

TECNOLOGÍAS ALTERNATIVAS PARA EL TRATAMIENTO DE CONCENTRADOS COMPLEJOS DE PLOMO

Ing. Jorge Lema Patiño

Presidente de la Asociación de Ingenieros Metalúrgicos y de Materiales de Bolivia

RESUMEN

La metalurgia del plomo es una de las más antiguas. Se describen brevemente los procesos piro e hidrometalúrgicos para la extracción del plomo metálico, a partir de una variedad de concentrados. Se destacan los procesos Kivcet y Ausmelt como los más modernos. La hidrometalurgia no encuentra su aplicación económica para el tratamiento de los concentrados de plomo a diferencia de la hidrometalurgia del zinc y cobre, con el proceso INTEC, que está encontrando una amplia aceptación para la construcción de nuevas refinerías en el mundo.

ALTERNATIVAS TECNOLÓGICAS

En los Dardanelos 3000 a.C. se obtenía el metal reduciendo la galena y en Babilonia se lo empleaba para “unir” piedras talladas. En el año 60 a.C. en la China, se inventa la técnica para la fabricación de tubos de plomo utilizados como tuberías. En la cultura Inca, se conocía el oro, estaño, hierro, plomo y otros metales (1400 a 1532 d.C.). En España se utilizaban los hornos de “cuba baja” tipo retorta. Después se desarrolló el horno de cuba media empleando carbón vegetal y finalmente el horno con coque como reductor, en altos hornos, utilizado ampliamente en Europa.

El tratamiento de los concentrados sulfurados de plomo ha tenido una evolución importante:

PIROMETALURGIA:

- Horno tipo español: únicamente fue utilizado para minerales de plata.
- Horno de Cuba baja: previa tostación del mineral, altamente contaminante. En desuso.
- Alto Horno: todavía utilizado, previa sinterización del mineral. Requiere carbón coque. En la famosa fundición de La Oroya en el Perú se funde plomo desde 1928,
- Horno convertidor Boliden TBRC: mediante sinterización parcial; horno eléctrico y convertidor.

- Imperial Smelting: proceso para tratar concentrados sinterizados de zinc con plomo. Ya no es competitivo con los procesos modernos.
- QLS: Proceso continuo basado en fusión autógena “flash”, seguido por inyección de oxígeno dentro del baño. Horno rotatorio que opera en contra-corriente. Se retiró de operación en la China y en Alemania.
- CONTOP. Top Blowing. Desarrollado por Klockner. No encontró aplicación industrial para minerales de plomo. Combina el ciclón (suspensión), con el horno eléctrico de retención. Utiliza lanzas para la limpieza final de la escoria.
- Worera: Inicialmente desarrollado para la fundición de concentrados de cobre. La desulfurización se realiza mediante lanzas. La escoria fluye en contra-corriente con el bullión.
- St. Joseph: fundición directa en un convertidor. Requiere de concentrados de alta ley. El excesivo consumo de refractarios y otras causas motivaron cancelar la investigación.
- Noranda. Proceso adaptado sin éxito del sistema aplicado para los concentrados de cobre. Se alimentan los concentrados peletizados a la superficie del plomo fundido, en un horno parecido a un convertidor (alargado) Pierce Smith, con inyección de aire a través de

toberas para la progresiva conversión del mineral en plomo, en contra-corriente.

- Kivcet: tecnología moderna desarrollada en Rusia.
- Ausmelt. Aplicable en dos etapas en el mismo horno. Requiere una capacidad mínima de 30,000 tons anuales; utiliza lanza. Este proceso se aplica a una variedad de materiales: concentrados de estaño; concentrados de plomo, residuos de lixiviación. La tecnología Ausmelt produce directamente el bullión de plomo (1.100 °C), pero paralelamente una escoria rica (40 – 50% Pb), que debe ser retratada en una segunda etapa en el mismo horno (1.250 °C), con una escoria intermedia del 5% Pb que puede ser nuevamente retratada en un horno fuming separado para recuperar especialmente el zinc de esta escoria, dando una escoria final del 0.5% Pb. Este proceso no compite con el Kivcet, pero tiene la ventaja de retratar subproductos de plomo en una relación muy alta respecto al concentrado.

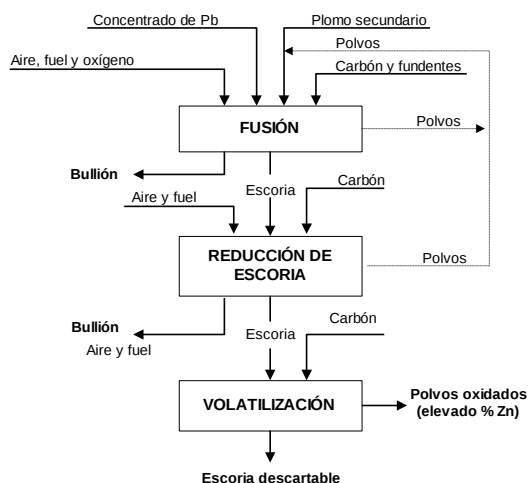


Figura 1. Flujograma del proceso Ausmelt de fusión de plomo.

- Proceso Combinado. Concebido por **Mineral Processing**, que permite la adaptación del horno ciclón a un proceso Kivcet. Según se muestra en el diagrama adjunto, es posible modificar un horno ciclón incorporando una pared divisoria que separe el ciclón con el horno eléctrico de retención de escorias. Simultáneamente los polvos volátiles del horno ciclón pueden ser reprocesados en una etapa neutra de lixiviación para recuperar residuos con plomo/zinc y plata que retornan al horno ciclón.

Con excepción de los procesos Kivcet/combinado y Ausmelt, los otros sistemas son contaminantes y no utilizan el azufre como elemento exotérmico. El horno de cuba, Boliden e Imperial Smelting, requieren de la etapa de síntesis – altamente contaminante. El proceso Imperial

Smelting está siendo eliminado y sus plantas en proceso de cierre. Este proceso requiere de carbón mineral (coque metalúrgico) y no es apto cuando los concentrados de plomo-zinc tienen contenidos de estaño (máximo 0.1%).

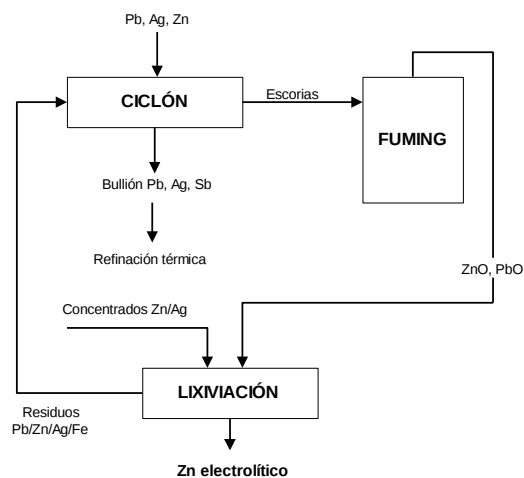


Figura 2. Sistema combinado MP

El horno QLS no ha podido cumplir con las exigencias técnicas y ha resultado un fracaso. El convertidor desarrollado por Boliden requiere de tres etapas para producir el bullión Pb/Ag.

Las características del proceso Boliden y de los otros procesos de tratamiento directo de concentrados sulfurados y/o mixtos (óxidos y sulfuros), mediante reacciones de tostación – reducción están regulados por la relación:

$$\%S \text{ en plomo (bullión)} = x \text{ pSO}_2 / \%Pb \text{ en escoria}$$

Esta determinante obliga a los procesos al tratamiento posterior de escorias altas en plomo. En el proceso Kivcet este tratamiento se lo realiza inmediatamente en la parte del horno eléctrico. Por esta razón el sistema TBRC, emplea más etapas. En la etapa del convertidor se realiza la eliminación final del azufre antes de pasar a la refinación del plomo.

En todos los procesos de fusión directa la desulfurización ocurre parcialmente mediante la fundición flash encima del baño y parcialmente por el equilibrio: tostación- reacción.

La ventaja de la tecnología Kivcet es que permite el tratamiento de concentrados complejos de plomo-plata-antimonio-zinc. Aplicada en diversas partes del mundo: Rusia., Italia, Canadá. En Bolivia (Potosí), se dispone en la fundición de Karachipampa de esta moderna y probada tecnología esperando las decisiones del gobierno para su puesta en operación mediante la incorporación de una refinería de zinc. De esta refinería se recuperan los resi-

duos de zinc/plata que recircularían al horno Kivcet junto a los concentrados de plomo.

PROCESO KIVCET

A principios de 1964, se inició la investigación del sistema Kivcet aplicado inicialmente a concentrados sulfurosos de cobre- zinc. Posteriormente en 1967, se desarrolló el horno Kivcet ZL para concentrados de plomo-zinc. En 1975, se inició la comercialización de esta tecnología. En efecto la planta piloto semi-industrial (Kazaakhstan) permitió efectuar pruebas con una capacidad de hasta 24 tons/día. En esa planta piloto se efectuaron "test" con 6.000 tons., de diversas calidades: 12 – 60% Pb; 6 – 38% Zn; 12 – 28% S. Los resultados obtenidos en esta planta fueron:

RECUPERACIÓN	%
Plomo en bullión:	95-98% (con recirculación de polvos del ciclón)
Zinc en óxidos:	75-80%
Plata en bullión:	96%
Consumo de carbón reductor:	50-90 kg/t
Oxígeno:..	
Energía eléctrica:	200-280 m ³ N
Consumo electrodos	500-800 Kwh
Gases para filtración:	3-4 kg/t
	250-500 m ³ N/t

Los resultados anteriores obtenidos durante las pruebas en la planta piloto están basados en el procesamiento de una complejidad de minerales, con una amplia relación de plomo/zinc inferior a la de los concentrados disponibles en Bolivia.

Durante las pruebas metalúrgicas para la totalidad de la producción de plomo-plata existente en Bolivia (1978) que tenían la siguiente composición: 47.96% Pb; 7.77% Zn; 3,795 g/t Ag; 3.06% Sb; 1.13% Sn; 18.68% S, los resultados obtenidos fueron:

Metal Crudo:

Pb 86.33%	Recuperación 88.59%
Ag 8.192 g/t	Recuperación 99.99%
Sb 6.32%	Recuperación 95.26%

Óxidos H. Eléctrico:

Pb 30.66%	Recuperación 10.39%
Zn 44.31%	Recuperación 89.57%

Los óxidos de la parte del shaft-ciclón recirculan con la carga fresca (aproximadamente 12% en peso).

El proceso Kivcet hace uso de varias técnicas de fundición: uso de oxígeno y principio de ciclón con fundición "suspendida". Así, el proceso de oxidación de un material de granulometría fina y su posterior reducción en un horno eléctrico se combinan en "una sola etapa". El éxito del proceso es que es altamente intensivo lo que facilita el tratamiento de

elevados rendimientos por unidad de área del horno ciclón. En la primera sección del horno Kivcet -en este caso el horno ciclón- se produce una reacción exotérmica, debido al alto contenido de azufre en los minerales sulfurados. Para que la reacción sea completamente exotérmica se requiere que el S sea > 17%. En esta primera sección (ciclón), se realiza la reacción de tostación-reducción. La carga así fundida pasa a la segunda sección del horno (horno eléctrico-retención. Cuando los concentrados tienen 17% S es necesario adicionar energía mediante el quemador a gas.

Reacciones metalúrgicas:

Sección horno ciclón

"Flash"

1. $C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)}$
2. $C_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = CO_{(g)}$
3. $S + O_{2(g)} = SO_{2(g)}$

Oxidación de sulfuros

4. $PbS + 3/2 O_{2(g)} = PbO + SO_{2(g)}$
5. $ZnS + 3/2 O_{2(g)} = ZnO + SO_{2(g)}$

Horno eléctrico

Formación de plomo metálico

6. $PbS + PbO = 3 Pb + SO_{2(g)}$

Etapas de reducción

7. $PbO + C = Pb + CO_{(g)}$
8. $PbO + CO_{(g)} = Pb + CO_{2(g)}$
9. $ZnO + C = Zn_{(v)} + CO_{(g)}$
10. $ZnO + CO_{(g)} = Zn_{(v)} + CO_{2(g)}$
11. $C + CO_{2(g)} = 2 CO_{(g)}$

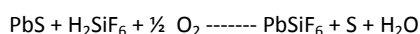
Como se aprecia en la primera parte del horno (shaft-ciclón), se produce la oxidación casi completa del mineral. Es un proceso de "tostación-fusión" a temperaturas de: 1.200 – 1.350 °C. Los óxidos fundidos pasan mediante un "vaso comunicante" a la segunda sección (horno eléctrico), donde se produce la reducción y producción del bullión de plomo/plata y paralelamente la reducción del ZnO. Sin embargo, si el contenido de ZnO es elevado (vg. tratamiento de minerales de alto contenido en zinc), es preferible pasar la escoria a un horno fumig adyacente.

El bullión producido en el horno Kivcet contiene la plata, oro, bismuto, antimonio y parcialmente el cobre. El arsénico y antimonio altamente contaminantes es posible eliminarlos parcialmente en la primera fase, controlando las condiciones del horno shaft/ciclón y colectando diferencialmente el Sb₂O₃; sin embargo, la mayor parte del antimonio pasa al bullión. Existen técnicas para eliminar el antimonio del bullión. El cobre se elimina parcialmente en una mata que se separa de la parte del horno eléctrico.

PROCESOS HIDROMETALÚRGICOS

Adicionalmente existen varios procesos hidrometalúrgicos que aún no encuentran su aplicación industrial por el elevado costo de los reactivos, por no ser competitivos frente a las tecnologías anteriores. Sus características son:

- El PbSO_4 es insoluble, frente a los otros sulfatos de zinc y cobre.
- La selectividad de los procesos hidrometalúrgicos está basada en que los compuestos de: PbCl_2 , AgCl , PbSO_4 y Ag_2SO_4 son insolubles en agua pero solubles en una solución concentrada de "sal".
- La galena es fácilmente atacada mediante ácidos diluidos, generando H_2S .
- La galena es también atacada por el ácido sulfúrico concentrado, generando azufre elemental y sulfato de plomo.
- La utilización de ácido sulfúrico y el ácido clorhídrico respectivamente forman sulfato y cloruro de plomo, pero simultáneamente se forma sulfato de plomo y otros sulfatos lo que requiere de varias etapas para la extracción total.
- La solubilización del sulfato de plomo ha sido propuesta por varios investigadores utilizando: acetato de amonio; amonio; hidróxido de sodio y aminas, en reemplazo de las soluciones con cloro. La solubilidad del sulfato; sin embargo, no es completa y los reactivos son costosos.
- Debido a que el fluosilicato de plomo es soluble en agua, es posible lixiviar el sulfuro de plomo en ácido fluorsilícico según:



El plomo puede ser recuperado por electrólisis, a un costo muy elevado por la baja eficiencia (Emv) y la baja calidad del cátodo.

- Otros sistemas de lixiviación: con nitratos, o la clorinación directa mediante gas de cloro, permiten evitar la formación de sulfato y recuperar el azufre elemental. La dificultad es el manejo y recuperación del gas de cloro.
- Recientemente el proceso INTEC, aplicado a los concentrados de zinc ha resuelto este problema pero no es aplicable a los concentrados de plomo. El proceso INTEC se utiliza además para los concentrados sulfurados de cobre y se está instalando la primera planta piloto.
- El uso del gas de cloro tiene la ventaja sobre las soluciones ácidas de ácido clorhídrico en que no se forma el sulfato de plomo, debido a la formación directa del azufre elemental.

- Recientes investigaciones han conducido –sin mayor éxito– a la combinación del proceso de utilización del gas cloro, seguido de la recuperación del plomo mediante la electrólisis fundida del PbCl_2 . Para este efecto el cloro es alimentado en un reactor en contracorriente al flujo de la carga fresca de galena. Este proceso requiere de temperaturas elevadas (155 – 175 °C) en un reactor cerrado; sin embargo, las sales fundidas y su electrólisis se realizan a 500 °C.

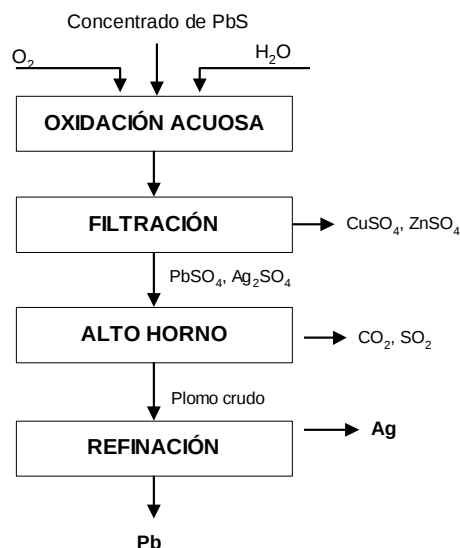


Figura 3. Proceso de concentración de sulfuros de plomo Bunker Hill (1960s) de alta temperatura y oxidación acuosa (220 °C).

- El proceso desarrollado por Sheritt Gordon Mines, actualmente promovido por Dynatec, ha sido concebido (1959), para procesar minerales de zinc y ha sido ampliado con reservas a los concentrados de zinc-plomo. Este proceso en dos etapas de autoclaves y a elevadas temperaturas superiores al punto de fusión del azufre (150 °C), utiliza ácido sulfúrico para solubilizar el zinc como sulfato. No es adecuado para recuperar la plata en porcentajes económicamente aceptables y el contenido de plomo debe estar limitado. Los residuos insolubles de hierro y plomo forman "plumbojarosita", que arrastra gran parte de la plata y son descartados.

REFINACIÓN DEL BULLIÓN DE PLOMO

1. El proceso de refinación del metal bullión de plomo, obtenido por fusión de los concentrados, aún con contenidos elevados de antimonio es factible y económicamente viable. En comparación con la eliminación del antimonio del metal crudo de estaño, en el caso de la refinación de plomo esta técnica está más

avanzada. La eliminación del antimonio del plomo es termodinámicamente más activa.

2. La altura de aproximadamente 3.600 msnm., de la fundición de Vinto y de Karachipampa, origina una baja presión de oxígeno en el aire, evitando una mayor oxidación del bullión. Los reducidos contenidos de cobre en los concentrados bolivianos también facilitan la fase de decobrización, finalmente los elevados contenidos de estaño y plata en estos concentrados permite una descobrización mayor al reducir la actividad del plomo con el azufre.
3. El bismuto del plomo es eliminado mediante el conocido proceso Kroll-Betterton, desarrollado por Hoboken para reducir el bismuto hasta niveles del 0.01% Bi, seguido por adición de antimonio para la eliminación final del bismuto hasta 0.001% Bi. En este caso el antimonio en forma similar que el bismuto forman compuestos isomorfos de Ca/Mg que a su vez forman soluciones sólidas entremezcladas.

REFERENCIAS

- "Process for Direct Smelting of Lead Concentrates". F.T. Fuller. Journal of Metals, December 1968.
- "The Lead Smelter Today". R. McNaughton. Transactions of Metallurgical Society of AIME. Vol. 242, April 1968.
- "Metallurgy of the Direct smelting of lead". A. Matyas and P. Mackey. Journal of Metals, Nov. 1976.
- "Lead, Zinc & Tin". T.R.A. Davey, and Willis. CSIRO and University of Melbourne. Australia. 1978.
- 18th "Annual Conference of Metallurgist 1979, Ontario Canada" (Chaudhuri, Koch, Lema).
- "Metalurgia Moderna del Plomo, Primera realización a Escala industrial del Proceso Kivcet". Koch, Chaudhuri, Paschen, J. Lema, Perfil Minero Metalúrgico N° 15. I.I.M.M. Junio -1980.
- "Hydrometallurgy of Lead". Fathi Habashi. Laval University, Quebec City, Canada.