

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

PROGRAMA ACADEMICO DE GEOLOGIA

MINAS Y METALURGIA

**“DISEÑO DE UNA PEQUEÑA PLANTA PARA
LA PRODUCCION DE SULFATO DE ZINC”**

TESIS

Presentada por:

JOSE MERE QUISPE

**PARA OPTAR EL TITULO DE:
INGENIERO METALURGISTA**

LIMA - PERU

1978.

I GENERALIDADES

INDICE

	Pag
I.- GENERALIDADES	
A.- Antecedentes Históricos y Tecnológicos	
1.- Antecedentes Históricos	1
2.- Antecedentes Tecnológicos	2
B.- Propiedades, Usos y Requerimientos del Mercado	
1.- Propiedades	4
2.- Usos	7
3.- Requerimientos	7
II.- TECNOLOGIA GENERAL	
A.- Estudio de la Materia Prima	
1.- Análisis Químico	9
2.- Estudio Mineragráfico	9
3.- Concentración de la mena	11
4.- Reactivos	14
5.- Equipo	14
B.- Métodos de Manufactura	
1.- Método de Laboratorio	15
2.- Método Industrial partiendo de los Concentrados Sulfurados	15

	Pag
3.- Método Industrial partiendo del Metal	17
4.- Método Industrial partiendo del Carbonato	18
5.- Método adoptado en la presente Tesis	19
C.-Tecnología de las Operaciones y Procesos Unitarios	
1.- Aspecto Teórico	20
a) Mecanismo de las Reacciones	23
b) Termodinámica de la Lixiviación	24
c) Estequiometría de la Lixiviación	27
d) Cristalización	29
2.- Parte Experimental	36
 III.- INGENIERIA GENERAL	
A.- Cálculo del Flow-Sheet	
1.- Datos de Laboratorio	63
2.- Diagrama de Flujo de Equipo Propuesto	64
3.- Cálculo a partir de las reacciones	65
4.- Balances de Materias	68
5.- Flujo de Materias	71

	Pag
B.- Diseño y Especificaciones del Equipo	
1.- Reservorios	72
2.- Mezclador Líquido-Sólido	74
3.- Filtros	75
4.- Cristalizadores	75
IV.- ECONOMIA GENERAL	
A.- Localización de la Planta	76
B.- Estimación de Inversiones	
1.- Determinación del Capital Fijo	77
2.- Determinación de Capital de Operación	79
C.- Estimado del Costo de Producción	
1.- Materias Primas	79
2.- Mano de Obra	80
3.- Abastecimiento de Planta	80
4.- Mantenimiento	80
5.- Servicios	80
6.- Gastos Indirectos	81
7.- Depreciación	81
D.- Breve Balance Económico del Proceso	
1.- Retorno antes de los Impuestos	82
2.- Retorno después de los Impuestos	82
3.- Tiempo de Recuperación	82

	Pag
V.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	
A.- En el Aspecto Técnico	83
B.- En el Aspecto Económico	83
VI.- ANEXOS	
A.- Bibliografía	84

INTRODUCCION

Cumpliendo con el Reglamento Interno de la Universidad para optar el Título de Ingeniero Metalurgista, me permito presentar la Tesis intitulada "Diseño de una Pequeña Planta para la producción de Sulfato de Zinc" en el cual parto de la willemita.

Los silicatos de zinc nunca fueron los preferidos debido a las dificultades de su procesamiento. No son aptos para los procesos gravimétricos por ser livianos y responden irregularmente a la flotación. Los yacimientos de este tipo son beneficiados mediante pallaqueo. Generalmente los concentrados llevan impurezas lo que conduce a altos costos en las operaciones pirometalúrgicas debido a que es necesario calentar altas proporciones de ganga. El mayor obstáculo en los tratamientos hidrometalúrgicos ha sido el manejo de una gel de sílice producida en la lixiviación ácida. La sílice ordinariamente entra en solución junto con el zinc como ácido silícico el que ocluye los valores de zinc y la filtración se hace difícil, si no imposible.

El proceso que presento es muy simple ya que consiste en atacar el mineral con una solución fuertemente concentrada en ácido sulfúrico en dosis estequiométricas muy calculadas, condición en la que solo se disuelve el zinc mas no la sílice. Terminada la lixiviación se diluye la pulpa

con agua hasta un rango compatible con las operaciones posteriores y la filtración se hace muy sencilla y rápida.

La solución rica es la materia prima para la obtención del sulfato de zinc heptahidratado.

El único reactivo usado es el ácido sulfúrico el que es eficiente, abundante y barato.

A.- ANTECEDENTES HISTORICOS Y TECNOLOGICOS

1.- ANTECEDENTES HISTORICOS

El sulfato de zinc heptahidratado se presenta en la naturaleza con el nombre de goslarita, especie que por lo general es acicular y capilar o de agregados granudos de formas arriñonadas y estaclatíticas, de dureza 2-2.5 y gravedad específica 2.0, de color blanco, blanco amarillento y gris claro de brillo vítreo. Fácilmente soluble en agua. Se presenta como nuevas formaciones y eflorescencias en las minas, a expensas de la blenda. Se ha encontrado muy interesantes ejemplares en Oyarzún en Guipuzcoa; Peñaflores y Motril en Andalucía y en la mina "Amapola" en Cartagena.

Antiguamente se dió el nombre de vitriola a las sales cristalizadas, entre ellas las de zinc, por poseer características parecidas a las del vidrio; mas tarde se limitó tal denominación a las sales de los metales pesados y, por último, desde que en 1728 Geoffroy descubrió ácido sulfúrico en las sales de esta clase, exclusivamente se aplicó a los sulfatos.

Parece que en Carintia se extrajo ya en el siglo XIII de los minerales cincíferos. Su preparación a partir de los minerales de Rammelsberg, en el Hanz Inferior, se atribuye al duque de Brungurick, hacia el año 1570.

Su composición fué conocida en parte en 1727 a través de Geoffroy y mas exactamente por Brand en 1735. Mitscherlich analizó cuantitativamente el sulfato de zinc.

2.- ANTECEDENTES TECNOLOGICOS

Se refieren a los intentos de tratar minerales oxidados de zinc.

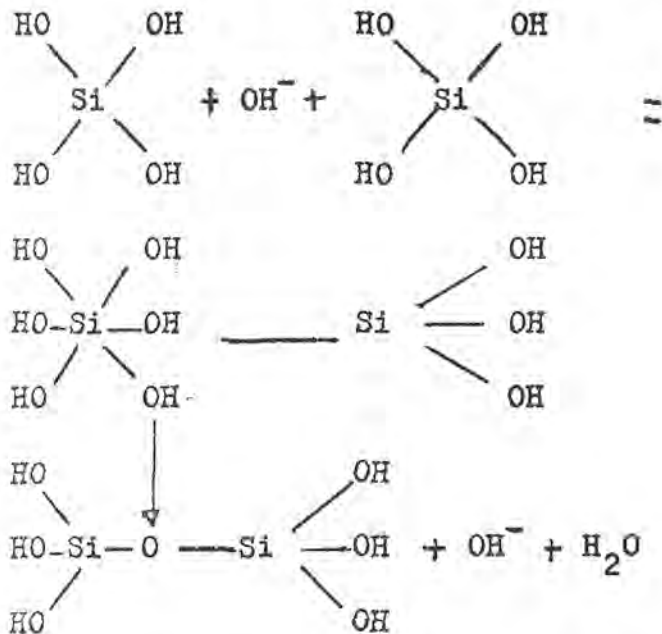
El proceso Radino usa un circuito en el cual hay cantidades relativamente grandes de sulfato de aluminio, que ayudan en la precipitación de la sílice. Este proceso requiere un circuito complicado y agrava el problema de un ya voluminoso residuo de lixiviación con la adición de mas material estático.

El proceso Stevens fué puesto en uso en el año 1928 para Broken Hill en Zambia para tratar minerales de plomo- zinc. Esta planta da un espeso precipitado de gel de sílice en la torta del filtro el cual debe ser lavado con excesivos volúmenes de agua.

Wendt ha desarrollado una lixiviación alcalina usando amoniaco y carbonato de amonio como agentes. La lixiviación básica minimiza la cantidad de sílice que entra en solución, pero no ataca a la willemita.

Matthew y Elsner en Australia, han desarrollado un proceso continuo por medio del cual la sílice se ha de solubilizar primero para luego ser precipitada por un cuidadoso control del pH, tiempo y temperatura.

Quando se lixivian los silicatos de zinc con el ácido sulfúrico se forma el ácido silícico H_4SiO_4 , el cual polimeriza con el tiempo para dar ácido polisilícico de mayor peso molecular. La polimerización involucra ya una condensación de grupos silanol $Si(OH)$ a la forma de los siloxano ($Si-O-Si$). Esto puede ocurrir por mecanismos como el que se describe a continuación.



Conforme avanza la polimerización, los polímeros alcanzan dimensiones de 0.001 a 0.1 micras. Las partículas de gel pueden agruparse en forma particular o pequeños racimos hasta agregados consistentes de redes de muy pequeñas partículas. Las partículas de sílice coloidal pueden ser mas o menos estables dependiendo éllo de factores como el pH, temperatura, impurezas, concentración de algunos iones pesados, etc. Partículas inestables de sílice como

gel pueden formar grandes agregados consistentes de un paquete cerrado (precipitado finamente dividido). Estos presentan toda una gama de agregados estructurales. Las partículas de esos agregados son considerados como los retenedores de las uniones Si - O - Si.

Los mecanismos por los cuales los coloides resultan ya estabilizados o, alternativamente coagulados o precipitados, son un área extensa de la Físico-Química lo que escapa a este estudio.

B.- PROPIEDADES, USOS Y REQUERIMIENTOS

1.- PROPIEDADES

Se midió la solubilidad del sulfato de zinc entre 1°C y 169°C, en agua, expresándose los resultados en gramos de sulfato de zinc por 100 gramos de solución saturada.

<u>Temperatura (°C)</u>	<u>Solubilidad</u>
1	22.1
20	34.8
49	40.9
70	47.0
100	44.7
125	40.7
169	30.0

El sulfato de zinc anhidro se disuelve en el agua, muy fácilmente en la caliente y con dificultad en la fría, haciéndolo con desprendimiento de calor, del orden de 18,430 calorías. El heptahidrato lo hace con absorción de calor.

La evaporación espontánea de la disolución a la temperatura propia de verano produce con seguridad $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ en grandes columnas rómbicas, mientras que la provocada artificialmente puede producir también, según la temperatura, otros hidratos. Así en la disolución saturada, a $100^{\circ}C$ o temperatura mayor se precipita el monohidrato, por encima de los $81^{\circ}C$ se forma exahidrato, entre los $38.5^{\circ}C$ y los $40^{\circ}C$ tetraedrato.

La temperatura de fusión es $50^{\circ}C$ y la del heptahidrato formado en la naturaleza es $100^{\circ}C$.

Los pesos específicos de las disoluciones acuosas, a la temperatura de $15^{\circ}C$, alcanzan, según Garlach, los siguientes valores:

<u>% Sulfato de zinc</u>	<u>Peso específico</u>
5	1.029
10	1.059
15	1.091

20	1.124
25	1.157
30	1.193
35	1.232
40	1.271
45	1.310
50	1.353
55	1.398
60	1.445

Schiff halló valores muy semejantes a 20°C.

Las determinaciones a 18.5°C corresponden a H.T. Barnes y A.P. Scott quienes proporcionaron el cuadro siguiente:

<u>% Sulfato de zinc</u>	<u>Peso específico</u>
0.577	1.0045
1.460	1.0138
3.820	1.0387
8.440	1.0894
11.200	1.1220
21.280	1.2528
29.220	1.3718

Hay pequeñas industrias donde se da por terminada la lixiviación cuando el peso específico de la solución llega a 1.5.

El sulfato de zinc heptahidratado se descompone hacia los 40°C parcialmente por lo menos. Esta disolución va acompañada de un vitriolo sólido de zinc, de la precipitación de un hidrato inferior de la sal normal y de sulfato cínico básico, conteniendo disuelto el sulfato ácido $ZnSO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 8H_2O$.

2.- USOS

Los usos del sulfato de zinc son múltiples y luego se ha de presentar una relación de ellos.

- Mordiente en el estampado de los tejidos
- Para hacer incombustibles los tejidos en tintorería
- En la fabricación de papel
- Para endurecer los ladrillos
- Para acelerar el secado de los barnices
- Para depurar el gas del alumbrado y la brea
- Depresor universal de la blenda en la flotación de los sulfuros de plomo y zinc.

3.- REQUERIMIENTOS

En el mercado se ofrece tres tipos de sulfato de zinc, a saber:

- Grado AAnhidro
- Grado BMonohidratado
- Grado CHeptahidratado

Los requisitos a cumplir están en la siguiente tabla.

<u>Características</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
Zinc, min % masa	39.0	34.4	21.5
Materia insoluble en agua, máximo % en masa	0.1	---	0.1
Hierro, max % masa	0.3	0.3	0.3
Plomo, max % masa	0.02	---	0.08
pH no menor de	2.2	2.2	2.2

Para determinar la masa de la materia insoluble en agua ha de diluirse 5 gramos de la muestra en 100 cc de agua destilada para proceder luego a la filtración, lavado , secado y pesado del material retenido.

En cuanto al pH, la solución por valorar se prepara con 5 gramos de muestra los que se llevan a fiola de 100 cc con agua destilada.

II TECNOLOGIA GENERAL

A.- ESTUDIO DE LA MATERIA PRIMA

Presentamos una relación de los minerales cincíferos que suelen componer este tipo de menas.

Willemita.....	Zn_2SiO_4
Hemimorfita.....	$Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot H_2O$
Smithsonita.....	$ZnCO_3$
Hetaerolita.....	$ZnMn_2O_4$

Los tres primeros son fácilmente disueltos por el ácido sulfúrico, el cambio el último no lo es.

1.- ANALISIS QUIMICO DE LA MATERIA PRIMA

Las leyes se dan en porciento y la plata en onz/TC

Pb.....3.33	SiO_232.10
Cu.....0.01	MgO..... 0.95
Zn.....46.2	CO_2 0.60
As.....0.02	Al_2O_3 5.49
Sb.....0.06	S..... 0.53
CaO.....1.76	Ag..... 3.00

2.- ESTUDIO MINERAGRAFICO

Se preparó una sección delgada y una sección pulida de la muestra de cabeza experimental a menos 10 mallas.

Se observó las siguientes especies mineralógicas en la mena: willemita, galena, limonita, hematita, sericita

y cuarzo, éste en baja proporción lo mismo que sucede con la dolomita.

Los minerales de valor económico son la willemita y la galena, llevando está la plata en solución sólida.

La willemita, que es la especie valiosa predominante, está mayormente libre en cristales que van desde una granulometría muy fina hasta 800 micras.

La willemita presenta una textura fibrosa, casi coloidal y a menudo en forma de abanico. Se diferencia de la willemita de Franklin, Nueva Jersey, por no presentar la fluorescencia al ser expuesta a la luz ultravioleta.

Aunque la mayor parte de la willemita está liberada, una fracción de ella está teñida por limonita, otra está con inclusiones de hematita y un reducido porcentaje se aprecia con inclusiones de cuarzo. Estos granos-compósito van desde muy pequeñas dimensiones hasta 400 micras.

Parte de la willemita está remplazando a la galena y la figura inversa también se da.

La esfalerita no existe ya que ha cambiado totalmente a willemita.

Tampoco existe pirita la que fué fuente de la hematita.

La galena tiene una textura relicta producto de haber existido un remplazamiento intenso del zinc.

Los granos libres de galena van desde 25 micras hasta las 240 micras.

También hay cristales de galena con microhalos de willemita que van desde 2 micras hasta 1 milímetro de diámetro. Los granos que presentan esta característica llegan aproximadamente al 5% del total de galena presente.

Además una parte de la galena exhibe venillas de willemita de 1 a 2 milímetros de diámetro.

La sericita, principal mineral de ganga, se presenta como lamelas finas.

3.- CONCENTRACION DE IIA MENA.-

Mucho antes de efectuar el estudio hidrometalúrgico de estos silicatos se tuvo que solucionar los problemas de la concentración de los minerales de la mina.

La mena original arrojaba 38.6% Zn el cual se encontraba íntegramente oxidado.

La concentración de este tipo de minerales enfrenta un buen número de problemas.

La flotación es difícil ya que requiere de instalaciones complicadas, operaciones previas de deslamado, empleo de reactivos caros, preparación de emulsiones para que al final se obtenga concentrados de leyes solo regulares y

recuperaciones modestas.

Los métodos gravimétricos no funcionan ya que para que éello se produzca se necesita de 2.5 a 3.0 de diferencia entre los pesos específicos de los minerales a separar. En este caso la mena alcanza 3.3 de gravedad específica, la willemita llega a 3.9-4.2 y la sericita oscila entre 2.8 y 3.1 por lo que no puede esperarse resultados que sean siquiera regulares por estos métodos, lo que sería ratificado luego al efectuarse las pruebas.

Lo que si dió buenos resultados fué la clasificación de la mena por tamaños y esto tiene su explicación por la diferencia entre las durezas de los diversos minerales contenidos. Así se tiene que la dureza de la willemita es 5.5 y la de la sericita 2.0 - 2.5 de manera que si preparamos todo el material a una granulometría gruesa relativamente y clasificamos en húmedo el producto por mallas, la fracción gruesa resultará concentrada en el zinc, sucediendo lo inverso con los minerales finos.

Se preparó la mena 100% menos 4 mallas Serie Tyler para luego clasificarla en húmedo por la malla 48. La fracción gruesa es un concentrado de zinc donde se recupera 84 % del zinc y la fracción fina fué deslamada en un tanque agitador y el material retenido constituye un concentrado

factible de enriquecer.

Los resultados fueron buenos y se reportan a continuación.

<u>Producto</u>	<u>% Peso</u>	<u>% Zn</u>	
		<u>Leyes</u>	<u>Recuperaciones</u>
- 4m + 48m	69.0	47.17	84.3
Conc.Deslamado	10.5	35.84	9.8
<u>Relave</u>	<u>20.5</u>	<u>11.17</u>	<u>5.9</u>
Cab.Calculada	100.0	38.60	100.0

Como se observa, el producto grueso es un concentrado de zinc con buenas leyes y que permite alta recuperación en un mineral de este tipo. Por flotación estos resultados no suelen ser alcanzados y con el agravante de mayores costos.

Las recuperaciones pueden incrementarse ya que el llamado "Concentrado Deslamado" es susceptible de ser enriquecido con otra limpieza. Esta concentración puede efectuarse en cochas donde se retirarían las lamas remanentes por rebose en tanto que el material asentado eleva su tenor de zinc. Se aprecia que el método de concentración adoptado, aparte de barato, es muy simple lo mismo que el equipo requerido en contraste con las engorrosas y costosas plantas para flotación que se utilizan para estos minerales.

4.- REACTIVOS.-

Los únicos reactivos a emplear son el agua además del ácido sulfúrico.

El agua ha de ser corriente y el ácido sulfúrico no tiene porque ser químicamente puro ya que solo se requiere el de grado comercial o sea de 98% de pureza. Es un solvente muy eficiente, barato y hay gran disponibilidad de él.

5.- EQUIPO

Básicamente se necesita solo un reactor, un filtro y algunos tanques cristalizadores.

El reactor será un tanque de acero inoxidable que deberá ser revestido por planchas de plomo de 1/8 de pulgada de espesor. No será necesario que haya agitación ni habrá que apelar a fuentes externas de calor.

También se requiere un filtro para lo cual ha sido escogido uno del Tipo Pan Filter. No exige mayores cuidados que los comunes ya que el ácido sulfúrico prácticamente se agota en el reactor pudiendo usarse lonas corrientes.

Los cristalizadores son la última parte del equipo que ha de emplearse. Consistirán de tanques rectangulares de fibra de vidrio.

Como se aprecia el equipo es muy sencillo y puede ser íntegramente fabricado en el país.

B.- PROCEDIMIENTOS DE MANUFACTURA.-

Como en todo proceso, generalmente un producto puede ser obtenido invariablemente de dos maneras: en el Laboratorio y en la Industria.

1.- METODO DE LABORATORIO.-

El proceso consiste en lixiviar el material finamente dividido con ácido sulfúrico bajo la forma de soluciones ya diluidas. Como el consumo de solvente durante las primeras instancias es alto, se va añadiendo ácido concentrado hasta que el pH se estabilice en 1.0 o ligeramente menos.

Cuando se considera terminada la lixiviación se procede a filtrar la pulpa y lavar el residuo. La solución rica se purifica mediante algún agente neutralizante y filtra a fin de retirar las impurezas precipitadas.

El licor purificado es evaporado al vacío a 90°C para ser enfriado violentamente y cristalizado.

2.- METODO INDUSTRIAL PARTIENDO DEL CONCENTRADO SULFURADO

Los concentrados son sometidos a tostación controlada para convertir los sulfuros en óxidos y sulfatos. El producto ya tostado es lixiviado con ácido sulfúrico en tanques agitadores formando el sulfato de zinc. Se agrega bióxido de manganeso para precipitar fierro, arsénico y antimonio. Se filtra y lava para separar el material insoluble, el cual va a la Planta de Residuos de Lixiviación. El licor impuro de sulfato de zinc va a la Unidad de Purificación

donde cobre, cadmio, arsénico y antimonio son precipitados usando polvo de zinc. Se filtra la pulpa y la torta, una vez lavada, es conducida a la Planta de Residuos de Lixiviación.

La solución pura va a las Celdas Electrolíticas donde el zinc se deposita sobre cátodos de aluminio en presencia de ánodos de plomo. El electrolito gastado retorna a la Sección Lixiviación para atacar una nueva carga tostada. Los Residuos Lixiviados de zinc, compuestos por ferritas, cadmio, plomo, indio, cobre, plata, arsénico y antimonio, son mezclados con carbón fino y perdigonados usando sulfato de zinc como aglomerante. Los perdigones son alimentados a un horno rotatorio donde a 1100°C el zinc, plomo, cadmio é indio son volatilizados, oxidándose al entrar en una atmósfera apropiada, enfriándose luego y siendo captados bajo la forma de óxidos esfumados.

El polvo oxidado es sometido a varias etapas de lixivitaciones y precipitaciones para obtener concentrados sólidos individuales de plomo, cadmio, indio y enviados a sus respectivas plantas para obtener el metal particular ya refinado, en tanto que el zinc sale como sulfato en solución, que es la materia prima para la obtención de la sal cristalizada.

El mencionado licor es concentrado en un lavador de gases atomizado y puesto en contacto con aire caliente que lleva el producto seco a un ciclón donde se separa el material grueso-sulfato de zinc heptahidratado- y el polvo- que contiene el sulfato finamente dividido- es retirado de los gases y se junta con la sal gruesa.

Los gases van a su lavador respectivo para concentrar la nueva solución entrante.

3.- METODO INDUSTRIAL PARTIENDO DEL METAL

Se disuelven 3.5 a 4.0 partes de zinc comercial en cinco partes de ácido concentrado, que previamente se habrá diluido en quintuple o séxtuple cantidad de agua y se hierve el conjunto con exceso de zinc. Si después de acidificar con sulfúrico da todavía un precipitado colorado con ácido sulfhídrico, deberán eliminarse el plomo, cobre, estaño y cadmio mediante el gas citado.

El licor se retira por transvase o por filtración y evaporado hasta cristalización. El sulfato de zinc así obtenido puede contener todavía hierro, cobalto, níquel y manganeso. Parte de éstos y el resto de ácido libre se eliminarán al repetir la cristalización.

Sabemos de pequeñas instalaciones donde se parte de zinc electrolítico y de una manera muy simple y con equipo nada complicado se obtiene la sal heptahidratada. El zinc es

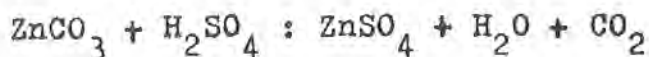
atacado en dosis estequiométricas con ácido sulfúrico y al disolverse todo el metal, lo que coincide con una densidad de la solución de 1.5, se da por terminada la lixiviación. Esta se efectúa sin calor externo ya que la reacción es exotérmica y se emplea un tanque de fierro revestido con plomo. El licor es transvasado a un segundo tanque donde se le deja cristalizar, lo que se consigue en 6 días a la temperatura ambiente.

El proceso integral es simple, no requiere de evaporadores siendo rentable.

4.- METODO INDUSTRIAL PARTIENDO DEL CARBONATO

La materia prima es un concentrado de smithsonita, la que es lixiviada por agitación con ácido sulfúrico para dar una solución que se retira por filtración.

La reacción principal es:



La solución generalmente lleva altos contenidos de fierro y cobres los que deben ser reducidos lo mismo que el ácido libre. Ello se consigue con un agente neutralizante y que puede ser el mismo mineral original que hace elevar el pH a 5.5, si se pasa de ese valor empieza a precipitar el zinc y se perdería el metal al filtrar para eliminar las impurezas que han sido precipitadas.

La solución pura es evaporada y cristalizada.

5.- METODO ADOPTADO EN ESTA TESIS

El método empleado difiere de los que tradicionalmente se aplican a los silicatos de zinc, ya en éstos la sílice es disuelta, además del zinc, para luego ser precipitada. El retiro es por filtración.

Aquí atacamos la mena finamente dividida con ácido sulfúrico y agua en dosis estequiométricas, hecho que es fundamental para el éxito del proceso, ya que así no se ha de disolver la sílice, solo lo hace el zinc y en muy alta proporción.

La reacción es muy rápida, solo tarda un minuto. Luego se agrega agua para hacer mas fluida la pulpa que es filtrada a continuación, operación que es muy sencilla y rápida.

La solución rica no requiere purificación ni evaporación ya que las concentraciones pueden ser controladas con una aceptable precisión.

La cristalización sin sembrado permite obtener cristales grandes a los 6 días y ese lapso baja a 4 días, con alta eficiencia de precipitación, cuando se efectúa el sembrado de cristales.

El producto obtenido es de óptima calidad, tiene mas de 99 % de pureza y solo lleva 0.001 % SiO_2 .

En resumen el proceso es simple, eficiente y rentable. Debe agregarse que no se requiere agregar calor al sistema ya que la reacción de disolución es exotérmica y se efectúa a 95°C lo que favorece considerablemente los pasos siguientes ya que la temperatura, en ese rango, permite mayores solubilidades del zinc.

C.- TECNOLOGIA DE LAS OPERACIONES UNITARIAS Y PROCESOS UNITARIOS

1.- ASPECTOS TEORICOS

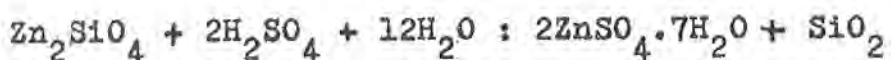
Los puntos mas importantes a considerar en este acápite son:

- El fenómeno que se produce durante el proceso de disolución del zinc en solución de ácido sulfúrico.
- El fenómeno que se lleva a cabo durante la cristalización.

Acontinuación describiremos el proceso que ocurre en el reactor.

En el recipiente reactor se carga primero el agua, luego el ácido sulfúrico y por último el mineral. Este será entregado a la Planta preparado 100 % menos 48 mallas y a 80 % menos 200 mallas.

La reacción que se produce es:



Los correspondientes productos son una solución de sulfato de zinc heptahidratado y un residuo que no reaccionó. Este con valores de plomo y plata.

Durante las pruebas experimentales se pudo observar que, conforme se va agregando el mineral, la temperatura está subiendo hasta 95°C , se produce una ligera espuma a la vez que escapa un tenue vapor al ambiente. El final de la reacción se conoce por la desaparición de la espuma.

La velocidad de la reacción es muy alta ya que solo tarda un minuto, la temperatura demora en caer. La rapidez del proceso permite que el tonelaje a tratar sea apreciable para una pequeña planta, no obstante que el proceso será discontinuo.

Una vez que se lixivía el mineral lo que se hace es añadirle agua para hacer mas fluida la pulpa y permitir su fácil manipuleo en la filtración y lavados subsiguientes. Con esta dilución no hay peligro de que la sílice se disuelva ya que todo el ácido se ha consumido.

Considero oportuno decir algo sobre los otros componentes de la mena. Esta tiene en cabeza 3.3 % Pb y 3 onz/100 Ag y dado que la lixiviación ácida disuelve la mitad del peso entrante, se tiene que las leyes de plomo y plata se han de duplicar por lo que los residuos de lixiviación serán almacenados para luego ser flotados.

Una situación parecida se da con la sílice la que se enriquece aun mas si disolvemos el zinc remanente, los carbonatos y el fierro con ácido clorhídrico. Se están haciendo los estudios correspondientes, los que no son consignados por no ser el objeto de esta Tesis.

Volviendo a nuestro tema, los ataques a este tipo de minerales por parte del ácido sulfúrico producen grandes cantidades de gel que dificultan la filtración además de contaminar la solución.

En este proceso no se presentan esos problemas y ello se debe al control estricto ejercido sobre las reacciones.

La parte fundamental del proceso que presento es el control de la avidez de la sílice por la fase acuosa, vale decir que si hay agua en exceso, élla será tomada por la sílice para formar la gel que no es otra cosa que el ácido silícico $\text{Si}(\text{OH})_4$ ó H_4SiO_4 y que algunos autores consideran $\text{SiO}_2 - 2\text{H}_2\text{O}$; pero si ponemos en el sistema solo el agua estrictamente necesaria para que se verifique la formación de la sal heptahidratada no le daremos oportunidad a la sílice de formar el ácido silícico ó gel.

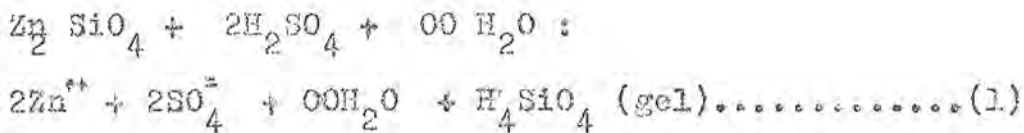
Como se observa, la Estequiometría juega un papel importantísimo en el proceso el cual exige una gran exactitud de los cálculos de carga y para un mineral pobre- que no este caso- deberá considerarse el agua de cristalización

que aportarían minerales como yeso, limonita, etc. que desequilibrarían el balance de agua provocando que se forme la gel.

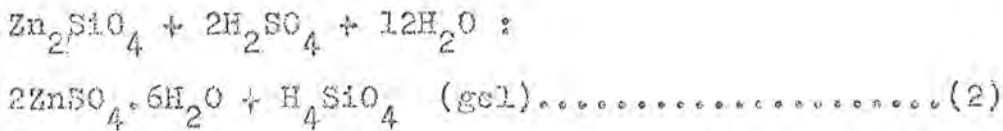
a) MECANISMO DE LAS REACCIONES

La química de un ataque ácido sobre estos silicatos nos indica que la reacción solo puede suceder de una de dos maneras, dependiendo de cuanta agua esté presente.

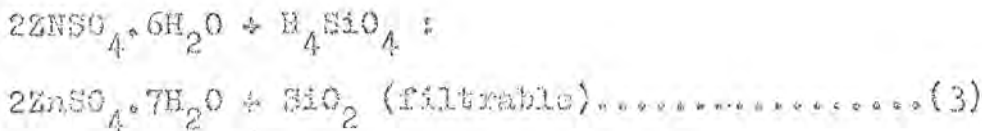
La primera manera es lixiviando con exceso de agua, en cuyo caso se tiene:



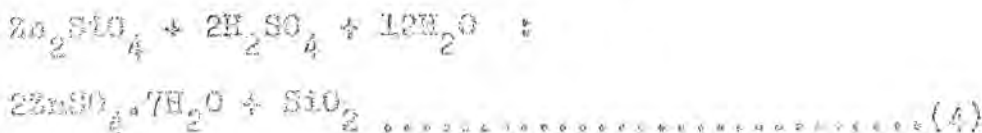
La segunda alternativa es lixiviar con el agua restringida, en cuyo caso se tiene:



El sulfato de zinc hexahidratado reacciona inmediatamente con el ácido silícico dando:

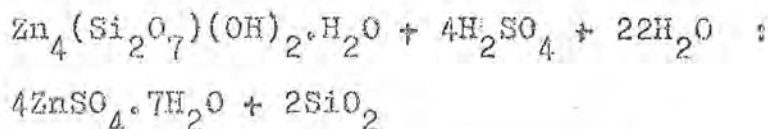


Combinando las ecuaciones (2) y (3) :



En la Ecuación (4) la restricción de agua no permite la hidratación de la sílice, la que es fácilmente filtrable bajo esas condiciones.

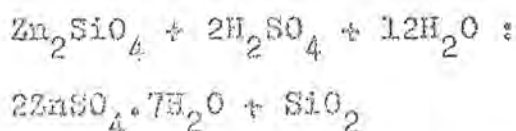
En el caso de la hemimorfita la reacción (4) se convierte en:



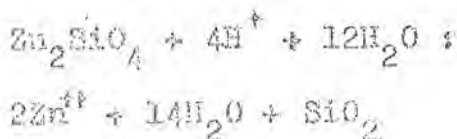
b) TERMODINAMICA DE LA LIXIVIACION

La Termodinámica es una parte del conocimiento que nos ha de permitir determinar la probabilidad de que una reacción se produzca en un sentido determinado. También nos permite precisar las condiciones de equilibrio que se producen al variar la temperatura.

La ecuación de disolución, se ha visto ya, es la siguiente:



La que presentada al estado iónico es:



El estado de agregación en que se encuentran las sustancias es un factor importante por lo que tendremos:

Zn_2SiO_4 : se encuentra al estado sólido y se representará por $\langle \text{Zn}_2\text{SiO}_4 \rangle$

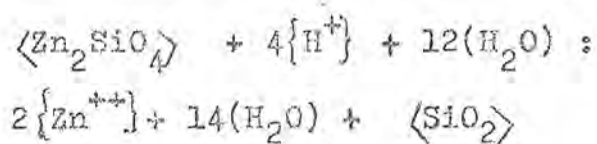
H^+ : es el resultado de la ionización del ácido sulfúrico y se representará por $\{H^+\}$

Zn^{++} : producto de la ionización del sulfato de zinc y se expresará como $\{Zn^{++}\}$

H_2O : se encuentra al estado líquido y se representará por (H_2O)

SiO_2 : está al estado sólido y se representará como el $\langle SiO_2 \rangle$

La ecuación toma la forma siguiente:



A continuación se da los valores termodinámicos correspondientes a estas sustancias en sus respectivos estados de agregación.

<u>N^o</u>	<u>Sustancia</u>	<u>H₂₉₈^o (Kcal/mol)</u>	<u>S₂₉₈^o (cal/grad/mol)</u>
1	$\langle Zn_2SiO_4 \rangle$	- 7.00	31.40
2	$\{H^+\}$	0	0
3	(H_2O)	- 68.32	16.75
4	$\{Zn^{++}\}$	- 36.30	-25.70
5	$\langle SiO_2 \rangle$	-203.30	10.10

Las ecuaciones para el cambio de la Energía Libre son las siguientes:

$$\Delta G_T^{\circ} : \Delta \{ \Delta H_T^{\circ} \} - T \{ \Delta S_T^{\circ} \} \text{ donde}$$

$$\Delta \{ \Delta H_T^{\circ} \} : \sum \{ \Delta H_T^{\circ} \}_P - \sum \{ \Delta H_T^{\circ} \}_R \text{ y}$$

$$\Delta \{ S_T^{\circ} \} : \sum \{ S_T^{\circ} \}_P - \sum \{ S_T^{\circ} \}_R$$

Como todo el cálculo se hará a temperatura ambiente o sea a 298°K entonces el subíndice adopta el valor de T : 298°K y a la energía libre resultante se le conoce como Energía Libre Standard. Los subíndices P y R en las fórmulas anteriores representan a los productos y a los reactantes, de manera respectiva.

De manera que si remplazamos en la ecuación para la energía libre tendremos la siguiente relación:

$$\Delta G_T^{\circ} \approx \left[\sum (\Delta H_T^{\circ})_P - \sum (\Delta H_T^{\circ})_R \right] - T \left[\sum (S_T^{\circ})_P - \sum (S_T^{\circ})_R \right]$$

Al remplazar en la fórmula anterior los respectivos valores numéricos de las entalpías y entropías, es necesario tener en cuenta los coeficientes de las distintas sustancias. Sustituyendo valores se tiene:

$$\Delta G_{298}^{\circ} \approx \left[2(-36.3) + 14(-68.32) + 1(-203.3) - 1(-7) - 4(0) - 12(68.32) \right] 1000 - T \left[2(-25.70) + 14(16.75) + 1(10.1) - 1(31.4) - 4(0) - 12(16.75) \right]$$

La relación anterior se convierte en :

$$\Delta G_{298}^0 : - 405,540 + 39.2 T \text{ cal/mol}$$

Al analizar la expresión anterior se observa que cuando incrementa la temperatura absoluta, la energía libre se hace menos negativa, disminuyendo por lo tanto la probabilidad de que la reacción se realice de izquierda a la derecha. Sin embargo esta variación no es muy significativa para el rango de temperatura de trabajo, ya que ha de permanecer una energía libre del orden de 400,000 calorías, que hace que la reacción se verifique de izquierda a derecha, o sea altamente irreversible.

Analizando la reacción desde el punto de vista calórico, vemos que el calor de reacción es de - 405,540 calorías, lo que significa que la reacción es altamente exotérmica.

El calor generado por cada gramo de zinc es :

$$Q ; \frac{405,540}{130.76} : 3,100 \text{ cal}$$

$$130.76$$

c) ESTEQUIOMETRIA DE LIXIVIACION

Se ha establecido plenamente que las relaciones deben ser estequiométricas para que no se disuelva la sílice.

De acuerdo a la reacción de disolución una mol de willemita reacciona con 2 moles de ácido sulfúrico y 12 moles de agua para producir pastosas pulpas que contienen dos moles de sulfato de zinc heptahidrato y 1 mol de sílice.

La relación ponderal indica que 222 gramos de willemita reaccionan con 196 gramos de ácido sulfúrico y 216 gramos de agua para producir 574 gramos de la sal y 60 gramos de sílice. Toda esta reacción se lleva a cabo en un medio acuoso.

Ambas descripciones corresponden a un sistema ideal, en el que se considera que se lleva a cabo la reacción con un 100 % de conversión.

En las pruebas de Laboratorio siempre quedó un 3% de zinc sin disolver, lo que da al proceso de lixiviación 97% de eficiencia.

Si consideramos 97 % de conversión la descripción ponderal real del sistema dice que 100 gramos de mineral - de ley 46.14 % Zn - reaccionan con 69.6 gramos de ácido sulfúrico y 76.7 gramos de agua para dar 197.6 gramos de sulfato de zinc heptahidratado y 20.7 gramos de sílice.

Expresado en volumen resulta que 100 gramos de mineral (de gravedad específica 3.3) requieren 37.2 cc de ácido sulfúrico concentrado y 76.7 cc de agua.

La dilución de la pulpa es de solo 1.14 y debe disminuir algo durante el ataque ya que la temperatura es de 95^o C y a 85^o C empieza la evaporación del agua y durante la lixiviación es notorio un buen desprendimiento de vapores, para evitar ésto deberá taparse el tanque.

Una pulpa de tal naturaleza es difícil de manipular y de filtrar directamente por lo que se hace imprescindible su dilución con agua corriente -- agua de lavado ya en operación -- para hacer mas fluida la pulpa y permitir la filtración, operación que es sencilla y rápida.

El paso siguiente sería la evaporación del exceso de agua de la solución rica pero éllo no es necesario como se verá luego por lo que paso a presentar algunas consideraciones teóricas sobre cristalización.

a) CRISTALIZACION

El uso extenso de la cristalización se debe a que los cristales producidos a partir de una solución impura son puros y a que proporciona un método práctico para obtener sustancias químicas concentradas en una forma pura y atrayente y en un estado aparente para empaquetarlas, manipularlas y almacenarlas.

Un cristal es el tipo de materia inanimada mas organizada. Se caracteriza porque sus partes componentes (átomos ó iones) están dispuestas formando las llamadas redes espaciales. Las distancias interatómicas de un cristal de un material cualquiera son constantes y características del mismo.

Aunque un cristal es en sí mismo necesariamente puro, contiene aguas madres cuando se separa del magma final, y en

muchos casos le aportarían impurezas. Si las aguas madres se secan sobre el cristal, éste se contamina, aunque en este caso eso es muy poco probable ya que se trata de licores muy puros.

En la práctica, los cristales se filtran o se centrifugan. La centrifugación deja en los cristales una cantidad de aguas madres que representa por lo menos 5 % del peso de los mismos y generalmente mas. Los cristales grandes y uniformes procedentes de aguas madres poco viscosas han de retener una proporción considerablemente mayor. Al respecto diré que uno de los primeros intentos de retirar la gel de la solución de lixiviación fué la centrifugación pero con resultados muy modestos.

La experiencia aconseja lavar los cristales en la centrifuga o el filtro con disolvente nuevo; en principio dicho lavado puede reducir las impurezas hasta cualquier proporción arbitraria. También puede mejorarse la pureza mediante la recristalización, pero este método no suele ser tan satisfactorio como el de un buen lavado de cristales. En nuestro caso los cristales se someterán al filtro solo para retirarles la humedad remanente pero no serán lavados por no requerirlo.

La preparación de materia cristalina partiendo de una solución comprende dos etapas. Primero tienen que formarse los núcleos y después crecer alrededor de ellos. Por lo

consiguiente, la teoría puede dividirse en tres partes : formación de los núcleos cristalinos, crecimiento resultante de los mismos y por último relación entre la formación y el crecimiento.

Tanto la formación de los cristales como su crecimiento tienen una misma fuerza impulsora, a saber la sobresaturación. Los cristales no pueden formarse ni crecer a menos que la solución esté sobresaturada.

La formación de cristales puede tener lugar en dos circunstancias diferentes. En el primer caso se forman los cristales en una solución a la que se han quitado minuciosamente todas las partículas sólidas. Entonces se dice que la cristalización se verifica en una solución sin cebo o semilla. La presencia de partículas de polvo, de pequeños cristales del soluto, o en algunos casos, cristales de otros materiales, puede conducir a un segundo tipo de cristales, esto es, en soluciones con cebo o semilla. En la práctica, el caso mas importante es el segundo, en la práctica no suelen encontrarse las soluciones totalmente desprovistas de cebo.

La nucleación puede realizarse añadiendo al cristalizador el número deseado de núcleos - generalmente en forma de cristales triturados - cuando la solución está saturada o sobresaturada, o bien por la formación de núcleos, in situ.

A continuación se enumera algunas maneras de originar nuevos núcleos.

- Por nucleación espontánea en soluciones sin cebo.

En este caso la solución se enfría hasta la región lábil o aquellas en que las concentraciones son más altas que las que corresponden a la curva de la sobresolubilidad.

- Por frotamiento de los cristales existentes. Si se agitan los cristales energicamente se desprenderán yesquinas y otros fragmentos y éstos y los cristales mutilados se reparan enseguida convirtiéndose en nuevos núcleos.

- Por choque mecánico cuyo efecto es el de producir nucleación en las soluciones saturadas.

- Se forman nuevos cristales por efecto de la influencia inoculadora de los cristales ya presentes.

Este método de formación de cristales es, probablemente, el más importante entre todos y el que admite un control más exacto. Es la forma que vamos a emplear para acelerar la cristalización.

- Las variaciones locales en la concentración de la solución dan lugar a la formación de núcleos en zonas restringidas. Por ejemplo, si se sustraen calor por las paredes del recipiente, se producirán cerca de las mismas gradientes de temperatura que aumentarán la solución lo suficiente para acelerar la nucleación. La evaporación superficial puede ocasionar concentraciones excesivamente elevadas en la

superficie de la solución y conducir a la formación de núcleos.

Incluso las superficies a la temperatura de la solución parecen a veces catalizar la nucleación cerca a ellas.

Para forzar la cristalización, es necesario mantener la solución cristalizadora en un estado de sobresaturación.

Los medios elegidos para producir y mantener la sobresaturación dependen por lo general de la correlación entre temperatura-solubilidad de la sustancia a cristalizar.

A continuación presento una clasificación de los aparatos de cristalización basada en los medios utilizados para desarrollar la sobresaturación y controlar el rendimiento por pasada.

1^o- Sobresaturación producida enfriando, sin evaporación apreciable.

a) Enfriamiento atmosférico por convección natural ejemplos: cristalizadores de tanque, cristalizador Wulff-Back.

b) Enfriamiento por un medio líquido refrigerante, absorbiendo calor a través de una superficie metálica. Ejemplos: cristalizador intermitente agitado, cristalizador Roward, etc.

2^o- Sobresaturación producida por evaporación sin enfriamiento apreciable, cuando el calor necesario para la

evaporación, se transfiere a la solución a través de superficies metálicas. Ejemplos: evaporadores-cristalizadores, evaporador-cristalizador Krystal.

3^o- Sobresaturación producida por evaporación y enfriamiento adiabáticos. Ejemplo: cristalizadores de vacío.

También se clasifican los cristalizadores en:

Continuos e intermitentes, agitados o sin agitación, clasificadores y no clasificadores. Los cristalizadores funcionan de manera que los cristales permanecen en el cristizador hasta que alcancen un tamaño mínimo antes de ser descargados.

Dado que vamos a emplear la cristalización en tanques, diremos algo respecto a ellos.

En cuanto a la cristalización en tanques la práctica común consiste en preparar las soluciones calientes, casi saturadas y enfriarles por convección natural, en tanques rectangulares descubiertos. Pocas veces se intenta cebar con cristales estos tanques aunque a veces se cuelgan varillas o cuerdas en los tanques para proporcionar una superficie suplementaria sobre la que puedan crecer.

Cuando los tanques se enfrían lo suficiente, generalmente en cuestión de varios días, se sacan las aguas madres restantes y se retiran los cristales a mano.

Algunos autores consignan datos de cristalizadores semejantes indicando que en el caso de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ el líquido concentrado se colocaba en tanques rectangulares de cristalización de unos 6.56 mt de largo por 3.25 de ancho y 0.30 mt de profundidad. Se dejaba enfriar la solución durante 48 a 96 horas y después se retiraban los cristales. Para evacuar las aguas madres y volver a llenar el tanque eran necesarias unas seis horas.

Por ser de interés ya que vamos a usar este sistema de cristalización, paso a describir su mecanismo.

Por lo general estos cristalizadores están abiertos a la atmósfera. Pierden una cantidad considerable de calor por evaporación y por convección en la superficie.

Lo más probable es que sean cebados por la atmósfera, que contiene cebos y polvo procedentes de las cristalizaciones anteriores del mismo material. La evaporación superficial desarrolla en la superficie una sobresaturación local que tiende a producirse también cerca de la pared del cristalizador porque siempre se transmite algo de calor a través de las paredes del ambiente.

La pérdida de calor en la superficie y en las paredes del cristalizador provoca lentas corrientes de convección a través de la solución, y éstas arrastran cristales de ceba que crecen lentamente.

Puesto que no hay agitación, tan pronto como los cristales adquieren un tamaño apreciable, se depositan en el fondo del cristalizador y la mayor parte del crecimiento tiene lugar en el fondo del recipiente. Las corrientes de convección que descienden desde la parte superior y siguiendo las partes del recipiente, ponen en contacto la solución sobresaturada con los cristales del fondo y proporcionan una fuerza impulsora al crecimiento.

Como el contacto entre los cristales y la solución es malo y la intensidad de enfriamiento es lenta, la velocidad de nucleación es relativamente pequeña y el crecimiento predomina sobre la formación. Los cristales son por lo general grandes y tienden a entrelazarse.

El entrelazamiento puede dar como resultado la oclusión de aguas madres y el aprisionamiento de impurezas, aunque en nuestro caso no va a haber problemas en ese sentido ya que el proceso desarrollado es altamente selectivo y por ende las soluciones son muy puras.

2.- PARTE EXPERIMENTAL

a) PRIMER TIPO DE PRUEBAS

El primer intento para producir sulfato de zinc fué tratar los minerales con ácido sulfúrico diluido. Se encontró serias dificultades en la filtración, operación que se debe hacer inmediato.

La prisa en filtrar se apoya en una expresión muy cierta

hecha por Raelster quien aseveró que "una cantidad tan pequeña como 0.5% de sílice en una solución neutra de sulfato de zinc, formará una gelatina si se deja reposar durante una noche y porcentajes mayores de sílice lo harán más rápidamente.

Esta dificultad no es seria cuando se trata de calcinado de zinc ordinario, pero lo es cuando se trata de minerales de carbonato y silicato de zinc, que es nuestro caso.

Quien debe enfrentar este problema es la Rhodesia-Broken Hill Development Co de Rhodesia del Norte, que trabaja un mineral con alto contenido de sílice y para cuya precipitación requiere de instalaciones complejas y costosas.

Aunque las soluciones, conteniendo 1 % de sílice, pueden ser purificadas cuando son calentadas a 80°C ó 100°C, añadiendo 2.5 Kgr de óxido de zinc a 1.8 toneladas de solución, la eliminación no es completa.

Existen varios métodos para precipitar la sílice disuelta pero todos ellos significan menores recuperaciones y gastos adicionales en equipos, reactivos, elevación de temperatura, etc.

Para este primer grupo de pruebas se tomó 100 gr de muestra por vez la cual fué preparada 100 %-48 mallas y 80%-200 mallas. El mineral fué atacado por 300 cc de solución de ácido sulfúrico diluido. Se agregó ácido concentrado para

corregir la acidez hasta que el PH se estabilizara en 1.0 como máximo.

Cuando se consideró terminada la lixiviación, se filtró la pulpa al vacío, retirándose la solución rica. Luego se adicionó 500 cc de agua corriente para los lavados. Es saliente el hecho de que la filtración es muy lenta.

Prueba N°1

Concentración inicial de la solución lixivante:

100 g/lit H_2SO_4

Temperatura: 62°C

Tiempo: 30 minutos

No se adicionó calor al sistema, la temperatura resultante proviene de la reacción la cual sabemos que es exotérmica.

<u>Producto</u>	<u>Volumen</u>	<u>Zn</u>	
		<u>Ley</u>	<u>Extracción</u>
S. Rica (X)	180 cc	123.00	48.1
S. Lavado	590 cc	39.30	50.3
<u>Residuo</u>	<u>22.5 gr</u>	<u>3.29</u>	<u>1.5</u>
Cal calc	100.0 gr	46.07	100.0

(X) Contiene 19.4 gr/lit si O_2

Consumo H_2SO_4 = 800kg/TM mineral.

Consumo Teórico de ácido para disolver todo el zinc debe ser de 684 Kg/TM de mineral.

Relación Ácido/ Zn evaporado = 1.76

Prueba N° 2

Concentración inicial de la solución lixiviante:

50 gr/lt H_2SO_4

Temperatura: 38°C

Tiempo de ataque: 60 minutos

<u>Producto</u>	<u>Volumen</u>	<u>Zn</u>	
		<u>Ley</u>	<u>Extracción</u>
S. Rica (X)	185 cc	121.70	48.6
S. Lavado	585 cc	39.40	49.8
<u>Residuo</u>	<u>23.1 gr</u>	<u>3.30</u>	<u>1.6</u>
Cab. calc.	100.0 gr	46.32	100.0

(X) Contiene 19.0 g/lt si O_2

Consumo H_2SO_4 = 795 Kg/TM de mineral

Relación Acido / Zn recuperado = 1.76

Prueba N°3

Concentración inicial de la solución lixiviante :

100 g/lt H_2SO_4

Tiempo de ataque: 60 minutos

Temperatura: 62°C

<u>Producto</u>	<u>Volumen</u>	<u>Zn</u>	
		<u>Ley</u>	<u>Extracción</u>
S. Rica (X)	190 cc	119.10	48.9
S. Lavado	570 cc	40.30	49.7
<u>Residuo</u>	<u>20.6 gr</u>	<u>3.06</u>	<u>1.4</u>
Cab. calc.	100.0 gr	46.24	100.0

(X) Contiene 19.5 g/lt si O₂
 Consumo H₂SO₄ = 810 Kg/TM de mineral
 Relación Acido / Zn recuperado = 1.76

Prueba N°4

Concentración inicial de la solución lixiviante:

50 g/lt H₂SO₄

Tiempo de ataque: 30 minutos

Temperatura: 38°C

<u>Producto</u>	<u>Volumen</u>	<u>Zn</u>	
		<u>Ley</u>	<u>Extracción</u>
	<u>ó Peso</u>		
S. Rica	180 cc	121.00	47.2
S. Lavado	585 cc	40.20	51.0
<u>Residuo</u>	<u>22.9 gr</u>	<u>3.52</u>	<u>1.8</u>
Cab. calc.	100.0 gr	46.11	100.0

(X) Contiene 18.9 gr/lt si O₂
 Consumo H₂SO₄ = 792 Kg/TM de mineral
 Relación Acido / Zn recuperado = 1.75

Las leyes de las soluciones se dan en gramos/litro y la de los productos sólidos se dan en por ciento.

Guadro Resumen

<u>Prueba</u>	<u>H₂SO₄</u>	<u>Tiempo</u>	<u>Temperatura</u>
<u>N°</u>	<u>(gr/lt)</u>	<u>(minutos)</u>	<u>(°C)</u>
1	100	30	62
2	50	60	38
3	100	60	62
4	50	30	38

<u>Prueba</u>	<u>Extracción</u>	<u>Si O₂</u>
<u>Nº</u>	<u>% Zn</u>	<u>g/lit</u>
1	98.4	19.4
2	98.3	19.0
3	98.6	19.5
4	98.2	18.9

De este primer grupo de pruebas se obtuvo informaciones muy importantes, a saber:

- El mineral es muy lixiviable por lo que las extracciones de zinc son muy altas.
- La filtración de la pulpa es muy lenta.
- Las soluciones ricas tienen alto contenido de sílice.
- La torta de la filtración retiene excesiva proporción de zinc ya disuelto.

Se concluye que este tipo de tratamiento no es conveniente para obtener sulfato de zinc de una manera simple ya que la sal sería impurificada por la sílice y habría demasiado material recirculante por la gran cantidad de zinc contenido en las aguas de lavado, las que llevan además un alto contenido de sílice.

Se trató de separar la sílice de la solución por centrifugación pero los resultados no fueron muy alentadores por lo imperfecto de la separación.

b) SEGUNDO TIPO DE PRUEBAS

En Australia se ha desarrollado un proceso para minerales

de este tipo. La diferencia con nuestro método está en que ellos parten de un electrolito gastado proveniente de la Planta Electrolítica de Zinc el cual contiene 100 gr/lt de H_2SO_4 , 25 gr/lt de SiO_2 , 1.5 gr/lt de Zn y 24 mg F por litro.

La descripción de dicho proceso es la siguiente:

- Lixiviación del mineral molido por agitación durante 3 horas hasta un PH final de 1.8-2.0 a 50°C.
- Neutralización de la pulpa con algún agente idóneo para precipitar la sílice disuelta. El tiempo recomendado es de 3 horas, la temperatura debe mantenerse entre 65-95°C y el PH final debe ser 5.5 como máximo.
- Filtración para retirar el licor purificado seguida de lavados de la torta.

La temperatura debe ser proporcionada por un serpentín incorporado al tanque y el PH debe ser controlado con un potenciómetro que ha de tener los electrodos en el seno de la pulpa.

Este proceso permite obtener soluciones muy puras de sulfato de zinc pero presenta fuertes desventajas frente al modelo que es materia de esta Tesis. Sin embargo la serie de pruebas efectuadas me permitió extraer conclusiones muy importantes cuya aplicación condujo a la solución del problema que es tratar hidrometalúrgicamente los silicatos de zinc.

En las líneas siguientes haré una descripción y comentarios de las pruebas efectuadas.

Los autores recomiendan que la lixiviación debe hacerse a una temperatura de 50°C mantenida por el calor que proporciona un serpentín. Pero cuando trabajé con soluciones a 100 gr/lt H_2SO_4 y diluciones 7.5 a 1 la temperatura llegó a 40°C, al subir la concentración a 150 gr/lt H_2SO_4 se tuvo 65°C en tanto se mantuvo la dilución.

Esto me permitió ratificar lo que ya había concluido con las pruebas del primer grupo: la reacción es exotérmica y no requiere calor adicional, salvo el caso en que el tiempo de ataque sea muy largo.

También recomiendan que la lixiviación debe durar 3 horas pero cuando puse la cantidad teórica de ácido afectada de un 10% de exceso, el PH subió en 2 minutos, a 3.4. Podría pensarse que hay deficiencia de ácido pero las extracciones de zinc llegaron a 97%, por lo que concluí que al añadir más ácido- para mantener el PH cercano a 1.0- es dilatar el proceso, disolver más sílice y elevar el consumo de agentes neutralizadores por la mayor acidez remanente. Todos estos factores encarecen el tratamiento sin ningún beneficio.

Repetí las pruebas a 2 minutos de tratamiento usando un 5% de exceso de ácido y luego las dosis teóricas.

Se extrajo más del 95% del zinc en ambas casos.

Esto me permitió sacar dos conclusiones muy importantes :
que se necesita solo la cantidad de ácido teórica y que el
proceso es excepcionalmente rápido.

Por ahora seguiremos con la descripción de este segundo tipo de pruebas.

Las últimas experiencias produjeron soluciones con más de 20 gr/lit SiO_2 y los problemas fueron los mismos: lentitud de la filtración y excesiva retención de zinc solubilizado en las tortas.

Para la precipitación de la sílice se recomienda tres horas pero éllo no es necesario como se verá luego.

También se aseveran que los mejores resultados se consiguen manteniendo la temperatura entre 65-95°C la que debe alcanzarse adicionando calor al sistema. Al efectuar pruebas de precipitación a 40°C- sin proporcionar calor a la pulpa la sílice se precipitó y la solución rica quedó exenta de ella, esto equivale a decir que ni el tiempo ni la temperatura son factores limitantes en la "coagulación".

Lo que sí juega un papel importantísimo es el PH.

A medida que va neutralizando la pulpa y al llegar a un PH igual a 4.9 empiezan a aparecer unos grumos blancos y pegueños (sílice coagulada).

A PH = 5.1 los grumos crecen en número y tamaño y al llegar a PH = 5.5 se aprecia muy claramente como la pulpa se "con-

pacta" anulando la agitación y sobrenadando un volumen de solución muy pequeño en comparación con lo alimentado, lo que indica que la sílice precipitada tiene atrapada una gran parte de la solución. La "compactación" es tan fuerte que al ser descargada la pulpa ella adquiere la forma del depósito en que se efectuó el tratamiento.

La coagulación es rápida y depende del PH más no del tiempo. Apenas se compacta la pulpa se procede a la filtración.

Aunque la solución rica esta libre de sílice solo se extrae el 30% del zinc presente y para retirar el resto es necesario lavar con grandes volúmenes de agua complicando los pasos siguientes. Por otro lado conforme se va lavando la torta y el PH sube a 6.0 ó más la solución se torna blanquecina, justamente por la precipitación del zinc lo que provoca pérdidas del metal.

En este punto es necesario hablar de una desventaja de este proceso y es a referente a la dificultad de controlar durante la coagulación a la temperatura y el PH, sobre todo si ya conocemos lo importante que es el último.

Cuando se trabaja con diluciones menores de 7 a 1 y empieza la compactación los grumos se pegan a los cátodos, si no malográndolos, impidiéndoles su funcionamiento.

La pulpa no es homogénea y el agente neutralizante se queda en el sitio donde fue alimentado sin distribuirse en la pulpa, todo ello significa que en esas condiciones la coagula-

ación es incontrolable.

Por supuesto que todo éso puede ser superado parcialmente con pulpas más diluidas pero éllo significa elevar los costos de producción por tener que trabajar con menores toneladas de mineral y evaporar mayores volúmenes de agua.

En cuanto a los agentes neutralizantes se ha utilizado mineral fresco, cal, carbonato de sodio é hidróxido de sodio.

Para tal efecto se realizó pruebas con soluciones a 100gr/lit H_2SO_4 , con el ácido teórico requerido, tiempo de lixiviación de 2 minutos y PH final de 3.4 siendo los licores sucesivamente neutralizadas.

En el caso del mineral fresco se tuvo un consumo de 170gr/Kgr de mineral tratado notándose que la neutralización es lenta y la pulpa se compacta produciendo los graves efectos ya descritos. Esto, hasta cierto punto, era de esperar ya que añadirle mineral fresco al proceso es añadirle sílice.

La neutralización con cal tiene el inconveniente del alto consumo (210 gr/Kgr de mineral tratado) y que el reactivo debe ser molido a una granulometría muy fina: 90,6-325 mallas de la serie Tyler.

Con el carbonato de sodio se tuvo una neutralización sumamente lenta con un consumo de 85 gr/Kgr de mineral tratado.

Con el hidróxido de sodio se obtuvo los mejores resultados pues se consumió 28 gr/Kgr de mineral tratado y al proceso

fué controlable.

Debo agregar que en una de las pruebas se usó un exceso de ácido y el PH final fué de 1.2. Se neutralizó con hidróxido de sodio siendo el consumo de 270 gr/Kgr de mineral tratado agravándose la situación cuando el sulfato de zinc cristalizado sólo arrojó 16.2% Zn, determinándose fuerte contenido de sodio al ser expuesta la muestra a la acción de la llama. El análisis químico dió 4.6% Na, lo que significa que también se formó sulfato de sodio.

Se concluye que el modelo propuesto por los australianos y adaptado a nuestro mineral presenta algunos aspectos desfavorables como son: trabajar aceptablemente solo con pulpas muy diluidas, retención excesiva de la solución libre de sílice por parte de la pulpa coaguladora, problemas que se deben a la disolución de la sílice.

En cambio me permitió determinar de una manera muy fehaciente que la lixiviación es muy rápida y que solo se necesita alimentar el ácido sulfúrico teórico, avances que fueron de gran ayuda en este sentido.

c) TERCER TIPO DE PRUEBAS

Hasta ahora se ha establecido que la disolución del zinc es muy rápida y que la dosis de ácido es la teórica pero no se ha logrado controlar la disolución de la sílice en la lixiviación misma.

Recordamos que en el campo de la Flotación se ha determinado que la sílice es fuertemente hidrofílica vale decir tiene fuerte afinidad por el agua. Por eso es que, en presencia de, promotores y de burbujas de aire, los sulfuros se adhieren a ellas y flotan, en cambio la sílice se "moja" y permanece en el fondo de la celda en condición de deprimida. La aplicación de esta propiedad permiten la separación de los sulfuros de la ganga.

Esto nos indujo a plantear la Ecuación N°4 presentada en la pagina 19 de esta tesis. Se recurrió a la Termodinámica y ella nos manifestó la posibilidad de que dicha reacción se verifique de izquierda a derecha. En otras palabras, es perfectamente factible de que se disuelva el zinc mientras que la sílice permanece en estado sólido y puede ser retirada por filtración. La condición indispensable es que se cumpla estrictamente la Estequiometria del sistema.

En este grupo de pruebas se utilizó solo el agua necesaria para que se verifique la reacción (N°4) de disolución. Los resultados fueron muy buenos.

Se hizo tres pruebas: la primera agitando, la segunda sin agitación y la tercera sin agitación pero con algunos ajustes que nos permitieron conocer algunos datos que necesitamos para el cálculo del Flow-Sheet, ya que el problema tecnológico del control de disolución de la sílice quedó resue-

lto con las dos primeras pruebas, a las que hemos llamado cuantitativa.

c₁) PRIMERA PRUEBA CUANTITATIVA

Se trabajó en base a la Estequiometría para lo cual se tomó 153.2 cc de agua, a los que se añadió 75.6 cc de ácido sulfúrico concentrado (dando 620 gr/lit H_2SO_4). Se agregó luego, poco a poco, 200 gramos de mineral molido mientras se agitaba la pulpa. Se dejó pasar un minuto coincidiendo con la desaparición de una ligera espuma, en tanto que la temperatura del baño subió a 95°C y era evidente un despreñamiento ligero de vapores.

Se notó también que el mineral atacado quedó bajo la forma de esferas tal cual se tratara de "pellets".

Se agregó a la pulpa 200 cc de agua corriente y se agitó el conjunto durante 5 minutos al cabo de los cuales la temperatura se redujo a 85°C. Se filtro al vacío y se obtuvo 270 cc de solución y se puso a secar el residuo sin retirarle el licor retenido.

La solución ensayó 206.3 gr Zn/lit y la torta seca tenía un material blanco que antes no poseyó.

La torta seca se repulpó con 500cc de agua corriente y se agitó, a temperatura ambiente de 20°C, durante 5 minutos adquiriendo la solución un color amarillento y desapareciendo el material blanco.

Se filtró al vacío y la nueva solución, de 500 cc de volumen, ensayó 31 gr Zn/lit. Se secó en la estufa la nueva torta, sin decantarle el licor retenido, y una vez seca se notó que prácticamente había desaparecido el material blanco que resultó ser sulfato de zinc cristalizado en la torta por falta de lavado, como se verá luego.

Se juntó las dos soluciones y se hizo evaporar el conjunto al vacío a 90°C durante cuatro horas para luego enfriarla bruscamente para permitir la cristalización. La sal se dejó al libre ambiente y se pesó a las 24 horas dando 374.8 gr que ensayaron :

$$\text{Zn} = 22.6 \%$$

$$\text{SO}_4 = 33.4 \%$$

$$\text{SiO}_2 = \text{NIL}$$

La distribución por peso puede hacerse de la siguiente manera :

$$\text{Zn} = 0.226 \times 374.8 = 84.70 \text{ gramos}$$

$$\text{SO}_4 = 0.334 \times 374.8 = 125.18 \text{ gramos}$$

$$\text{La diferencia es: } 374.8 - (84.70 + 125.18) = 164.92 \text{ gramos}$$

que corresponden al agua de hidratación.

La relación molar se determina así :

$$\text{Moles de ZnSO}_4 = 209.88 : 161 = 1.30$$

$$\text{Moles de H}_2\text{O} = 164.92 : 18 = 9.15$$

$$\text{Moles de H}_2\text{O} : \text{moles ZnSO}_4 :: 9.15 : 1.3 = 7.03$$

Por lo tanto se trata de la sal heptahidratada sin ningún contenido de sílice y una recuperación de 92% de zinc.

Esta prueba me permitió confirmar lo que se presumía y lo que la Termodinámica indicaba : que es posible lixiviar un ácido sulfúrico los silicatos de zinc con alta recuperación y mantener precipitada al íntegro de la sílice.

Sin embargo en esta primera prueba hubo que evaporar demasiada agua y éllo puede ser atribuible a los "pellets" ya descritos los que, posiblemente, atraparon mucho zinc ya disuelto.

Esto me hizo pensar en la inconveniencia de la agitación y en la procedencia de sustituirla por ser un ligero manipuleo manual para homogenizar la "papilla".

Para éllo era necesario efectuar una nueva experiencia a la que llamé :

c2) Segunda Prueba Cuantitativa

Materia prima entrante:

153.2 cc de agua corriente

75.6 cc de ácido sulfúrico concentrado

200.0 gr de mineral molido.

Al terminar de echar todo el material se dejó pasar un minuto durante el cual se trató de homogenizar la pulpa sin agitación y a cuyo cumplimiento se dió por terminada la lixiviación. Como era de esperar no se formaron las esferas ya

Hasta ahora se ha sacado conclusiones muy importantes casi completa extracción de zinc, no es necesario usar tanques agitadores, velocidad de reacción muy alta, nose requiere agregar calor al sistema, la sal es de gran pureza y esta libre de sílice quedando por determinar los parámetros que gobiernan la evaporación y cristalización. Se me ocurrió la factibilidad de predeterminar los volúmenes y concentraciones de las soluciones para minimizar los costos de evaporación y cristalización. Esto, de ser factible, tendría singular importancia porque permitiría, llegado el caso, prescindir del evaporador, el cual resulta oneroso para una pequeña planta como es nuestro caso.

Para resolver este problema se recurrió al Handbook of Chemistry and Physics de Charles D. Hodgman, donde se encontró que soluciones acuosas a 20°C se saturan a partir de 218 gr Zn/litro (965 gr de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ /litro) y que soluciones acuosas a 100°C se saturan a partir de 1502 grZn/litro (6636 gr $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ /lt).

En nuestro caso se llega en la lixiviación a tener una solución no saturada de 448 gr Zn/lt y no se satura porque la temperatura de la "papilla" es de 95°C y élla permite una alta solubilidad del zinc de acuerdo a lo expuesto por Hodgman.

Esto significa que si agregamos pequeños volúmenes de agua y filtramos, los licores resultantes tendrán altas concentraciones de zinc y al enfriarse a temperatura ambiente han de saturarse provocando la cristalización sin necesidad de evaporar.

Un cálculo aprisaniado es el siguiente:

Base : 200.0 gr de mineral con 46.14% Zn

Zinc disuelto = $200 \times 0.97 \times 0.4614 = 89.5$ gr

Volumen = $395 : 1.97 = 200$ cc

Concentración = $89.5 : 0.200 = 448$ gr Zn/lt (95°C).

Podemos agregar agua corriente (agua de lavado recirculada cuando se esté operando) para reducir la concentración a la mitad. Si añadimos 260 cc de agua no hay peligro de saturación porque la concentración baja a 448: (0.2 + 0.26) = 195 gr Zn/lt y la solubilidad a 20°C es 218 gr Zn/lt y (b) la solución diluida se obtiene a 85°C para mayor seguridad.

Se procedió a añadir agua corriente y a filtrar las pulpas resultantes inmediatamente con los siguientes resultados :

<u>Volumen (cc) de</u> <u>agua añadida</u>	<u>Volumen (cc) de</u> <u>solución saliente</u>	<u>T (°C)</u>	<u>grZn/lt</u>
260	240	85	209.6
260	210	45	108.7
200	180	32	58.2
200	170	22	25.2

El residuo se puso a secar sin decantarle el agua y al día siguiente, una vez seco, se apreció algunos cristales blancos que ya sabemos son de sulfato de zinc precipitado en la torta. Esto puede ser fácilmente remediado agregando agua para las dos últimas soluciones en igual volumen a las dos primeras (520 cc).

Para efecto de los balances hemos juntado las dos primeras soluciones y a las dos últimas licores los hemos llamado de "lavado".

<u>Producto</u>	<u>Peso ó</u> <u>Volumen</u>	<u>Ley de</u> <u>Zinc</u>	<u>Extracción</u> <u>% Zn</u>
S. Rica	450 cc	162.50	79.3
S. Lavado (1)	180 cc	58.20	11.4
S. Lavado (2)	170 cc	25.20	4.6
<u>Residuo</u>	<u>108.2 gr</u>	<u>4.02</u>	<u>4.7</u>
Cab. calc.	200.0 gr	46.12	100.0

Las leyes de las soluciones se dan en gr/lt y la del residuo en por ciento.

La solución rica, de color marrón amarillento, es densa y empezó a cristalizar a los pocos minutos.

Se tomó 400 cc de esa solución y se les depositó en una porcelana extendida. A las 144 horas se filtro el conjunto dando la sal cristalizada 232 gramos con 22.72% Zn y el agua madre dió 283 cc con 43.4 gr Zn/lt.

Recuperación del zinc a partir de la solución rica :

$$232 \times 0.2272 \times 100 : 0.4 \times 162.5 = 81.1 \%$$

Recuperación neta del zinc desde la mina :

$$0.811 \times 79.3 = 64.3 \%$$

De esta prueba concluimos que es posible obtener la sal en un tiempo relativamente corto sin tener que recurrir a la evaporación.

Quedan algunos puntos por aclarar como la distribución del zinc contenido en las aguas de lavado y aguas madres, las que en conjunto llevan el 27% del zinc total.

También pretendo elevar la eficiencia de la cristalización, lo que puede conseguirse de tres maneras. La primera consiste en añadir ácido concentrado pero ésto produciría un desequilibrio en el balance de ácido. Este es fácilmente corregible pero queremos mantener intangible la Estequiometría del proceso.

Otra manera es usar cristalizadores como el sembrado de cristales y la última consiste en introducir varillas en el seno de la solución rica.

Todo eso se consigna en la prueba que describo a continuación.

c3) TERCERA PRUEBA CUANTITATIVA

Primera Carga

200.0 gr de mineral con 46.14 % Zn

153.2 cc de agua

75.6 cc de ácido sulfúrico concentrado

Ataque durante 1 minuto.

Dilución con 520 cc de agua corriente.

Filtración para obtener 430 cc de solución rica con 170.2 gr Zn / lt.

Lavado con 520 cc de agua corriente con obtención de 450cc con 34.8 gr/lt (1)

El residuo dió 107.5 gr con 3.42 % Zn

Segunda Carga

200.0 gr de mineral con 46.14 % Zn

153.2 cc de agua

75.6 cc de ácido sulfúrico concentrado.

Ataque durante 1 minuto.

Dilución con 520 cc de solución que fué preparada tomando los 450 cc de agua de lavado (1) y agregándole 70 cc de agua corriente lo que da una concentración de 30.1 gr Zn / lt.

Se filtró y obtubo 450 cc de solución rica con 190.5 grZn/lt y de densidad 1.401 gr/cc.

Se lavó con 520 cc de agua corriente dando una solución de 460 cc con 40.7 gr Zn / lt y de densidad 1.112 gr/cc.

El residuo dió 108.0 gr con 3.20 % Zn

El balance de materias integrado de las dos pruebas es el siguiente :

<u>Producto</u>	<u>Peso ó</u>	<u>Zn</u>	
	<u>Volumen</u>	<u>Ley</u>	<u>Extracción%</u>
S.Rica	880 cc	180.60 g/lt	86.1
S.Lavado	460 cc	40.70 g/lt	10.2
<u>Residuo</u>	<u>215.5 gr</u>	<u>3.19 %</u>	<u>3.7</u>
Cab. calc.	400.0 gr	46.13 %	100.0

Se puso a cristalizar la solución rica en un depósito extendido y se le añadió cristales de sulfato de zinc. A las 96 horas se dió por terminado el proceso y se filtró al vacío obteniéndose un peso de sal de 866.7 gr con las leyes siguientes :

$$\text{Zn} = 22.70$$

$$\text{SO}_4 = 33.40$$

$$\text{SiO}_2 = 0.001 \%$$

El agua madre dió 540 cc con 13.8 gr Zn/lt y densidad de 1.022 gr/cc.

Recuperación del zinc a partir de la solución rica :

$$666.7 \times 0.227 \times 100 : 0.88 \times 180.60 = 95.2 \%$$

Se considera 666.7 gr descontando los 200.0 gramos que se añadió para la cristalización.

Recuperación del zinc (como sal) a partir de la mena:

$$0.952 \times 86.1 = 82 \%$$

En cuanto a la sal obtenida se tiene el siguiente balance:

$$\text{Peso Zn} = 666.7 \times 0.2270 = 151.34 \text{ gr}$$

$$\text{Peso SO}_4 = 666.7 \times 0.3340 = 226.68 \text{ gr}$$

$$\text{Peso de ZnSO}_4 = 151.34 + 226.68 = 378.02 \text{ gr}$$

$$\text{Peso del agua de hidratación} = 666.70 - 378.02 = 288.68 \text{ gr}$$

$$\text{Moles de agua} = 288.68 : 18 = 16.1$$

$$\text{Moles de ZnSO}_4 = 378.02 : 161 = 2.3$$

$$\text{Relación molar} = 16.1 : 2.3 = 7$$

Vale decir se trata de la sal heptahidratada.

Aquí es preciso decir algo sobre la calidad del sulfato de zinc obtenido.

Se pide como mínimo 21.5 % Zn, hemos llegado a 22.7 % Zn.

Los contenidos de hierro y plomo no deben exceder de 0.3 % y 0.08 %, respectivamente. La sal obtenida arroja 0.02% Fe y ningún valor de plomo.

Recalcaremos que la sílice en la sal solo llega a 0.001 % lo que ratifica la bondad del método seguido.

d) RESULTADOS Y CONCLUSIONES DE LAS PRUEBAS DE LABORATORIO

1) ETAPA DE LIXIVIACION

La disolución del zinc en la solución de ácido sulfúrico es casi completa, llega a 95 % de eficiencia.

El tiempo de disolución, una vez que se ha alimentado toda la carga, es de solo un minuto. El punto final se aprecia claramente pues desaparece una, ligera, pero perceptible, espumación.

La reacción de disolución del zinc es exotérmica, siendo la temperatura del baño de 90°C.

La sílice es disuelta e inmediatamente precipitada siendo su existencia en solución tan fugaz que, desde un punto de vista práctico, podemos decir que la sílice no se disuelve. La solución rica está prácticamente exenta de ácido (su valorización con una solución de Na_2CO_3 0.2N solo da trazas) ya que este se consume casi íntegramente.

Durante el ataque y los momentos siguientes hay un desprendimiento tenue de vapores por lo que deberá taparse el tanque a fin de no desequilibrar la Estequiometría del proceso. La carga al tanque de ataque debe efectuarse manteniendo la siguiente proporción : 100 gramos de mineral (con 46.14 %ZN) que requieren 76.7 cc de agua corriente y 37.2 cc de ácido sulfúrico concentrado.

De acuerdo a ésto la concentración del ácido es muy alta (520 gr/lt) y por ende se requiere material especial que lo resista. La experiencia descarta al acero inoxidable y recomienda tanques de fierro revestidos con planchas de plomo de 1/8 ".

La temperatura, dentro del rango de trabajo, es favorable al proceso por lo que se recomienda preparar las soluciones ácidas en los momentos previos al ataque para aprovechar el

calor adicional que desprende la reacción entre el ácido sulfúrico y el agua.

Como se trata de un conjunto de procesos que están subordinados a la Estiquimetría, es necesario que se realice en forma discontinua.

2) ETAPA DE DILUCION

Para 100 gr de mineral se ha tomado 113.9 cc de solución ácida por lo que la relación L/S es de 1.139 y una pulpa en esas condiciones es muy difícil de manipular para separar los sólidos de la solución por lo que se requiere hacer una dilución.

Como la reacción es exotérmica lo ideal sería agregar el mínimo de agua para tener la mayor cantidad posible de zinc en el menor volumen y así obtener soluciones que se saturan rápidamente al enfriar. Pero se tiene en contra el hecho de que el mineral es arcilloso lo que significa que retiene fuertes cantidades de licor los que, de no ser controlados, producirían pérdidas del metal. Por eso se debe buscar un punto de equilibrio.

Se ha determinado que para 100gramos de muestra debe agregarse luego de la lixiviación 520 cc de agua (corriente en el arranque y de "levado" en operación) con los que la temperatura baja a 75°C y que al filtrar se obtiene una solución rica que lleva el 86% del zinc de la mena y que contie-

ne 186 gr Zn/lit a 75°C y que se saturan a los pocos minutos al enfriarse.

Se recomienda que la dilución sea lo más pronto posible, apenas termine la lixiviación, a fin de aprovechar el calor desprendido por la reacción.

3) SEPARACION LIQUIDO-SOLIDO

El método más eficiente para esta separación es la filtración al vacío. La rapidez de dicho medio permite aprovechar el calor remanente del sistema y mantener el zinc solubilizado.

Para el lavado de la torta se ha determinado que debe agregarse 260 cc de agua corriente.

Las soluciones ricas se retiran y se envían a los tanques cristalizadores y las aguas de lavado se almacenan para volverlas a usar en la dilución de nuevas pulpas ya lixiviadas. Las últimas aguas de lavado salen a 22°C.

El ácido sulfúrico que se usa se consume íntegramente en disolver el zinc por lo que las soluciones salen libres de ácido, por lo que exime de todo peligro al equipo de filtración, pudiendo usarse lonas corrientes.

Se trató de hacer la separación líquido-sólido floculando la pulpa y decantando el licor, lográndose al cabo de 6 horas retirar tan solo el 13 % del zinc total, lapso en que es muy posible que el metal disuelto haya precipitado por

saturación al enfriarse.

4) CONCENTRACION POR EVAPORACION

Controlando temperaturas, solubilidades, volúmenes y concentraciones es posible prescindir de la evaporación lo que hace más rentable el proceso.

5) CRISTALIZACION

Esta etapa se realizará por sobresaturación producida, enfriando sin evaporación apreciable más específicamente por enfriamiento atmosférico por convección natural. Se retirarán los cristales a las 96 horas de tratamiento en tanques donde se pondrá varillas suspendidas que han de catalizar la cristalización.

III INGENIERIA GENERAL

A) CALCULO DEL FLOW - SHEET

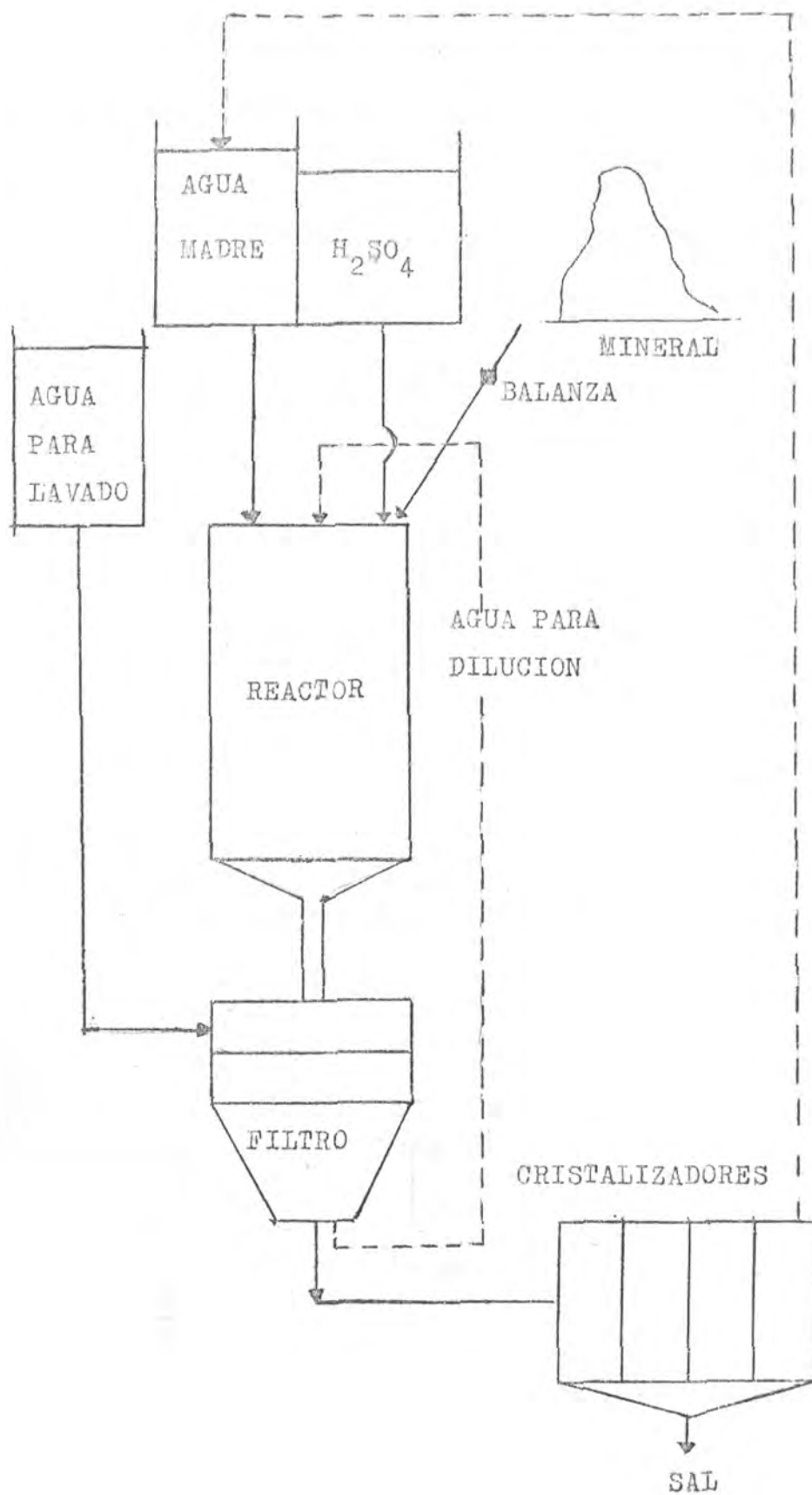
I) DATOS DE LABORATORIO

- Relaciones en peso $Zn/H_2SO_4/H_2O$ son estequiométricas.
- Concentración del ácido : 620 gr/lt.
- Tiempo de Lixiviación : 1 minuto después de cargado el íntegro del mineral.
- Temperatura de la reacción : 95°C (exotérmica).
- Dilución luego de la lixiviación con 520 litros de agua de lavado.
- Densidades de las soluciones.

<u>Zn (g/l)</u>	<u>Densidad (gr/cc)</u>
201.8	1.510
43.1	1.112
38.1	1.099
14.6	1.024

- Tiempo de cristalización : 4 días.
- Análisis Químico del Sulfato Hentahidratado
Zn = 32.7 %
SO₄ = 33.5
- Relación de sal producida a mineral alimentado :
1.9 .

DIAGRAMA DE FLUJO DEL EQUIPO PROPUESTO

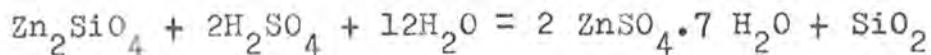


B) CALCULO A PARTIR DE LAS REACCIONES INVOLUCRADAS

La alimentación será discontinua y se tratarán 1000 Kgr diarias en 5 pasadas de 200 Kgrs cada una. Por lo tanto esta última cantidad servirá de base para los cálculos.

a) Etapa de Lixiviación

La reacción que controla esta etapa es :



$$\text{Zinc contenido} = 200 \times 0.4614 = 92.3 \text{ Kgr}$$

$$\text{Acido puro requerido} = \frac{200 \times 0.4614 \times 2 \times 98}{2 \times 65} = 139.1 \text{Kgr}$$

Considerando 98 % de pureza

$$\text{Peso de ácido comercial} = \frac{139.1}{0.98} = 141.9 \text{ Kgr}$$

$$\text{Volumen de ácido industrial} = \frac{141.9}{1.84} = 75.6 \text{ lts}$$

$$\text{Peso teórico de agua} = \frac{200 \times 0.4614 \times 12 \times 18}{2 \times 65} = 153.2 \text{Kg}$$

Volumen de agua = 153.2 litros

En operación va a usarse parte del agua madre cuyo total es 287 litros, de densidad 1.024 gr/lt y que tiene 14.6 gr Zn/lt.

$$\text{Peso de agua madre total} = 287 \times 1.024 = 293.9 \text{ Kgr}$$

$$\text{Peso de zinc} = 0.287 \times 14.6 = 4.2 \text{ Kgr}$$

$$\text{Peso de ZnSO}_4 = \frac{4.2 \times 161}{65} = 10.4$$

Peso del agua = $293.9 - 10.4 = 283.5$ Kgr

Volumen de agua madre a la lixiviación :

$$\frac{153.2 \times 287}{283.5} = 155.1 \text{ lts que pesan}$$

$$283.5$$

$$155.1 \times 1.024 = 158.8 \text{ Kgr}$$

Zinc que entra a la lixiviación con el agua madre :

$$0.1551 \times 14.6 = 2.3 \text{ Kgs}$$

El resto de agua madre va a ir al descarte.

Peso de agua madre al descarte :

$$293.9 - 158.8 = 135.1 \text{ Kgr}$$

Zinc que irá con el agua madre al relave :

$$4.2 - 2.3 = 1.9 \text{ Kgr}$$

b) Etapa de dilución

Para hacer fluida la pulpa se agregó, luego de la lixiviación, 520 litros de solución pobre (producto del lavado) con 38.1 gr Zn/lt y 1.099 gr/cc de densidad.

Peso de solución pobre = $520 \times 1.099 = 571.5$ Kgr

Zinc contenido en la solución pobre :

$$0.520 \times 38.1 = 19.8 \text{ Kgr}$$

<u>Material</u>	<u>Peso (Kgr)</u>	<u>Zn (Kgr)</u>
Mineral	200.0	92.3
Acido	141.9	0.0
Agua madre	159.1	2.3
<u>Solución pobre</u>	<u>571.5</u>	<u>19.8</u>
Total	1072.5	114.4

c) Etapa de Filtración

Se obtendrá 450 litros de solución rica con 201.8 grZn/lt y 1.50 gr/cc de densidad.

Peso de solución rica : $450 \times 1.50 = 675$ Kgr

Peso de zinc contenido : $0.450 \times 201.8 = 90.8$ Kgr

Peso del material sobre el filtro :

$$1072.5 - 675 = 397.5 \text{ Kgr}$$

Zn en material sobre el filtro :

$$114.4 - 90.8 = 23.6 \text{ Kgr}$$

d) Etapa de Cristalización

Peso de los cristales = 381.1 Kgr

Ley de la sal = 22.7 % Zn

Se tendrá 287 litros de agua madre con 14.6 gr Zn/lt y 1.024 gr/cc de densidad.

Su distribución ya fué tratada en la etapa de lixiviación.

e) Etapa de Lavado

Para lavar se usa 520 litros de agua corriente.

Se obtendrá 460 litros de solución de lavado con 43.1 gr Zn/lt y con densidad de 1.112 gr/cc.

Peso de zinc en la solución de lavado :

$$0.40 \times 43.1 = 17.2 \text{ Kgr}$$

Peso de la solución de lavado :

$$460 \times 1.112 = 511.9 \text{ Kgr}$$

A esta solución se le añadirá 60 litros de agua corriente para obtener la solución pobre que servirá para diluir la nueva pulpa.

Luego del lavado queda sobre el filtro un material que pesa :

$$397.5 + 520.0 - 511.5 = 405.7 \text{ Kgr}$$

Peso del residuo sólido ó ripio : 108.0 Kgr

Peso del zinc en el residuo : $23.6 - 19.8 = 3.8 \text{ Kgr}$

Peso del agua y otros : $405.7 - 108.0 - 3.8 = 293.9 \text{ Kgr}$

Peso de agua en el residuo :

$$525.5 + 153.2 + 520.0 - 462.5 - 450.1 = 283.1 \text{ Kgr.}$$

Otros : $293.9 - 283.1 = 10.8 \text{ Kgr}$

Como se sabe parte del agua madre irá al descarte ya que las necesidades de agua están cubiertas y lo desechado es solo el 1.6 % del zinc total del sistema.

El peso total del residuo será :

$$405.7 + 135.1 = 540.8 \text{ Kgr.}$$

Zinc total en el residuo :

$$3.8 + 1.9 = 5.7 \text{ Kgr.}$$

Agua total en el residuo :

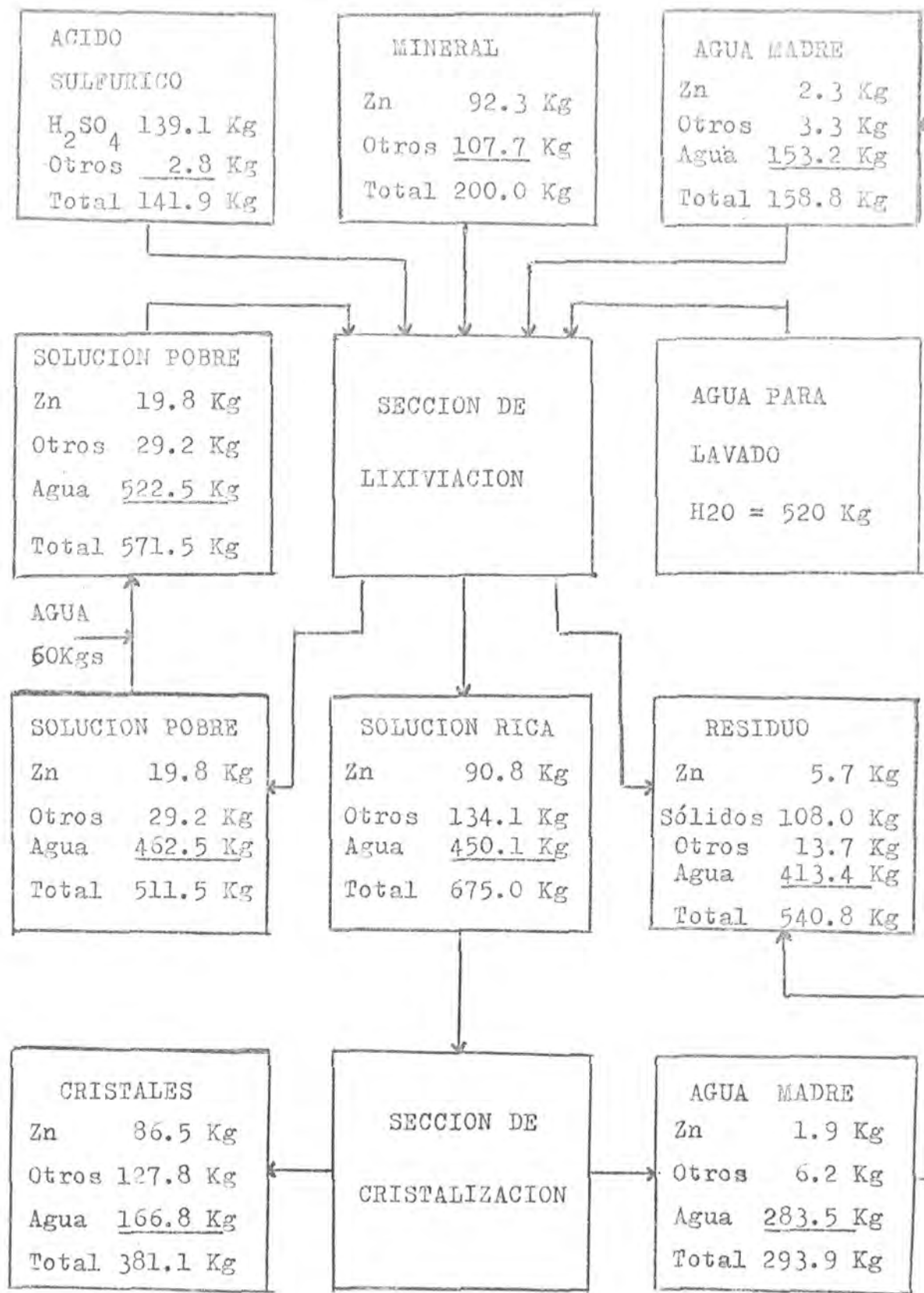
$$283.1 + 130.3 = 413.4 \text{ Kgr}$$

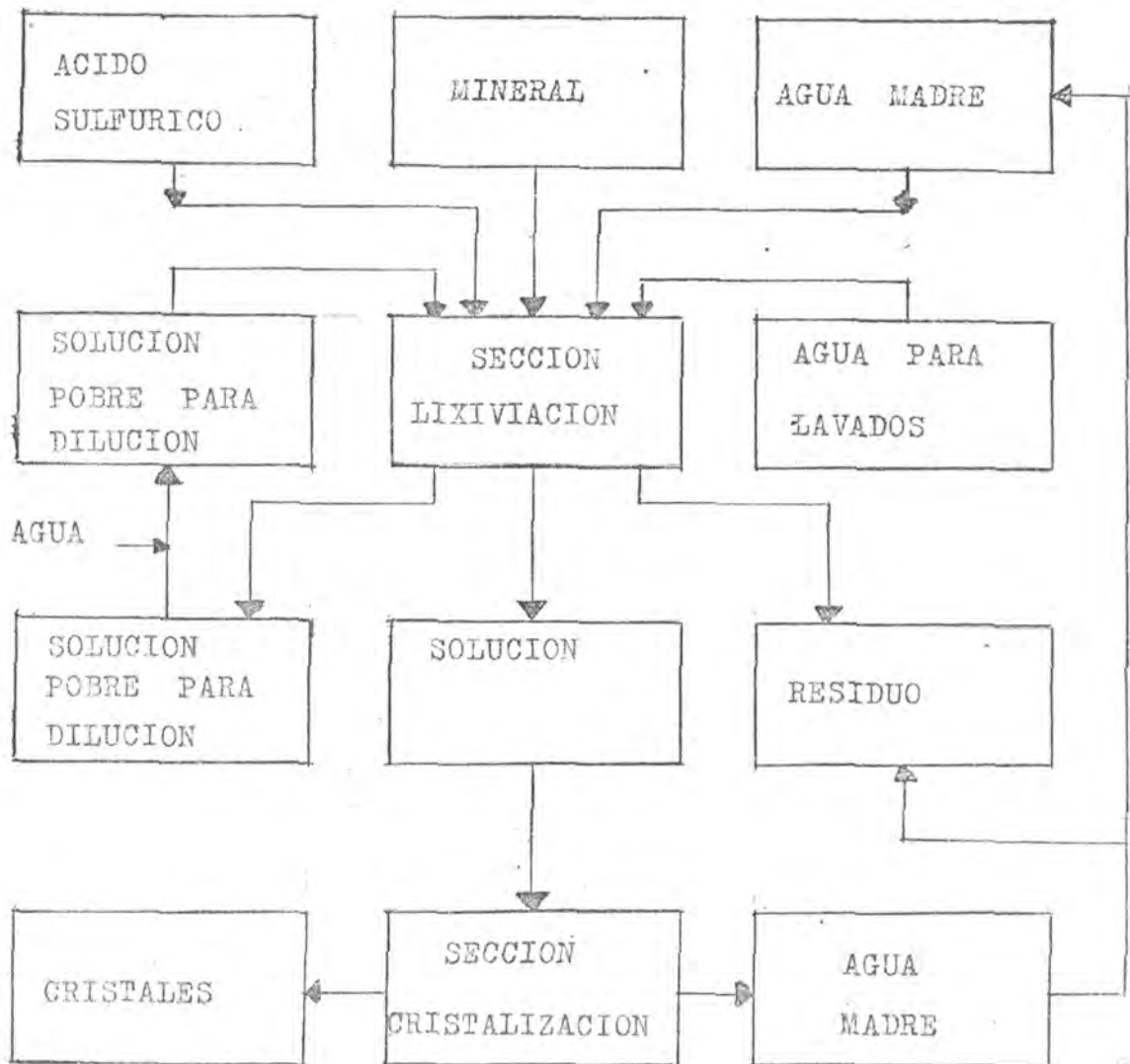
Otros : $2.9 + 10.8 = 13.7 \text{ Kgr.}$

con lo que se cierra el balance de metales.

	Zn	H ₂ SO ₄	H ₂ O	Otros	TOTAL
<u>ENTRADA</u>					
Mineral	92.3			107.7	200.0
Acido Sulfúrico		139.1		2.8	141.9
Sol. Pobre	19.8		522.5	29.2	571.5
Agua Para Lavado			520.0		520.0
Agua Madre (1)	2.3		153.2	3.3	158.8
TOTAL ENTRADAS	114.4	139.1	1,195.7	143.	1,592.2
<u>SALIDAS</u>					
Sol. Rica	90.8		450.1	134.1	675.0
Sol. Pobre	19.8		462.5	29.2	511.5
Residuo	3.8		283.1	118.8	405.7
TOTAL SALIDA	114.4		1,195.7	282.1	1,592.2
<u>CRISTALIZACION</u>					
<u>ENTRADA</u>					
S. Rica	90.8		450.1	134.1	675.0
TOTAL ENTRADAS	90.8		450.1	134.1	675.0
<u>SALIDA</u>					
Cristales	86.5		166.8	127.8	381.1
Agua Madre (2)	4.3		283.3	6.3	293.9
TOTAL SALIDAS	90.8		450.1	134.1	675.0

BALANCE DE MATERIAS





FLUJO DE MATERIAS

B.- DISEÑO Y ESPECIFICACIONES DEL EQUIPO

1- RESERVORIOS

Para el proceso se necesitarán los siguientes reservorios :

- a) Acido sulfúrico de 98% de pureza para 2 dias de trabajo.
Como el proceso es indispensablemente discontinuo la alimentación se hará en pequeños reservorios
- b) Acido sulfúrico de 98% de pureza por batch.
- c) Agua madre para lixiviación por batch.
- d) Agua pobre para diluir por batch.
- e) Agua corriente para completar el volumen del punto (d).
- f) Agua corriente para lavar por batch.

Todos los recipientes tendrán la misma forma circular (d igual h) y se dará en todos los casos un 10% de volumen extra como factor de seguridad.

- a) Acido sulfúrico de 98% de pureza para 2 dias de trabajo:

Volumen para 2 dias : $2 \times 5 \times 77.1 = 771$ litros

Como 1 litro = 1 dm^3 , entonces los volúmenes en litros serán equivalentes :

$$V_t = 771 \times 1.1 = 848.1 \text{ dm}^3$$

$$848.1 = \frac{\pi D^3}{4}, \text{ de donde}$$

$$D = 10.3 \text{ dm.}$$

b) Acido sulfúrico por batch.

$$V_T = 77.1 \times 1.1 = 84.81 \text{ lt} = 84.81 \text{ dm}^3$$

$$84.81 = \frac{\pi}{4} D^3$$

$$D = 4.8 \text{ dm}$$

c) Agua madre para lixiviación por batch.

$$\text{Peso} = 158.8 \text{ Kgr} \quad ; \quad \text{Densidad} = 1.024$$

$$V_T = \frac{158.8 \times 1.1}{1.024} = 170.59 \text{ dm}^3$$

$$170.59 = \frac{\pi}{4} D^3 \quad \text{de donde}$$

$$D = 6.0 \text{ dm}$$

d) Agua corriente para diluir por batch.

$$\text{Peso} = 571.5 \text{ Kg} \quad ; \quad \text{Densidad} = 1.099$$

$$V_T = \frac{571.5 \times 1.1}{1.099} = 572.02$$

$$572.02 = \frac{\pi}{4} D^3 \quad \text{de donde}$$

$$D = 9.0 \text{ dm}$$

e) Se necesita un volumen de 60 litros

$$V_T = 60 \times 1.1 = 66 \text{ dm}^3$$

$$66 = \frac{\pi}{4} D^3 \quad \text{de donde}$$

$$D = 4.4 \text{ dm}$$

f) Agua para lavado = 520 litros.

$$V_T = 520 \times 1.1 = 572 \text{ dm}^3$$

$$572 = \frac{\pi}{4} D^3 \text{ de donde}$$

$$D = 9.0 \text{ dm}$$

2- MEZCLADOR LIQUIDO - SOLIDO

Se ha de emplear un tanque cilíndrico ($d=h$) con un terminal cónico.

El volumen que ha de albergar por batch será :

De mineral son 200 Kgrs y como tiene de densidad 3.3 el volumen será : 60.6 litros.

El ácido ocupará : 77.1 litros.

El agua madre ocupará : 155.1 litros.

El agua de dilución ocupará 520 litros.

El volumen llegará a :

$$60.6 + 77.1 + 155.1 + 520 = 812.8 \text{ dm}^3$$

Se dará un 20 % de exceso

$$V_T = 812.8 \times 1.2 = 975.36 \text{ dm}^3$$

$$975.36 = \frac{\pi}{4} D^3$$

$$D = 6.8 \text{ dm}$$

Los reservorios que almacenan ácidos concentrados deberán estar contruidos de materiales anticorrosivos o pueden ser revestidos con material anticorrosivo.

La parte superior del reactor debe abrirse o cerrarse de manera que el carguío se realice facilmente.

3.- Filtros

Ya que se trata de un material arcilloso y que por ende retiene mucho líquido como humedad se ha de requerir una bomba de vacío con un motor de 5 HP.

El filtro será del tipo Pan Filter Simple que constará de una artesa de fibra de vidrio de 1 m^3 de capacidad y que cuenta con un falso fondo en cuya parte superior se coloca una plancha perforada que sostiene la torta.

El recipiente donde se recibió el licor es una esfera de fibra de vidrio de 1 m^3 de capacidad.

4.- Tanques Cristalizadores

Se contará con 4 tanques cristalizadores de fibra de vidrio de 1 m^3 de capacidad.

La adopción de estos depósitos ya ha sido discutida en su sección correspondiente.

IV ECONOMIA GENERAL

A.- LOCALIZACION DE LA PLANTA

La planta estará ubicada en la zona industrial entre Lima y Callao.

La planta va a utilizar una materia prima, silicatos de zinc, y ácido sulfúrico de tipo industrial.

En cuanto a la mano de obra, no habrá problema ya que se cuenta con el personal requerido.

Tampoco habrá dificultades en lo que concierne a energía eléctrica, así como de disponibilidad de agua.

En resumen, se dan las condiciones suficientes para llevar a cabo la planta.

Para la realización del estudio económico se debe considerar dos inversiones. La inversión total es la suma del capital fijo y del capital de operación. Luego determinaremos el costo de unidad del producto, para pasar a considerar el análisis económico del proyecto. Esto comprende las utilidades, neta y bruta, rentabilidad (retorno antes de los impuestos, retorno después de los impuestos y tiempo de recuperación).

B.- ESTIMACION DE INVERSIONES

1.- Determinación del Capital Fijo:

a) Costo del Equipo Principal ya instalado

Tanques de almacenamiento de ácido y soluciones de forma cilíndrica. Son 6 en total.....	200,000
1 Reactor de acero inoxidable 316-L de 1/8" de espesor y 1000 litros de capacidad.....	350,000
Filtro al vacío de fibra de vidrio.....	200,000
1 Esfera de vacío de fibra de vidrio de 1 m ³ de capacidad con salida de 1".....	190,000
1 Bomba de vacío con motor de 5 HP.....	550,000
1 depósito de aguas madres de 1 m ³	25,000
1 depósito de aguas de lavado de 1 m ³	25,000
1 grúa giratoria de 7 metros de altura con un winche eléctrico.....	280,000
Plataforma.....	70,000
Escaleras.....	15,000
4 tanques cristalizadores de 1 m ³ cada uno....	100,000
Costo Total del Equipo Instalado.....	2'005,000

b) Mangueras de jebe de 2" de diámetro	50,000
c) Instrumentación: ya que la va a haber muy poca se va a considerar 2% del costo del equipo instalado.....	40,100
d) Instalaciones Eléctricas, se va a considerar un 8% del costo del equipo instalado..	160,000
e) Terreno de 300 m ² a S/1,500 por m ²	450,000
f) Edificio: se va a considerar un 10% del costo del equipo instalado.....	200,500
g) Servicios: se considera 12% del costo del equipo instalado.....	240,000
Costo físico de la Planta (total lo anterior)	3'146,600
Costo de Ingeniería y Construcción: calculado como el 15% del costo físico de la planta	471,990
Costo Directo : Costo físico de la planta mas Costo de Ingeniería y Construcción: 3'146,600 - 471,990 :	
3'618,590 soles	
Imprevisto : 8% del costo directo.....	289,487
Capital Fijo : Costo directo - Imprevisto	
: 3'618,590 - 289,487	
: 3'908,077	

2.- Determinación del Capital de Operación (Co)

Dicho capital se obtiene empleando la siguiente fórmula:

Co : $rm (m + 4M + 0.5MQ)$ donde:

rm : producción mensual en toneladas métricas : 38

m : costo de materia prima por unidad de producción

$2'036,400 \div 456 : 4466$ soles/TM

M : costo de manufactura por unidad de producción

$3'716,090 \div 456 : 8150$ soles/TM

Q : ciclo de producción en meses 1/20

Co : $38 (4466 + 4 \times 8150 + 0.5 \times 8150 \times 1/20)$

: 1'416,260 soles

Inversión Total : Capital Fijo + 1'416,260

: 3'908,077 + 1'416,260

: 5'324,337 soles

C.- ESTIMADO DEL COSTO DE PRODUCCION

1.- Materias Primas

a) Mineral : 1 TM/día a S/.6 kilo y trabajando

20 días al mes, el costo anual será..... 1'440,000

b) Acido Sulfúrico: 710 Kg/día a S/3.50 el

kilo y trabajando 20 días al mes, costo

anual será..... 596,000

Total 2'036,400

2.- Mano de Obra

- a) Obreros: se necesitarán 3, percibiendo c/u un haber mensual de 9,000 soles, lo que al año hace un total deS/324,000
- b) Supervisión: estará a cargo de un solo supervisor que recibirá S/15,000 al mes siendo el monto anual de..... 180,000
- Total S/ 504,000

3.- Mantenimiento: Calculado como

- 6% del costo del Equipo Principal..... 120,300
- 5% del costo del Edificio..... 10,025
- 25% del costo de Instrumentación..... 10,025
- Total S/ 140,350

4.- Abastecimiento de Planta: Calculado

como el 15% del costo de mantenimiento anual.....S/ 21,053

5.- Servicios (Energía Eléctrica, Iluminación, agua, etc) ya se ha determinado

antes y asciende aS/ 240,600

Costo Directo.....S/ 2*942,403

6.- Gastos Indirectos

a) Sociales: 27% de planilla de obreros	
y 22% de la de empleados.....	127,080
b) Laboratorio: 3% costo de mano de obra.....	15,120
c) Gastos Indirectos: 40% del costo de mano	
de obra.....	201,600
	Total.... S/ 343,800

7.- Depreciación (10% del Capital Fijo).....	390,807
Seguros (1% del Costo Fijo)	39,080
	Total.... S/ 429,887

Costo Anual de Manufactura	2'942,403
	343,800
	429,887
	Total....S/ 3'716,090

Producción anual: 1900x20x12 : 456,000 kg

Costo de manufactura unitaria: Costo anual de manufactura

Producción anual

: 3'716,090 : S/8.15 kg

D.- 456,000

BREVE BALANCE ECONOMICO

Precio de venta del producto : S/49.73 kg

Utilidades:

Precio de Venta.....	49.37
Gasto de Producción.....	8.15
Utilidad.....	41.22

Utilidad bruta : $41.22 \times 456,000 = S/18'796,320$

Impuesto a las Utilidades = 40% de la utilidad bruta
= 7'518,528 soles

Utilidad Neta = $18'796,320 - 7'518,528 = S/11'277,792$

E.- INDICES DE EVALUACION ECONOMICA DEL PROYECTO

1.- Retorno antes de los Impuestos

$$\begin{aligned} \text{R.A.I} &= \frac{\text{Utilidad Bruta} \times 100}{\text{Inversión Total}} \\ &= \frac{18'796,320}{5'324,337} \times 100 = 353 \% \end{aligned}$$

2.- Retorno después de los Impuestos

$$\begin{aligned} \text{R.D.I} &= \frac{\text{Utilidad Neta} \times 100}{\text{Inversión Total}} \\ &= \frac{11'277,792}{5'324,337} \times 100 = 211.8 \% \end{aligned}$$

3.- Tiempo de Recuperación

$$\begin{aligned} \text{T.R} &= \frac{\text{Inversión Total}}{\text{Utilidad Neta} + \text{Depreciación}} \\ &= \frac{5'324,337}{11'277,792 + 390,807} = 0.45 \text{ años} \\ &= 5.5 \text{ meses} \end{aligned}$$

V CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

VI BIBLIOGRAFIA

- Elementos de Química Física de S.Glansstone y D.Lewis
- Tratado de Mineralogía de Klocman-Ramdor
- Metalurgia Extractiva de los Metales No Ferrosos por
J.L.Bray
- Hidrometalurgia de los Metales Comunes de George Van
Arsalde
- Manual del Ingeniero Químico de John Perry
- Extractive Metallurgy by J. Newton
- Metalurgia General de Jimeno y Morral
- Thermodynamics by Lewis and Randall
- Cost Engineering in the Process Industries by Cecil
Chilton
- Handbook of Chemistry and Physics de Charles D.Hodgmann
- Metallurgical Transactions B Volume 8B March 1977