



Aplicación de la volatilización del estaño al tratamiento de mixtos Sn-W

Application of tin volatilization to mixed tailings of Sn-W

BODEGA BARAHONA, F.; ARES FERNANDEZ, J.

La asociación mineral estaño-wolframio es frecuente en los yacimientos españoles; al utilizarse métodos gravimétricos para su concentración, se originan mixtos —colas— de difícil tratamiento y bajas recuperaciones, o que salen al mercado en condiciones de precios desfavorables para el productor.

Como las técnicas de volatilización del estaño y de obtención de scheelita química —sintética— están suficientemente experimentadas y desarrolladas, se pretende informar sobre las posibilidades que ofrecen, utilizadas en un método combinado, rebajando costos y elevando recuperaciones.

Palabras clave: estaño, wolframio, casiterita, scheelita, wolframita, volatilización, metalurgia (no férrea).

Tin-wolfram mineral association in spanish deposits is frequent. Due to the gravimetric methods employed in concentration process difficult to manage, mixed tailings are generated. These have low recovery rates or go into the market with unfavourable prices for the producer.

Since the volatilization of tin technique and the production of chemical scheelite (synthetic) are well tested and developed, the purpose of this paper is informing of the possible uses they present, managed by a combined method that lowers costs and increments recovery rates.

Key words: tin, tungstene, casiterite, scheelite, wolframite, volatilización, metallurgy (non ferric).

PRESENTACION DEL PROBLEMA

No es raro que, en las explotaciones españolas por Sn y W, surjan problemas de separación de los minerales que los contienen; hay ocasiones en que se desprecia uno de ellos, pero, generalmente, se trata de realizar una separación lo más completa posible, no sólo con el fin de evitar penalizaciones, sino para recuperar al máximo todos los valores contenidos, muchas veces definitivos para la vida de la explotación.

Según el acompañante de la casiterita sea wolframita o scheelita, en la mina se emplearán procesos magnéticos o electrostáticos. Con rendimientos muy diferentes, según las características de los materiales tratados, se obtendrán unas recuperaciones y unas colas, con contenidos merecedores de un tratamiento.

En el caso de casiteritas muy finas, se está avanzando en su flotación con el empleo, como colector, de derivados del ácido fosfónico. Mediante este método, se llega a recuperaciones del 70 %: 20 % en concentrados con 40 % Sn y 50 % en concentrados del 8 % Sn, necesitando estos últimos el empleo de una planta de volatilización.

SOLUCIONES

- La solución más sencilla es mezclar los mixtos con concentrados de alta ley en uno de los elementos, de forma que el otro ofrezca un contenido por debajo del punto de penalización, perdiéndose el total de su valor, ya que en los productos finales del proceso sería irrecuperable económicamente.
 - Para no perder ese valor, se pueden vender estas colas a empresas que tengan tecnologías capaces de recuperaciones altas respecto a ambos elementos. En este caso, el vendedor percibe un tanto por ciento bajo del valor a que se cotizarían por separa-
- do, evitándose posteriores tratamientos con bajas recuperaciones y altos costos.
- Indudablemente, la posesión de esas tecnologías, poco utilizadas en este momento pero con esperanzas de futuro, aumentaría rendimientos bajando costos, con lo que los lavaderos no tendrían necesidad de apurar sus resultados, dando leyes más bajas pero con menos pérdidas de metal, solucionando el problema de las colas.

NUEVAS TECNOLOGIAS

Conocidas desde hace años, pero poco aplicadas en España, son la volatilización del estaño, y la obtención de scheelita química, normalmente denominada scheelita sintética.

Volatilización del Estaño

Es aplicable a todo tipo de materiales, tanto procedentes de minas como de residuos industriales, en los que el estaño se presente unido a otros elementos.

De estos elementos, algunos como Fe, W y Cu pasan a la escoria, y otros, entre los que se encuentran As, Sb y Pb volatilizan y se integran en los polvos que constituyen el producto final de la volatilización. Estos últimos precisan refinación si se pretende llegar a estaño de alta ley.

Consiste en fundir los materiales con un agente sulfurante, generalmente pirita, para que, hacia los 970 °C, se volatilice un S Sn, que pasa a una cámara de expansión con aire secundario, donde se oxida, dando Sn O₂ y SO₂. Una vez enfriados en una torre, estos productos se pasan por un filtro de mangas, donde se separan. El Sn O₂ se recoge en forma de polvo blanco mediante una tolva doble, con leyes del orden del 70 % en Sn, y SO₂ se expulsa por la chimenea o se recoge para su tratamiento posterior (Ver Fig. 1).

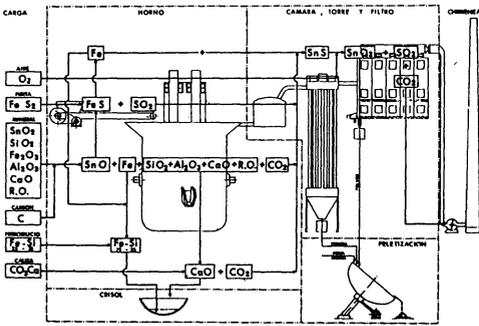


Fig. 1

Las escorias, en las que queda la mayoría de los acompañantes, presentan leyes en estaño entre 0,1 y 0,8 %, y las recuperaciones pueden ser superiores al 97 por ciento.

En los análisis de gases de la chimenea no se detecta presencia de estaño.

Obtención de Scheelita sintética

Se aplica principalmente este método a los minerales de estaño —wolframio que, considerados como «colas de lavaderos», presentan dificultades de separación, con costos altos y recuperaciones bajas.

Su objetivo es conseguir un tungstato cálcico, scheelita química, de la que se pueda llegar a un metal apto para uso en herramientas duras. Los subproductos de estaño se reciclan a horno de reducción.

Consiste en la fusión de los mixtos en horno eléctrico, con CO₂ Na₂, para formar una escoria, en la que sólo las sales de WO₃ formadas sean solubles en agua, sin que ocurra lo mismo con los acompañantes (Ver Fig. 2).

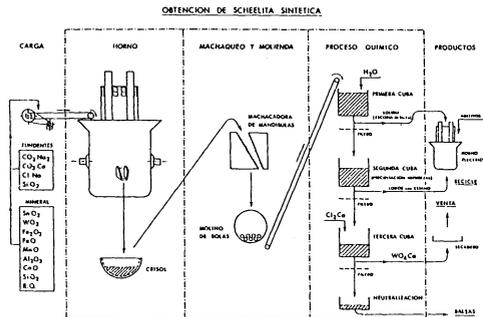


Fig. 2

Antes de iniciar el proceso, si los mixtos contienen arsénico, es menester que se realice una tostación, generalmente en horno rotativo, para su eliminación. Con residuos de hierro, hay que llegar a la oxidación total.

Como segunda etapa, se realizan trituración y molienda, hasta llegar a granulometrías del orden de 50 μ, para facilitar el tratamiento químico a que se van a someter los finos obtenidos.

El proceso químico se inicia con la lixiviación, mediante agua caliente, de las sales de wolframio e impurezas, quedando, como sólido, la escoria de Sn-Fe, que se recicla.

En una segunda cuba, se precipitan las impurezas, lodos de estaño, que también se reciclan.

Con la adición de Cl₂ Ca a la disolución, se precipita el WO₄ Ca que se vende, con o sin secado previo, según necesidades de mercado.

Por último, se neutralizan las aguas finales, antes de enviarlas a balsas.

SOLUCION

Partiendo de que METALURGICA DEL NOROESTE, S. A. explota desde hace varios años y a escala industrial la obtención de scheelita sintética, pasando después los subproductos con estaño a fundición convencional, y que las pruebas realizadas en colaboración por esta entidad y por la EMPRESA NACIONAL ADARO DE INVESTIGACIONES MINERAS, S. A. sobre volatilización del estaño, dieron resultados positivos, se propone la utilización de un método mixto, como se describe a continuación, y se resume gráficamente en la Fig. 3:

- Fundir los mixtos en horno ciclón, con adición de piritas y fundentes, para producir la volatilización del estaño y la escorificación del resto.

La utilización del proceso ciclónico de fusión, bien en ciclón tradicional o en un

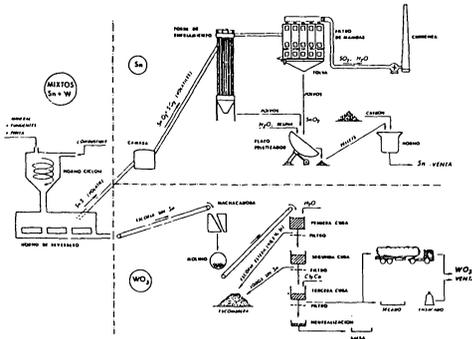


Fig. 3

Lange-Barthel, va a dar una escoria con contenidos en estaño del orden del 0,4-0,5 %.

Aunque con un horno fuming se obtendrían escorias con sólo 0,1-0,2 % en estaño, hay que tener en cuenta que, en un horno ciclón, el rendimiento energético es más elevado por ser mayor la relación masa tratada/superficie y que, tanto construcción como mantenimiento, son menos complicados que en un fuming.

- Reducción de tamaños de la escoria, ya prácticamente sin estaño, en dos etapas a 50μ y continuar el proceso ya expuesto.

Las ventajas de este método se refieren, principalmente, a la separación directa del estaño en la primera fase, con lo que:

- Se obtiene un material de alta ley, del orden del 70 por ciento en Sn, sin Fe que no volatiliza, y apto para ser fundido con la única adición de carbón, lo que, prácticamente, no da escorias, y sí alta recuperación (> 97 %).
- Evitar una segunda fusión de productos que contienen estaño, como es necesario hacer en el actual procedimiento de obtención de scheelita sintética.
- Materiales conteniendo azufre o arsénico no tendrían que flotarse o tos-

tar: el azufre contenido ayuda a la volatilización, y el arsénico pasa a los polvos obtenidos donde puede eliminarse por tostación aplicada a cantidades mucho menores que si se hiciera con el total de los materiales de entrada.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

En cualquier momento, y, especialmente en el actual por las bajas cotizaciones de los metales, las nuevas tecnologías pueden jugar un papel decisivo en el momento de decidir el futuro de un yacimiento minero, si se consiguen recuperaciones más altas, suficientes para compensar el precio superior de estas tecnologías.

Considerando el caso particular del estaño-wolframio, hay que tener en cuenta que es necesario llegar a contenidos superiores al 60 por ciento para que los concentrados sean comercializables sin penalizaciones.

Para ello, siguiendo el método clásico: molienda hasta alcanzar un buen tamaño de liberación, gravimetría y separación posterior de los densos, es necesario producir finos que aumentan las pérdidas, y, muchas veces, se producen unas «colas» con contenidos interesantes en Sn-W que tienen colocación en el mercado soportando graves penalizaciones.

En España, la EMPRESA NACIONAL ADARO DE INVESTIGACIONES MINERAS, S. A., con la colaboración de METALURGICA DEL NOROESTE, S. A., han avanzado en la resolución de estos problemas, poniendo a punto, sin utilización de patentes y tan sólo aplicando información publicada y la experiencia de muchos años de trabajo de esta última empresa en muchos procesos, los métodos llamados «VOLATILIZACIÓN DE ESTAÑO» y «OBTENCIÓN DE SCHEELITA SINTÉTICA».

Se propone el estudio de un método mixto que rebajaría costes.

El método sería aplicable a minas españolas que no tendrían que vender sus colas a bajo precio (Oeste peninsular). Generalmente, los minerales españoles no contienen antimonio.

La importación de colas procedentes del Exterior tendría la ventaja de hacerse con cotizaciones muy asequibles (Hispanoamérica —complejos— y África —limpios—).

Las leyes compatibles con los resultados económicos del proceso dependen de las cotizaciones existentes; en la actualidad, dada la situación del mercado internacional de metales, el límite inferior de contenidos puede estimarse en 25-25, pero en épocas anteriores —hace año y medio— se situaba hacia 15-15).

Las recuperaciones, estimadas en un 97 % para estaño y en un 85 % para wolframio

con leyes 30-30, disminuyen considerablemente al bajar estas leyes, y, al mismo tiempo, se incrementan los costes del proceso.

De lo expuesto se deduce que es aconsejable insistir en llegar a un mayor y mejor conocimiento de este tema, que, si resulta favorable, puede contribuir, por mejores recuperaciones, a la activación de la minería del Oeste peninsular.

Quedan pendientes dos temas de estudio:

- Comparación de costes y recuperaciones entre los métodos tradicionales y el propuesto.
- Posibilidades de obtención de pirritas que presenten un mínimo de elementos, impurezas, volatilizables.

BILIOGRAFIA

ARES FERNANDEZ, F. J. Influencias de las impurezas de la casiterita en la pirometalurgia del estaño (1985). *Cuad. Lab. Xeol. Laxe*, n.º 9, págs. 507-520.

BODEGA BARAHONA, F. Nota sobre el método de volatilización (1982). *Cuad. Lab. Xeol. Laxe*, n.º 3, págs. 471-480.

BODEGA BARAHONA, F. Ensayo previo de vola-

tilización de estaño (1984). *Cuad. Lab. Xeol. Laxe*, n.º 7, págs. 327-336.

BODEGA BARAHONA, F. Resultados de la prueba de volatilización de estaño (1985). *Cuad. Lab. Xeol. Laxe*, n.º 9, págs. 521-544.

BODEGA BARAHONA, F. Datos para el estudio previo de una planta de volatilización de estaño (1986). *Cuad. Lab. Xeol. Laxe*, n.º 10, págs. 373-387.