

Economía circular, rutas tecnológicas para la pirita proveniente de relaves CL

Circular economy, technological routes for pyrites from tailings of the CL mining

Daniel Soares¹, Edelink Tinoco², Anthony Erazo³ y Rodrigo Gomes⁴

¹Nexa Resources, Circunvalación del Club Golf los Incas 170, Lima, Perú (daniel.soares.ds1@nexaresources.com)

²Nexa Resources, Circunvalación del Club Golf los Incas 170, Lima, Perú (edelink.tinoco@nexaresources.com)

³Nexa Resources, Circunvalación del Club Golf los Incas 170, Lima, Perú (ext.anthony.erazo@contratistas.com.pe)

⁴Nexa Resources, Rua Guaicuí 20, Belo Horizonte, Brasil (rodrigo.gomes@nexaresources.com)

1. Resumen

El área de Economía Circular de Nexa Resources, tiene como objetivo reducir la cantidad de relaves generados en sus operaciones, transformándolos en nuevos productos.

En este sentido viene estudiando la pirita, que representa alrededor de 70% del contenido de los relaves de la unidad de Cerro Lindo - CL, en aplicaciones tales como la producción de ácido sulfúrico-PAS y azufre sólido-PAE

En este artículo, será presentado los resultados de investigación de dos temas complementares.

En el primer estudio PAS, se realizaron una serie de experiencias de tostación a diferentes condiciones de temperatura y flujos de aire y N₂. Se consiguió resultados satisfactorios dando la posibilidad de producir un ácido con excelente calidad, inclusive apto para su aplicación en la agricultura.

En el segundo estudio PAE, se realizaron una serie de experiencias de conversión de SO₂ a azufre sólido a diferentes temperaturas, considerando la selección y diseño adecuado de catalizadores y sus respectivos soportes. Los valores de conversión alcanzados están por encima del 85%, mostrando de esa forma resultados muy promisorios.

Abstract

Nexa Resources' Circular Economy team aims to reduce the amount of tailings generated in its operations, transforming them into new products.

In this sense, it has been studying pyrite, which represents around 70% of the Cerro Lindo unit's tailings, in applications such as the productions of sulfuric acid-PAS and solid sulfur-PAE.

In this paper, the research results of two complementary studies will be presented.

In the first study - PAS, a series of roasting experiences were carried out at different temperature conditions, and air and N₂ flow. Satisfactory results were achieved giving the

possibility of producing an acid with excellent quality, even suitable for application in agriculture.

In the second one - PAE, a series of conversion experiences from SO₂ to solid sulfur were carried out at different temperatures, considering the selection and proper design of catalysts and their respective supports. The conversion values achieved are above 85%, showing in that way promising results.

Key words: Pyrite, roasting, sulfuric acid, SO₂ conversion, catalyzing.

2. Introducción

La industria minera trata grandes cantidades de materiales, sin embargo valores inferiores a 10% son aprovechados. Los materiales en mayor proporción, denominados relaves, requieren grandes inversiones y de extensos espacios para su disposición.

En la actualidad la industria minera requiere aprovechar al máximo sus relaves en forma de insumos junto a otras materias primas convencionales contribuyendo con el medio ambiente y la economía.^[1]

Alineado con ese concepto, Nexa Resources viene trabajando en ese desafío. Un ejemplo de esto, es el caso de la unidad minera Morro Agudo en Brasil, que consigue usar sus relaves en la agricultura. De igual manera, las operaciones en Perú buscan alternativas que valoricen los residuos.

Los presentes trabajos buscan dar valor al SO₂ obtenido de la tostación de la pirita. El primero de estos, es el estudio para producir ácido sulfúrico^[2,3] y la segunda alternativa, fue un estudio para obtener azufre sólido, mediante una conversión de un proceso catalítico^[4-9] de gases ricos en SO₂, con características similares al gas obtenido en el primer estudio.

Ambos estudios fueron parte del proyecto de cooperación con la empresa OUTOTEC y la Universidad Nacional de Ingeniería.

3 Producción de ácido sulfúrico

3.1 Parte experimental

El material a tostar, para obtener los gases para evaluar la producción del ácido sulfúrico, fue la pirita de alta pureza que fue previamente concentrada por flotación a partir relaves. Su composición química se puede observar en las tabla 1.

Tabla 1 composición química de la pirita

Elementos,	%
Pb	0.01
Zn	0.11
Cu	0.053
Fe	45.2
SiO ₂	0.45
CaO	0.2
MgO	0.05
Ni	0.002
Co	0.005
S	53.8
P	0.002
Cr	0.005

Se utilizó un reactor de lecho fluido semi- batch, que posee calentamiento eléctrico que permite usar temperaturas que alcanza hasta 1050°C. También cuenta con un dispositivo de mezcla de gases O₂/N₂/aire para la fluidización; como indicado en la figura 1.

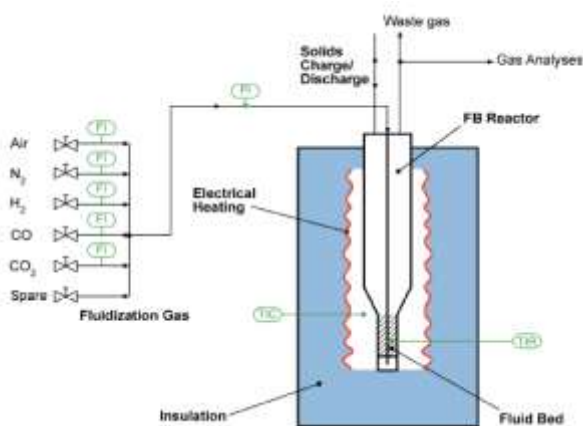


Figura 1. Esquema experimental

Se alimentó entre 180-200g de material de prueba continuamente al reactor a través de un sistema de alimentación que incluye una tolva de alimentación y un tornillo dosificador.

Las condiciones de temperatura y composición de los gases a los cuales fueron realizadas las experiencias de tostación se muestran en la tabla 2

Tabla 2 condiciones del teste

Teste		1	2	3	4
Temperatura	°C	750	800	820	850
N ₂	NI/h	80	160	160	160
Aire	NI/h	650	650	650	650
Duración	min	60	60	60	60

La composición de los gases de salida fue también monitoreada para cada experiencia con el analizador de gases que el reactor cuenta.

3.2 Resultados de las pruebas de tostación

Las muestras de pirita fueron sometidas a análisis de termo gravimetría para definir la temperatura de tostación. Durante la quema se observó que presentan una reacción altamente exotérmica como se puede observar en la figura 2

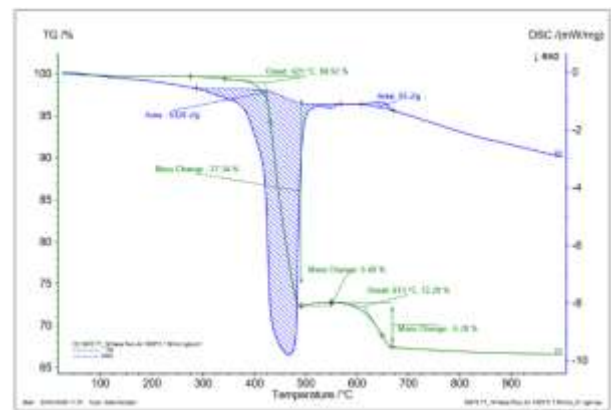


Figura 2 análisis termo-gravimétrico de la pirita

Una serie de ensayos de tostación fueron realizados a diferentes composiciones de gas y temperaturas seleccionados a partir de los análisis de termo-gravimetría. En la figura 3 podemos ver la evolución de nuestras experiencias de tostación de pirita. Consiguiendo los mejores resultados con las condiciones del teste 4.



Figura 3 aspectos de piritas después de la tostación

Los gases producto de la tostación que presentaron en mayor proporción fueron el N₂, SO₂,... etc. Como indicado en la tabla 3. Composición muy similar a lo que se usa en la producción de ácido sulfúrico a

nivel industrial. Sin embargo precisó de un análisis más exhaustivo de los gases para comprobar la ausencia de elementos deletéreos, principalmente como el Hg, Cl, en la producción de ácido sulfúrico

Tabla 3 Composición de gases de tostación

Test		1	2	3
O ₂	vol%	3-3.4	2.7-3.5	2.3-4
SO ₂	vol%	9-10.1	9.5-10.2	9.4-10.6
N ₂	Vol %	79	79.2	79.1
H ₂ O ₂	Vol %	4.5	4.3	4.0
Flujo	m ³ /h	3.18	3.24	3.33
Velocidad del gas	m/s	0.45	0.46	0.47

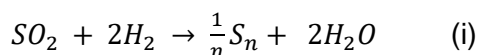
A partir del estudio de los gases obtenidos, con concentraciones bien bajas de elementos nocivos se determinó la composición del ácido sulfúrico de excelente calidad que se puede obtener a partir de la tostación de la piritita proveniente de los relaves. Como indicado en la tabla 4

Tabla 4 Composición química de ácido

Impureza	Concentración, ppm
As	0.002
Cd	0.027
Cl	0.027
Cr	0.003
Cu	0.023
Hg	0.00002
Ni	0.001
Pb	0.005
Sb	0.001
Se	0.001
Zn	0.059

4. Conversión de SO₂ a azufre elemental.

Para reducir el SO₂ con hidrogeno, el presente estudio se basó en la reacción de Claus.



El análisis de esta reacción muestra que es exotérmica, por lo que no es conveniente elevar demasiado la temperatura, ya que la propia reacción aporta calor al sistema.

4.1. Proceso

4.1.1 Desarrollo de catalizadores.

Los catalizadores soportados en óxido de aluminio, se prepararon con dos sales metálicas disueltas en

agua destilada; formándose los catalizadores M₁M₂O_x/γ-Al₂O₃ mediante el método de impregnación por humedad incipiente. Las familias de catalizadores preparadas fueron V-Co, Co-Mo, Ni-Mo, controlando este proceso con los parámetros densidad de metales (σ) y la composición molar de metales (α).

La tabla 4 muestra a detalle los catalizadores preparados para las pruebas.

4.1.2 Test catalítico

Los trabajos de reducción catalítica para producir azufre elemental del SO₂, cuentan con un reactor de lecho fijo tubular de cuarzo, de diámetro interno 13 mm y 40 cm de longitud. La masa de catalizador fue de 200 mg. El flujo de alimentación de los gases de 25 mL/min, la composición de estos fue 5% de SO₂, 10% de H₂ y 85% de He, de manera que las relaciones entre SO₂/H₂ = 1/2. El rango de temperaturas en el reactor varió desde 300 °C hasta 500 °C.

Tabla 4. Catalizadores sintetizados para la reducción de SO₂.

N°	Familia	Soporte	σ	α	Nombre
1	Ni - Mo	γ - Al ₂ O ₃	0.00525	0.90	NiMo0.9 - alto
2	Ni - Mo	γ - Al ₂ O ₃	0.00525	0.50	NiMo0.5 - alto
3	Ni - Mo	γ - Al ₂ O ₃	0.00175	0.90	NiMo0.9 - bajo
4	Ni - Mo	γ - Al ₂ O ₃	0.00175	0.50	NiMo0.5 - bajo
5	Ni - Mo	γ - Al ₂ O ₃	0.00350	0.67	NiMo0.67 - central

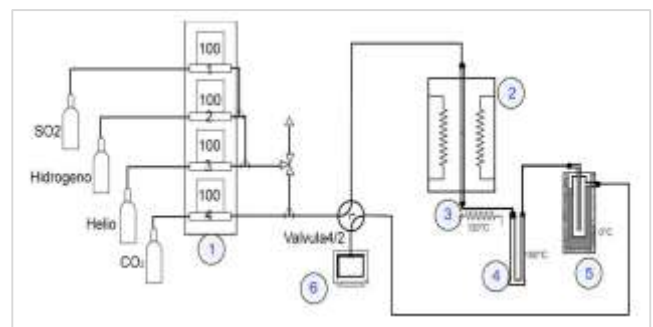


Figura 4. Sistema de reacción catalítica.

El sistema preparado para las pruebas de reacción catalítica se muestra en la figura 4, para el ingreso de los gases se cuenta con reguladores máxicos (1), el horno catalítico (2) cuenta con programador de temperatura en el rango de 25 a 1100 °C, resistencia (3) para mantener la temperatura a 120°C desde la salida del horno hasta la trampa de azufre elemental (4), la trampa de agua a 0 °C y el cromatógrafo de gases (6).

4.1.3 Característica de catalizadores

Se realizaron pruebas de análisis textural de los catalizadores $\text{NiMo}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$, evaluando los efectos de la composición (α) y densidad (σ) sobre la superficie específica de catalizador. El catalizador $\text{NiMo}0.5/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ de baja densidad, mostró un aumento de área superficial pasando de 140 antes de la reacción a $150 \text{ m}^2/\text{g}$ después de la reacción. Por su parte, los catalizadores de alta densidad redujeron su área superficial.

También se analizaron los efectos sobre la temperatura programada de reacción (TPR) de los catalizadores. Nuevamente, se observaron las características favorables de los catalizadores $\text{NiMo}0.5/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ de baja densidad. La figura 5 muestra que al usar el catalizador, se inicia la reacción a 300°C , mientras que el mismo catalizador pero con composición molar de 0.9 de Ni, requiere una temperatura de 400°C para iniciar el proceso catalítico.

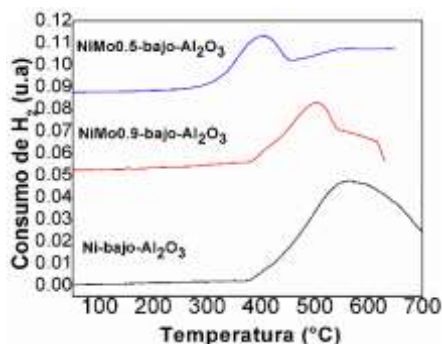


Figura 5: Efecto de la composición sobre la temperatura programada de reacción.

4.2. Resultados

Para el análisis de dos parámetros de control del proceso catalítico de reducción del SO_2 con H_2 (conversión y selectividad), se utilizaron cuatro tipos de catalizadores basados en Ni-Mo soportados en alúmina.

4.2.1. Efectos de la composición de catalizadores

Cuando se utiliza el catalizador $\text{NiMo}0.5/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ de baja densidad, la conversión de SO_2 a S llega hasta 90%, al aumentar la temperatura desde 300°C a 400°C . Desde esta temperatura hasta 500°C , la conversión se mantiene en un rango de 90 y 93%

Por otro lado, la selectividad sufre una disminución cuando se aumenta la temperatura de 300 a 500

$^\circ\text{C}$. El catalizador $\text{NiMo}0.5/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ con baja densidad, se reduce desde 95 % a 300°C , hasta 50 % a 500°C . Otros catalizadores tuvieron reducciones de selectividad hasta puntos más bajos, como muestra la figura 6.

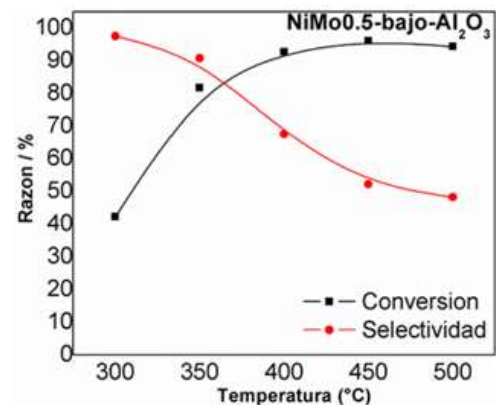


Figura 6: Selectividad y conversión en función de la composición de los catalizadores Ni-Mo

4.2.2. Efectos de la densidad de catalizadores

Los efectos del catalizador $\text{NiMo}0.5/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ de baja densidad, fueron superados por el catalizador de alta densidad $\text{NiMo}0.5/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$. Según se observa en la figura 7, cuando la reacción inicia a 300°C , los catalizadores con alta densidad inician el proceso de reducción con una conversión de 55 %, comparados con el 40% reportado en los de baja densidad. Los efectos sobre la selectividad también tienen diferencias. Los catalizadores de alta densidad $\text{NiMo}0.5/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$, disminuyen su selectividad de 97 a 65 %, al aumentar la temperatura de reacción hasta 500°C , 15 % por encima de lo reportado en los catalizadores de baja densidad para el mismo de rango de temperaturas.

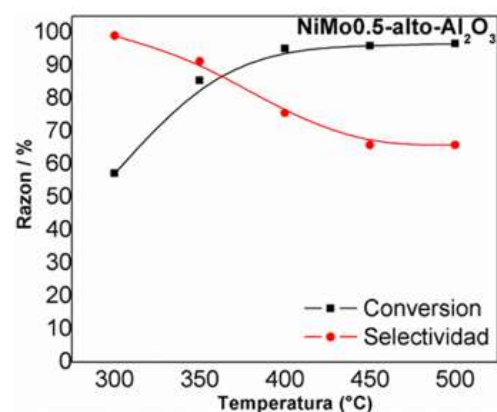


Figura 7: Selectividad y conversión en función de la densidad de los catalizadores Ni-Mo

5. Conclusiones

La Pirita obtenida a partir de nuestros relaves presentó excelentes características física y química para la tostación en lecho fluido. Consiguiendo los mejores resultados a 850°.

La composición de los gases obtenidos en la tostación de la pirita es apropiada para su uso en la producción de ácido sulfúrico. Presentó concentraciones de SO₂ de 9.5 -11.5%, similar a lo que se obtiene típicamente a nivel industrial

La pureza de nuestra pirita 97%, nos da la opción de producir un ácido de excelentes calidad, contenido de impurezas debajo de los límites usuales, que permitiría ser utilizado en los procesos metalúrgicos así como en la producción de fertilizantes.

Los catalizadores NiMo0.5/γ - Al₂O₃ mostraron mejores resultados para la reducción del SO₂ con H₂, alcanzando conversiones por encima de 90% y reportando selectividad inicial de 95%.

El catalizador NiMo0.5/γ - Al₂O₃ de alta densidad presento los mejores resultados de conversión de SO₂, parámetro que varió de 55% a 95% durante el proceso de reacción catalítica.

El catalizador NiMo0.5/γ - Al₂O₃ de alta densidad mejora la selectividad del proceso catalítico, fijando el parámetro en el rango de 65% a 95%, valor mínimo que esta 25% por encima del reportado por el catalizador de baja densidad.

Las mejores condiciones para la reacción de reducción con el catalizador NiMo0.5/γ - Al₂O₃ - *alto*, alcanzaron conversiones entre 85% y 93%, así como selectividades entre 90% y 75%, cuando se aumenta la temperatura en el rango de 350 °C y 400 °C.

6. Referencias Bibliograficas

1. Libro: Mohammad M. Ali, Satish K. Agarwal, Ashwani Pahuja, Birendra K. Singh, and Sunil Duggal, Utilisation of by-product jarosite in the manufacture of ordinary Portland cement. Advances in cement research.
2. Estudio: Sergio Rosas, César Luna, Oscar Sánchez y Esiquio Ortiz, Producción de Ácido Sulfúrico por Medio del Tratamiento de Gases Residuales Generados en la Tostación de Pirita, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ingeniería Química, Av. San Claudio s/n, Col. San Manuel, 72570 Puebla-México.
3. Valery, R. & Forster, K. Grupo de P&D "Sustainable use of Earth's natural resources". Outotec-Germany
4. Artículo: V. V. Borisov, S. Ya. Ivanov & A. Yu. Fuks, Factory Tests of a Technology for Recycling Metallurgical Sludge that Contains Iron and Zinc.
5. Picasso, E., Leoncio, R., Hurtado, M., Laboratorio de Investigación Físicoquímica. UNI-Ciencias
6. Libro: Cat SC Paik, H Kim, JS Chung - Catalysis today, 1997 – Elsevier. The catalytic reduction of SO₂ to elemental sulfur with H₂ or CO.
7. Sohn, H. Y. (2003). Thermodynamics of a new cyclic reaction system involving BaS and BaSO₄ for converting sulfur dioxide to elemental sulfur. Industrial & engineering chemistry research, 42(23), 5946-5948.
8. Kim, B. S., & Sohn, H. Y. (2002). A novel cyclic process using CaSO₄/CaS pellets for converting sulfur dioxide to elemental sulfur without generating secondary pollutants: Part II. Hydrogen reduction of calcium-sulfate pellets to calcium sulfide. Metallurgical and Materials Transactions B, 33(5), 717-721.
9. Estudio: CL Chen, HS Weng - Applied Catalysis B: Environmental, 2005 – Elsevier. Nanosized CeO₂-supported metal oxide catalysts for catalytic reduction of SO₂ with CO as a reducing agent