

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

PROGRAMA ACADÉMICO DE INGENIERIA

GEOLOGICA, MINERA Y METALURGICA

" EMPLEO DEL SULFATO DE AMONIO EN LA ELIMINACION DEL FIERRO
COMO JAROSITA "

TITULACION PROFESIONAL EXTRAORDINARIA

TRABAJO PROFESIONAL PARA OPTAR EL
TITULO DE INGENIERO METALURGISTA

CARLOS FERNANDEZ HERRERA

LIMA-PERU 1983

SUMARIO

INTRODUCCION

1.	<u>SUSTITUCION DEL ION SODIO POR EL ION AMONIO EN LA PRECIPITACION DEL FIERRO</u>	
1.1	Conclusiones	11
2.	<u>CALCULOS METALURGICOS PARA LA PRUEBA EN PLANTA</u>	
2.1	Cálculos Estequiométricos	15
2.2	Cantidad de Fierro a Precipitar.	16
2.3	Cantidad de Ión Alcalino Necesario para Precipitar al Fierro.	17
2.4	Dosificación del Sulfato de Amonio como Solución	19
2.5	Cantidad de Calcina Adicional.	19
2.6	Consideraciones.	20
3.	<u>EVALUACION DE LA PRUEBA EN PLANTA</u>	
3.1	Evaluación del Proceso.	22
3.2	Discusión.	24
3.3	Conclusiones.	28

ANEXO I

INTRODUCCION

La obtención del zinc por vía húmeda contempla la extracción a partir de un mineral concentrado de blenda o esfalerita, el cual es sometido a una tostación preliminar donde se transforma el sulfuro a óxido.

El óxido de zinc es a continuación lixiviado en una solución de ácido sulfúrico con la finalidad de :

Solubilizar al máximo el zinc y otros metales valorables, eliminando al mismo tiempo parte de los elementos perjudiciales.

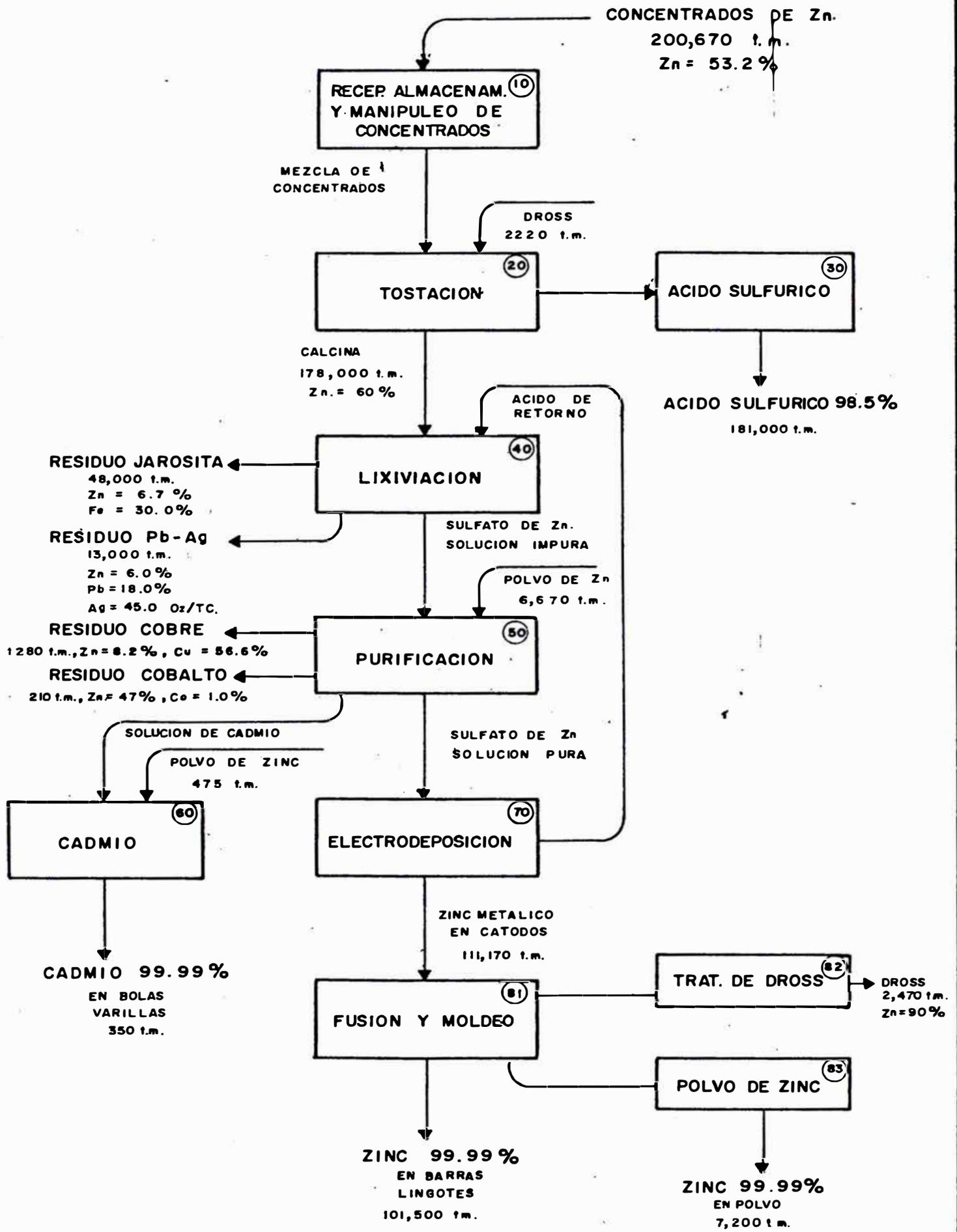
- Producir un residuo de Plomo-Plata tan rico como sea posible.
- Eliminar el fierro como un residuo de buenas características de filtración.

La solución de sulfato de zinc es tratada en una etapa de purificación, con polvo de zinc, para separar los elementos perjudiciales a la electrólisis.

La electrodeposición nos da cátodos de zinc muy puros que posteriormente sólo será necesario fundir y moldear.

El diagrama de flujo del proceso adjunto, nos da la idea de la magnitud de las operaciones, procesos y productos que se tienen en la Refinería de Zinc de Cajamarquilla.

DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO



La eliminación del hierro de las soluciones de sulfato de zinc se lleva a cabo por hidrólisis, bajo las condiciones siguientes :

- Presencia de un ión alcalino.

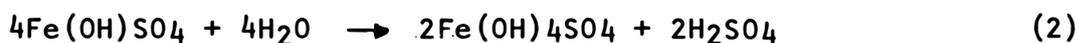
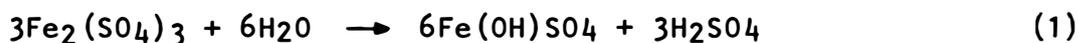
Temperatura elevada,

- Tiempo prolongado.

- Disminución de la acidez.

En la etapa de la eliminación del hierro este elemento es precipitado por hidrólisis formando un compuesto cristalino denominado jarosita, el cual pertenece al grupo de los sulfatos básicos dobles que tienen como fórmula química $Me Fe_3 (SO_4)_2 (OH)_6$ donde Me puede ser Na, K, NH_4 , Ag, Pb/2 ó H_3O .

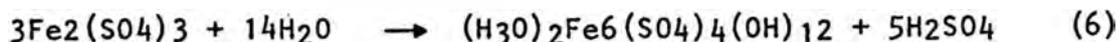
Las reacciones más características que se producen en la precipitación de los sulfatos de hierro y sodio son presentadas como sigue :



Sumando las ecuaciones (1), (2) y (3) se obtiene la ecuación de la jarosita de sodio :



Sumando las ecuaciones (1), (7) y (4), la ecuación de la carposiderita o jarosita de hidronio es obtenida :



Las ventajas de precipitar el fierro como un compuesto de jarosita son :

- Los precipitados que se forman son cristales sólidos los cuales son fácilmente sedimentados y filtrados.
- El consumo de reactivos es menor que el estequiométrico, ya que en la solución se encuentran iones alcalinos y por la tendencia a formar compuestos como la carposiderita que no requiere iones alcalinos ecuación (6).

En la ecuación (3) se puede apreciar que la precipitación de fierro como jarosita, el sodio genera cinco moléculas de H₂SO₄ que implica usar un neutralizante como la calcina de zinc para evitar que la reacción alcance su equilibrio, esta reacción de neutralización puede ser representada por la ecuación química siguiente :



Esta ecuación indica también la necesidad de mantener una mínima acidez inicial en el proceso jarosita para usar la menor cantidad posible de calcina y evitar las pérdidas de zinc que conllevan las ferritas, las cuales no son solubles en las condiciones de operación en esta etapa. El agente neutralizante, también juega un rol importante ya que si éste es agregado en forma rápida se formará un precipitado fino y la concentración ácida en la solución disminuirá violentamente y el Fe(OH)₃ tenderá a formarse; estas dos condiciones tenderán a formar un precipitado difícil de sedimentar y filtrar.

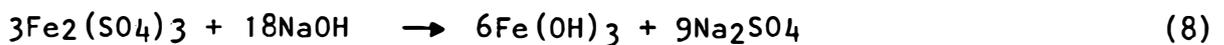
A temperaturas altas (90-95 °C) favorecen la formación de bisulfatos y éstos así como los sulfatos favorecen la formación de reacciones de jarosita. Sin embargo, a menores temperaturas se favorece la formación de carposideritas.

La acidez, en esta etapa juega un rol importante en el grado e hidrolización y en el equilibrio de la concentracion del fierro.

La intensidad necesaria para que la hidrólisis sea completa depende de la acidez de las soluciones lixiviadas las cuales deben ser bajas en acidez libre - antes de iniciar la hidrólisis. Se considera que una acidez inicial ± 15 g/l

la cual es bastante baja t^{iene} un efecto poco adverso en la hidrólisis. En la práctica, esta situación es algo más complicada, porque hay una tendencia para formar jarositas mezcladas en soluciones ácidas ya que parte del hierro precipitado como hidróxido.

Por lo tanto, la cantidad de amonio o hidróxido de sodio requerida para la precipitación de hierro como jarosita bajo ciertas condiciones pueden ser alrededor de una novena parte de la cantidad de amonio o hidróxido de sodio que se requiere para precipitar la misma cantidad de hierro como hidróxido férrico; esta situación puede ser presentada con las siguientes reacciones químicas :



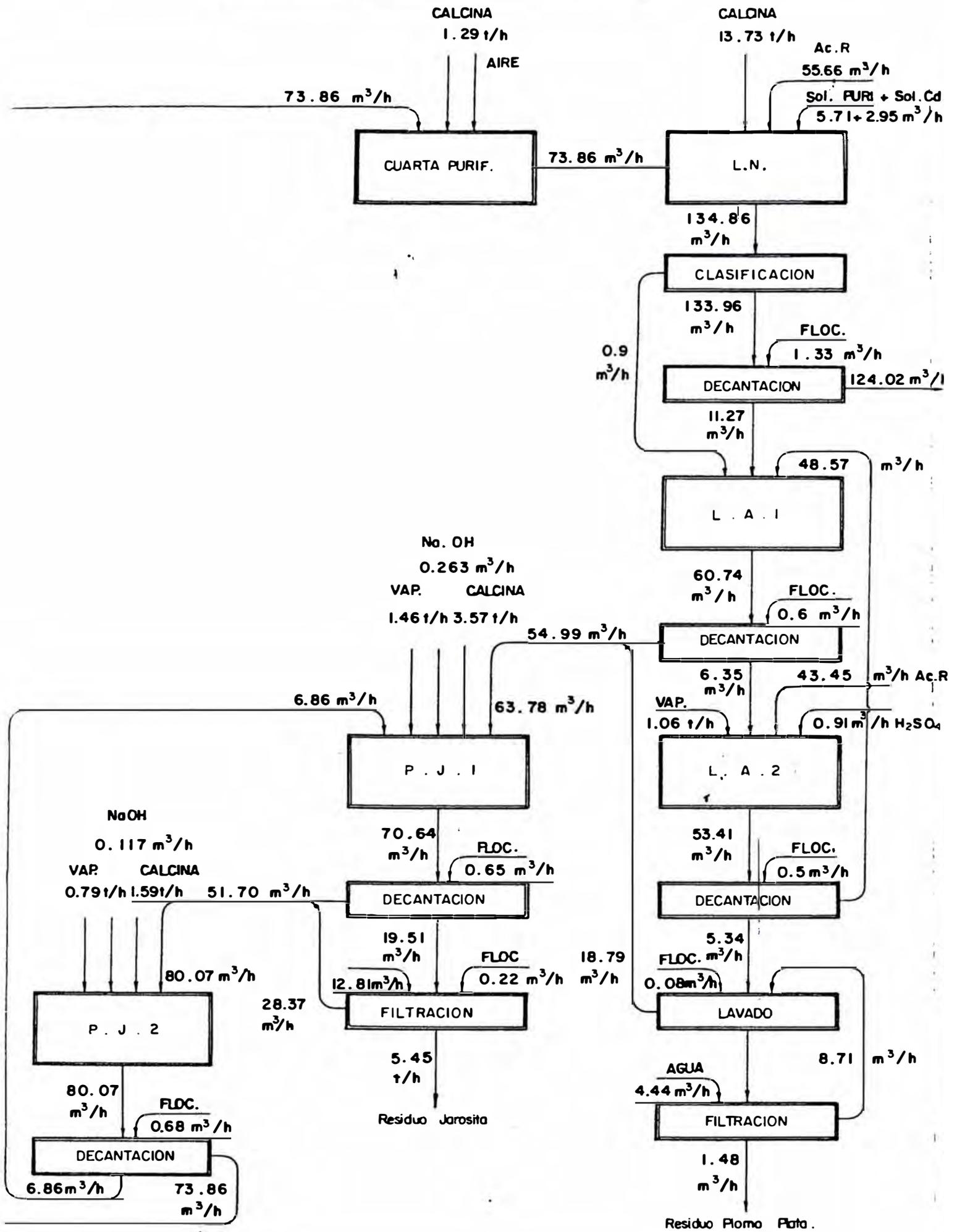
El diagrama de flujo del proceso de lixiviación de las calçinas de zinc nos muestran la integración de las etapas de precipitación de fierro al circuito.

Ante la ventaja económica en el precio de adquisición del sulfato de amonio sobre la soda se procedió inicialmente a determinar el comportamiento comparativo de ambos reactivos, obteniéndose una ventaja del amonio en el proceso de formación de jarosita.

Decidido el cambio se procedió a efectuar los cálculos metalúrgicos necesarios para desarrollar una prueba a nivel planta, la cual se llevó a cabo du-

rante un período de quince días efectuándose posteriormente la evaluación técnico-económica cuyos resultados son materia de este estudio.

DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO

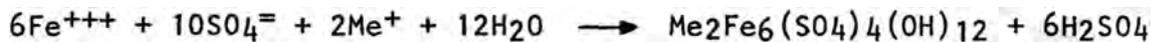


LIXIVIACION DE CALCINAS DE ZINC

1. SUSTITUCION DEL ION SODIO POR EL ION AMONIO EN LA PRECIPITACION DEL FIERRO.

La eliminación del hierro de las soluciones ácidas del circuito de lixiviación de zinc, se realiza precipitándolo por hidrólisis en presencia de un ión alcalino, oxidando previamente el hierro al estado férrico.

El hierro se precipita en forma cristalina de jarosita, de buenas características de filtración y decantación, según la reacción siguiente



Siendo Me un ión alcalino que puede ser: Na, K, NH₄, Ag, Pb/2 ó H₃O

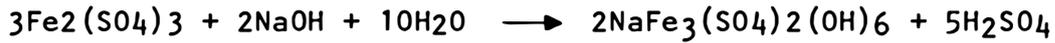
En la práctica las jarositas de mayor interés son las de sodio y las de amonio, debido al menor costo de sus respectivas sales.

El principal interés ha sido desarrollar un trabajo comparativo entre la utilización del ión Na y el ión NH₄ en la eliminación del hierro, con la finalidad de establecer su comportamiento.

Los resultados obtenidos se encuentran graficados en las curvas "Contenido de Hierro (g/l) v.s. tiempo (horas)" que se muestran en las figuras - N° 1, 2 y 3.

La formación de la jarosita se realiza en medio ácido y es más rápida y más completa según se tenga una temperatura y pHs más elevados.

Los valores estequiométricos han sido calculados a partir de las ecuaciones siguientes :



Por cada gramo de ión férrico tenemos que

	Na	<u>NH₄</u>
Ión alcalino (gr)	0.137	0.107
Jarosita precipitada (gr)	2.89	2.86
Acido generado (gr)	1.46	1.75

Utilizando el sulfato de amonio tenemos un incremento de 0.29 g de ácido sulfúrico generado y una disminución de 0.03 g de jarosita por cada gramo de ión férrico precipitado.

El incremento de la acidez aumentará el consumo de calicina para su neutralización la cual dado el bajo rendimiento de extracción aumentará las pérdidas.

En la figura N° 1 podemos ver la influencia de la presencia de gérmenes de jarosita en la precipitación del fierro. En la curva 1 notamos que - existe un período inicial en el cual la velocidad de precipitación hasta los 90 minutos es más lenta.

La desaparición del tramo inicial comparando las curvas 1 y 2 nos indica que la adición de gérmenes favorece la formación de la jarosita, lo cual se explicaría mediante la ocurrencia de un proceso de nucleación, esta - mejoraría también las características de filtración y decantación.

En nuestro caso el aporte de gérmenes en la precipitación de la jarosita está dado por el retorno del U/F del espesador de la segunda etapa de precipitación.

Con la finalidad de acrecentar la influencia de los gérmenes sería conveniente experimentar en planta un reciclado de gérmenes formados en la primera etapa de precipitación al inicio de la precipitación

Teniendo la adición de una cantidad estequiométrica para cada ión, en las curvas 2 y 3 notamos la efectividad de precipitación para el Na y el amonio. La comparación de estos resultados favorece el amonio. Esta misma tendencia se obtiene en las curvas subsiguientes.

En las curvas que se presentan en las figuras 2 y 3 tenemos un incremento del 50 al 100% del estequiométrico para cada tipo de ión.

Hasta aquí la comparación en porcentaje de precipitación es la siguiente:

Cantidad de ión empleado	Fe _t Inicial	Fe _t Final		% Precipitación	
		Na	NH ₄	Na	NH ₄
1.0 estequio.	21.8	6.6	4.4	69.7	69.8
1.5 estequio	18.4	5.1	4.0	72.3	78.3
2.0 estequio.	18.4	4.6	2.8	75.0	84.8

Notamos que un incremento del 50 y 100% del valor estequiométrico en la adición tiene dos efectos importantes :

- Acelera la velocidad de precipitación.

Aumenta la efectividad de la formación de jarosita.

1.1 Conclusiones

El ión amonio es más efectivo que el ión Na en la precipitación del fierro como jarosita.

El incremento de la cantidad de iones alcalinos sobre el estequiométrico acelera la precipitación del fierro y aumenta la efectividad de formación de jarosita.

La presencia de gérmenes acelera la precipitación.

Utilizando el sulfato de amonio tenemos un aumento de ácido sulfúrico generado y una disminución muy ligera del peso de jarosita formada.

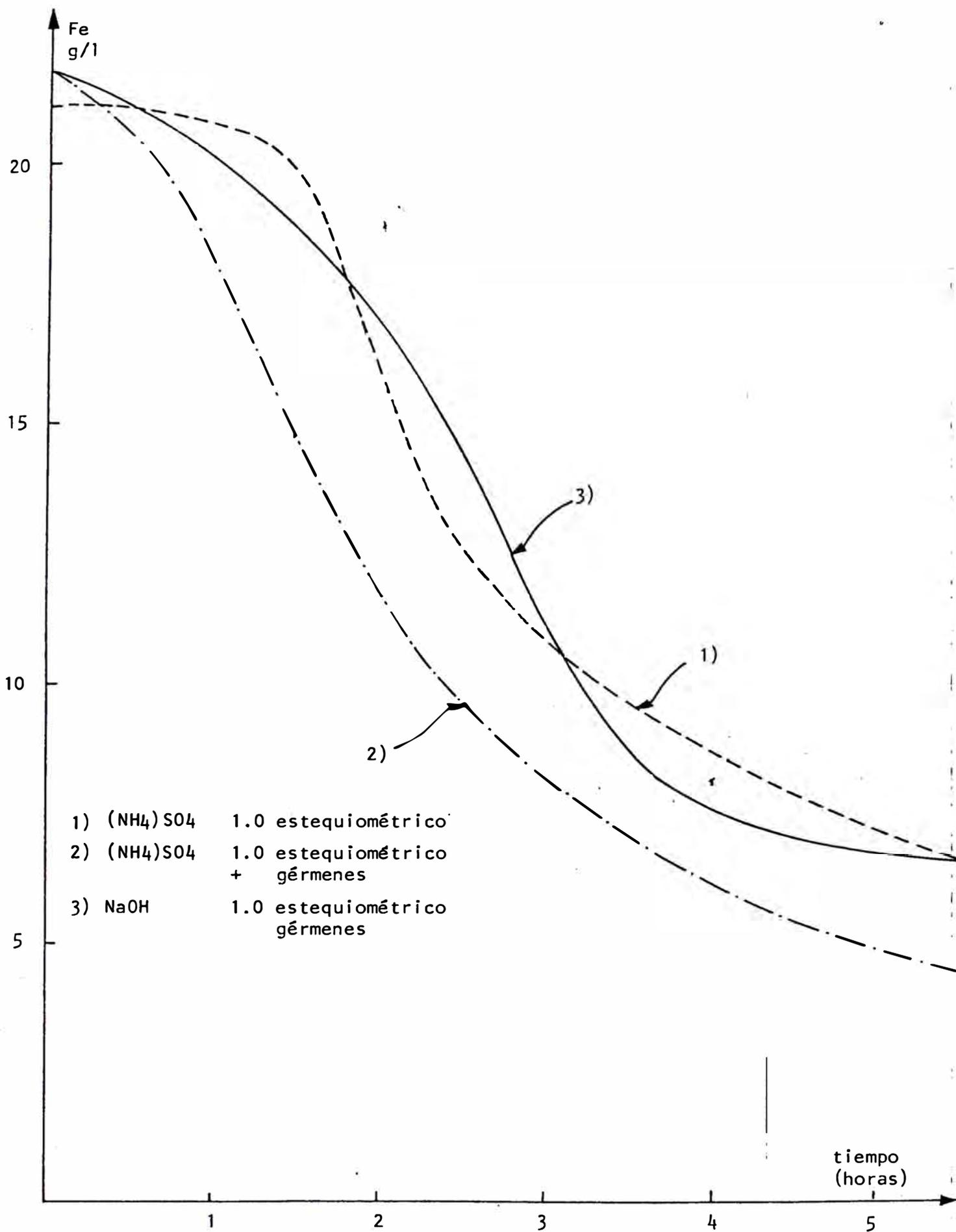


FIGURA N° 1 PRECIPITACION DEL FIERRO COMO JAROSITA

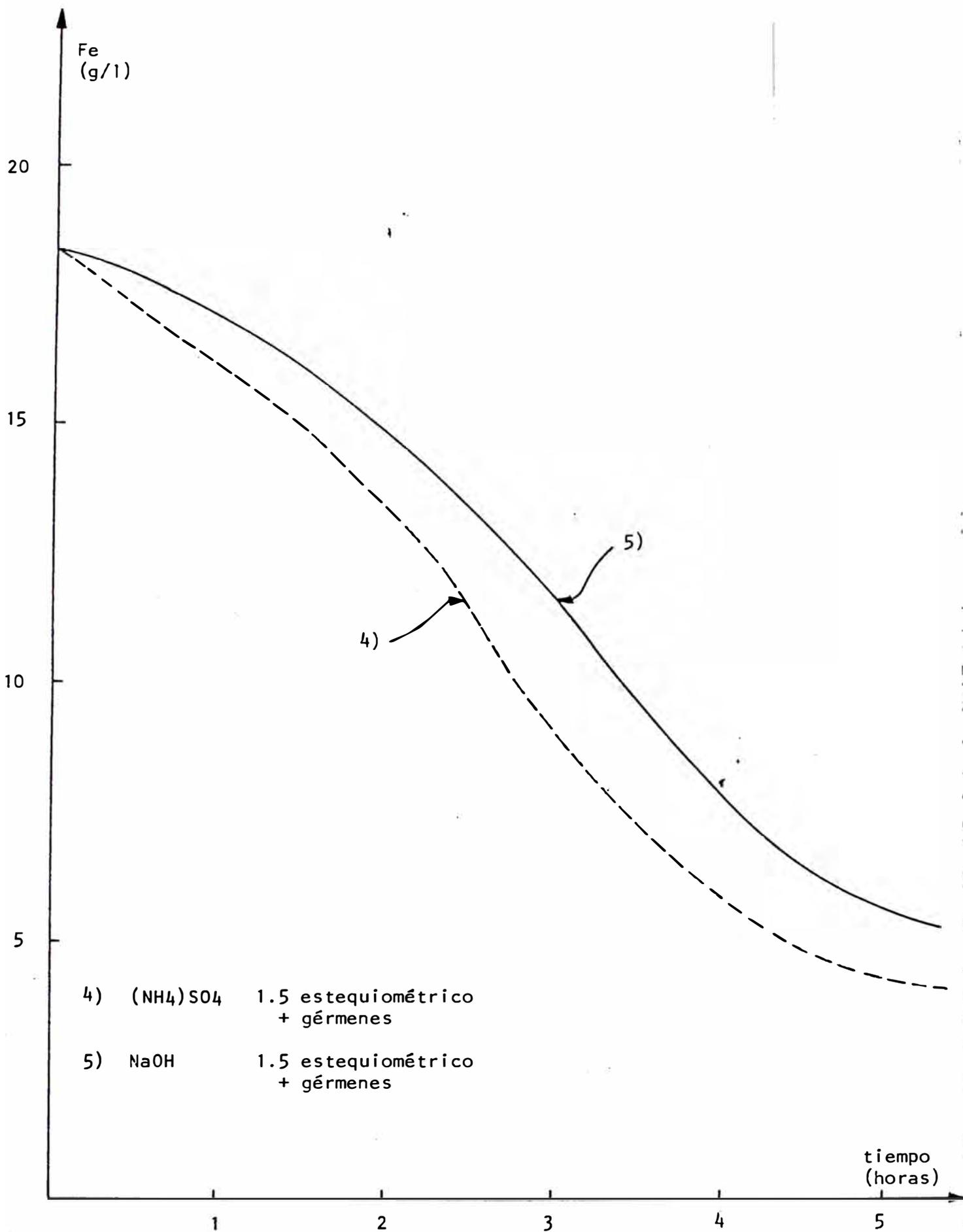
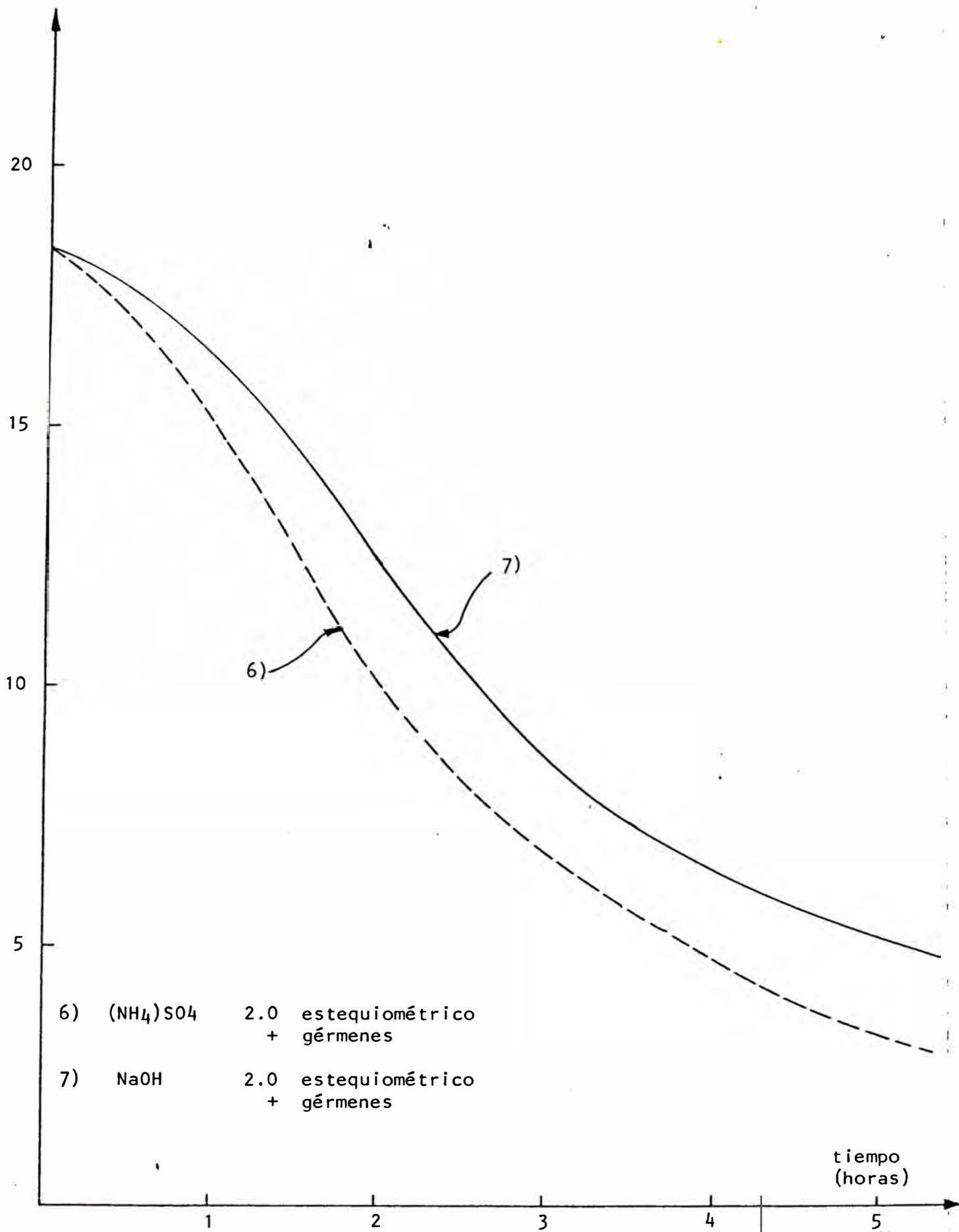


FIGURA N° 2 PRECIPITACION DEL FIERRO COMO JAROSITA



6) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2.0 estequiométrico
 + gérmenes

7) NaOH 2.0 estequiométrico
 + gérmenes

tiempo (horas)

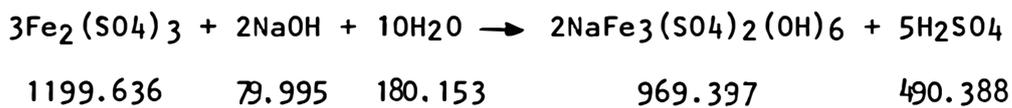
FIGURA N° 3 PRECIPITACION DEL FIERRO COMO JAROSITA

2. CALCULOS METALURGICOS PARA LA PRUEBA EN PLANTA

Se consideran los cálculos metalúrgicos para la obtención de la cantidad necesaria de sulfato de amonio (92 %) por día, la dosificación al circuito de esta solución y la cantidad de calcina adicional requerida, además, se incluye una gráfica para obtener el tonelaje de sulfato de amonio necesario para un determinado contenido de fierro presente en la solución.

2.1 Cálculos Estequiométricos

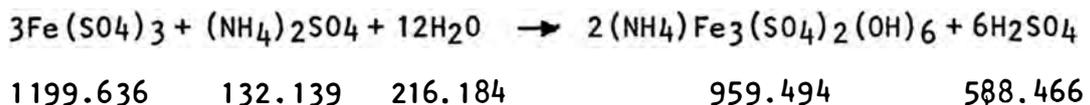
.Para el caso de la formación de jarosita de sodio



Para la precipitación de 1 g de Fe tenemos lo siguiente:

ión alcalino necesario	(Na)	= 0.137 g
soda necesaria	(NaOH)	= 0.239 g
peso de la solución de soda al 49%		= 0.488 g
volumen de soda	(d=1.52)	= 0.321 ml
agua necesaria	(H ₂ O)	= 0.538 g
jarosita precipitada		= 2.893 g
ácido generado		= 1.463 g

.Para el caso de la formación de jarosita de amonio



Para la precipitación de 1 g de Fe tenemos lo siguiente

ión alcalino necesario	(NH ₄)	= 0.108 g
------------------------	--------------------	-----------

sulfato de amonio necesario	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	=	0.394 g
peso de sulfato de amonio al 92%		=	0.428 g
agua necesaria	(H_2O)	=	0.645 g
jarosita precipitada		=	2.863 g
ácido generado		=	1.756 g

2.2 Cantidad de Hierro a Precipitar

.Flujo circulante en la precipitación del Fe = 73.86 m³/h

.Análisis promedio de la solución

			<u>OCT.</u>	<u>NOV.</u>	<u>DIC.</u>	<u>PROM.</u>
Inicial	Fe	, g/l	16.73	20.71	17.9	18.45
L.A.1	H ₂ SO ₄	, g/l	74.22	65.04	61.3	66.85
Final						
P.J.1	Fe	, g/l	3.82	4.34	3.5	3.9
	H ₂ SO ₄	g/l	6.79	6.33	6.7	6.6

.Poder neutralizante de la calcina

Para 1000 kg de calcina

<u>Análisis Químico</u>		<u>Estequiométrico</u>	
S/S	= 0.32 %	Zn = ZnS	= 2.04
S/SO ₄	= 1.56 %	Zn = ZnSO ₄	= 2.04
Zn	= 60.0 %	Zn = ZnO.Fe ₂ O ₃	= 0.585
Fe	= 9.0 %		

Zinc que no es neutralizado en la precipitación del hierro

Zn SO ₄	1000 x 0.0156 x 2.04	=	32
Zn S	: 1000 x 0.0032 x 2.04	=	6

$$\text{Zn } 0.\text{Fe}_2\text{O}_3 : 1000 \times 0.09 \times 0.585 = 52$$

$$\text{Zn } 0 : (600 - 32 - 6 - 52) \times 0.01 = \underline{5.1}$$

95.1 kg de Zn

Cantidad de ácido neutralizado :

$$(600 - 95.1) \times 1.5 = 757.35 \text{ kg de ácido}$$

$$\text{Poder neutralizante} = 1 : 757.35 = 1.32 \text{ ton. calcina/ton. ácido}$$

Calcina necesaria en la precipitación del fierro (para neutralizar el ácido libre y el generado)

Acido por neutralizar

$$(60.85 - 6.6) + (18.45 - 3.9) \times 1.463 \times 73.86 = 6.022 \text{ ton ácido/h}$$

calcina requerida

$$6.022 \times 1.32 = 7.95 \text{ ton. calcina/hora}$$

En la precipitación del Fe tenemos que :

$$\text{rendimiento de disolución del Fe} = 35 \%$$

$$\text{Cantidad de Fe aportado por la calcina } 7.05 \times 0.09 \times 0.33 = 0.25 \text{ t/h}$$

$$\text{Incremento de Fe en la solución } 0.25 : 73.86 = 3.4 \text{ g/l}$$

$$\text{Cantidad de Fe a precipitar } 18.45 : 3.4 - 3.9 = 17.95 \text{ g/l}$$

$$\text{Cantidad de Fe a precipitar por hora } 73.86 \times 18.0 = 1.33 \text{ ton. Fe}$$

2.3 Cantidad de Ión Alcalino Necesario para Precipitar al Fierro

La cantidad de ión alcalino necesario para formar la jarosita de :

$$\text{Sodio} : 1.33 \times 0.488 = 0.649 \text{ ton. de NaOH al 49\%}$$

$$\text{Amonio} : 1.33 \times 0.428 = 0.569 \text{ ton. de } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ al 92\%}$$

Teniendo en cuenta que la cantidad de ión alcalino necesario calcu-

lada a partir del estequiométrico es mayor que la cantidad real con
sumida debido a :

- .Presencia de iones alcalinos en la calcina
- .Hidrólisis del Fe bajo formas diferentes a la jarosita
- .Presencia del Fe como iones ferrosos
- .Pérdida de Fe en las soluciones de lavado de residuos

De modo indicativo tenemos lo siguiente :

Consumo calculado de soda al 49% por mes

$$0.649 \times 24 \times 30 = 467.28 \text{ ton.}$$

Consumo real de soda al 49% por mes

	<u>OCT</u>	<u>NOV</u>	<u>DIC</u>	<u>PROM</u>
NaOH solución (49%)	335.980	375.940	369.235	360.385
NaOH sólido (49%)	<u>4.796</u>	<u>4.388</u>	<u>4.082</u>	<u>4.422</u>
	340.776	380.328	373.317	364.807

Porcentaje de soda utilizado de la cantidad calculada

$$(364.807 : 467.8) \times 100 = 78.0 \%$$

Consideramos para nuestro caso una reducción del 20% de la cantidad de ión alcalino necesario calculado a partir del estequiométrico, - es decir

$$0.569 \times 0.8 = 0.455 \text{ ton } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ al } 92\%$$

Por día necesitamos

$$0.455 \times 24 = 10.92 \text{ ton } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ al } 92\%$$

2.4 Dosificación del Sulfato de Amonio como Solución

Teniendo en cuenta que el flujo promedio de la bomba de alimentación de la solución conteniendo al ión alcalino es de 0.8 m³/h

Necesitamos adicionar por cada 0.8 m³ una cantidad de 0.455 ton de (NH₄)₂SO₄.

Por cada m³ de solución necesitamos agregar una cantidad de 0.569 ton de (NH₄)₂SO₄ al 92%.

2.5 Cantidad de Calcina Adicional

Teniendo en consideración que la cantidad de calcina necesaria para neutralizar la acidez libre es la misma para ambos casos, se procede a calcular sólo la diferencia de calcina utilizada para neutralizar el ácido generado en la precipitación.

Acido generado para el caso de :

$$\text{Sodio} : 1.33 \times 1.463 = 1.946 \text{ ton de ácido}$$

$$\text{Amonio} : 1.33 \times 1.756 = 2.335 \text{ ton de ácido}$$

Cálculo necesario para el caso de :

$$\text{Sodio} : 1.946 \times 1.32 = 2.569 \text{ ton}$$

$$\text{Amonio} : 2.335 \times 1.32 = 3.082 \text{ ton}$$

Cantidad de calcina adicional requerida

$$3.082 - 2.569 = 0.513 \text{ ton/h}$$

$$\text{Por día necesitamos} \quad 0.513 \times 24 = 12.3 \text{ ton/día de calcina}$$

2.6 Consideraciones

.Se deberán establecer los controles siguientes :

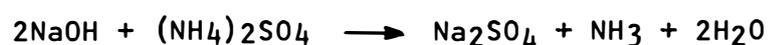
- Análisis de Fe_t , Fe^{++} y H_2SO_4 al inicio y término de cada etapa
- Flujo de la solución de $(NH_4)_2SO_4$
- Flujo de constante de la calcina de neutralización
- Análisis de contenido de NH_4 en el O/F neutro
- Análisis del residuo de jarosita en Zn, Znsol. Fe, Cu, Cd, Pb, Ag.

.Para un caso de emergencia en el circuito de alimentación se deberá prever un stock de sulfato de amonio en la proximidad de la alimentación a los tanques de por lo menos 10 toneladas.

.El modelo de cálculo presentado ha sido desarrollado teniendo en cuenta un alto flujo y un contenido medio de fierro en la solución con lo cual estaríamos en el límite superior de consumo de sulfato de amonio.

Para tener una respuesta inmediata a las posibles variaciones tanto de flujo como de contenido de Fe en la figura N° 4 se presenta el gráfico que nos da el consumo de sulfato de amonio requerido para cada posible combinación.

.Se tendrá especial cuidado de no mezclar la solución de sulfato de amonio con la soda, pues esto provocaría una reacción fuertemente exotérmica con desprendimiento de amoníaco según la reacción.



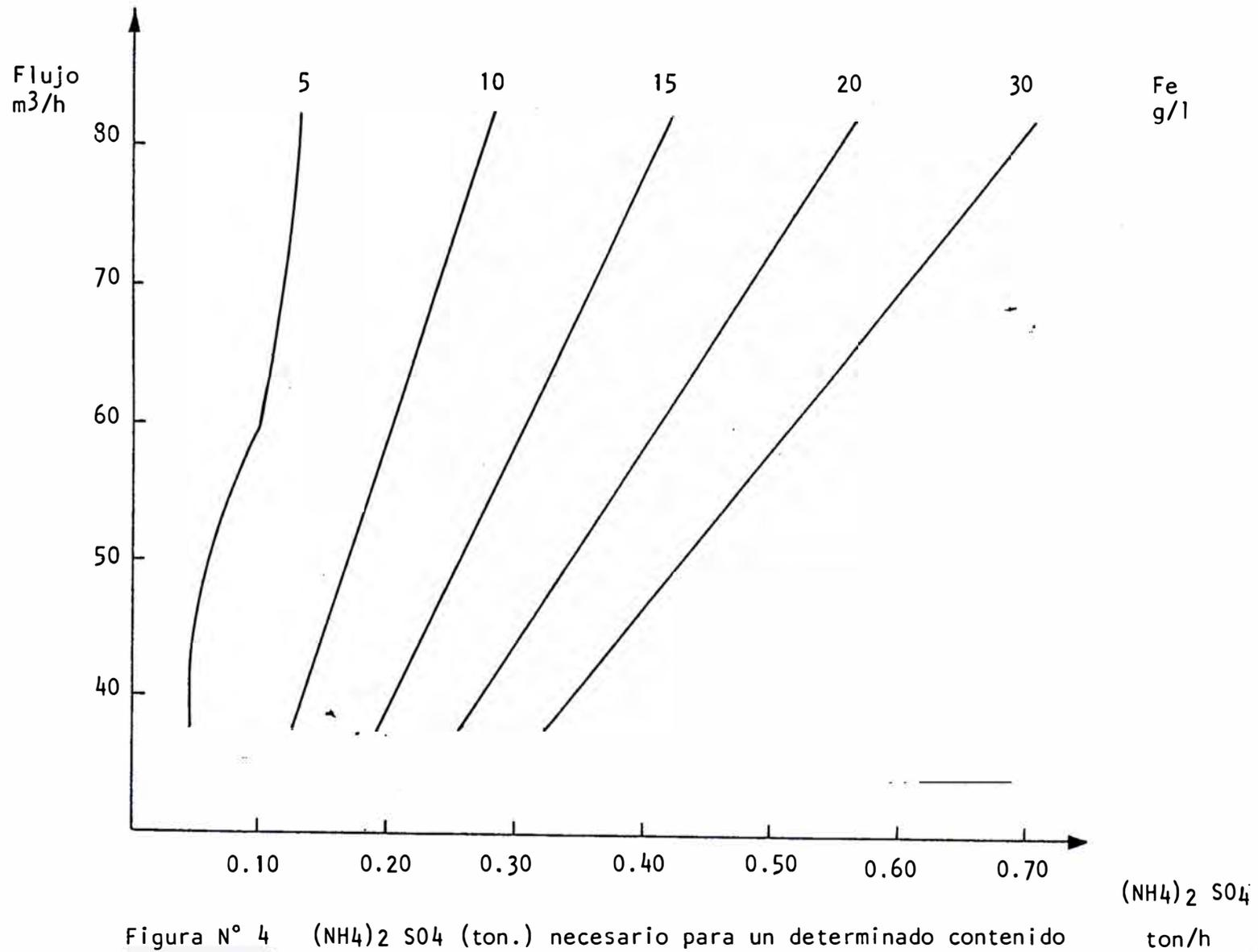


Figura N° 4 (NH₄)₂SO₄ (ton.) necesario para un determinado contenido de fierro (g/l) a un flujo dado (m³/h)

3. EVALUACION DE LA PRUEBA EN PLANTA

Siendo necesaria la presencia de un ión alcalino para la formación de la jarosita, se ha estado empleando hidróxido de sodio para tal fin.

Habiendo tenido el precio del hidróxido de sodio un aumento considerable y pudiéndose sustituir este reactivo por el sulfato de amonio, el que actualmente es económicamente más favorable, se procedió a probar su empleo a nivel Planta, a partir del día 21 de marzo.

El empleo del sulfato de amonio, además de proporcionarnos un ahorro considerable, nos ofrece la alternativa necesaria frente al caso de desabastecimiento inesperado de hidróxido de sodio.

3.1 Evaluación del Proceso

Para obtener una evaluación comparativa entre el empleo de los reactivos mencionados tendremos en cuenta lo siguiente :

Para el caso de

Soda Datos tomados los quince primeros días del mes de marzo, por tener un contenido de elementos en la calcina muy similares a los actuales.

Sulfato de Datos tomados los quince primeros días del mes de
Amonio abril, por haberse estabilizado para estos días -
el empleo del nuevo reactivo.

A continuación los principales aspectos considerados

a) Parámetros de operación.-

Se determinan los valores máximos, mínimos y promedios de los principales parámetros de operación para las siguientes etapas del circuito :

- Lixiviación ácida 1.
- Precipitación jarosita 1.
- Precipitación jarosita 2.

También los valores promedios de los elementos analizados por

- Calcina.
- Residuo Plomo-Plata.
- Residuo Jarosita.

En los cuadros N°1 y 2 se muestran los valores mencionados.

b) Gráficas de Control.-

Para tener una idea más clara del comportamiento de variables como la acidez y fierro total durante los quince días mencionados para cada reactivo, se han graficado estos valores para la solución ácida 1, solución jarosita 1, solución jarosita 2, (figura de 5 á 8) según el tiempo

c) Rendimiento de Extracción en Zinc.-

Se determinan los rendimientos de extracción de zinc a partir de la fórmula establecida para su cálculo, (ver anexo 1) tomando los promedios obtenidos en el acápite a).

Los resultados se muestran en el cuadro N° 3.

d) Consumo Diario de Reactivo.-

A partir de los datos operativos durante la prueba se calcula la cantidad de sulfato de amonio consumido.

Teniendo la cantidad de sulfato adicionada, el volumen de agua adicionado y los volúmenes inicial y final en la preparación se calcula la concentración de la solución de sulfato de amonio.

Tomando el volumen de la solución alimentada al circuito obtenemos el tonelaje empleado.

El cuadro N° 4 nos muestra el volumen de solución consumida y el tonelaje utilizado por día.

3.2 Discusión

En las figuras N° 5 y 7 notamos que la solución ácida que alimenta al circuito jarosita es bastante irregular en los contenidos de acidez y fierro total.

Del cuadro N° 5, la relación entre la acidez y el fierro total es alta, obteniendo valores de 3.52 y 3.58 veces para cada caso. Con la finalidad de evitar la formación de jarosita en las etapas ácidas esta relación debe situarse en un máximo de 3.0 veces.

De otro lado, la diferencia entre la acidez libre y el contenido de fierro total más un margen de seguridad de 10 g/l, nos da valores de 8.06 y 3.66 g/l de exceso.

Esto no quiere decir que el circuito de lixiviación ácida tiene un elevado contenido de acidez, lo que nos hace consumir una mayor can-

tidad de calcina de neutralización. Teniéndose un bajo rendimiento de disolución en las etapas jarosita las pérdidas son incrementadas, por razones ajenas a los reactivos alcalinos.

.En las figuras N° 6 y 8, vemos que el contenido de fierro en las soluciones después de cada etapa de precipitación nos muestra que existe una mejor efectividad con el empleo del amonio.

Del cuadro N° 1, con el hidróxido de amonio obtenemos un promedio final de 12.24 y 5.59 g/l y, con el sulfato de amonio 10.69 y 4.76 g/l.

.Según las figuras N° 7 y 8, notamos que al aumentar el flujo de calcina para la neutralización en la primera etapa jarosita a partir del día 11, se obtiene con la disminución de la acidez una mejor precipitación del fierro. El hecho de tener una menor acidez aumenta la velocidad de precipitación del fierro.

.En el cuadro N° 2, vemos que para el caso del empleo de sulfato de amonio los contenidos de Zn, Znsol y Fe en el residuo plomo-plata y los contenidos de Zn Cu, Cd y Pb en el residuo jarosita son ligeramente más altos. Estas variaciones afectarán los rendimientos de extracción en favor del hidróxido de sodio.

Notamos también que el porcentaje de fierro del residuo jarosita es inferior al obtenido normalmente. Este valor nos indica un posible exceso de calcina de neutralización.

.Es necesario establecer un control diario del contenido de plata en el residuo jarosita, pues este valor está directamente relacionado a la cantidad de calcina utilizada en las etapas de jarosita.

Los contenidos de plomo y plata presentes en la calcina de neutralización se pierden acompañando al residuo jarosita.

.En lo referente a la recuperación del zinc del cuadro N° 3 extraemos que para el caso del empleo del sulfato de amonio esta es 0.28% menor. Esto nos indica un incremento de las pérdidas.

Analizando los niveles de acidez de ataque en la lixiviación, notamos que en el mes de abril los promedios utilizados son menores que en el mes anterior. Esta mínima diferencia ha podido tener también cierta influencia en la extracción, sin considerar la presencia del ión alcalino.

.El consumo diario de sulfato de amonio al 92% de acuerdo a los datos operativos de la primera quincena de abril se sitúa en un promedio de 6.83 toneladas, como se puede apreciar en el cuadro N° 4.

En el mes de marzo el consumo diario de soda líquida al 49% fué de 7.64 toneladas y que debido a una discontinuidad de abastecimiento se utilizó 0.42 toneladas de soda granulada al 75%.

Se ha tomado este consumo diario de soda porque en el mes de marzo se trabajó con una calcina de bajo contenido de fierro muy similar

a la tratada en la prueba.

Alcanzando niveles de fierro al término de cada etapa de precipitación muy similares en ambos casos, vemos que estos consumos de reactivo son los más adecuados para la comparación.

Considerando estos valores reales tenemos lo siguiente

Reactivos		NaOH		<u>(NH₄)₂SO₄</u>
Flujo de solución tratada	, m ³ /h	48.67		51.33
Fierro en solución tratada	, g/l	18.87		17.74
Fierro precipitado	, ton/día	22.04		21.85
Consumo de Reactivo calculado,	ton/día	10.76		9.35
Consumo de reactivo real	ton/día	7.64	(al 49%)	6.83
		0.42	(grano)	
Precio del reactivo	, US\$/ton	155.0	(al 49%)	125.0
		475.0	(grano)	
Costo del reactivo	, US\$/día	1384.0		854.0

El ahorro que se obtiene por día empleando el sulfato de amonio en el período de la prueba es de US\$ 530.0

La implementación de un sistema de alimentación directa del sulfato de amonio sólido se hace muy urgente.

Pudiendo también aportarse el ión amonio a partir de amoníaco líquido o gaseoso es importante efectuar un estudio económico con el empleo de estas posibilidades

3.3 Conclusiones ...

.La utilización del sulfato de amonio en reemplazo de la soda es una alternativa efectiva en la precipitación del fierro.

.Los parámetros de operación obtenidos con el empleo de sulfato de amonio se ubican en el mismo nivel que al emplear soda.

.El rendimiento de extracción de zinc con el empleo de sulfato de amonio resulta 0.28% inferior. Siendo las condiciones de acidez - de ataque también ligeramente menores para el caso de la prueba.

.El ahorro diario obtenido al emplear el sulfato de amonio es de - US\$ 530.0. Considerando un consumo diario de 6.83 toneladas

CUADRO N° 1

ANALISIS DE CALCINA Y PARAMETROS DE OPERACION

ITEM	ELEMENTOS		PRECIPITACION DEL FIERRO SEGUN EL PROCESO JAROSITA					
			Empleo de NaOH, del 01 al 15 de marzo			Empleo de (NH ₄) ₂ SO ₄ , del 1 al 15 de abril		
			Máximo	Mínimo	Promedio	Máximo	Mínimo	Promedio
CALCINA	Zn	%	61.60	58.90	60.21	59.90	58.10	59.05
	Fe	%	8.90	6.20	7.93	8.70	7.80	8.11
	Cu	%	0.79	0.57	0.64	0.71	0.58	0.62
	Cd	%	0.26	0.20	0.22	0.24	0.20	0.21
	Pb	%	2.56	1.84	2.19	2.44	1.84	2.13
	Ag	%	5.89	4.20	5.03	5.42	3.91	4.70
	S/S	%	0.41	0.20	0.33	0.32	0.20	0.28
SOLUCION L.A.1	Zn	g/l	152.10	115.60	137.27	128.00	119.90	123.74
	Fe ⁺⁺	g/l	1.62	0.43	0.98	1.67	0.55	1.14
	FeT	g/l	23.30	16.30	18.87	22.60	15.70	17.74
	AcL	g/l	44.00	32.00	36.93	40.00	20.00	31.40
	AcT	g/l	73.00	59.00	66.46	68.30	53.50	63.57
	Flujo	m ³ /h	55.12	40.29	48.67	56.00	43.00	51.33
SOLUCION JAROSITA 1	Zn	g/l	104.80	135.90	157.58	144.30	128.50	140.00
	Fe ⁺⁺	g/l	1.63	0.59	1.14	1.77	0.74	1.36
	FeT	g/l	14.60	10.30	12.24	11.80	8.30	10.69
	Cu	g/l	2.76	2.12	2.49	2.49	1.88	2.12
	Cd	mg/l	500	300	375	600	330	452
	AcL	g/l	11.00	7.00	9.37	13.60	8.40	11.76
	AcT	g/l	29.00	23.00	26.66	31.50	19.40	28.05
SOLUCION JAROSITA 2	Zn	g/l	174.20	146.50	167.11	153.80	142.00	148.84
	Fe ⁺⁺	g/l	1.78	0.78	1.31	1.87	0.18	1.22
	FeT	g/l	7.20	4.10	5.59	6.00	3.50	4.76
	Cu	g/l	2.88	2.10	2.52	2.46	1.80	2.15
	Cd	mg/l	450	310	393	540	410	468
	AcL	g/l	4.80	2.00	2.80	6.40	2.90	4.24
	AcT	g/l	10.00	8.00	9.20	11.80	8.00	9.38

CUADRO N° 2

ANALISIS DE RESIDUOS

ITEM	ELEMENTOS	PRECIPITACION DEL FIERRO SEGUN EL PROCESO JAROSITA					
		Empleo de NaOH, del 1 al 15 de marzo			Empleo de (NH4)2SO4 del 1 al 15 de abril		
		Máximo	Mínimo	Promedio	Máximo	Mínimo	Promedio
RESIDUO PLOMO-PLATA	Zn %	7.20	4.40	6.33	8.60	5.60	7.64
	ZnSol %	6.72	3.80	5.50	7.16	5.28	6.13
	Fe %	8.10	5.40	6.47	10.90	5.00	6.63
	Cu %	0.16	0.07	0.10	0.14	0.08	0.11
	Cd %	0.12	0.07	0.09	0.10	0.07	0.13
	Pb %	25.50	18.20	21.51	22.80	16.80	20.11
	Ag oz/tc	25.90	40.24	46.50	69.41	33.83	43.97
	S/S %	0.43	0.23	0.32	0.28	0.19	0.23
	H2O %	65.96	58.59	61.21	64.03	54.96	59.97
RESIDUO JAROSITA	Zn %	12.00	5.40	8.55	9.80	7.60	8.88
	ZnSol %	8.00	1.92	4.47	6.48	2.40	3.88
	Fe %	28.50	21.20	24.91	32.00	24.10	25.92
	Cu %	0.46	0.30	0.41	0.49	0.35	0.40
	Cd %	0.09	0.07	0.008	0.10	0.06	0.14
	Pb %	4.20	2.20	3.27	7.00	2.88	4.00
	S/S %	0.12	0.05	0.08	0.70	0.08	0.14
	H2O %	34.20	32.77	35.42	37.69	32.84	36.09

CUADRO N° 3

RENDIMIENTOS DE EXTRACCION DE ZINC

ELEMENTOS		Promedio para el NaOH del 01 al 15 de marzo	Promedio para el $(NH_4)_2SO_4$ del 01 al 15 de abril
CALCINA	Znc %	60.21	59.05
	Fec %	7.93	8.11
RESIDUO PLOMO-PLATA	Znr %	6.33	7.04
	Fer %	6.47	6.63
RESIDUO JAROSITA	Znj %	8.55	8.88
	Fej %	24.91	25.92
RENDIMIENTO	RZn %	94.91	94.63

CUADRO N° 4

CONSUMO DIARIO DE SULFATO DE AMONIO

DIA	C O N S U M O		
	Volumen de Solución, m ³	Concentración g/l	Toh/día
1	9.4	459.6	4.32
2	15.0	460.0	6.90
3	15.9	459.1	7.30
4	16.9	455.6	7.70
5	16.8	451.2	7.58
6	17.0	447.1	7.60
7	15.0	444.0	6.66
8	9.7	442.3	4.29
9	18.8	442.6	8.32
10	15.4	448.0	6.90
11	15.5	451.0	6.99
12	18.8	426.0	8.01
13	17.5	430.9	7.54
14	17.3	434.1	7.51
15	10.6	450.0	4.77
PROMEDIO	15.3	446.7	6.83

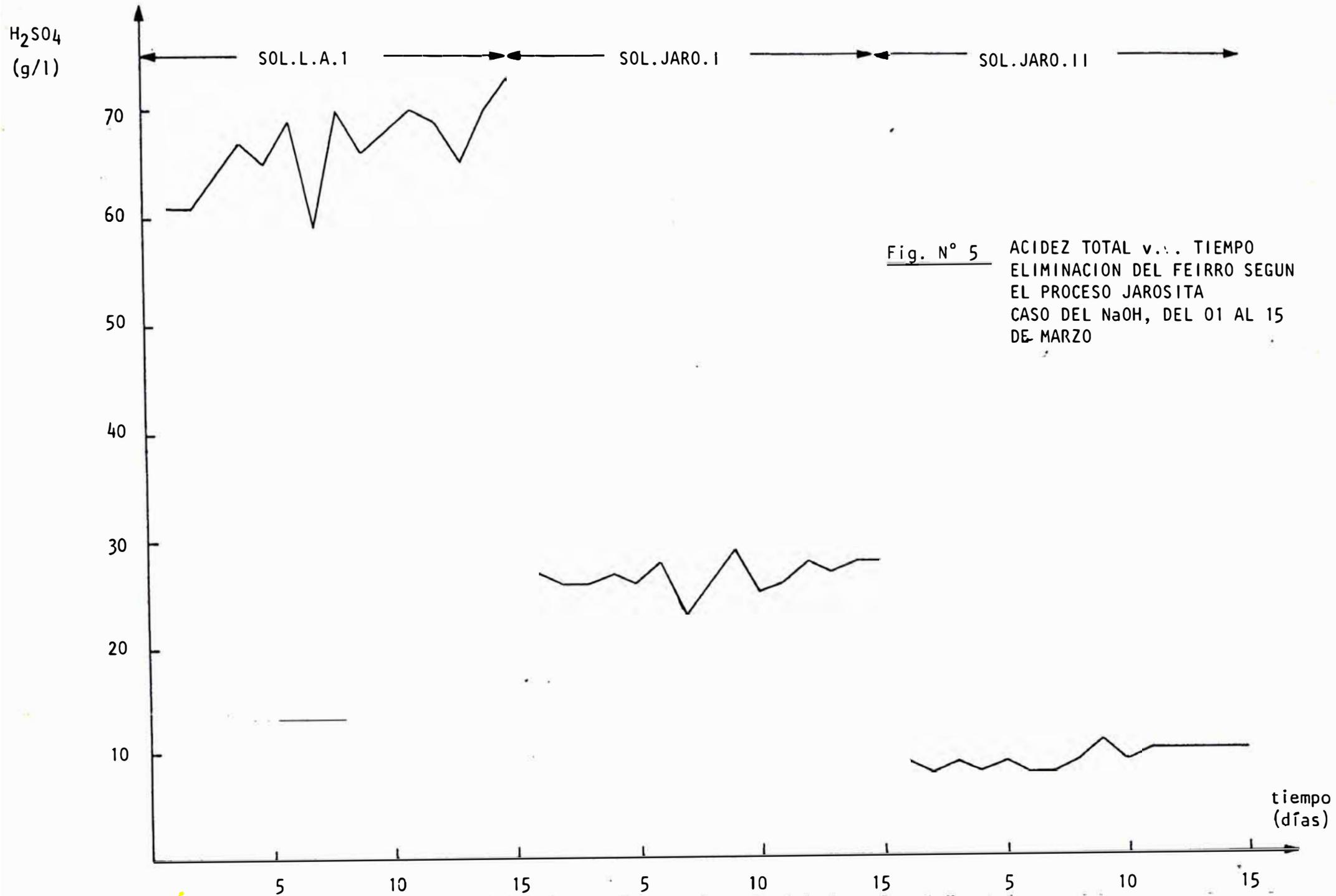


Fig. N° 5 ACIDEZ TOTAL v.s. TIEMPO
 ELIMINACION DEL FEIRRO SEGUN
 EL PROCESO JAROSITA
 CASO DEL NaOH, DEL 01 AL 15
 DE MARZO

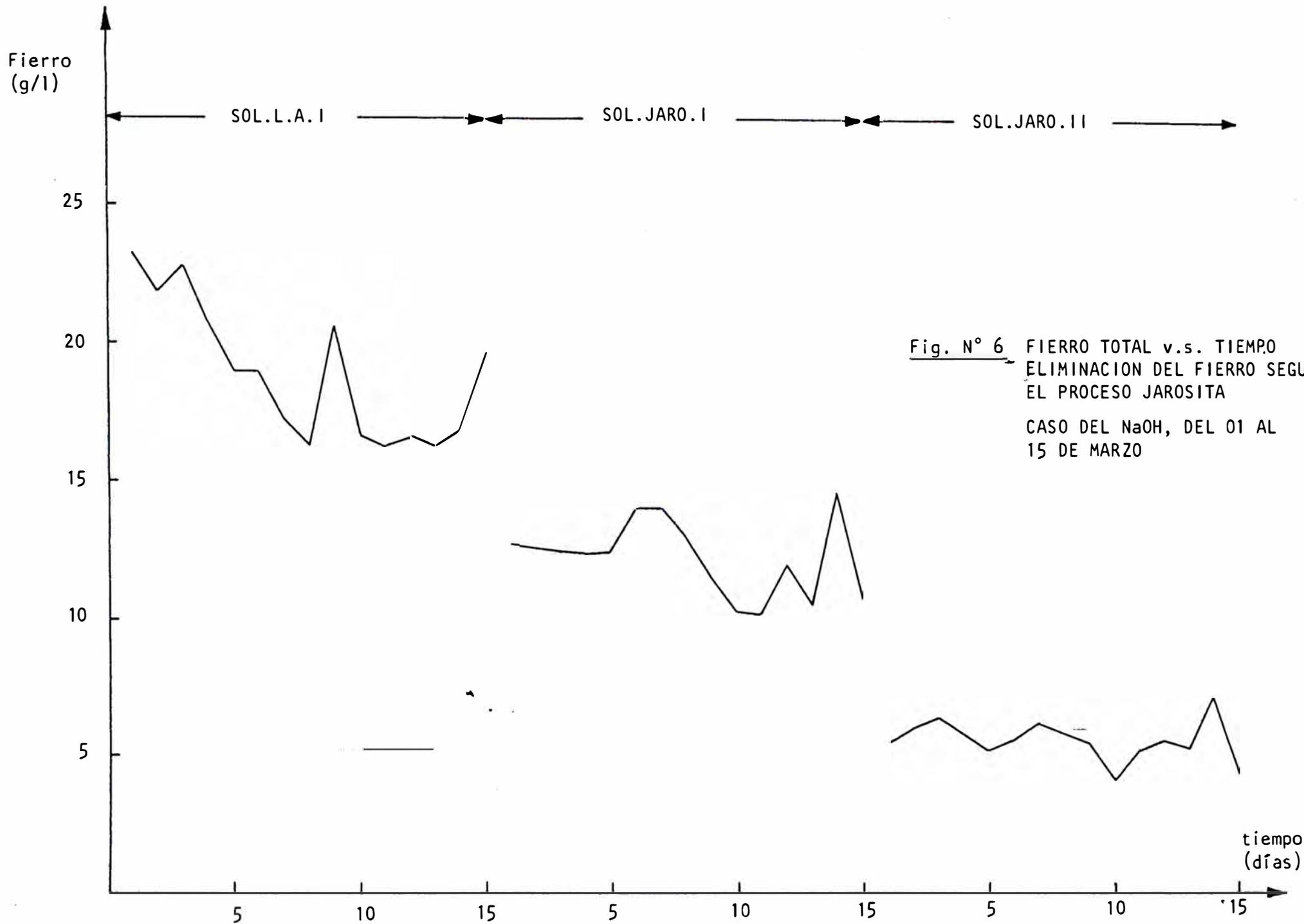


Fig. N° 6 FIERRO TOTAL v.s. TIEMPO
 ELIMINACION DEL FIERRO SEGUN
 EL PROCESO JAROSITA
 CASO DEL NaOH, DEL 01 AL
 15 DE MARZO

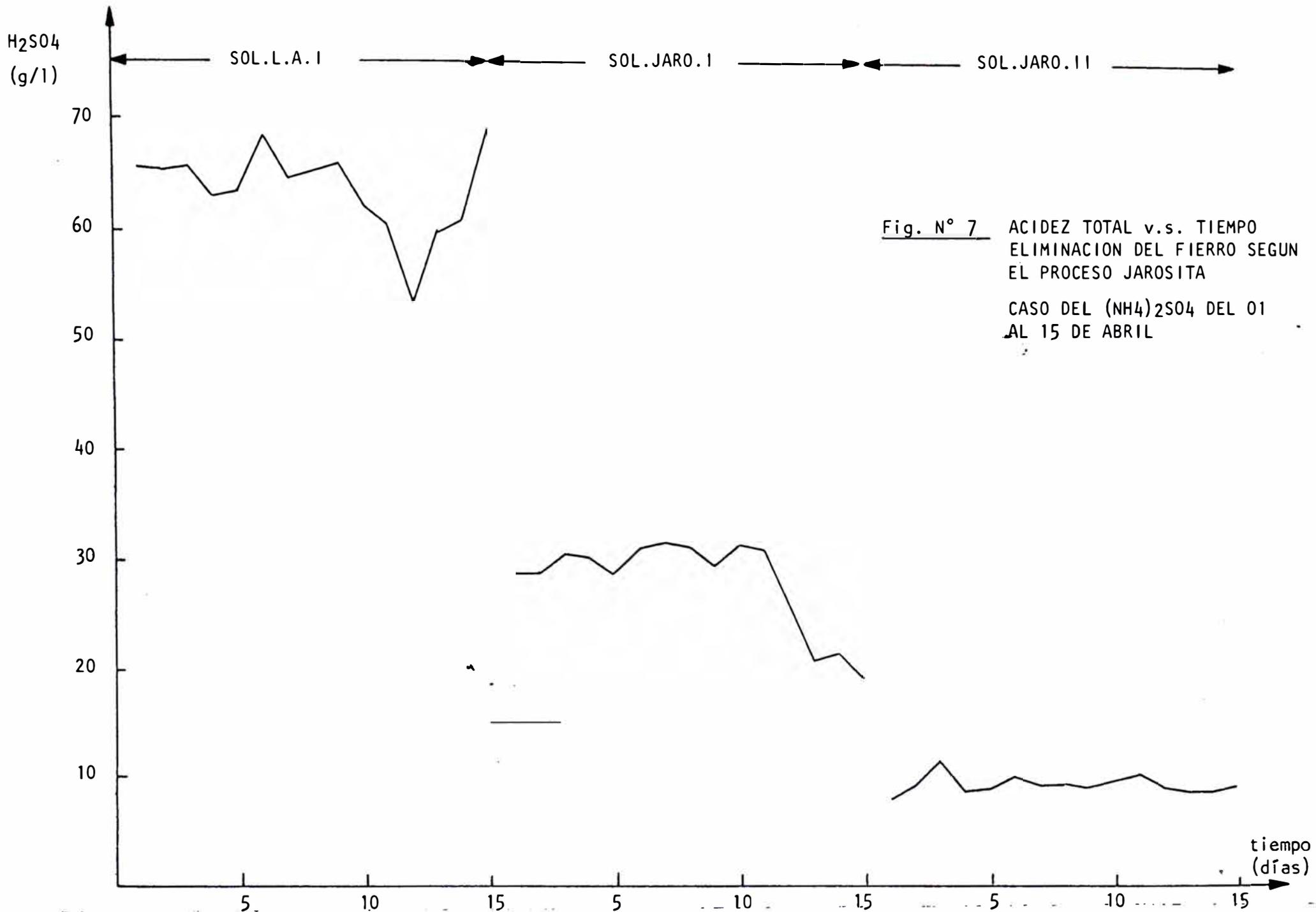


Fig. N° 7 ACIDEZ TOTAL v.s. TIEMPO
 ELIMINACION DEL FIERRO SEGUN
 EL PROCESO JAROSITA
 CASO DEL $(NH_4)_2SO_4$ DEL 01
 AL 15 DE ABRIL

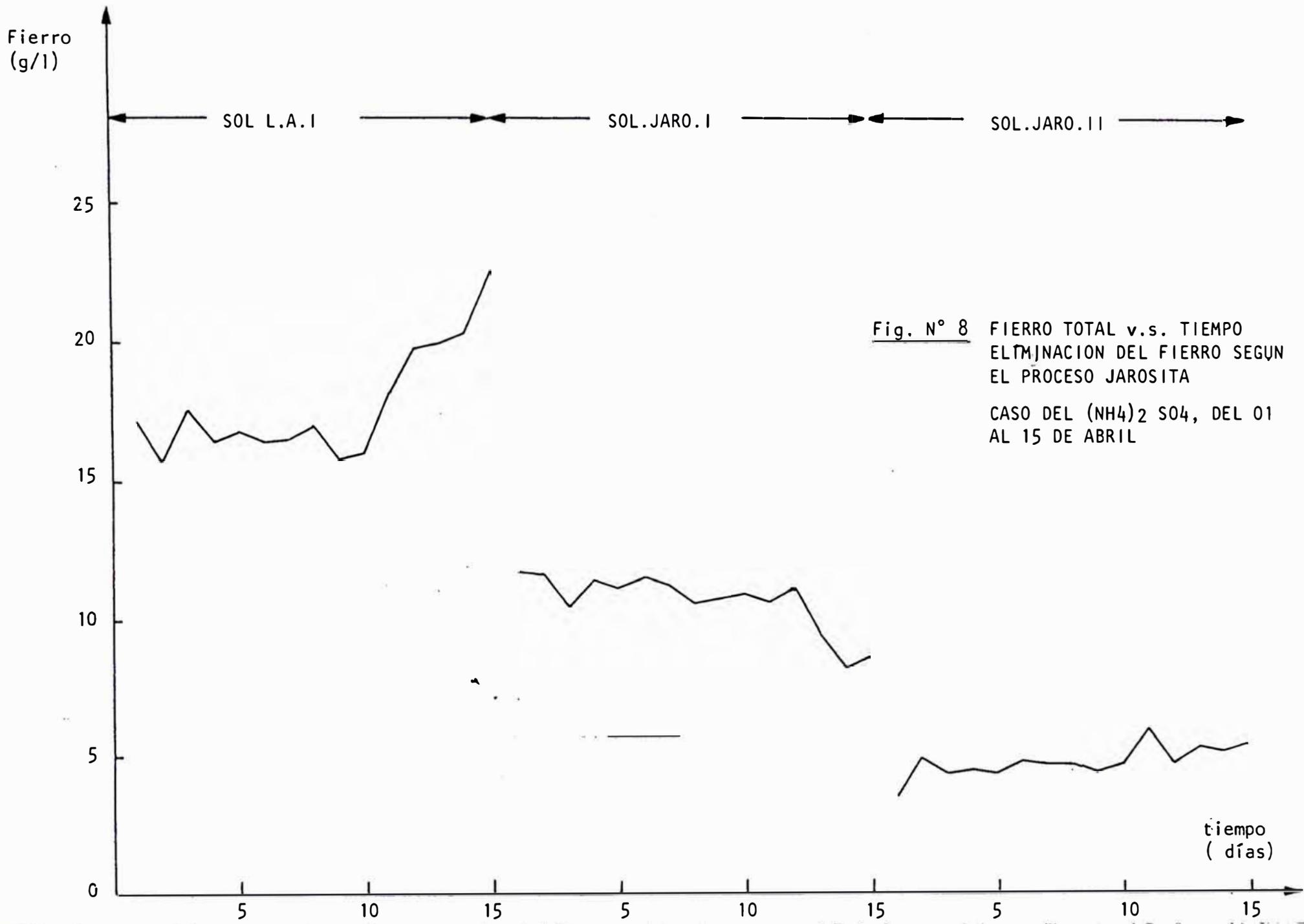


Fig. N° 8 FIERRO TOTAL v.s. TIEMPO
 ELIMINACION DEL FIERRO SEGUN
 EL PROCESO JAROSITA
 CASO DEL $(NH_4)_2 SO_4$, DEL 01
 AL 15 DE ABRIL

ANEXO I

RELACION P_j/P_r PARA EL CALCULO DEL RENDIMIENTO DE EXTRACCION DE ZINC

1. INTRODUCCION

Para la evaluación del rendimiento de extracción de zinc en la lixiviación de la calcina es necesario considerar la relación de pesos de los residuos producidos,

Ante la imposibilidad, dados los altos tonelajes y la influencia de la humedad, de tener un método preciso de pesaje se opta por el cálculo del rendimiento, según :

$$\% \text{ R extracción} = \frac{\text{Peso de zinc puesto en la solución}}{\text{Peso de zinc contenido en la calcina}} \times 100$$

considerando los contenidos de zinc y fierro tenemos lo siguiente:

$$\% \text{ RZn} = \frac{\frac{\text{Zn}_c}{\text{Fe}_c} - \frac{\text{Zn}_r + \frac{P_j}{P_r} \times \text{Zn}_j}{\text{Fe}_r + \frac{P_j}{P_r} \times \text{Fe}_j}}{\frac{\text{Zn}_c}{\text{Fe}_c}}$$

donde : % RZn = rendimiento de extracción de zinc

Zn_c = contenido de zinc en la calcina

Fe_c = contenido de fierro en la calcina

Zn_r = contenido de zinc en el residuo plomo-plata

Fe_r = contenido de fierro en el residuo plomo-plata
 Zn_j = contenido de zinc en el residuo jarosita
 Fe_j = contenido de fierro en el residuo jarosita
 P_j/P_r = relación de pesos entre el residuo jarosita y el residuo plomo-plata.

2. OBJETIVO

Obtener la relación P_j/P_r mediante ensayos de laboratorio a las condiciones operativas de la Refinería de Zinc de Cajamarquilla

3. CONDICIONES GENERALES

Se han realizado nueve ensayos de laboratorio con la finalidad de obtener la relación de pesos entre los residuos de Plomo-Plata (P_r) y jarosita (P_j).

Las condiciones generales bajo las cuales se desarrollaron los ensayos se presentan en el cuadro N° 1.

Una serie de ensayos denominados "Blanco" dieron las soluciones y pulpas de retorno empleadas en los ensayos denominados "Prueba" en los cuales se obtuvieron los pesos P_r y P_j . Con esto se logró tener una solución representativa de alto contenido de fierro necesaria para la precipitación de la jarosita.

Los diagramas de flujo adjuntos nos muestran la secuencia respetada durante los ensayos (Figuras N° 1 y 2).

El retorno de celdas empleado fué de 190.0 g/l de H₂SO₄ y 65.0 g/l de Zn
La solución neutra de partida contenía 172 g/l de zinc

CUADRO N° 1						
CONDICIONES GENERALES						
ETAPAS	ACIDEZ		TIEMPO hr	TEMP. °C	ANALISIS	
	Entrada	Salida			Zn	Fe
L.N.	176	pH= 5.2	2.8	Reacción		
L.A.1	170	50 - 60	4.7	80	52	5.6
L.A.2	210	170	2.6	95	49	7
P.J.1	50 - 60	15.20	5.6	95	90	22.6
P.J.2	20	4.6	2.2	95	84	6.5

3.1 CONDICIONES DE LOS ENSAYOS REALIZADOS

a) LIXIVIACION NEUTRA BLANCO Y PRUEBA (1 y 2)

.Se realizaron dos ensayos para obtener la pulpa neutra necesaria para el Blanco y la Prueba.

.Para cada ensayo se utilizó 1000 g de calcina y 3000 ml de R.C.

.Se inició el ensayo formando una pulpa de partida con 250 ml de solución neutra de Cajamarquilla y calcina. Luego se adicionó alternadamente el R.C. y la calcina tratando de mantener el pH entre 2.5 y 5.0

.Durante todo el ensayo se insufló aire teniendo al final una solución de 5 mg/l de Fe.

Tiempo de reacción = 2.8 horas

Temperatura = 40 °C
pH final = 5.2
Floculante = 10 mg/l de Magnafloc 155

.Dado que se presentó una decantación difícil se llevó la pulpa a una temperatura de 60°C.

.Se obtuvo 2600 ml de solución neutra y 800 ml de pulpa neutra por cada 1000 g de calcina.

b) LIXIVIACION ACIDA 1 BLANCO (3)

.Se atacaron 800 ml de pulpa neutra con 3100 ml de R.C.

Tiempo = 4.7 horas
Temperatura = 80 °C
Acidez final = 48 g/l de H₂SO₄
Floculante = 10 mg/l de Nalco

.Se tuvo especial cuidado de no sobrepasar la temperatura establecida

.La acidez se mantuvo por encima de los 45 g/l

.Para mantener el volumen constante se adicionaron 1200 ml de agua.

.Se agregaron 5 g de MnO₂.

.Se obtuvo 600 ml de pulpa ácida 1 y 2900 ml de solución ácida 1.

c) LIXIVIACION ACIDA 2 BLANCO (4)

Se atacaron 600 ml de pulpa ácida con 3000 ml de R.C. y 95 ml de H₂SO₄

Tiempo = 2.6 horas
Temperatura = 95 °C

Acidez final = 185 g/l de H₂SO₄

Floculante = 10 mg/l de Nalco

.Con una sola adición inicial de R.C. y H₂SO₄ la acidez se mantuvo en los 185 g/l

.Se adicionó 1050 ml de agua.

.Se obtuvo 2700 ml de solución ácida 2

.El residuo se lavó dos veces y se filtro.

.El peso de residuo fué de 53.1 g.

d) LIXIVIACION ACIDA 1 PRUEBA (5)

.Se atacaron 800 ml de pulpa neutra con 2700 ml de solución ácida 2 de retorno y 25 ml de H₂SO₄.

Tiempo = 4.7 horas

Temperatura = 80 °C

Acidez final = 65.0 g/l de H₂SO₄

Floculante = 10 mg/l de Nalco

.Con una adición inicial de S.R. y H₂SO₄ la acidez se mantuvo en los 65 g/l.

.Se adicionó 1000 ml de agua.

.Se obtuvo 2800 ml de solución ácida 1.

e) LIXIVIACION ACIDA 2 PRUEBA (6)

.Se atacaron 600 ml de pulpa ácida con 3200 ml de R.C. y 80 ml de H₂SO₄.

Tiempo = 2.6 horas

Temperatura = 95 °C

Acidez final = 170 g/l de H₂SO₄

Floculante = 10 mg/l de Nalco

.Durante el ensayo la acidez se mantuvo entre 165 y 170 g/l.

.Se adicionó 1100 ml de agua.

.Se obtuvo 3000 ml de solución ácida 2.

.El residuo se lavó dos veces y se filtro.

.El peso del residuo fué de 56.8 g.

f) PRECIPITACION JAROSITA 1 BLANCO (7)

La precipitación se realizó a partir de 2900 ml de solución ácida 1 con 50 g/l de H₂SO₄ y 9.1 g/l de Fe agregando 15 ml de NaOH y - 91.7 g de calcina.

Tiempo = 5.6 horas

Temperatura = 95 °C

Acidez final = 17 g/l de H₂SO₄

Floculante = 40 mg/l de Nalco

El contenido de Fe al final fué de 5.6 g/l.

Se adicionaron 1550 ml de agua.

Se obtuvo 2000 ml de solución jarosita 1.

El residuo jarosita se lavó dos veces y se filtro con dificultad.

El peso del residuo seco fué de 171.5 g.

g) PRECIPITACION JAROSITA 2 BLANCO (8)

.La precipitación se realizó a partir de 2000 ml de solución jarosita 1 con 17 g/l de H₂SO₄ y 5.6 g/l de Fe agregando 22.3 g de calcina.

Tiempo = 2.2 horas
Temperatura = 95°C
Acidez final = 410 g/l de H₂SO₄
Floculante = 40 mg/l de Nalco 7871

- .El contenido de Fe al final fué de 2.3 g/l
- .Se adicionaron 900 ml de agua.
- .Se obtuvo 1650 ml de solución y 350 ml de pulpa.

h) PRECIPITACION JAROSITA 1 PRUEBA (9)

- .La precipitación se realizó a partir de 2800 ml de solución ácida 1 con 65 g/l de H₂SO₄ y 22.3 g/l de Fe agregando 350 ml de pulpa jarosita 2, 15 ml de NaOH y 113.6 g de calcina.

Tiempo = 5.6 horas
Temperatura = 95 °C
Acidez final = 20 g/l de H₂SO₄
Floculante = 40 mg/l de Nalco 7871

- .El contenido de Fe al final fué de 6.2 g/l
- .Se adicionaron 1550 ml de agua.
- .Se obtuvo 2250 ml de solución
- .El residuo jarosita se lavó dos veces y se filtro con dificultad.
- El peso del residuo seco fué de 202.21 g.

4. RESULTADOS DE ANALISIS

CUADRO N° 2

ELEMENTOS MUESTRA	Zn	Fe	Pb	H ₂ SO ₄	Peso gr
CALCINA *	56.0	9.36	1.78		1,000.0
R.C.	65.0			190.0	
SOLUCION NEUTRA P.	172.0				
SOLUCION L.A.1 P.	142.4	25.8		65.0	
SOLUCION L.A.2 P.	75.1	13.6		170.0	
r	4.40	12.40	26.0		56.80
SOLUCION PJ.1 P.	6.2			20.0	
j	4.40	31.80	1.6		202.21

* Ag = 4.37 oz/t., SiO₂ = 1.0%, S/S = 0.35%, S/SO₄ = 1.71%

5. RELACION Pj/Pr

$$\frac{P_j}{P_r} = \frac{202.21}{56.8} = 3.56$$

6. RENDIMIENTO DE EXTRACCION DE ZINC OBTENIDO

$$\% \text{ RZn} = \frac{\frac{56.0}{9.36} - \frac{4.40 + \frac{202.21}{56.80} \times 4.40}{12.40 + \frac{202.21}{56.80} \times 31.80}}{\frac{56.0}{9.36}}$$

$$\% \text{ RZn} = 97.33$$

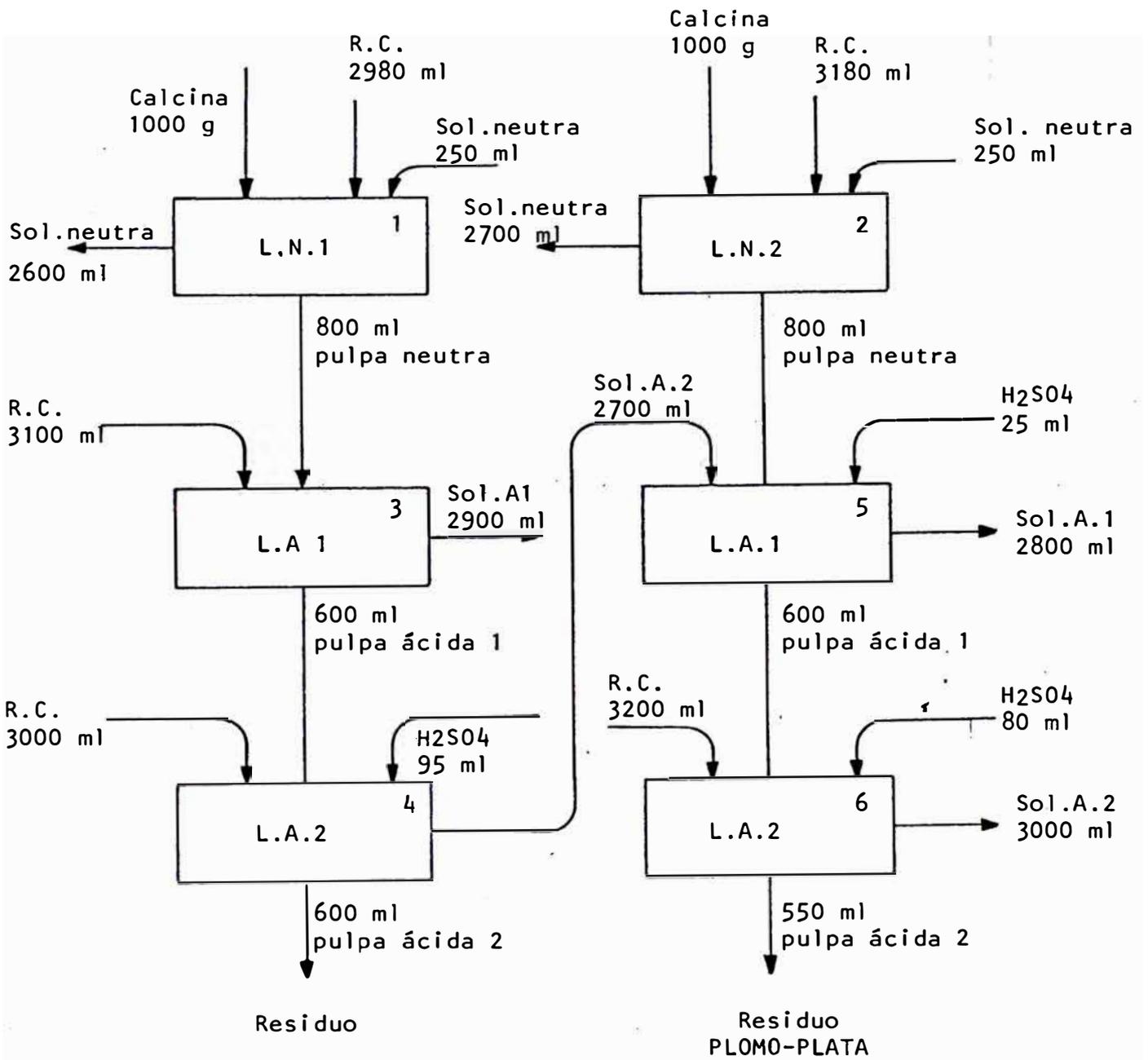


Figura N° 1 Lixiviación Acida

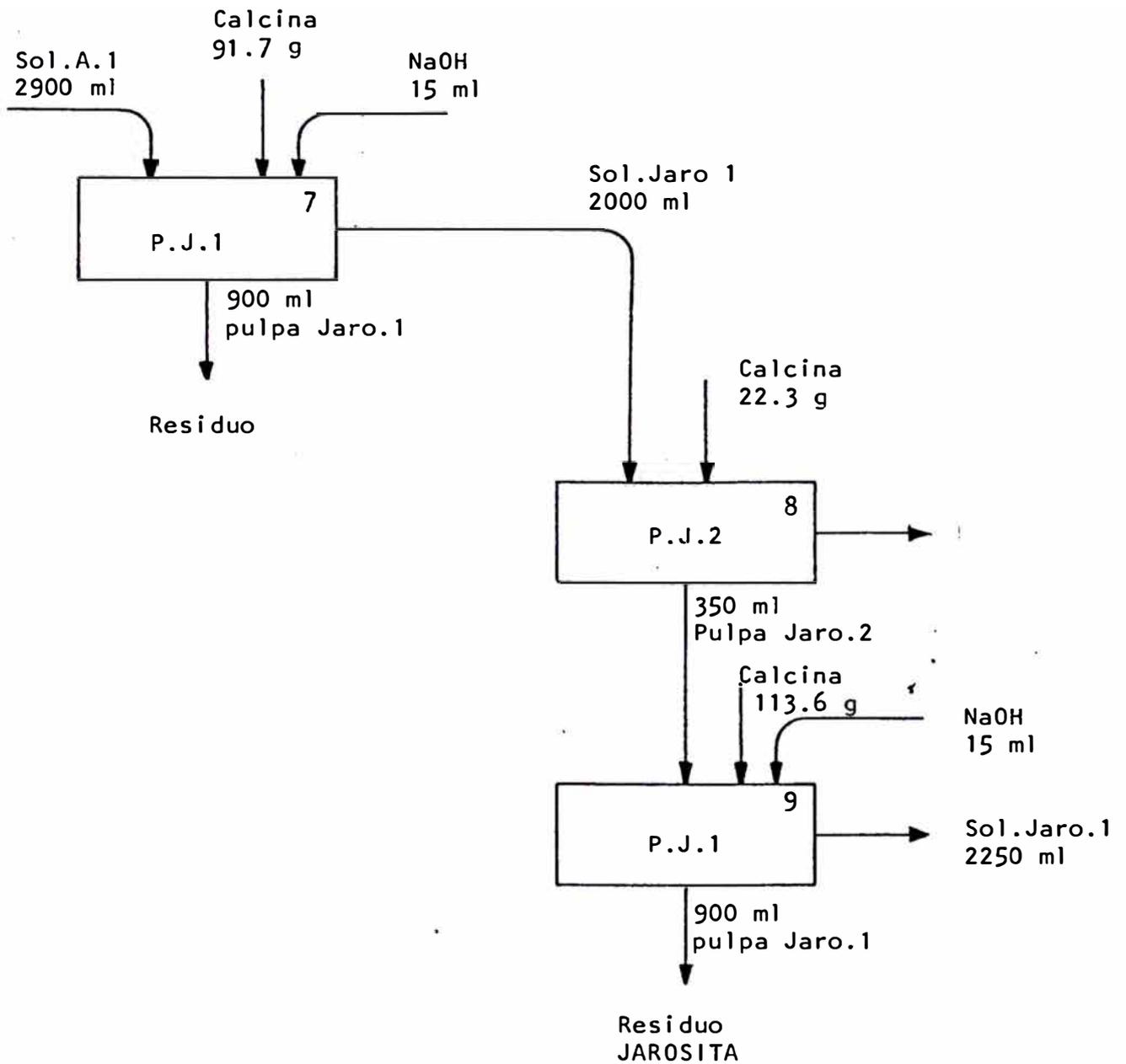


Figura N° 2 Precipitación de Fierro