

PROCESOS PIROMETALURGICOS DE MENAS DE PLOMO

I.- Menas de Plomo

Las menas de plomo pueden dividirse en menas de sulfuro y menas de óxido. Aunque existen menas que sólo contienen un mineral de plomo, tales como la galena o la cerusita, éstas son poco corrientes porque el plomo, el hierro, el cinc y, a veces, el cobre aparecen frecuentemente asociados en los yacimientos minerales. De hecho la separación de estas menas en dos productos, a partir de los cuales pueden reducirse los respectivos metales, es difícil, y fue imposible hasta que se desarrolló el proceso de flotación.

1.1.- Galena

La galena (SPb) es el mineral de plomo más corriente, y en el estado puro contiene 86,6 % de plomo. Casi siempre, la galena contiene plata y, aunque el contenido de esta suele ser tan solo de unos cuantos gramos por tonelada, existe menas de plomo cuyo contenido de plata es del orden de los 60 kg/tonelada. El oro se encuentra con frecuencia, pero en cantidades mucho más pequeñas. El punto de fusión de la galena varía entre 925 y 1120°C, y el hecho de que sea tan bajo, unido a la volatilidad del mineral a esta temperatura, produce algunas dificultades en la fusión.



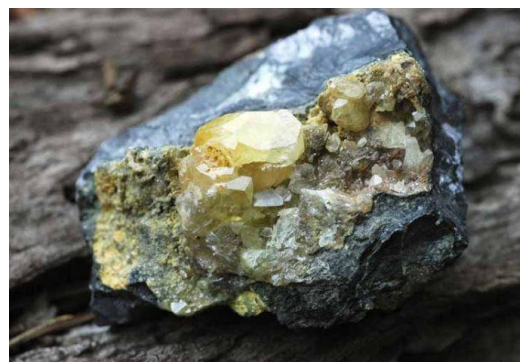
Foto 1.- Menas de Sulfuro de Plomo, Galena (S Pb)

1.2.- Anglesita y Cerusita

Normalmente las menas de óxidos son poco importantes y aunque son muy convenientes desde el punto de vista metalúrgico teniendo en cuenta que pueden reducirse en el horno de cuba sin someterlas a la tostación, ya hace tiempo que se agotaron los yacimientos grandes y hoy dichas menas sólo contribuyen en una pequeña proporción al plomo total extraído. La anglesita (Pb SO_4 , con el 83,9 % de plomo) y la cerusita (Pb CO_3 , con el 77,5 % de plomo) se forman por la alteración del mineral sulfurado original por el oxígeno del aire y por el anhídrido carbónico y las sales minerales de las aguas subterráneas. Si estos minerales se encuentran en el estado de pureza suficiente, pueden reducirse directamente a plomo metálico en un horno de cuba, pero, por regla general, se mezclan con una mena de sulfuro tostada.



a)



b)

Foto 2.- Menas de Óxidos Plomo, a) Cerusita ($Pb CO_3$) y b) Anglesita ($Pb SO_4$)

2.- Etapas de la Preparación o Tratamiento de la Mena

2.1.- Trituración primaria y secundaria

El mineral que se extrae a través del camino principal de extracción (túnel de acceso de los trenes) ingresa al proceso industrial en tolvas que alimentan una trituradora primaria, a través de cintas transportadoras que depositan el material en una tolva

2.2.- Molienda

Los molinos de bolas primarios, con una capacidad para procesar entre 500- 1000 tn diaria c/u, operan en medio acuoso formándose una pulpa con 80 % de sólidos en peso.

2.3.- Clasificación

El material fino de los clasificadores está constituido por una pulpa con un contenido de 45 % en sólidos. Este fluido es el material que está en condiciones para ser sometido al proceso de beneficiación por flotación.

2.4.- Flotación

Flotación de plomo y plata: en la etapa de molienda se acondiciona la pulpa mediante la incorporación de reactivos que facilitan la flotación del plomo, determinando que las partículas, que contengan galena, adquieran características aerófilas, es decir, tendencia a adherirse a las burbujas de aire, mientras que las restantes partículas retienen su condición de aerófilas, o sea que se mojan y se hunden en la masa acuosa. El circuito de flotación de plomo está compuesto por bancos de celdas de flotación, que operan en paralelo, que cuentan con una etapa de flotación gruesa o desbaste, dos etapas de limpieza y dos etapas de barrido. El material que no flotó en las celdas de desbaste pasa directamente a las celdas de barrido. Una pequeña parte del material, que no ha flotado debido que la molienda realizada no resultó suficiente para liberar las partículas de galena que contienen otros sulfuros, son clasificados mediante hidrociclones, separando la fracción gruesa, la cual es enviada a los molinos para su remolienda. El resto de la pulpa de la segunda etapa de barrido constituye las colas de la flotación de plomo que pasan al circuito de la flotación de cinc.

A los productos flotados en la etapa de barrido, se los clasifica por tamaño en hidrociclones, enviando la fracción gruesa a remolienda.

2.5.- Filtración

Para separar el contenido de agua de los concentrados de plomo y cinc, y recuperar parte del fluido para su reutilización, se produce una primera decantación en espesadores para c/u de los concentrados que se han producido. Posteriormente es filtrado con filtros de tambor y filtros de discos. La planta es alimentada con mineral proveniente de la mina que contiene aproximadamente 3 % de plomo, 7 % de cinc y 70 gr de plata por tonelada, obteniéndose concentrados de plomo que contienen un 76 % de plomo y 1.300 grs. de plata por tonelada y como segundo producto concentrados de cinc con un 49 % de cinc metálico y 150 grs de plata por tonelada.

3.- Tostación de Menas de Plomo

La tostación tiene como objeto la transformación de PbS en PbO. Consiste en la eliminación del azufre con una volatilización de As y Sb (impurezas) que se podría obtener. En presencia de Cu y S, puede formarse en el horno de cuba, una mata de Cu-Pb, de otro modo pasa el Cu al Pb de obra y es eliminado por lodación. El ZnO se escorifica con facilidad.

La condición previa para una buena tostación es la trituración, para que la reacción de PbS con O₂ sea lo más fácil posible:



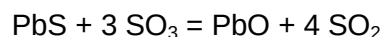
Luego se hace tostación con insuflación o absorción de aire a temperaturas mayores de 800 °C, para evitar la formación de PbSO₄.

3.1.- Tipos

La tostación se hace en dos etapas: tostación previa y tostación definitiva.

3.1.1.- Tostación previa: se utilizan hornos de pisos, redondos con hogar giratorio y hornos de traspaleo fijos.

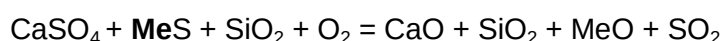
La tostación previa consiste en comprimir el aire a través de la capa de mineral que se ha encendido por la parte de entrada del aire. El mineral se junta por aglomeración y forma un aglomerado sólido y poroso. Los sulfatos presentes son descompuestos, acelerando el SO₂ que se desprende.



El mineral debe estar en forma granulada, luego se agregan piedra caliza, residuos de pirita, residuos de la mufla, para hacerlo menos compacto. Este contenido de mezcla no debe fundir el PbS o el Pb, pues quedaría obturada la parrilla. Se obtiene Pb al 45 %, esto es lo máximo cuando se completa la tostación. La piedra caliza se añade para:



El Sulfato de Calcio formado es descompuesto por dióxido de silicio, a una temperatura de 1000°C, actuando el Trióxido de azufre gaseoso sobre los sulfuros metálicos como oxidantes.



Donde **Me**: es un metal cualquiera de valencia 2.

3.1.2.- Para la tostación definitiva se utilizan calderas de aglomerar fijas o móviles. Estas tienen las desventajas de trabajo discontinuo, mucho trabajo manual, perjudicial para la salud.

3.2.- Hornos y Máquinas de tostación.

En vista de que el objetivo principal de la tostación de las menas de plomo es eliminar o controlar cuidadosamente el porcentaje de azufre de la mena, a primera vista parece que los más adecuados para esta operación serían los hornos de hogares múltiples. Sin embargo, las menas plomo exigen un tratamiento algo diferente que las de cobre en atención a sus características físicas distintas. Como la galena es friable y frágil y se funde fácilmente, para tratarse con el máximo de eficacia en el horno de cuba debe encontrarse en la forma de aglomerado que reúna características de dureza, resistencia y porosidad.

Es imposible producir un material de estas condiciones en un horno de hogares múltiples y en consecuencia, durante los últimos años los metalurgistas han optado por la tostación con corriente forzada de aire o por las máquinas de sinterización. De estas últimas la que más se emplea es la Dwight-Lloyd.

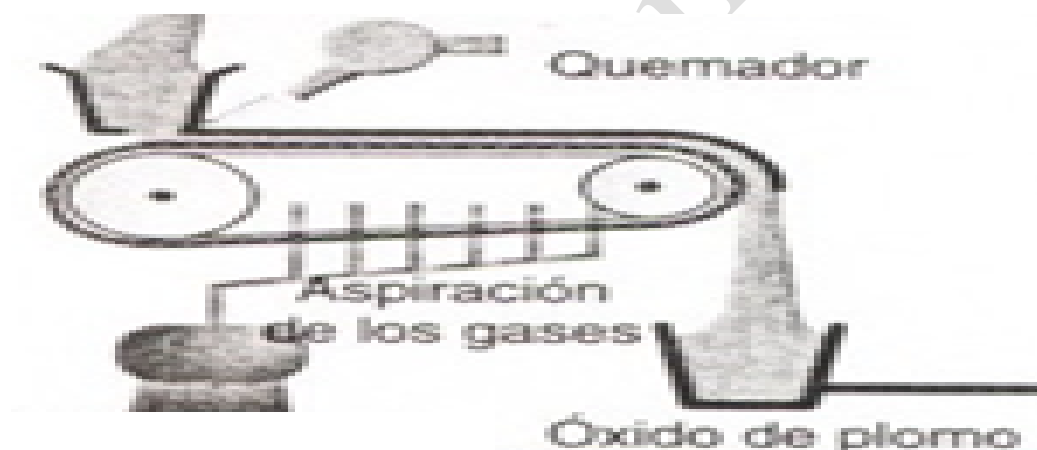


Figura 1.- La máquina de sinterización Dwight-Lloyd

4.- Proceso y Productos de Fusión de Menas de Plomo

4.1.- Descripción del horno de fusión de menas de Plomo

El alto horno de fusión de plomo es un horno de cuba, cuya cuba, etalaje y crisol son de sección rectangular, la altura útil de horno varía entre (5 y 7) m y la sección transversal del crisol, entre (1 x 4) m y (1,5 x 6) m, con una profundidad de (0,75 – 1) m; la capacidad de estos hornos supera las 600 t/día de carga.

Las toberas están ubicadas sobre los lados largos, por encima del crisol. Las paredes en la zona de etalaje están formadas por placas de acero refrigerados por agua, sobre las que solidifican una capa de

escoria, formando un recubrimiento. El crisol, en el cual se acumulan los productos líquidos del proceso, está revestido con refractarios. A fin de lograr una distribución homogénea de la carga del horno, el mismo está provisto en su parte superior con dos aberturas de carga.

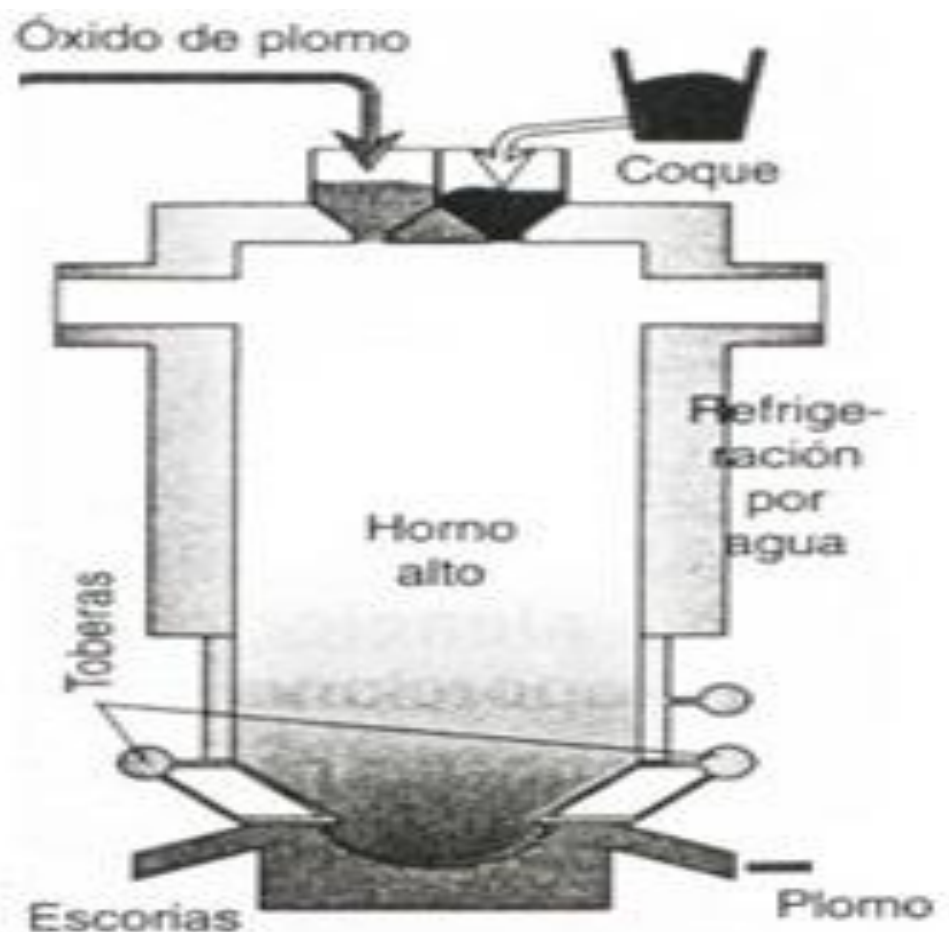


Figura 2.- Descripción del Alto Horno para la fusión de menas de Plomo

4.2.- Carga o alimentación del A.H. de Plomo

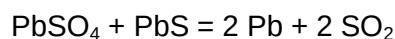
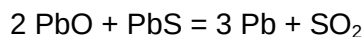
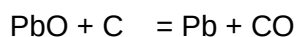
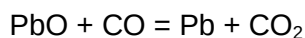
Las materias primas que componen la carga son:

- Menas de plomo tostadas y sinterizadas, conteniendo (40 - 50) % de Pb y con un tamaño > 37 mm, (en la fabricación de sinter de plomo además de los concentrados de menas sulfurosas, se incluyen materiales residuales, sinter fino de retorno y el fundente).
- Coque de tamaño menor que 9 mm.
- Chatarra de hierro, en los casos en que la mena no contenga suficiente óxido de hierro para la formación de una escoria de bajo punto de fusión.

La carga es de alrededor de 10% de la cantidad de la mena. Las temperaturas del proceso son más bajas que en el caso de alto horno de arrabio, siendo a su vez mayor la relación CO_2/CO en los gases de horno. El viento es soplado sin precalentar, siendo en algunos casos enriquecido con 3% de oxígeno.

4.3.- Proceso de Fusión

A partir de la carga en el A.H. de plomo, se realiza el proceso de fusión, donde el mineral de plomo es fundido y el plomo se obtiene acuerdo a las siguientes reacciones:



A fin de minimizar la volatilización de Pb, el horno es operado a bajas temperaturas, lo que requiere una formación de una escoria de bajo punto de fusión.

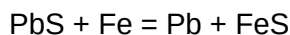
Con el objeto de formar una escoria fluida, con punto de fusión por debajo de los 1200 °C, se agregan pequeñas cantidades de chatarra de hierro (aprox. 1%). Debido al bajo potencial reductor dentro del horno, los óxidos de hierro contenidos dentro de la mena y/o introducidos con la chatarra, son reducidos solo parcialmente, produciéndose solamente una muy pequeña cantidad de hierro metálico. En su mayoría, los óxidos de hierro pasan a la escoria formando silicatos de bajo punto de fusión, impidiendo de esta manera la formación del silicato Ca_2SiO_4 de alto punto de fusión con el correspondiente aumento del punto de fusión de la escoria.

El hierro actúa también como agente reductor, de acuerdo a la reacción:



Disminuyendo así el consumo de coque.

El Pb que todavía contiene el sinter, también es reducido por el hierro.



En caso de que la mena contenga apreciables cantidades de cobre, en el sinter se deja una cantidad suficiente de azufre, de manera que durante el proceso de fusión en el alto horno el cobre se concentre como sulfuro en la mata, evitando así su disolución en el plomo líquido. Si la mena es rica en As o Sb, estos reaccionan con el hierro formando los espeis, una fase líquida separada, en la cual se encuentran concentrados también de cobre y níquel.

La temperatura del plomo en el crisol es del orden de 900-1000 °C y la de la escoria de 1100 - 1200 °C, la colada de plomo se realiza a través de un canal tipo sifón, cuya función es la de mantener constante el nivel de plomo en el crisol. La mata y el espeis se acumulan en capas entre el plomo y la escoria, realizándose la colada del mismo junto con la escoria. Durante la colada de la escoria, esta fluye por encima de uno o dos depósitos sedimentadores en los cuales se acumulan la mata y el espeis.

4.4.- Productos de Fusión

Como se describió con anterioridad, prácticamente la totalidad del plomo se obtiene por fusión en el alto horno de plomo, donde se procesan las menas tostadas y sinterizadas de plomo, las cuales son reducidas utilizando coque como agente reductor, obteniéndose como productos principales:

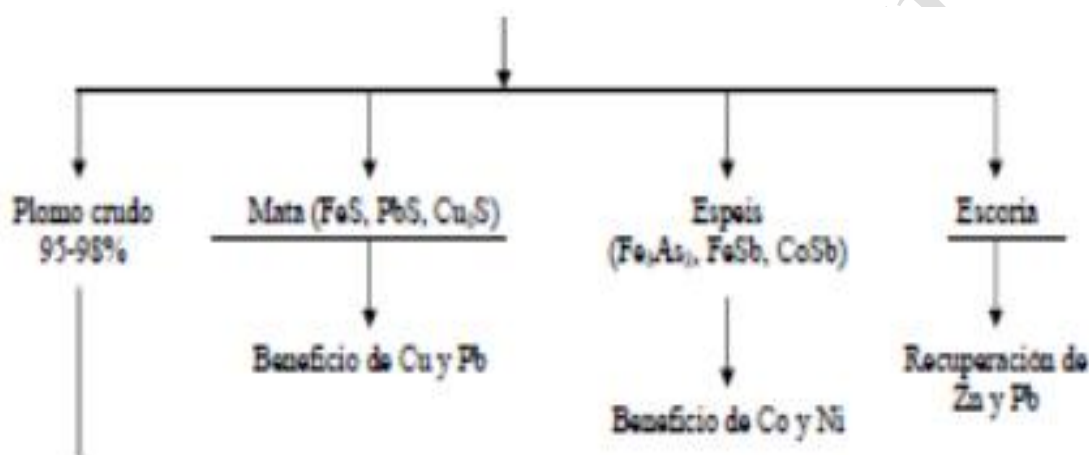
a) *Plomo fundido o plomo de obra*, conteniendo pequeñas cantidades de cobre (Cu), antimonio (Sb), estaño (Sn), arsénico (As), como así también oro (Au) y plata (Ag) en caso de estar presente en la mena.

b) *Escoria* formada por (30 - 40) % de SiO_2 , (25 - 45) % óxidos de hierro (formando silicatos), y el resto CaO y ZnO , con algo de Al_2O_3 . La escoria tiene también aproximadamente 1% de Pb.

c) *Mata* con FeS y Cu_2S (en caso de que el sinter contenga todavía azufre).

d) *Espeis* con Fe, Co y Ni (únicamente si la carga contiene suficiente cantidad de As y/o Sb, para formar arseniuro y/o antimoniuros).

Productos de Fusión de las Menas de Plomo Tostadas



Esquema 1.- Productos de Fusión de las menas de plomo tostadas obtenidos del A.H.

4.5.- Despumación

Durante esta fase, el plomo de obra se vierte en una caldera especial con capacidad aproximada de 300 toneladas de plomo, el cual se mantiene doce horas a 860 °C, mientras se pasa aire a través del baño para oxidar el zinc. Gran parte del zinc, junto a una cantidad de plomo, forman óxidos, ascienden a la superficie en forma de espuma (cuyo peso es el 5% aproximadamente del mineral cargado).

La espuma está compuesta de óxido de plomo junto a otros elementos como, cobre y antimonio, que flota por encima del plomo fundido y se solidifica. Esta espuma se retira para poder separar y recuperar los metales que no sean plomo; como ser cinc; plata y bismuto.

4.6.- Afino pirometalúrgico

La plata y oro pueden ser retirados del mineral por el proceso Parkes. El zinc que aún queda como impureza se mezcla en el plomo fundido, donde reacciona rápidamente con la plata (u oro) y forma un compuesto que flota en la parte superior del tanque de procesamiento. Esto se desnata, y la mezcla se coloca en un horno de vacío a baja temperatura, donde se elimina el zinc.

El residuo restante de plomo, oro y plata se calienta a una temperatura de alrededor de 850°C en un ambiente rico en oxígeno. Esto "quema" el plomo, dejando sólo la plata y el oro.

Después de varias horas, queda una aleación que contiene 99.5% de oro y plata, la cual se extrae, se moldea en barras y se separan con ácido nítrico o cloro por métodos electrolíticos.

El afinado continúa con la adición de calcio, magnesio, sosa cáustica y/o nitratos. Estas sustancias se combinan con las impurezas restantes y forman un compuesto insoluble que se extrae de la caldera por despumación.

El plomo afinado tendrá una pureza del 99,90 al 99,99 % y puede mezclarse con otros metales para formar aleaciones, o colarse directamente en moldes.

5.- Síntesis

El proceso pirometalúrgico de menas de plomo se lo puede sintetizar en la Figura 3.

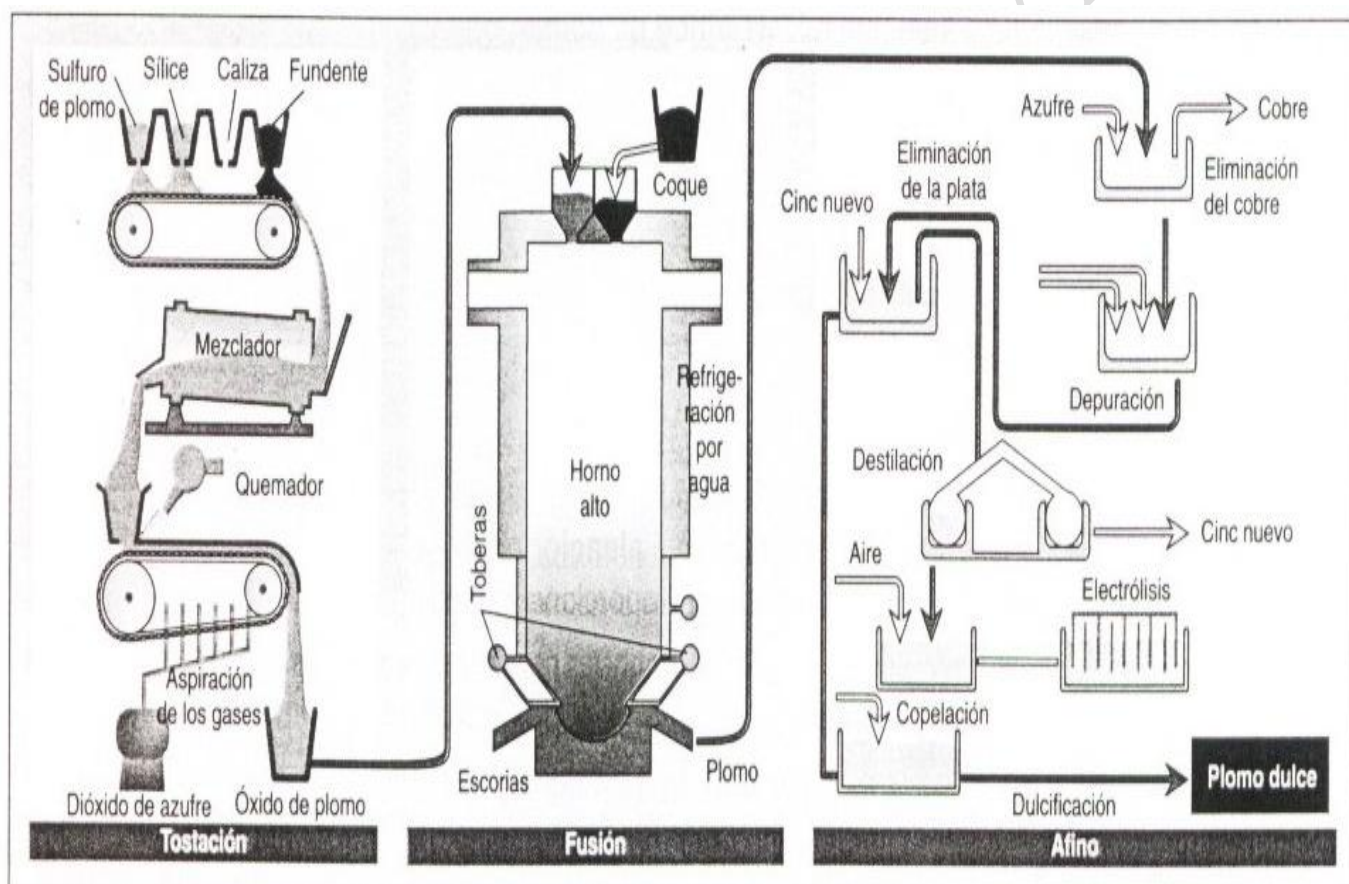


Figura 3.- Proceso Pirometalúrgico de Menas de Plomo