

TRATAMIENTO DE LOS RESIDUALES SÓLIDOS DE LA TOSTACION DE LA PIRITA PARA LA OBTENCION DE CLORURO DE HIERRO.

Leaching ashy pyrite to obtain ferric chloride in solution

RESUMEN

Se estudiaron diferentes tecnologías para la extracción del hierro en las cenizas piríticas, operación isotérmica, adiabática y libre (con el reactor sin aislamiento térmico) para obtener cloruro férrico en solución. Los licores obtenidos se caracterizaron analíticamente para cada uno de las operaciones, donde la acidez libre es menor en la operación isotérmica ya que en este tratamiento fue donde se obtuvo mayor extracción y por tanto un mayor agotamiento del ácido. La remoción del residual es mayor en el caso isotérmico y por tanto se logra disminuir este contaminante con las implicaciones favorables que esto conlleva para la protección del medio ambiente.

Palabras claves: cloruro de hierro, pirita, medio ambiente.

ABSTRACTS

Different technologies were studied for the extraction of the iron in the ashy pyrite: isothermic, adiabatic and free (with the reactor without thermal isolation) to obtain ferric chloride in solution. The obtained liquors were characterized analytically for each one of the operations, where the free acidity is smaller in the isothermic operation since in this treatment bigger extraction was obtained and therefore a bigger exhaustion of the acid. The removal of the residual is bigger in the isothermic case and therefore it is possible to diminish this pollutant with the favorable implications for the protection of the environment.

Keywords: Iron chloride, pyrite, environment.

1. INTRODUCCIÓN

En la Empresa Sulfometales "Patricio Lumumba", ubicada en Santa Lucía Provincia Pinar del Río, existe un almacenamiento de unas 632 562 toneladas de cenizas piríticas, de las cuales 432 565 proceden del yacimiento Julio Antonio Mella. Las mismas contienen fundamentalmente óxidos de hierro III, con un contenido de este entre (28-35%), plomo (2-5%), zinc (3-6%) y otros metales como cadmio, cobre, arsénico, selenio y telurio con contenidos menores a 0,2% [1].

Se produce el cloruro férrico de manera continua a partir del tratamiento con ácido clorhídrico de la escoria resultante en el proceso de tostación de la pirita en una instalación que consta de un precalentador donde se calienta este residuo con vapor a una temperatura entre 90 -100 °C y cuatro reactores colocados en serie en los cuales la misma es tratada con ácido clorhídrico al 32 % de concentración hasta que todo el hierro haya reaccionado. [2,3]

El cloruro férrico también ha sido obtenido por contacto del ácido clorhídrico con un mineral de hierro en varias

IRaelio PERDOMO

Ing. Químico, MSc, Investigador Agregado.

Centro de Ingeniería e Investigaciones Químicas (CIQ). Laboratorio de Química Inorgánica.

iraelio@inor.ciq.minbas.cu

EUTIMIO FERNÁNDEZ

Ing. Químico, MSc, Investigador Agregado. Centro de Ingeniería e Investigaciones Químicas (CIQ).

OSCAR PÉREZ

Ing. Químico, MSc, Profesor Auxiliar. Instituto Superior Politécnico "José Antonio Echevarría" (ISPJAE). Facultad de Ingeniería Química

DEBORAH ESQUIVEL

Ing. Químico. Centro de Inmunología Molecular (CIM). Subdirección de Producción

etapas hasta la desaparición del ácido clorhídrico, esta lixiviación ocurre sin control de la temperatura [4,5].

Tomando en cuenta el alto contenido de óxido de hierro presente en las cenizas piríticas y que el cloruro férrico es utilizado actualmente como catalizador en la fabricación de productos con base asfáltica por el Grupo Industrial Perdurit, consumiendo anualmente entre 130-150 toneladas de una solución al 40%, se hace necesario sustituir el cloruro férrico empleado por el Grupo Industrial Perdurit por un producto nacional que cumpla con los requerimientos de calidad establecidos.

El objeto de esta investigación radica en la obtención del cloruro férrico y su campo de acción es precisamente la obtención de este producto a partir de la lixiviación de las cenizas piríticas con ácido clorhídrico. Este trabajo está encaminado a dar cumplimiento a la siguiente hipótesis:

Si se lleva a cabo la lixiviación de las cenizas piríticas con ácido clorhídrico se producirán soluciones de cloruro férrico a la vez que se disminuirán los residuales sólidos almacenados.

2. MATERIALES Y METODOS.

2.1. Materiales y equipos.

Para la realización de los experimentos se emplearon cenizas piríticas, con partículas de tamaños menores de 5,66 mm, provenientes de la Empresa Sulfometales, con un contenido de hierro soluble en ácido igual a 37,53% y ácido clorhídrico al 31,66% en peso.

2.2 Caracterización granulométrica, química y estructural de las cenizas de pirita.

El muestreo del residual se realizó tomando 1kg de cenizas en 20 puntos diferentes, de los cuales 10 se encontraban en la superficie, 5 a un metro de profundidad y los restantes a 2 metros de profundidad. Los mismos fueron extraídos de lugares aleatorios de modo que estas porciones constituyeran una muestra representativa de las cenizas piríticas. Con posterioridad fue cuarteada en pasos sucesivos de modo que se obtuviera 1,5kg del material a estudiar.

De esta última se tomó 1kg para la clasificación por tamaño y 0,5kg para las determinaciones químicas y de las fases presentes. La porción de 0,5Kg fue triturada de modo que el tamaño de las partículas fuera inferior a 0.177 mm y así cumplir con las exigencias de talla para realizar los análisis químicos y el análisis estructural.

Se cuantificó las siguientes especies químicas: silicio, plomo, bario; así como el azufre tostado para conocer, el azufre asociado al hierro en la pirita; el hierro soluble en ácido para determinar todo el hierro presente en las distintas fases, el hierro acuoso soluble que define el porcentaje de este elemento que está en forma de sulfato y la humedad. [6]

2.3. Corridas experimentales.

Los experimentos se efectuaron en un reactor de laboratorio discontinuo, cerrado y provisto de un serpentín para el intercambio térmico. Se utilizaron dos termostatos (MLW EBRC), uno con agua a 90 ° C y otro con agua a temperatura ambiente para garantizar los niveles de temperatura deseados en el reactor. Se utilizó un agitador (MLW UR-1) con impelente tipo hélice, de dos hojas a una velocidad de agitación de 1400 rpm.

Se evaluó las siguientes variantes tecnológicas:

- 1-) Isotérmica a temperatura de 70°C
- 2-) Adiabática, comenzando a temperatura ambiente.
- 3-) Libre, comenzando a temperatura ambiente.

Para las corridas experimentales realizadas se sigue la siguiente metodología:

Se vierten 2,65 litros de HCl al reactor, se pone en funcionamiento el agitador. Se calienta haciendo pasar el agua a través del serpentín hasta la temperatura de operación. En estas condiciones se introduce la cantidad de ceniza pirítica en el reactor, se enciende el cronómetro

y se conecta el serpentín al termostato que contiene el agua de enfriamiento.

Esto se hace debido a que al inicio el calor de reacción generado es ligeramente alto. El agua de enfriamiento debe mantenerse a temperatura ambiente. Al llegar al tiempo de reacción de 120 minutos, se procede a la toma de muestra, este producto es filtrado mediante una bomba de vacío (SPEEDVAC-ED-500) manteniéndose constante el tiempo de filtración en cada corrida. El licor recogido es analizado cuantitativamente para obtener la concentración de cloruro férrico existente en el mismo.

2.4 Determinación de cloruro férrico (FeCl₃).

Se toma una alícuota de 10 ml de solución, esta solución resulta de diluir 3 ml el licor en un volumétrico de 100 ml. Se le adicionan 6 ml de ácido clorhídrico 5 N, para reducir el pH de la solución, seguidamente se le adicionan 3 gramos de yoduro de potasio y se deja en la oscuridad 5 minutos para que libere el yodo.

Se añaden 3 ml del indicador de almidón (1g de almidón soluble en 100 ml de agua y 0,1g de yoduro de mercurio como preservante) y se valora con una solución de (Na₂S₂O₃) al 0,09901 N hasta que la solución se torne incolora.

Una vez determinados los mililitros de agente valorante consumidos, se calcula la concentración de cloruro férrico aplicando la ley fundamental de la volumetría:

$$(N \cdot V)_{Na_2S_2O_3} = (N \cdot V)_{FeCl_3}$$

N: Normalidad.

V: Volumen

Sustituyendo para nuestras condiciones de análisis resulta:

$$C_{FeCl_3 \text{ en solución}} = \frac{(mL_{Na_2S_2O_3 \text{ muestra}} - mL_{Na_2S_2O_3 \text{ blanco}}) \cdot N_{Na_2SO_3} \cdot 1,627}{V_{muestra}}$$

1,627: Factor de dilución realizada y la masa molecular del cloruro férrico.

mLNa₂S₂O₃ muestra: Volumen de tiosulfato de sodio en la valoración de la muestra (ml)

mLNa₂S₂O₃ blanco: Volumen de tiosulfato de sodio en la valoración del blanco (mL)

V_{muestra}: Volumen de la muestra tomada (mL)

NNa₂S₂O₃: Normalidad de la solución de tiosulfato de sodio

CFeCl₃ en solución: Concentración de cloruro férrico en la solución (g/mL)

2.5 Determinación de acidez libre.

Se disuelven 6,0 g de fluoruro de potasio en 25,0 ml de agua en un recipiente de polietileno, se adicionan 0,1ml de solución de fenolftaleína y se valora con hidróxido de sodio al 0,1050 N hasta que aparezca una coloración rojiza. A esta solución se le adiciona otra que contiene 2,0 g de la muestra en 15,0 ml de agua, y se deja reposar por 3,0 horas. Se filtra a través de un papel seco y se valora 25,0 ml del filtrado [7].

El porcentaje de acidez libre presente en la solución se determina mediante la ecuación.

$$\frac{V \cdot N \cdot 3,65}{P} = \% HCl$$

V : Volumen hidróxido de sodio en la valoración (ml).
 N : Normalidad de la solución de hidróxido de sodio.
 P : Peso de la alícuota (g)
 3,65 : Factor de peso.

3. Resultados y discusión.

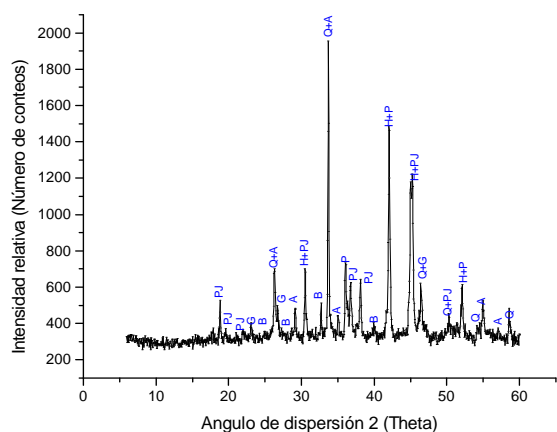
Los resultados de la composición granulométrica se muestran a continuación:

Mallas (mm)	$\Delta\Phi_n$	D_{pn} (mm)
>20	4,38	20,00
20/8	26,55	8,00
8/5,66	7,67	5,66
5,66/4,76	1,93	4,76
4,76/4,00	2,98	4,00
4,00/2,83	8,65	2,83
2,83/2,00	6,22	2,50
2,00/1,00	10,46	1,00
1,00/0,50	8,94	0,50
0,50/0,315	6,45	0,315
0,315/0,250	5,30	0,250
0,25/0,00	10,47	0,00
Total	100,00	

Tabla 3.1 Caracterización granulométrica de las cenizas píríticas (análisis diferencial).

La clasificación por tamaño de las cenizas píríticas evidenció que alrededor de un 60 por ciento de las mismas posee un tamaño inferior a 6,35 mm.

La caracterización estructural se muestra en la figura 1.



PJ: plumbojarosita, G: goetita, A: anglesita, B: barita, H: hematita, Q: cuarzo, P: pirita.

Figura 1. Difractograma de Rayos X de las cenizas píríticas.

Como se observa en el Difractograma de Rayos X (Figura 1) las intensidades de la hematita son superiores a las de la goetita, por lo que se considera que todo el hierro restante se encuentra en forma de hematita.

Los resultados de los análisis químicos se presentan en la Tabla 3.2

Análisis	Valor medio (%)	Coficiente de Variación (cv)
Fe soluble en ácido	33,84	0,38
Azufre Tostable	3,49	4,09
Fe acuoso soluble	0,06	17,53
Plomo	1,59	8,18
Sulfato de Bario	4,06	7,14
Dióxido de Silicio	19,35	0,34
Humedad	0,98	0,84

Tabla 3.2. Análisis químicos de las cenizas píríticas.

En la Tabla 3.2 se observa que el elemento preponderante es el hierro, principalmente se encuentra en forma de oxidación 3+ y presenta cantidades menores de silicio, bario y plomo.

Los resultados de conversión contra tiempo para los tres tipos de operaciones, pueden apreciarse en la figura 2.

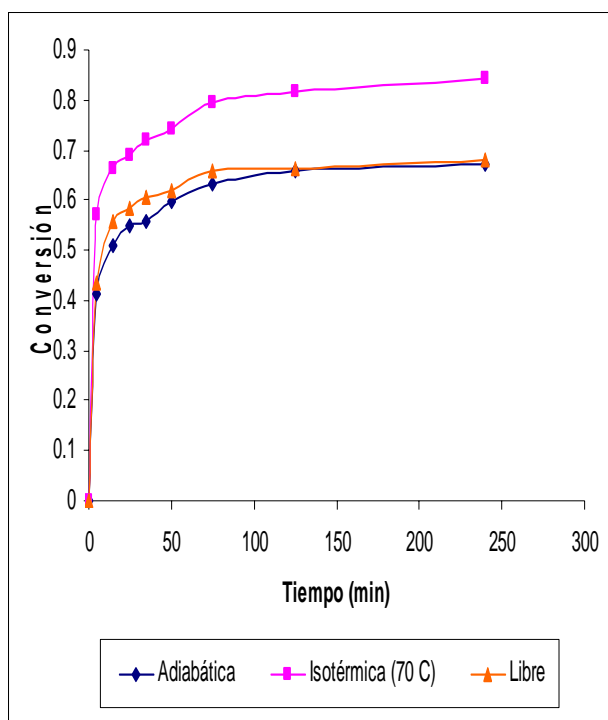


Figura 2. Conversión contra tiempo para los tres tipos de operaciones.

Se observa que los mayores valores de conversión se obtienen en la experiencia efectuada en operación isotérmica a 70 °C. Las experiencias realizadas con operación adiabática y libre proporcionan valores de conversión similares.

La operación isotérmica llevada a cabo a 70 °C, proporciona los mayores valores de conversión, lo que indica la influencia de la temperatura sobre la velocidad de los mecanismos que tienen lugar en el proceso de lixiviación.

Teniendo en cuenta el análisis anterior puede plantearse que la operación isotérmica a 70 °C constituye la forma más eficiente para llevar a cabo la lixiviación.

En las tablas 3.3 y 3.4 se muestran los índices de calidad de las soluciones obtenidas para las diferentes operaciones.

Operación	ρ (g/ml)	Acidez libre (%HCl)	Pureza (%FeCl ₃)
Adiabático	1,30	8,30	22,16
Isotérmica	1,35	3,93	27,11
Libre	1,29	7,02	22,61

Tabla 3.3 Índices de calidad de las soluciones obtenidas

Operación	Pb (%)	Ba (%)	Remoción residual (%)
Adiabático	0,50	< 0,18	29,49
Isotérmica	0,39	< 0,18	36,98
Libre	0,46	< 0,18	29,93

Tabla 3.4 Índices de calidad de las soluciones obtenidas.

La acidez libre es menor en el isotérmico ya que en este tratamiento fue donde se obtuvo mayor conversión y por tanto un mayor agotamiento del ácido.

El porcentaje de remoción del residual es mayor en el isotérmico porque es en esta operación donde se logra una mayor conversión y por tanto cuando se trabaja de forma isotérmica se logra disminuir en mayor medida este residual con las implicaciones favorables que esto conlleva para la protección del medio ambiente.

Cuando se realiza el proceso de lixiviación de modo isotérmico a 70 °C se garantiza emplear alrededor del 85% del Fe₂O₃ presente en las cenizas piríticas y se reduce en un 30 % este residual.

3. Conclusiones.

- 1-) Las cenizas piríticas presentan alrededor de un 60% de tamaño inferior a 6,35 mm.
- 2-) Las cenizas piríticas presentan un alto contenido de hierro, siendo el hierro soluble en ácido un 33.84 %.
- 3-) El análisis estructural aplicando la difracción de rayos X, indica que las fases mayoritarias en las cenizas piríticas son: hematita, pirita y goetita.
- 4-) Atendiendo a los valores de conversión y los índices de calidad de la solución obtenida, la operación más eficiente es la que se desarrolla isotérmicamente (70°C), se reduce en un 30 % el residual.

4. Bibliografía.

- [1]. Alfonso, E. Geraldino, L. et al. "Tratamiento del drenaje de las cenizas de Sulfometales". CIPIMM. 1997.
- [2]. Bonsack, J. "Process for partial oxidation of FeCl₂ a FeCl₃". Patent number: 5064632. united state.1991
- [3]. Jinga, I., Raula, R. "Continuous production of iron chloride. Paper and cellulose works". Romania. 1969.
- [4]. Peyre, M. Delannoy, F. "Process for the preparation of an aqueous solution of iron III". Patent Number: 07239351996. European Patent Office. 1996
- [5]. Van diest, J. Brahm, J. "Process for the manufacture of aqueous solutions of ferric chloride". Patent number: 5300268. United States. 1994
- [6]. Norma Española UNE: 22101, 22104, 22108, 22110, 22113 y 22123. Piritas, minerales afines y residuos de su tostación.
- [7]. AnalR "Standards for laboratory Chemical Fiftieth Anniversary Eight". Edition, 1994.