

337181



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre

"PROCEDIMIENTO DE ELIMINACION HIDROMETALURGICA DEL
FOSFORO DE CONCENTRADOS Y MINERALES DE HIERRO"

Solicitante:

JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR, entidad espa
ñola, residente en: Avda. Complutense,
Ciudad Universitaria, Madrid-3, España

El presente invento se refiere a un procedi-
miento de tratamiento de concentrados y/o minerales de
hierro ricos en fósforo (0,2-1,4% en P) con el fin de
obtener productos de pureza adecuada para su tratamien
5. to siderúrgico. El procedimiento se aplica más particu

337 181



larmente al tratamiento de concentrados de magnetita finamente molida.

- El tratamiento de los minerales de fosfatos (apatito y fosforita) por curado con ácido sulfúrico
5. concentrado se utiliza ampliamente para atacar el fosfato y obtener compuestos solubles en los medios de cultivo constituyendo la base de la industria de abonos fosfatados; modernamente también se utiliza el ácido nítrico y se obtienen abonos compuestos. Desde el
10. punto de vista de disolución del fósforo de los minerales de hierro han aparecido recientemente algunos estudios de laboratorio que utilizan el ácido nítrico, el ácido clorhídrico o el sulfúrico; en todos ellos emplean suspensiones muy diluídas en sólidos por lo que
15. su realización práctica es muy problemática.

- La Junta de Energía Nuclear lleva trabajando muchos años sobre el beneficio de menas de uranio. Una gran proporción de dichos minerales se presentan en rocas graníticas que tienen una proporción apreciable
20. (0,1-2% P) de apatito y otros fosfatos. En la puesta a punto de los procesos para la recuperación del uranio, así como en la explotación de los mismos desde 1959, la J.E.N. se ha visto obligada a llevar un estrecho control de la solubilización y precipitación de los
25. fosfatos, dedicando un gran esfuerzo de investigación al estudio de los sistemas químicos en los que intervienen. Esta experiencia le ha permitido abordar con pleno éxito el problema de la eliminación hidrometalúrgica del fósforo de concentrados y minerales de hierro.
30. Las investigaciones realizadas en el laboratorio las -

337181



ha contrastado y completado con ensayos continuos a es
cala de planta piloto, sobre una base de alimentación
de 130 Kg/h y con un funcionamiento ininterrumpido de
varios días. El proceso consiste en esencia en las fa-
5. ses de: a) degradación de tamaño si el mineral no es-
taba molido previamente por exigirle alguna operación
previa, b) espesamiento hasta una relación de líquido
a sólido en la pulpa del orden de 0,5, c) ataque con-
tínuo en medio ácido, d) separación del sólido sin -
10. fósforo de los líquidos resultantes de la lixiviación
que lo lleva disuelto, (de las variantes utilizadas se
ha recurrido fundamentalmente a la decantación en con-
tracorriente empleando agua como líquido de lavado) y
e) neutralización de los líquidos de lavado.

15. La disolución del fosfato se puede represen-
tar por la ecuación:



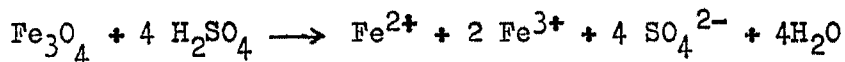
y, en el medio relativamente ácido en que tiene lugar,
la mayoría del fosfato quedaría como ácido fosfórico,
20. mientras que el sulfato cálcico se separaría como fase
sólida.

En el tratamiento del mineral, se producen -
también otras reacciones secundarias con los carbona--
tos, arcillas y silicatos presentes en la ganga origi-
25. nando un consumo adicional de ácido. Junto a esto inte-
resa poner de manifiesto la existencia de dos reaccio-
nes más, consumidoras de ácido, una es la disolución -
del hierro introducido en el circuito por degradación
del medio de molienda:





y otra es el ataque del propio mineral de hierro, p. ej.



Esta última reacción tiene un interés espe-

5. cial, porque además de consumir ácido, aporta iones de hierro (III) al medio acuoso que tiene los fosfatos disueltos. El sistema hierro férrico-fosfato es poco estable y empieza a precipitar a pH muy bajos incluso - del orden de 1, cuando las concentraciones de fosfatos y
10. hierro son p. ej. del orden de 5 g/l. Experimentalmente hemos visto que para lograr una disolución adecuada del fósforo hay que recurrir a valores de pH bajos hasta de 0,7-0,8, según el contenido inicial de fósforo - en el mineral, a pesar de que teóricamente a partir de
15. datos de constantes físico-químicas serían admisibles valores mucho más altos. También se ha comprobado que las soluciones resultantes de ataque no se pueden diluir con agua indefinidamente sino que hay que vigilar el valor del pH de forma que resulta peligroso subir -
20. por valores de pH superiores a 1,5.

- También se ha encontrado que la cinética de disolución del fósforo es rápida, aunque hay una fracción residual de ataque lento. En el proceso práctico hay que adoptar un compromiso ya que el ataque de la -
25. ganga y del mineral, aunque también tiene lugar en su mayoría al principio, continúa para pasar a ser el proceso dominante originando consumo de ácido con la consiguiente parada en la disolución del fosfato originando incluso su reprecipitación. Para valores de acidez
30. final convenientes, económicamente, el tiempo de trata

337181



miento suele ser de valores próximos a una hora. En la operación continua se distribuye al menos en seis reactores. La elevación de la temperatura tiene muy poca influencia sobre la reacción de disolución del fosfato pero acelera la de las reacciones secundarias exigiendo una mayor aportación de ácido; por ello, y aparte del ahorro que supone el no calentar, la operación se debe realizar a la temperatura más baja posible.

La consistencia o concentración de sólidos -
10. en la pulpa fué una variable a la que se ha dedicado gran atención, y tanto desde el punto de vista de características reológicas, con facilidad de manejo de las suspensiones, como químicas, de eficacia de eliminación de fósforo; los mejores resultados se obtienen
15. con suspensiones cuya relación de líquido a sólido está en el intervalo de 0,3 a 1. El empleo de estas suspensiones espesas tiene dos ventajas adicionales: la reducción del tamaño del equipo necesario y la disminución de la dosis de ácido, ya que a igual valor de ésta,
20. da una acidez final más alta, al ser menor la cantidad de líquido de dilución.

Los inconvenientes producidos por la presencia del hierro férrico en el medio lixivante, se pueden reducir o eliminar mediante la acción de un agente reductor mientras se está realizando el ataque o en una etapa avanzada del mismo. Entre los agentes que nos han dado buenos resultados están, el propio hierro en cantidades moderadas, el ácido sulfhídrico o sulfuros inestables en medio ácido y el anhídrido sulfuroso que al propio tiempo aporta acidez. Otra alternativa -
25.
30.



337 181

que también resultó satisfactoria fué la adición durante la lixiviación de agentes (ácidos orgánicos de bajo peso molecular y compuestos aminados) que forman complejos muy estables y reducen la concentración de hierro a valores de 0,1 g/l, producen sistemas extraordinariamente estables que permiten, sin preocupaciones, la obtención de una calidad extraordinaria y uniforme en el producto.

Con el fin de favorecer el aprovechamiento y la eficacia de los agentes reductores gaseosos, se han probado varios sistemas de ataque habiendo obtenido excelentes resultados con tres de ellos: reactores a presión hasta 3,5 Kg/cm² que favorecen la disolución del gas en la fase acuosa aumentando por consiguiente su concentración en la misma y de ahí su poder reductor, reactores de tipo pachuca con inyección del gas reductor en su base, y reactores con agitación mecánica pero con gran velocidad periférica a los que se alimenta el gas en las inmediaciones de la turbina.

Otra solución que se ha estudiado con éxito es la de descomponer la operación de lixiviación en dos fases. Una primera en condiciones suaves con aproximadamente el 20% del tiempo de retención total, y con una aportación de ácido tal que dé un pH final de 1,3-1,4; en élla se disuelve el hierro de molienda, los componentes más reactivos de la ganga o mineral de tamaño más fino, así como una fracción apreciable de fosfatos. La suspensión resultante del ataque se diluye con agua ligeramente acidulada y se somete a un paso más rápido de separación sólido-líquido (en ciclo--

337 181



- nes o espesadores de poca sección), en esta operación se logra retirar del circuito la mayoría del fósforo, - hierro y otras impurezas disueltas; otra ventaja adicional es la de retirar del circuito la solución sobre saturada en sulfato cálcico así como el yeso formado y en suspensión que impurificaría con azufre el producto desfosforado. Esta operación es fácilmente realizable pues hemos visto que es alta (más de 5 veces) la relación entre las velocidades límites de sedimentación de las magnetitas y de las suspensiones de precipitados.- Dado que los concentrados magnéticos espesan bien no hay inconveniente en obtener una densidad de pulpa lo suficiente elevada para la segunda etapa de ataque; en ella se completa el tiempo total de lixiviación agregando ácido hasta dosis ligeramente inferiores a las necesarias en el ataque en una etapa.
- 5.
- 10.
- 15.

- En el manejo de concentrados o minerales de magnetita se logran considerables ventajas de operación usando adecuadamente dispositivos magnetizantes o desmagnetizantes colocados en las conducciones de las suspensiones de mineral. Si el producto procede de una separación magnética se encuentra floculado magnéticamente por lo que tiene muy buenas características de sedimentación y espesamiento. Sin embargo, esto es un inconveniente, p. ej. en ataque, porque las pulpas no están por completo estabilizadas y exigen un consumo de potencial adicional; los flóculos arrastran el mineral de la ganga y dificultan el acceso a los fosfatos de la solución lixiviante, así como la evacuación de los productos de reacción con la consiguiente disminu-
- 20.
- 25.
- 30

337181



- ción en la cinética. Estos hechos tienen gran importancia por el pequeño tiempo de retención que necesita el sistema. En las operaciones de clasificación, ciclonado o lavado, también es fundamental lograr una total -
5. dispersión de los precipitados y finos atrapados por los flóculos magnéticos, pues sin ella la eficacia de cada operación está muy por debajo de la teórica. Por el contrario, la magnetización o floculación magnética es fundamental a la entrada de los aparatos de sedimentación, con lo que se tienen menores necesidades de -
10. area y se reduce la pérdida de mineral de hierro.

- Según se ha indicado antes, un aspecto muy - importante del proceso es que no introduzca sulfatos - en el producto acabado. Experimentalmente hemos visto
15. que la precipitación del sulfato cálcico producido durante la lixiviación es un proceso lento, y además los cristales que se forman son finos. Aprovechando estos hechos se define un criterio de diseño del equipo de - separación sólido-líquido de forma que los concentra--
20. dos estén retenidos en ellos un tiempo mínimo. Por - ello hemos tenido buenos resultados con espesadores de tipo ciclones, o con decantadores cuya area unitaria - es baja, $0,05 \text{ m}^2/\text{t/d}$ y el tiempo de residencia de los sólidos unas 4 horas. La eliminación de los precipita-
25. dos y arcillas hemos encontrado se favorece con el empleo de dispersantes; los que mejores resultados nos - han dado han sido los de naturaleza orgánica y en particular los compuestos a base de óxido de propileno. - Si con ellos se combina la floculación magnética se si
30. guen teniendo areas unitarias bajas, con descargas de

337 181



suspensiones espesas y sin que haya pérdidas de material.

Los inconvenientes producidos por la precipitación del sulfato cálcico también se han superado en parte con la adición de agentes nitrogenados orgánicos que complejan el calcio evitando su precipitación. El reciclado de las aguas residuales al circuito se facilita con la adición de floculantes orgánicos del tipo de polielectrolitos de síntesis que reducen el área de sedimentación y producen líquidos nítidos.

Por último, otro aspecto que conviene considerar es el tratamiento del producto final. Dado el tamaño de molienda, este material se ha de aglomerar en bolas antes de su entrega en la instalación siderúrgica. Para todo este proceso interesa que el producto sea lo más inactivo posible por lo que hay que eliminar su acidez residual. En el circuito de lavado con agua la suspensión sale con un pH superior a 2,5 y dependiendo de la dosis de ácido que el mineral haya necesitado inicialmente tendrá más o menos sulfatos en disolución. En la mayoría de los casos se puede precipitar directamente con cal, sin que esta neutralización separe sulfatos en cantidad apreciable. No obstante, en los casos en que la concentración en sulfatos sea alta se recurre a la precipitación con carbonato sódico con lo que los sulfatos quedan en forma soluble y se eliminan en la filtración. Con el fin de paliar la precipitación de sulfatos en la etapa final se puede recurrir al lavado con agua carbónica e introducir un paso más de lavado, antes de proceder a la neutrali-

337181



zación indicada.

Como ejemplo no limitativo se indican a continuación los resultados obtenidos con una muestra de concentrado magnético, que tenía el 62,1% de hierro y el 0,35% de fósforo. El mineral estaba molido finamente teniendo solamente el 1,8% de rechazo acumulado sobre el tamiz 200 Tyler.

Con 400 g de mineral y 160 cc de agua se formó una suspensión a la que se agregaron 40 cc de solución de ácido sulfúrico de 300 g H_2SO_4 /l. La suspensión se agitó durante una hora a la temperatura ambiente, con lo que se tuvo un pH final de 1,0. Al final de dicho periodo se filtró en tres etapas con repulpado intermedio entre cada una y utilizando 280 cc de agua a pH 1,4, 1,8 y natural en los pasos primero, segundo y tercero. Resultó un producto que pesaba 396 g y cuya ley en fósforo fue de 0,040% P, adecuado para la formación de aglomerados siderúrgicos. Los líquidos resultantes tuvieron concentraciones del orden de 2,5 g P/l, 3,2 Kg Fe(total)/l y 1,8 g Fe^{2+} /l.

Otro ejemplo es el realizado según el esquema de la fig. 1 en el que el mineral (1) se atacó (4) cíclicamente en cargas de 400 g en condiciones, de agua (2) y ácido (3), semejantes a las indicadas en el punto anterior. El producto (5) resultante del ataque se diluyó (6) con 600 cc de solución (7) a pH 1,8 procedente de un paso siguiente (15) del proceso y se dejó decantar 2 h en la etapa (9). El líquido (600 cc) sobrenadante (11) a pH 1,4 se retiró del circuito con una composición de 1,9 g P/l; 2,8 g Fe total/l y 1,9 g

337181



Fe^{2+}/l . La suspensión espesa (10) se repulpó (12) con 600 cc del líquido (13) a pH 2,1 procedente de la etapa (20) y se alimentó (14) al sedimentador (15). De él se retiró el rebose indicado antes y una suspensión espesa (16) que se diluyó (17) con 600 cc de líquido (18) a pH 2,6 procedente de la última etapa de lavado (25); esta suspensión (19) se alimentó a la siguiente etapa (20) de lavado. De ella se sacó un rebose (18) reciclado a etapas anteriores y una descarga espesa (21) que se pasó al repulpador (22) diluyéndolo con 600 cc de agua corriente (23) y la mezcla (24) se pasó a la etapa final de sedimentación. De la misma (25) se retiró un líquido de rebose que se utilizaba en el lavado y una pulpa espesa (26) que se neutralizó (27) hasta pH 7 por adición de 4 g de cal apagada (28). El producto final resultante representaba 401 g de material con una ley media en fósforo de 0,076% P (29).

Un tercer ejemplo, no limitativo, corresponde al diagrama de ataque en dos etapas seguido de lavado en contracorriente esquematizado en la fig. 2. Ciclicamente se tomaron (1) 400 g de mineral que se repulpó (2) con 176 cc de agua (3). La suspensión (4) se atacó (5) durante 12 minutos con adición (6) de 24 cc de solución sulfúrica de 300 g H_2SO_4/l . La pulpa resultante (7) se diluyó (8) con 800 cc de agua a pH 1,5. La suspensión (10) se dejó sedimentar (11) media hora y 800 cc del líquido turbio sobrenadante (12), con 0,8 g P/l, 0,9 g Fe(total)/l y 0,6 g Fe^{2+}/l , se separaron del sistema. El sedimento espeso (13) se agitó (14) durante 45 min agregándole (15) 10,8 cc

337181



de una solución sulfúrica de 300 g H_2SO_4 /l. El producto resultante (16) se diluyó (17) con 600 cc de agua (18) a pH 1,5 procedente de la etapa (26). La mezcla (19) se dejó decantar 2 h (20) y se separaron 600 cc de líquido (21) con aproximadamente 1 g P/l; 1,6 g Fe (total)/l y 0,7 g Fe^{2+} /l; con el sedimento espeso (22) y hasta (37) se siguió una operación semejante a la descrita en el ejemplo anterior e indicada en la figura 1 con los pasos de (10) a (26). En la etapa (38) se neutralizó la suspensión agregando 3 g de cal(39) Al final se tuvo un producto que pesaba 399 g y que tenía una ley de 0,050% P.

- N O T A -

- Este registro consta de las siguientes reivindicaciones:
15. 1. Procedimiento de eliminación de fósforo a partir de minerales o concentrados de hierro utilizando el ataque con ácido sulfúrico y ocasionalmente sulfuroso, en concentración suficiente para solubilizar los fosfatos y mantenerlos en solución, caracterizado porque la acidez final es la correspondiente a valores de pH inferiores a 1,4.
 20. 2. Procedimiento según el punto anterior caracterizado por trabajar a baja temperatura, con tiempos de retención cortos del orden de 1 h e inferiores, con suspensiones de sólidos en medio acuoso con baja relación (0,3-1) de líquido a sólido.
 25. 3. Procedimiento según los puntos anteriores caracterizado por la posible adición de agentes reductores Fe, SO_2 , sulfhídrico o agentes que los produzcan en
 - 30.



337181

- medio ácido, así como agentes complejantes del hierro férrico de forma que reduzcan la concentración del mismo en forma libre a valores bajos (0,2 g/l), con lo que se tienen suspensiones cuyo medio acuoso
5. es más estable sin que se precipite el fosfato, aun que disminuye la acidez y se favorece la disolución de los compuestos de fósforo de la fase sólida.
4. Procedimiento según los puntos anteriores caracterizado por el empleo de reactores (a presión, pachu-
cas o con turbinas muy revolucionadas) que favorecen la dispersión y solubilización de los reductores gaseosos en el medio acuoso de la suspensión de mineral.
10. 5. Procedimiento según los puntos anteriores caracterizado por realizar la operación de lixiviación en - dos etapas, una primera de ataque suave (tiempo corto y baja acidez) seguida de una operación de filtración o dilución con ciclonado o decantación, con separación de la mayoría de la solución resultante
20. de la lixiviación, y cuya torta se somete a nuevo - ataque en condiciones más fuertes de acidez libre y tiempo de agitación, alimentando por último la suspensión a otra etapa de separación sólido-líquido.
25. 6. Procedimiento según los puntos anteriores caracterizado por el empleo de dispositivos desmagnetizantes que favorecen la dispersión de los sólidos antes - del ataque o entre las etapas de: clasificación, ciclonado o lavado, con lo que se logra una mayor eficacia de dichas operaciones y un menor consumo de -
30. potencia.

337181



7. Procedimiento según los puntos anteriores caracterizado por el empleo de bobinas magnetizantes que flocculan magnéticamente la suspensión de productos de hierro y favorecen su sedimentación y filtración.
5. 8. Procedimiento según los puntos anteriores caracterizado por el empleo de dispositivos de separación sólido-líquido (filtros, ciclones, clasificadores o decantadores de diseño especial) de forma que el tiempo de retención de los sólidos en los mismos se reduce al mínimo (de medio minuto a 4 h) de modo que se separan la mayoría de los compuestos de hierro en solución y la suspensión fina de sulfato cálcico en un líquido sobresaturado en el mismo.
10. 9. Procedimiento según los puntos anteriores caracterizado por el empleo de agentes dispersantes orgánicos, fundamentalmente del tipo de óxidos de propileno, que estabilizan la suspensión de partículas finas de sulfato cálcico y arcillas sin actuar de forma apreciable sobre los productos de hierro flocculados magnéticamente.
15. 20. Procedimiento según los puntos anteriores caracterizado por la neutralización de los productos resultantes del lavado por el empleo de agentes alcalinos diversos, según las características del mineral, recurriendo a agentes baratos (cal) cuando la concentración en sulfatos es baja o de carbonatos alcalinos si el ataque ha necesitado una dosis muy elevada de ácido sulfúrico.
25. 11. Procedimiento para el tratamiento de concentrados o minerales de hierro en una o más etapas según se
30. -

337 181



describe y reivindica en esta memoria descriptiva,
se detalla en dos láminas que acompañan y que consta
ta de quince hojas foliadas y escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid, 21 de febrero de 1.967



337181

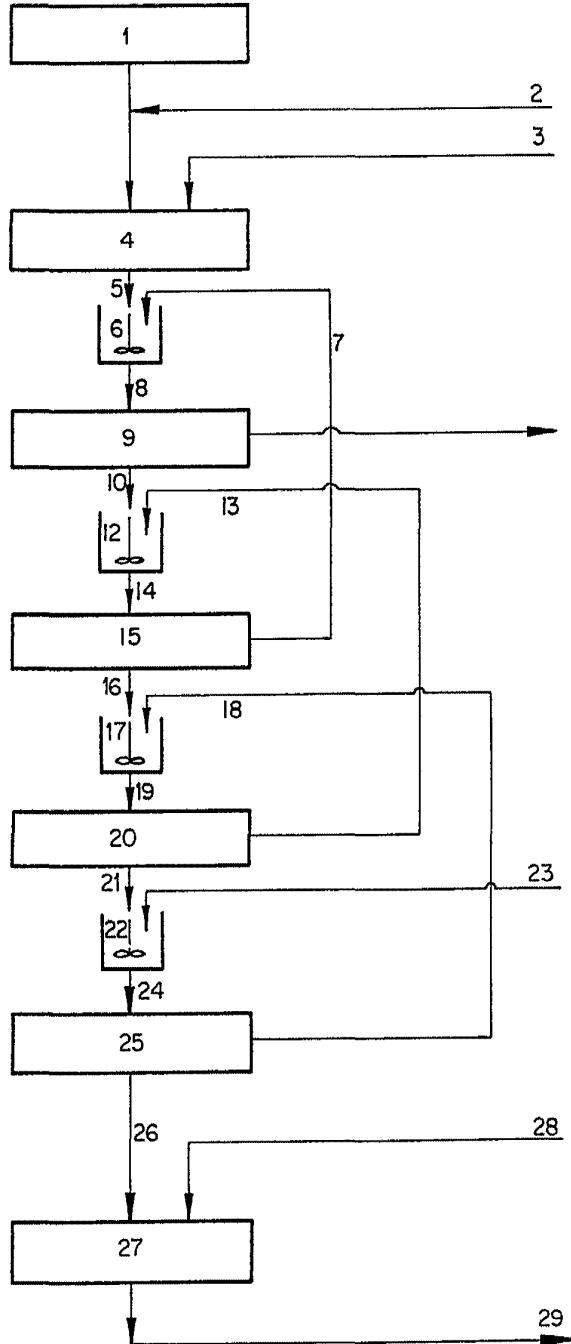


Fig.- 1



337181

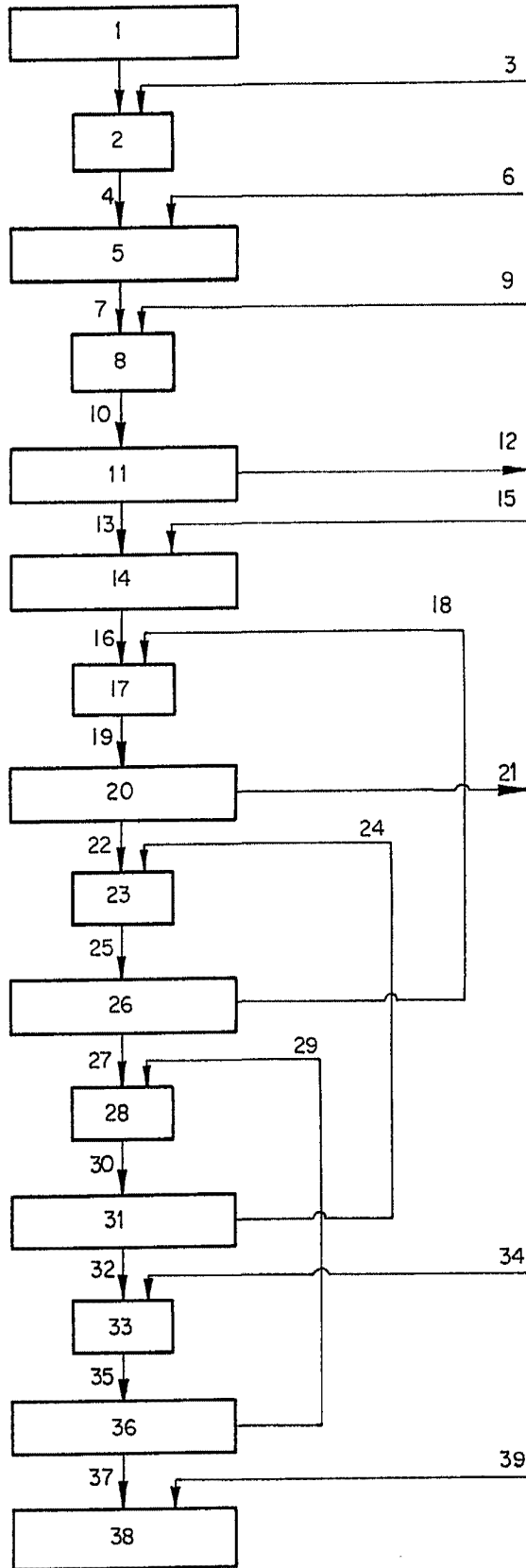


Fig.-2