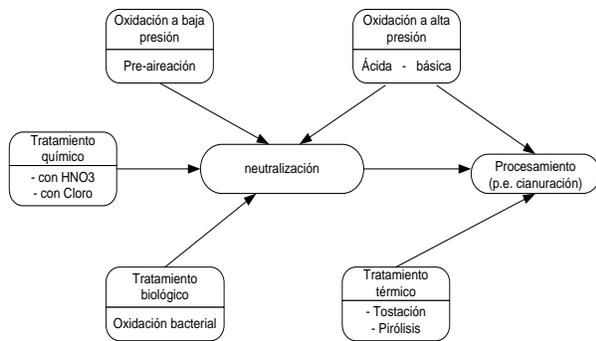


Figura 1. Opciones de procesos generales para el pretratamiento de oxidación de sulfuros.

2. Objetivos

Los objetivos del presente trabajo son:

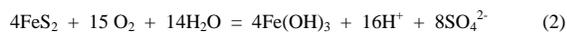
- Revisar los diferentes procesos tecnológicos que se emplean para el pretratamiento de oxidación de minerales y concentrados sulfurosos.
- Analizar cada uno de los procesos resaltando los aspectos positivos y negativos de los mismos.

3. Oxidación hidrometalúrgica

3.1. Oxidación a baja presión

El oxígeno disuelto en una solución, bajo condiciones normales, es capaz de oxidar algunos minerales sulfurosos. Esta oxidación se puede aplicar a un bajo costo, como por ejemplo en la preaireación de minerales sulfurosos antes de la lixiviación por cianuración, oxidando y/o pasivando las superficies, evitando un consumo no productivo de reactivo. Naturalmente que este tipo de oxidación es, a menudo, capaz de oxidar solamente la superficie del mineral.

La pirita, arsenopirita y calcopirita son relativamente estables en soluciones oxigenadas en un amplio rango de pH; la pirrotita y marcasita son menos estables y se oxidan a Fe(III) como hidróxidos en cima de pH 2, aproximadamente^{(1), (2)}:



El ácido generado reacciona con la sal del metal alcalino disponible en la mena para precipitar yeso u otra especie sulfato. Normalmente, la oxidación se realiza en el rango de pH 8-11, aunque el pH no parece ser crítico.

La cinética del grado de oxidación depende de la *transferencia de masa de oxígeno a la superficie del mineral*, el cual es función, principalmente, de la concentración de oxígeno disuelto, *grado de mezcla* y

temperatura. La concentración de oxígeno disuelto se puede aumentar, aumentando la presión parcial del oxígeno en el gas usado; por ejemplo, el uso de oxígeno puro aumenta la presión parcial del oxígeno por un factor de 5, aproximadamente. La temperatura creciente disminuye la solubilidad de oxígeno pero aumenta la solubilidad del mineral sulfuroso; por ello, normalmente, no se justifican económicamente las temperaturas elevadas para la pre-aereación, salvo procesos de desinfección con cloro para acelerar la cinética. El grado de agitación también puede ser importante, mejorando el transporte de la masa de oxígeno a través de la interfaz gas-líquido.

Entre las ventajas de la oxidación a baja presión, o “pre-aireación”, se puede indicar que: es un proceso económico y ambientalmente compatible; aunque las desventajas hacen que su aplicación sea bastante limitada ya que solo puede oxidar la superficie del mineral y se puede aplicar solo con minerales semi-refractarios.

3.2. Oxidación acida a alta presión

Los minerales sulfurosos pueden ser descompuestos con rapidez en medio ácido, y más rápidamente a temperaturas y presiones elevadas usando oxígeno como principal oxidante. Las especies Fe(III) que se forman, juegan un papel importante en muchas de las reacciones de oxidación. La reacción es realizada en reactores de presión convenientes llamados autoclaves que son capaces de resistir las altas temperaturas y presiones requeridas.

En la figura 2, se muestra un esquema de los pasos que se siguen en este proceso.

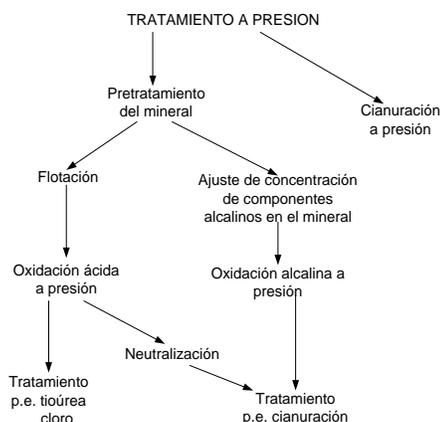
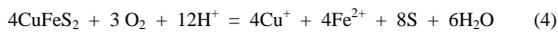


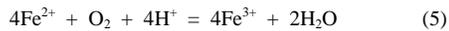
Figura 2. Esquema del pretratamiento de oxidación a presión.

La química de las reacciones muestra que en condiciones fuertemente ácidas (pH < 2), temperaturas encima de 100 °C y en presencia de oxígeno disuelto, las reacciones

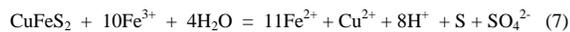
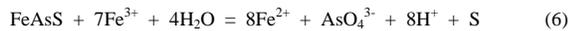
de oxidación de la arsenopirita y calcopirita, sólo por citar algunos como ejemplos, son^{(3), (4)}:



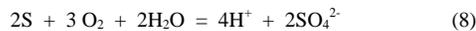
Además, las especies Fe(II) se oxidan a Fe(III), de la siguiente forma:



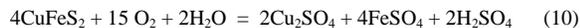
Las especies Fe(III) también son fuertes agentes oxidantes que ayudan en la oxidación de los sulfuros:



Todas las reacciones de oxidación de los sulfuros arriba anotadas, generan azufre elemental que debe eliminarse para evitar la formación de capas sobre la superficie de los sulfuros por una parte y por otra la aglomeración de partículas de sulfuros; esto se logra operando a temperaturas encima de 160 °C, en las cuales el azufre se oxida irreversiblemente a sulfato:



En la práctica son aplicadas temperaturas de 180-225 °C, y las reacciones globales de oxidación son^{(3), (4)}:



Cualquier carbonato en la mena, por ejemplo caliza o dolomita, reacciona vigorosamente con el ácido sulfúrico⁽⁵⁾:



El anhídrido carbónico formado reduce la eficiencia de oxidación reduciendo la presión parcial de oxígeno, por ello, a menudo, es beneficioso descomponer de antemano por lo menos una porción de los minerales de carbonato.

La cinética de la proporción de oxidación de los sulfuros en sistemas presurizados es generalmente dependiente de: La transferencia de masa de oxígeno a la superficie mineral, normalmente la proporción que controla los pasos de la transferencia de oxígeno a través de la oxígeno, temperatura de la pulpa y grado de agitación; la presión parcial del oxígeno es función de: la proporción de oxígeno alimentado, la composición del gas alimentado, la cantidad de carbonatos en el material y la presión total del sistema. Típicamente las presiones parciales del oxígeno de 150-700 kPa, son aplicadas con presiones totales entre 1,500 y 3,200 kPa. En la tabla 1, se resumen las condiciones de operación de oxidación para varios sistemas comerciales.

La temperatura, la razón de oxidación se incrementa con la temperatura creciente; sin embargo, los requerimientos de presión también aumentan con la temperatura creciente y se torna difícil y complicado diseñar y operar sistemas de oxidación en estas condiciones; por ejemplo, la oxidación a una temperatura de 250 °C requerirá una presión de operación de 6,200 kPa, aproximadamente; entonces, será importante mantener temperaturas de operación y presión en niveles suficientes para evitar la formación de azufre elemental⁽⁶⁾.

TABLA 1.- Condiciones de operación de oxidación a presión en plantas comerciales.⁽¹⁾

PLANTA	MCLAUGHLIN	MERCUR	SAO BENTO	GOLDSTRIKE	GETCHELL
País	USA	USA	Brasil	USA	USA
Tipo del medio	ácido	básico	ácido	ácido	ácido
Material alimentado	mineral	mineral	concentrado	mineral	mineral
Alimentación (TMPD)	2450	720	240	1360	2500
Tamaño de partícula (% < 75 micrones)	80	75-80	90% -44 µm	-	80
% azufre en el sulfuro	3.0	0.95	18.0	1.7	2 - 4
% CaCO ₃	-	16.0	8.0	3.5	1.5 - 7.5
% carbón orgánico	-	0.3	-	0.75	0.4
Presión total (kPa)	1700-2200	3200	1600	2500-3000	3200
Presión oxígeno (kPa)	140-280	380	-	340	700
Temperatura (°C)	180	220	190	225	210
Tiempo de reten. (min)	90	112	120	75	90
% sulfuro oxidado	> 85	> 70	-	86-97	-

La concentración del ácido, debe proporcionarse al sistema suficiente ácido libre para mantener las especies férricas en solución evitando, de esta manera, la precipitación excesiva en la autoclave y mantener un potencial de oxidación satisfactorio. Concentraciones ácidas excesivamente altas son innecesarias por los altos costos que significan neutralizar estas soluciones. Típicamente, la concentración del ácido se mantiene sobre 10 g/l H₂SO₄^{(1), (6)}.

El potencial de la solución, el potencial eléctrico de la pulpa oxidada descargada de una autoclave es una medida de la fuerza de reacción y proporciona una buena indicación de la magnitud de oxidación; varias plantas comerciales de oxidación a presión usan este proceso para el control de la oxidación. Una pulpa/solución con un potencial de 480 mV, es equivalente a una relación Fe(III):Fe(II) en proporción de 10:1, que indica que se ha logrado un alto grado de oxidación^{(1), (6), (7)}.

El grado de agitación, es necesaria una adecuada agitación para asegurar que la pulpa, en la autoclave, tenga buena temperatura y buenas propiedades de transferencia de masa. Las condiciones de agitación también afectan la proporción de absorción de oxígeno; el incremento de la intensidad de agitación aumenta la dispersión y retención de burbujas de oxígeno en la pulpa.

La densidad de pulpa óptima para la oxidación a presión es, principalmente, un compromiso entre minimizar el tamaño del reactor y aumentando al máximo la transferencia de masa de oxígeno. Sin embargo, la formación de azufre elemental y las características de la mena influyen en la opción de la densidad de pulpa de operación; para menas sulfurosas bajas en azufre (<2% S), la formación de azufre no es un problema y pueden usarse pulpas con 45-55% sólidos; por el contrario, sulfuros con altos contenidos de azufre, como los concentrados de flotación, pueden usar pulpas con 30-40% sólidos y a veces más bajos como 10-15% sólidos. En forma similar menas que contienen carbonatos pueden también necesitar ser tratadas a bajas densidades a fin de evitar la formación del gypsum (yeso)^{(1), (8)}.

El tamaño de partícula, el incremento de la oxidación de los sulfuros aumenta con el aumento de la superficie específica de los sulfuros, reduciendo, inclusive, los tiempos de residencia. El tamaño de partícula es función de costos de conminución y aumentan significativamente a medida que los tamaños de partícula son más finos; por el contrario los tiempos de retención son menores; un estado óptimo se puede obtener con las espumas de flotación que normalmente son de granulometría fina. Se obtienen buenos resultados de oxidación a presión cuando la mena es molida de 70-80% -75 micrones, aunque se conoce un circuito comercial que trata concentrados sulfurosos en Sao Bento, Brasil, 80% -38 micrones.

Comportamiento de otras especies, metales base de los sulfuros también se disuelven en medios severamente oxidados y permanecen en la siguiente solución de oxidación; esta situación les permite ser removidos parcialmente, por el proceso de separación sólido-líquido y la solución tratada, antes de que la fase sólida pase a una próxima etapa como cianuración por ejemplo. El arsénico y antimonio pueden ser precipitados de la solución si están presentes suficientes iones férricos. Una proporción de 1:1 de Fe:As/Sb puede ser suficiente para precipitar la mayor parte de estos iones.

Luego de preparar la alimentación y oxidar la misma, la neutralización de las soluciones y precipitación son detalles importantes en este proceso, para ello se “deja caer” la presión de la pulpa hasta la atmosférica para neutralizar y ajustar el pH de 10.5 – 11.0, en el caso de una eventual cianuración. Se presentan dos opciones principales que son: La pulpa oxidada se neutraliza directamente y se realizan una o más etapas de separación sólido-líquido y los productos se neutralizan independientemente.

La primera opción es la más simple; sin embargo, puede ocurrir la precipitación de especies disueltas al elevar el pH y perjudicar en el paso posterior de una lixiviación; además esta opción no permite reciclar el ácido generado durante la oxidación.

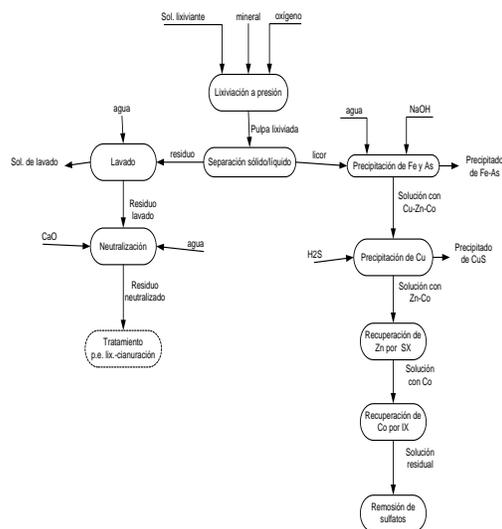


Figura 3. Flujograma de tratamiento para la recuperación de los metales base a partir de soluciones ácidas de oxidación a presión⁽⁹⁾.

La segunda opción permite manejar una proporción más grande de la solución previa a la neutralización y precipitación; esta situación reduce la cantidad de ácido a ser neutralizado y permite reciclar soluciones ácidas para etapas de pretratamiento antes de la oxidación. Especies que se disuelven en la autoclave como Fe, Al, Mg, As, Sb y muchos otros metales base, pueden precipitarse de las

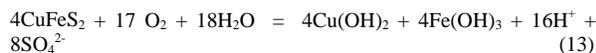
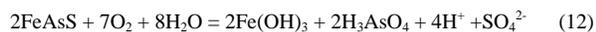
soluciones y ser dispuestas independientemente, evitando la formación de precipitados en la superficie y alrededor de las partículas de la mena^{(7), (8)}. Una de las varias técnicas de esta operación se puede apreciar en el flujograma de la figura 3.

Entre las ventajas de la oxidación ácida a alta presión se tienen: los tiempos de oxidación son realmente cortos, son procesos autógenos cuando el contenido de azufre es mayor a 4%; las desventajas son: cuando tiene carbonatos requiere pretratamiento, a pesar de las varias etapas no se logra oxidar totalmente los sulfuros, menas con más de 10% de azufre forman azufre elemental, los equipos y costos de instalación son caros, la neutralización y tratamiento de soluciones es también caro, sino se manejan adecuadamente los efluentes son potenciales contaminantes ambientales.

3.3. Oxidación no ácida a alta presión

La oxidación no-ácida a presión usa condiciones similares de temperatura, presión y oxigenación que el proceso ácido, descrito en la sección 3.2, pero opera en condiciones neutras o el pH ligeramente alcalino. El proceso es aplicable al tratamiento de menas refractarias que contienen grandes cantidades de carbonatos y consumidores de ácido y tienen bajos contenidos de sulfuros y por consiguiente menos convenientes a los procesos de oxidación ácida.

En soluciones alcalinas y neutras y en presencia de oxígeno disuelto la arsenopirita y calcopirita, sólo por citar algunos como ejemplos, se oxidan como sigue:



La formación de óxidos/hidróxidos insolubles de metales pueden cubrir la superficie de los minerales sulfurosos reduciendo su solubilidad y la magnitud de oxidación de los sulfuros. Este problema se acrecienta con el aumento de los sulfuros, por consiguiente este tratamiento satisface materiales bajos en azufre.

Los carbonatos, prácticamente, no reaccionan en medios neutros o alcalinos, aunque ellos pueden ayudar neutralizando el ácido que se genera por las reacciones de oxidación de los sulfuros. El anhídrido carbónico que se forma en cualquier magnitud reduce la eficacia de oxidación de manera similar a lo descrito en el proceso ácido. Una ventaja de la oxidación no-ácida es que, bajo estas condiciones, no se forman jarositas y las recuperaciones del o los elementos valiosos son altas cuando se tratan directamente por cianuración luego de la oxidación.

Los factores que afectan la cinética son muy similares a los que afectan la oxidación ácida a presión y los

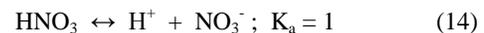
resultados que se logran son similares a los que se muestran en la tabla 1. Pueden ser necesarias presiones totales más altas para lograr presiones parciales de oxígeno deseadas a partir de menas con altos contenidos de carbonatos que generan grandes volúmenes de anhídrido carbónico que diluye la atmósfera en la autoclave.

Esta técnica también ofrece ventajas y desventajas como las anteriores; entre las primeras se resaltan: es más económico que el proceso ácido a presión, es ideal para menas con más del 10% de CO_3 y menores a 2% de azufre, la neutralización de las soluciones es más rápida y ambientalmente es un tanto más compatible que el proceso ácido; entre las segundas se mencionan: su tratamiento es muy específico a determinados tipos de minerales, no es adecuado para sulfuros con más de 2% de azufre y requiere presiones totales más elevadas.

3.4. Oxidación con ácido nítrico

El uso del ácido nítrico como oxidante en el tratamiento de menas refractarias de piritita y arsenopirita se ha investigado desde principios de los años 80, genera potenciales que proporcionan cinéticas más rápidas. Varios procesos han sido patentados y se han desarrollado variantes de magnitud pero ninguno de estos procesos se ha usado comercialmente.

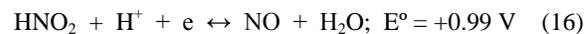
Las reacciones químicas involucradas en los procesos de oxidación con ácido nítrico son, generalmente, similares. El ácido nítrico se disocia completamente en el agua como sigue:



El ión nitrato producido es un agente oxidante que puede sufrir una variedad de reacciones redox, siendo la principal:



Las especies nitrito producidas en (15) pueden, posteriormente reducirse de acuerdo a:



Las especies nitrato y nitrito son fuertes agentes oxidantes, capaces de oxidar los sulfuros en una serie de reacciones complejas. El producto principal de la reducción es el óxido nitroso (NO); también se producen cantidades menores de dióxido de nitrógeno (NO_2), óxido de dinitrógeno (N_2O) y nitrógeno (N_2). El óxido nitroso que se genera en la fase gaseosa reacciona rápidamente en una atmósfera rica en oxígeno para producir el dióxido de nitrógeno:



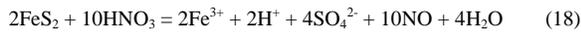
El dióxido de nitrógeno producido es muy soluble en el agua y puede ser atrapada en una etapa de lavado para

producir los ácidos nitroso y nítrico, regenerando los reactantes.

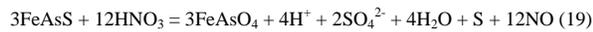
El uso de los iones nitrato-nitrito, para la oxidación de sulfuros, tienen varias ventajas en relación al uso del oxígeno, estas son:

- La alta solubilidad del dióxido de nitrógeno en el agua,
- La habilidad de regenerar el oxidante en la fase gaseosa, y
- Un alto potencial de reducción que se traduce en una oxidación más rápida.

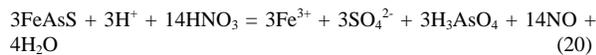
La reacción de la oxidación simplificada para la oxidación de la pirita es como sigue:



Esta reacción procede rápidamente por encima de temperaturas de 60 °C y de bajo de pH 1.7^{(10), (11), (12)}. La descomposición de la arsenopirita en ácido nítrico genera azufre elemental:



Más del 70% del azufre de los sulfuros puede formar azufre elemental en lugar de especies de sulfatos solubles. La formación de azufre puede reducirse cuando se aumenta la concentración ácida libre que se produce a través de la reacción o con la adición, de acuerdo a:



La cinética de oxidación por el ácido nítrico es fuertemente dependiente de la temperatura y la concentración del ácido. La proporción de oxidación de sulfuros finamente molidos a 200 °C es aproximadamente el doble que a 100 °C. Los tiempos de oxidación requeridos para diferentes materiales, obviamente son diferentes y dependen de muchos factores, entre ellos, de la distribución del tamaño de grano y la cantidad de azufre. La ventaja de operar a temperaturas altas es la eliminación de la formación del azufre elemental y sus problemas asociados, sin embargo este parámetro depende de la mineralogía del material a ser oxidado.

Se han propuesto varios flujogramas para el proceso de oxidación de sulfuros con ácido nítrico, muchos de éstos son muy complejos y se han diseñado específicamente para la oxidación de determinadas menas y concentrados. El objetivo mayor, de este proceso, es descomponer el sulfuro en especies manejables y estos procesos deben, necesariamente, tomar en cuenta lo siguiente:

- Las colas del proceso deben cumplir con las regulaciones medio-ambientales con respecto al nitrato y las especies de arsénico disueltas.
- Cualquier descarga gaseosa a la atmósfera debe obedecer a regulaciones medio-ambientales respecto a las emisiones de NO_x y otros gases.

Todos los procesos desarrollaron etapas bastante similares, colocaron las configuraciones ligeramente diferentes y operaron en condiciones también diferentes. Un esquema "genérico" del proceso simplificado se muestra en la figura 4. Las condiciones de operación, de los tres procesos patentados con ácido nítrico, se muestran en la tabla 2.

TABLA 2. Condiciones de operación para varios procesos de oxidación con HNO₃.

PROCESO	TEMPERATURA (°C)	PRESIÓN PARCIAL DE OXÍGENO, (kPa)	CONCENTRACIÓN. HNO ₃
ARSENO	60 – 80	100 – 170	140-180 g/l
NITROX	85 – 95	Atmosférica	10% en peso
REDOX	195 - 210	345	70-110 g/l

A las bajas temperaturas de los procesos Arseno y Nitrox, la oxidación del azufre elemental es por las especies nitrato/nitrito. El proceso Redox es efectivo en la oxidación a presiones elevadas condiciones en las cuales no se forma el azufre elemental.

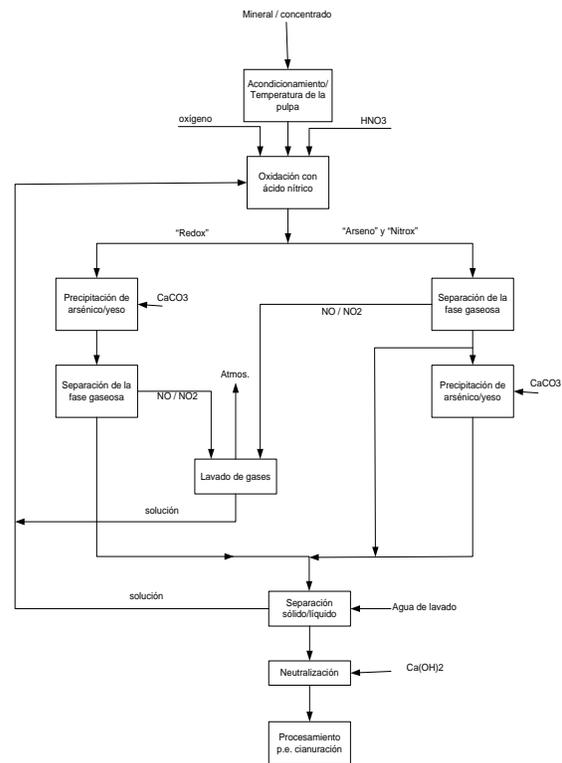


Figura 4. Flujograma simplificado de oxidación de sulfuros con ácido nítrico.

Las ventajas que ofrece este proceso son: puede trabajar a presión atmosférica, se puede usar aire en lugar de oxígeno, la fijación del arsénico en forma de arsenato férrico estable, en posteriores etapas se logran elevadas recuperaciones de los elementos valiosos; entre las desventajas se mencionan: excesiva formación de CaCO_3 , frecuente formación de azufre elemental, proceso caro tanto en instalaciones como en operación, requiere de un riguroso control ambiental en la emisión de efluentes gaseosos principalmente, solo se usa en pequeñas plantas piloto.

3.5. Oxidación con cloro

Las soluciones acuosas de cloro tienen una fuerte capacidad de oxidación y han sido usadas ampliamente como oxidante para el agua y en el tratamiento de residuos.

El gas cloro es muy soluble en agua y se disuelve para formar ácido clorhídrico y ácido hipocloroso:



El ácido clorhídrico es un ácido fuerte que se disocia completamente en soluciones acuosas:

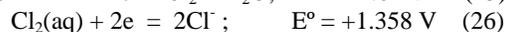


El ácido hipocloroso es un ácido débil:

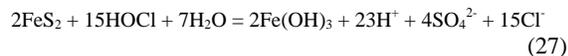


que predomina a pH menor a 7.5.

Las dos medias reacciones para la ecuación (22) pueden ser escritas de acuerdo a⁽¹³⁾:



Las especies HOCl y $\text{Cl}_2(\text{aq})$ son fuertes agentes oxidantes, el primero se prefiere para oxidar especies de carbón y sulfuros. El cloro acuoso oxidará, normalmente, a todos los sulfuros. La reacción para la oxidación de la pirita está dada por:



Los otros sulfuros reaccionan en forma similar y el azufre se oxida rápidamente a sulfato en condiciones fuertemente oxidantes. Los minerales de arsénico se descomponen para formar tricloruro de arsénico que puede precipitarse y recuperarse como un producto estable. Los factores que afectan la proporción de oxidación de los sulfuros son similares a otros procesos; es decir, mineralogía de la mena, tamaño de grano, etc.

La cloración no es un método económico para el tratamiento de sulfuros por el excesivo consumo del cloro. Por ejemplo una mena que contiene 1% de azufre,

en una mena de pirita por ejemplo, consumirá 82 kg/t para oxidarse completamente. La misma cantidad de azufre en pirrotita consumirá 100 kg Cl_2 /t. Por esta razón, la cloración se restringe al tratamiento de minerales con bajos contenidos de azufre, menores a 0.5%; minerales con contenidos mayores deben recurrir a otros procesos de oxidación como la preaireación, oxidación a presión o tostación⁽¹³⁾.

Las ventajas de este proceso: se logran muy buenas oxidaciones, ideal para minerales carbonáceos, los tiempos de oxidación son relativamente cortos; entre las desventajas resaltan: no es apta para sulfuros por el alto consumo de cloro, requiere de pretratamiento cuando la mena tiene más del 0.5% de azufre, requiere de materiales especiales para evitar la alta corrosividad, los efluentes deben ser estrictamente controlados porque no son compatibles con el medio ambiente.

3.6. Oxidación biológica

La oxidación biológica se ha usado inconscientemente, a escala comercial, desde los inicios de 1900s, para lixiviar en pilas y vertederos menas pobres de cobre. No fue sino hasta mediados de los años '50 que fue reconocido el efecto catalizador de las bacterias en reacciones de oxidación de minerales. Desde entonces se ha realizado extensa investigación en el campo de la oxidación bacteriana de sulfuros en afán, principalmente de recuperar valores auríferos de menas refractarias sulfurosas. El proceso tiene un potencial interesante por los bajos costos de operación y tecnología amigable con el medio ambiente comparando con la tostación y oxidación a presión.

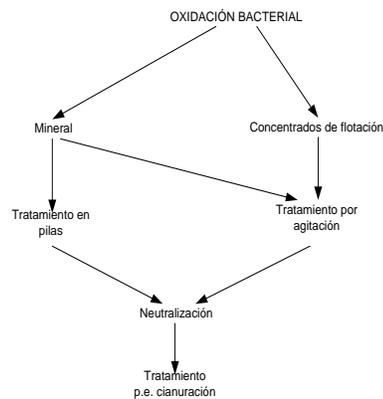
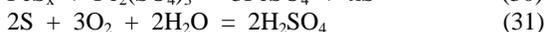
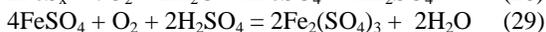


Figura 5. Opciones de tratamiento de oxidación biológica.

En cuanto a la química de las reacciones se debe indicar que hay muchos tipos de bacterias naturalmente ocurriendo capaces de catalizar las reacciones de oxidación de minerales. El género Thiobacilli (thio y ferro-oxidans) es el más conveniente para la oxidación de menas y concentrados sulfurosas, éste se desarrolla cerca de temperaturas ambiente de 35-45 °C.

Las bacterias derivan la energía de la oxidación del azufre y especies de hierro, ellas también requieren de oxígeno, carbono y nitrógeno para apoyar las reacciones de oxidación y para el crecimiento celular. Estos nutrientes deben proporcionarse a partir de la mena de alimentación o como reactivo químico y la adición de aire. Las bacterias operan mejor en rangos de pH de 1.0 – 1.8.

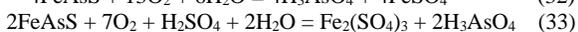
Las reacciones de oxidación para un mineral genérico de sulfuro férrico (FeS_x) en medio ácido, están dadas de acuerdo a:



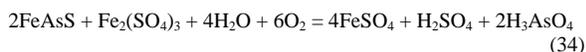
Las reacciones (29) y (31), proceden completamente por catálisis bacterial y no procederán, en ningún grado apreciable en ausencia de bacterias activas en condiciones ambientales. La reacción (30), es esencialmente química con pequeña o ninguna actividad bacteriana; sin embargo hay evidencias que sugieren que la reacción (28), procede más rápidamente en presencia de bacterias. El papel de las bacterias en la oxidación y remoción del azufre elemental producida por la reacción (30), es la más importante desde el punto de vista del azufre ya que si no es removida se forman capas en la superficie del sulfuro impidiendo la oxidación completa del mineral.

Las reacciones (28) a (31), de una manera general, se pueden aplicar para todos los sulfuros de hierro, principalmente pirita, marcasita y pirrotita. Por ejemplo, las reacciones químicas para la arsenopirita son las siguientes^{(13), (14)}:

Catalizado por bacterias:



Reacción netamente química:



La oxidación bacteriana es el único proceso que puede operarse para lograr una oxidación parcial y controlada de los sulfuros. Esto no es posible con la tostación y es más difícil en la oxidación a presión. La oxidación parcial no sólo reduce los requerimientos de oxígeno y la transferencia de calor del sistema, sino que también tiene el beneficio de producir menos ácido y como consecuencia de ello, menos requerimientos para la neutralización y menos costos de operación.

Los factores que más incidencia tienen en la cinética de la oxidación biológica son:

Mineralogía de la mena, cada mineral sulfuroso tiene una susceptibilidad de oxidación biológica diferente y por consiguiente la proporción de oxidación de los diferentes minerales varía considerablemente. En la tabla 3 se

muestra la susceptibilidad relativa de oxidación bacteriana de varios minerales sulfurosos.

TABLA 3. Susceptibilidad relativa de varios minerales sulfurosos a la oxidación bacterial⁽¹⁾.

DECREMENTO	MINERAL
Decremento de la susceptibilidad de oxidación biológica	Pirrotita
	Tetrahedrita
	Galena
	Arsenopirita
	Escalerita
	Pirita
	Enargita
	Marcasita
	Calcocita
	Bornita
	Covelina
	Calcopirita

Factores que afectan la actividad bacteriana: Temperatura, la actividad bacterial y la proporción de su crecimiento es fuertemente dependiente de la temperatura óptima y del tipo y grado de adaptación de las bacterias a determinadas condiciones de temperatura. Para el género de bacterias thiobacillus, el rango óptimo de temperatura está entre 35-37 °C, algunas clases de thiobacillus se han adaptado para operar en rangos de temperaturas de 42-45 °C, que tienen la ventaja de reducir la refrigeración cuando se tratan materiales con alto contenido de azufre como los concentrados de flotación.

pH, el rango de pH óptimo para el crecimiento bacterial, ha demostrado estar entre 2.3 y 2.5; sin embargo, normalmente se usan pHs de 1.0-1.8, que posibilitan proporciones máximas de oxidación previniendo, además, la formación y precipitación de jarositas indeseables, durante la oxidación.

Densidad de pulpa, los requerimientos de la capacidad (volumen) de los reactores para la biooxidación y consecuentemente la economía del proceso son favorecidas por altas densidades de pulpa. Sin embargo, la máxima densidad de pulpa contrasta con las limitaciones de la transferencia de masa de oxígeno; es decir, que este requerimiento se incrementa en la medida en que se incrementa la densidad de sólidos y el contenido de azufre; sistemas de biooxidación que tratan típicamente concentrados sulfurosos operan con densidades de pulpa de 10-25% sólidos; mientras que minerales pueden operar con densidades de pulpa un tanto más altas, 25-35% sólidos y que incluso pueden elevarse hasta 40% sólidos, dependiendo de los bajos contenidos de azufre y los bajos requerimientos de oxígeno.

Potencial de la solución y proporción de Fe^{2+}/Fe^{3+} , ambos componentes proporcionan información útil respecto a la actividad de las bacterias y de la eficiencia de la biooxidación en general. Normalmente, potenciales de solución de 670 mV, caracterizan a soluciones con pobre actividad bacteriana y/o alta proporción de Fe^{2+}/Fe^{3+} (por ejemplo, a inicios de un circuito), y 950-980 mV muestran alta actividad bacteriana y baja proporción de Fe^{2+}/Fe^{3+} .

Adaptación y efecto de otras especies en la solución, las bacterias tienen la habilidad de adaptarse a condiciones cambiantes. Cuando a un determinado género de bacteria se presenta un nuevo tipo de alimento, por ejemplo mineral o concentrado sulfuroso fresco, la bacteria necesitará tiempo para adaptarse al material. Este proceso puede tomar desde 2 a 3 días o varios meses, dependiendo de la mineralogía del material y las condiciones de la solución; bacterias completamente adaptadas, que son provistas con adecuado azufre en la alimentación, logran proporciones de oxidación cerca del máximo. Cuando la fuente de azufre se agota las bacterias entran en una fase inactiva y la tasa de oxidación declina; por ello es recomendable operar en circuito continuo; los cambios en el sólido o la composición de la fase líquida pueden reducir la actividad bacteriana, en algunos casos muy severamente; pero, las bacterias normalmente pueden adaptarse relativamente rápido a las nuevas condiciones; por tanto se recomienda minimizar la frecuencia de estos cambios para mantener una cinética de oxidación aceptable.

Requerimientos de nutrientes, los requerimientos de nutrientes varían en función de la composición del material de alimentación, de la fuente del agua y de las condiciones de la solución. Se suministra suficiente carbón en forma de dióxido de carbono en el aire para la conversión en energía y el crecimiento de las células; además las bacterias requieren de nitrógeno y fósforo.

Concentración de oxígeno disuelto y transferencia de masa de oxígeno, hay dos límites importantes de oxígeno disuelto asociados con la oxidación bacteriana de sulfuros. El primero considera los requerimientos de oxígeno para la oxidación del sulfuro, generalmente ya se pueden lograr resultados aceptables con concentraciones de oxígeno disuelto de >4 mg/l; el segundo límite está asociado con la actividad bacteriana, debajo de un valor crítico que la experiencia industrial ha mostrado está en el rango de 0.5-1.0 mg/l, las bacterias entran en una fase inactiva y la oxidación se torna lenta hasta que sean restaurados los niveles adecuados de concentración de oxígeno disuelto. Normalmente se usa aire como fuente de oxígeno ya que además esta fuente contiene la cantidad necesaria de anhídrido carbónico para el crecimiento celular bacteriano.

El tamaño de grano, en las reacciones químicas, la proporción de oxidación depende del tamaño de partícula.

El tamaño mínimo a la cual la biooxidación se puede realizar está generalmente limitado por las propiedades de establecimiento de los productos oxidados, desde la separación de fases de la pulpa para una posterior neutralización de los productos ácidos y la preparación de la pulpa para una posterior lixiviación por cianuración. Los rangos de tamaño de partícula que se requieren son los mismos que los requeridos en la práctica para una lixiviación por cianuración por agitación, es decir, 70-80% -200 mallas Tyler (75 micrones).

Es el proceso tecnológico que mayores ventajas presenta: es más económico que otros procesos (tostación por ejemplo), es el único proceso que puede operar para lograr una oxidación parcial y controlada de sulfuros, es fácil su implementación y agrandamiento de la planta, es mucho más amigable con el medio ambiente, ninguna contaminación atmosférica; entre las principales desventajas están: el proceso de adaptación de las bacterias puede ser muy lento y el control de la temperatura debe ser cuidadoso.

4. Oxidación pirometalúrgica

La oxidación de sulfuros refractarios y constituyentes carbonáceos de minerales y concentrados se puede lograr por tostación en presencia de un gas oxidante como aire u oxígeno. El objetivo es producir una calcina porosa de óxidos de hierro para facilitar el mejor contacto con soluciones lixiviantes minimizando, al mismo tiempo el consumo de reactivo. Un esquema demostrativo de este proceso se muestra en la figura 6.

La tostación puede llevarse a cabo en procesos de una sola etapa o en dos etapas, dependiendo del tipo de mineral. El proceso de una sola etapa consiste en una tostación directa del material en una atmósfera oxidante. El proceso de dos etapas emplea, en una primera etapa, condiciones reductoras, originando un producto intermedio poroso seguida de una segunda etapa de tostación en atmósfera oxidante para completar la oxidación.

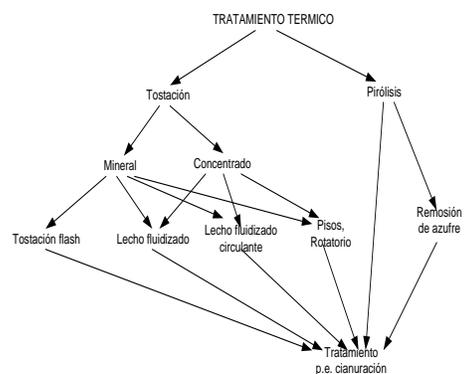
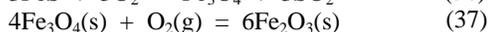
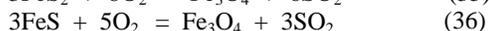
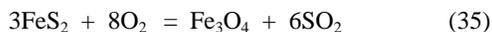
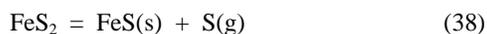


Figura 6. Opciones del proceso térmico para el pretratamiento de minerales refractarios.

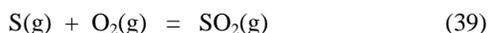
Diagramas de estabilidad de fases para el sistema Fe-S-O a diferentes temperaturas muestran que bajo condiciones oxidantes (bajo contenido de dióxido de azufre en la fase gaseosa), la pirita, marcasita y pirrotita son directamente oxidadas a magnetita y posteriormente a hematita, de acuerdo a^{(17), (18)}:



Bajo condiciones reductoras, por ejemplo atmósfera rica en dióxido de azufre, la pirita se descompone en pirrotita y azufre:

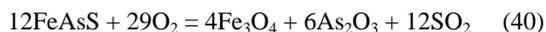


El azufre migra a la superficie de los granos del mineral de donde volatiliza, dejando una estructura porosa en la pirrotita. El azufre volatilizado se oxida rápidamente a dióxido de azufre en presencia de oxígeno:

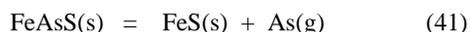


Si la tostación oxidante se lleva a cabo en dos etapas, entonces la pirrotita porosa se oxidará secuencialmente a magnetita y hematita, como se muestra en las reacciones (36) y (37). El proceso de dos etapas, si es correctamente aplicado, es muy usado para producir un producto muy poroso con un área específica muy alta.

Un análisis similar se efectúa con los otros sulfuros, la arsenopirita por ejemplo, bajo condiciones oxidantes, es decir, un volumen bajo de dióxido de azufre, inclusive a temperaturas bajas, reacciona formando magnetita:



La magnetita formada es oxidada, posteriormente, a hematita. Bajo condiciones reductoras, atmósfera rica en dióxido de azufre, la arsenopirita se descompone en pirrotita y arsénico:



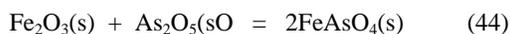
En una segunda etapa de tostación, la pirrotita se oxida a magnetita y posteriormente a hematita, como en el caso de la oxidación de la pirita. El arsénico volatilizado se oxida rápidamente a trióxido de arsénico en presencia de oxígeno:



Dependiendo de las condiciones de tostación, el trióxido de arsénico puede ser oxidado a pentóxido de arsénico:



Esta reacción es significativa si se toma en cuenta que puede originar una reacción indeseable entre la hematita y el pentóxido de arsénico para formar arsenato férrico que es un sólido estable y no poroso:



La formación de pentóxido de arsénico se minimiza tostando a una atmósfera ligeramente deficiente en oxígeno, aunque debe proporcionarse suficiente oxígeno para permitir que el arsénico primario y el azufre se oxiden.

La eficiencia de tostación, es fuertemente dependiente de la cinética de tostación, principalmente de la temperatura, presión parcial de oxígeno y tamaño de partícula.

Temperatura y composición de la fase gaseosa, la proporción de volatilización y oxidación del azufre y minerales de arsénico se incrementa con el incremento de la temperatura y el incremento de la presión parcial de oxígeno en la fase gaseosa. A bajas temperaturas (<400-450 °C) las proporciones de las reacciones de la pirita y arsenopirita son muy lentas, proporciones aceptables sólo pueden lograrse aumentando la temperatura encima de 450-500 °C. Por otro lado, temperaturas de tostación muy altas (>700-750 °C), afectarán en el desarrollo de una estructura porosa de los óxidos de hierro; este proceso, a menudo es llamado sinterización. Los rangos de temperatura dados para cada uno de los efectos arriba descritos puede variar, dependiendo de la mineralogía, el método de tostación y las condiciones específicas de operación como el tamaño de partícula y la proporción del flujo de gas^{(17), (18), (19)}.

Distribución del tamaño de partícula, la cinética de tostación de los sulfuros se incrementa con la disminución del tamaño de partícula; consecuentemente deben diseñarse circuitos de tostación para tratar partículas en rangos de tamaño que aseguren una oxidación satisfactoria. De todas formas se debe encontrar un tamaño de grano ideal ya que partículas gruesas pueden propiciar tostaciones incompletas mientras que partículas muy finas pueden sinterizarse, aunque estas últimas pueden aglomerarse o peletizarse para minimizar el problema. El tamaño de las partículas también depende del material a ser tostado y del método de tostación. Minerales sulfurosos pueden tostarse con éxito en tamaños gruesos como 12 mm, aunque esto raramente se hace. Normalmente se muelen a rangos de tamaños en los cuales se logran los mejores resultados, por ejemplo 80% -75 micrones o -150 micrones. Los concentrados pueden ser tostados en tamaños más gruesos, por ejemplo entre 1mm y 0.25 mm, con una remolienda de la calcina si es necesario.

La calcina, producto de la tostación, debe ser enfriada y mezclarse con agua para formar una pulpa, preparación para lixiviación. Los resultados posteriores a la tostación no son buenos si en las calcinas se nota:

- La presencia de sulfuros tostados de forma incompleta.
- La presencia de óxidos de hierro compactos con baja porosidad
- Que el material o parte de él se haya sinterizado.

- d. La presencia de capas de sulfato férrico alrededor de las partículas oxidadas.

En casos extremos, todos estos factores pueden causar rechazo al proceso de oxidación por tostación y más bien elegir la ruta de una oxidación hidrometalúrgica.

La calidad y cantidad de gases de tostación son de importancia primaria por encontrarse en las legislaciones medioambientales de cada país. Los dos componentes más importantes en los gases de tostación son el dióxido de azufre y el trióxido de arsénico, sin dejar de lado emisiones potenciales como el dióxido de carbono, monóxido de carbono, mercurio, óxidos de telurio y óxidos de selenio y antimonio. También pueden regularse las emisiones de partículas que pueden contener materiales peligrosos que están sujetos a controles ambientales.

Las ventajas que ofrece este proceso son: es un proceso conocido y bastante efectivo, es apto para cualquier tipo de mineral y contenido de azufre, existen varias alternativas de uso de equipos, proceso generalmente exotérmico; las desventajas: proceso generalmente caro, requiere de implementación adicional de limpieza de gases, las instalaciones son complejas y caras, a pesar del tratamiento de gases contamina el medio ambiente.

5. Conclusiones

De la investigación bibliográfica efectuada se puede coleccionar lo siguiente:

- La oxidación hidrometalúrgica a baja presión es la más económica pero la menos efectiva porque solamente oxida la superficie del mineral.
- La oxidación hidrometalúrgica ácida a alta presión a pesar de su afectividad en tiempos relativamente cortos no oxida completamente al mineral, sus instalaciones son complejas y caras y sus costos de operación elevados.
- La oxidación hidrometalúrgica no-ácida a alta presión es más económica que la ácida, la neutralización es más rápida, pero su tratamiento es muy específico para determinados minerales.
- La oxidación con ácido nítrico es mucho más efectiva aunque existen muy pocas plantas que usan esta técnica por ser cara tanto en sus instalaciones como en su operación.
- La oxidación con cloro no es un proceso económico para los sulfuros por el alto consumo del gas cloro, es ideal para minerales carbonáceos y los tiempos requeridos son cortos.
- La bio-oxidación es más amigable con el medio ambiente, técnicamente es un proceso que funciona y dependiendo de la adaptación de las bacterias al

mineral puede ser un proceso económico que puede no solo competir en efectividad sino desplazar a la tostación y otros.

- La oxidación térmica es el proceso más conocido y efectivo técnicamente aunque su uso cada vez se hace más restrictivo por los altos costos de producción (bajos precios de los metales) y contaminación del medio ambiente (tratamiento de gases).

6. Referencias bibliográficas

1. Hinojosa O., Oxidación de sulfuros, importante proceso de pretratamiento, Seminario (TPA 5340), Maestría en tecnología de protección ambiental, Universidad Técnica de Oruro, 2002.
2. Marsden, J. and House I., The Chemistry of gold extraction, first Edition, Ellis Horwood Limited, Gran Bretaña, 1992.
3. Peters, E., Direct Leaching of Sulfides: Chemistry and applications, Metal. Trans. 7(B), 505-517, 1976.
4. Osseo-Asare, K., Xue, T. and Ciminelli, V., Solution chemistry of cyanide leaching systems In: Precious Metals: Min. Extr. & Proc. Ed. Kudryk, Metall Soc. AIME, pp 173-197, 1984.
5. Garrels, R. and Christ, C.L., Solutions, Minerals and Equilibria, New York, pp 440, 1965.
6. Senanayake, G. & Muir, D. M., Speciation and reduction potentials of metal ions in concentrated chloride and sulphate solutions relevant to processing base metal sulphides, Metal. Trans. 19(B), 1988.
7. La Brooy, S. R., Linge, H. G. and Walter G. S., Review of gold extraction from ores, Mineral Engineering, vol 7, N° 10, pp 1213-1241, 1994.
8. Yannopoulos, J.C., The Extractive Metallurgy of gold, Van Nostrand Reinhold, New York.
9. León, J., Procesamiento de minerales refractarios de oro, 1° Conferencia Nacional sobre la Metalurgia del oro y la plata, pp 85-99, Oruro, Bolivia, 1993.
10. Simpson, W. and Sella, S., Gold and base metal recovery from a massive sulphide ore, IN: Advances in Gold and Silver Processing, Proc. Gold Tech. 4 Symp., Reno, USA, AIME, Ed. Fuerstenau, 1990.
11. Fair, K.J., et al, Options in the Nitrox Process, Proc. Int. Symp. On Gold Metall., Conc. Inst. Min. Metall., pp 279-291, 1986.
12. Beattie, M.J. and Raudsepp, R., The Arseno Process - an update, Proc. Of Annual Meeting of Canadian Institute of Min. and Metal, Ad. Montén, Canadá, 1988.
13. Beattie, M. J. and Ismay, A., Applying The Redox Process to arsenical concentrates, Journal of Metals, January, pp 31-35, 1990.