



8  
2304  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"ESTUDIO DE LOS PARAMETROS PARA LA  
PRECIPITACION DEL FIERRO DE SOLUCIONES  
QUE SERAN TRATADAS EN EL PROCESO  
PIRO-HIDRO-ELECTROMETALURGICO DEL ZINC"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A :

CONTRERAS ORDAZ GUADALUPE

1986



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## I N D I C E

I. Introducción	4
Objetivo	5
II. Generalidades.	6
III. Aspectos Fisicoquímicos	65
IV. Sección Experimental	93
V. Discusión de Resultados	117
VI. Conclusiones	184
VII. Bibliografía	188

## I. INTRODUCCION.

En este trabajo se investigó el comportamiento del fierro, zinc, plomo y plata, durante el proceso de lixiviación de concentrados de zinc, obtenidos por el proceso de tostación en lecho fluido (calcina). Consta de las siguientes secciones: Generalidades, aspectos fisicoquímicos, sección experimental, Discusión de resultados, conclusiones y bibliografía.

Generalidades, en esta sección se describen específicamente los procesos de lixiviación que se utilizan en la industria para el tratamiento de los residuos de la lixiviación neutra.

Aspectos fisicoquímicos, en donde se presentan los factores fisicoquímicos que se encuentran relacionados con la precipitación del fierro, así como aquellos que influyen en la cinética de lixiviación de las ferritas.

Sección experimental, esta se realizó en varios pasos: Lixiviación Neutra, en la que se investigó la densidad de pulpa, tiempo de lixiviación, y la influencia del dióxido de manganeso, manteniendo constante la concentración de ácido sulfúrico y la temperatura.

Lixiviación Acida Caliente, en este paso la densidad de pulpa el tiempo, y la temperatura se mantuvieron constantes, solo se investigó la influencia de la concentración de ácido sulfúrico.

Preneutralización, esta se realizó con calcina, óxido de zinc, y carbonato de calcio.

Precipitación de Jarosita, en donde se investigó el efecto de la concentración de iones  $\text{NH}_4^+$ , del agente neutralizante y la concentración de ácido sulfúrico.

Finalmente se comparan los resultados experimentales de cada uno de los procesos ensayados en función del rendimiento de zinc, concentración final de fierro, y la influencia de las variaciones en los rendimientos de algunos metales que se encuentran presentes (Pb, Ag).

#### Objetivo:

Este trabajo tiene como objetivo establecer las condiciones bajo las cuales es posible optimizar la separación del fierro en el proceso de tratamiento de residuos.

La finalidad del tratamiento de los residuos de la lixiviación neutra es recuperar el zinc, cobre, cadmio, que se encuentran como ferritas ( $\approx 15-20\%$ ), la que es insoluble bajo las condiciones de acidez y temperatura que se emplean en la lixiviación neutra, separar un residuo plomo y plata, y eliminar el fierro en solución por precipitación, de tal manera que este precipitado esté en forma cristalina para separarse fácilmente de la solución, el método que se empleó para la separación del fierro de la solución de lixiviación, fué por precipitación como jarosita.

## II. GENERALIDADES.

1.	El Proceso Electrolítico.	7
2.	Práctica de lixiviación del zinc.	12
2.1	El Proceso de la Jarosita.	16
2.2	El Proceso de la Goetita.	54
2.3	El Proceso de la Hematita	60

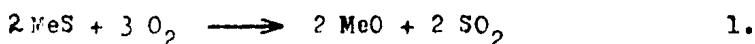
## I. EL PROCESO ELECTROLITICO.

El proceso electrolítico se utiliza comercialmente desde 1916 y su uso creció constantemente, alcanzando a mediados de los sesentas alrededor del 50% de la producción mundial de zinc. Este crecimiento desde entonces comparado con los otros procesos pirometalúrgicos de producción de zinc a nivel mundial se puede observar en la Table I, (1).

Tabla I. Procesos de Producción de Zinc.

Proceso	Porcentaje de la capacidad total de producción.			
	1965	1970	1975	1980
Electrolítico	49	57	70	79
Retorta Horizontal	26	14	3	1
Retorta Vertical	11	11	8	5
Electrotérmico	8	7	7	6
Imperial Smelting	6	11	12	9

Un diagrama de flujo simplificado de este proceso se muestra en la Figura 1. El concentrado de sulfuro de zinc es tostado con aire en un tostador de lecho fluido. El azufre se óxida a dióxido de azufre y se obtiene el zinc como óxido, ecuación 1.



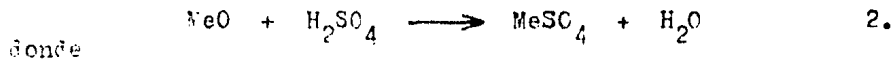
donde

Me = Zn, Fe, Cu, Cd, Co, Ni, Pb, Mn, As, Sb, Sn, Ge, Ag.

Los gases de salida ricos en  $\text{SO}_2$  se utilizan para la fabricación de ácido sulfúrico como subproducto. El producto de la tostación es la calcina. En la calcina el zinc se presenta como óxido (70-80%  $\text{ZnO}$ ), ferrita (5-15%  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ), sulfato (2-5%  $\text{ZnSO}_4$ ), y una pequeña cantidad como  $\text{ZnS}$ . Generalmente contiene de 50-65% de Zn, 3-12% de Fe, alrededor de 1% de Pb y Mn, en una mínima parte algunos otros elementos como Cu, Cd

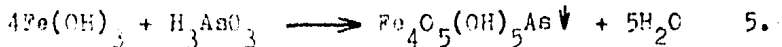
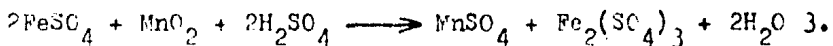
Co, Ni, As, Sn, Ge, Si, y cantidades menores de Ag y Au (?).

La calcina pasa a la etapa de lixiviación. El diseño del proceso de lixiviación es una adaptación del Proceso Anaconda o Lixiviación Neutra (1,3,4), el que se realiza en dos etapas a contracorriente. La primera etapa es la Lixiviación Neutra. En esta operación la calcina se pone en contacto con el electrolito gastado proveniente de la etapa de electrobeneficio y contiene aproximadamente 50 g/l de Zn, 95-110 g/l de  $H_2SO_4$  y  $MnO_2$  en suspensión (6,7). Esta se realiza a una temperatura entre 50-60°C (4), a una acidez de 150-180 g/l de  $H_2SO_4$  por lo que es necesario agregar ácido sulfúrico concentrado. En estas condiciones sólo el zinc presente como óxido pasa a la solución, ecuación 2, junto con la mayor parte del Cu, Cd, Co, Ni, Fe, y algunas otras impurezas



Me = Zn, Fe, Cu, Cd, Co, Ni, As, Te, Se, Sb.

El  $MnO_2$  oxida el  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$ , ecuación 3. El licor de la etapa de lixiviación deberá mantenerse a un pH entre 4.5 y 5 bajo estas condiciones el  $Fe_2(SO_4)_3$  se hidroliza y precipitará durante la lixiviación como  $Fe(OH)_3$ , ecuación 4, el cual eliminará por adsorción, o coprecipitación, o por reac-



ción química (1,5,8) algunas impurezas como As, Sb, Te, In, Ge, ecuación 5. La solución se genera y envía a purificación y electrólisis, los sólidos pasan a una segunda etapa de Lixiviación Ácida. La solución de lixiviación es electrolito gastado y ácido sulfúrico concentrado, con esta lixiviación



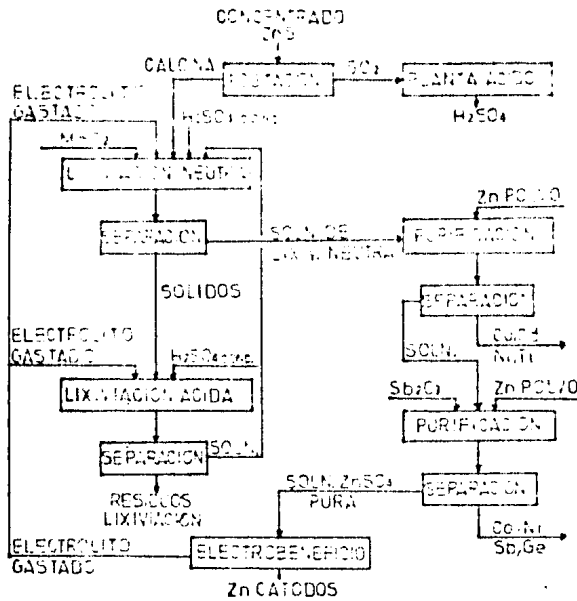


Fig.1 Proceso Electrolítico del Zinc.

se recupera una parte del zinc que no se disolvió en la etapa de lixiviación neutra. La pulpa pasa a una etapa de separación, la solución de la lixiviación ácida se recircula a la lixiviación neutra, los sólidos residuales se desechan (1,3).

El licor de la lixiviación neutra contiene  $ZnSO_4$  y cantidades menores de otras impurezas como  $CuSO_4$ ,  $CdSO_4$ ,  $NiSO_4$ ,  $CoSO_4$  principalmente. Estas se eliminan de la solución por co-precipitación con polvo de zinc, en la etapa de purificación, en dos pasos. La primera a una temperatura de  $50^{\circ}C$  se agrega polvo de zinc para eliminar la mayor parte del  $Cu$ ,  $Cd$ ,  $Ni$ , y  $Tl$ . En la segunda etapa de purificación el filtrado se calienta a una temperatura de  $80-85^{\circ}C$ , se agrega polvo de zinc y  $Sb_2O_3$  como catalizador, para la eliminación líquida de cobalto, así como  $Ni$ ,  $Sb$ , y  $Ge$ . La solución purificada contiene  $ZnSO_4$  y de 5 a 10 am de impurezas totales, se envía a

de nueve de celdas para electrólisis (1,4,9).

La electrólisis consiste en la depositación del zinc sobre el cátodo de Al y se usan ánodos de Pb-Ag-Sb, se efectúa a una temperatura de 30°C y está no deberá exceder de los 40°C. En el proceso de electrólisis se regenera el ácido sulfúrico, el Mn se deposita en los ánodos (se óxida a  $MnO_2$ ) por lo que debe de hacerse constantemente la limpieza de las celdas (6,9,10).

La recuperación de zinc por electrólisis, metal muy electronegativo (potencial de electrodo estándar -0.76 V), solamente es posible por el alto sobrepotencial para la generación de hidrógeno en el cátodo (1,9), el sobrepotencial depende de algunas variables de proceso, se incrementa por una alta densidad de corriente, baja temperatura del electrolito, pero la más importante es su bajo contenido de impurezas. Esta necesidad de extrema pureza del electrolito es la primera restricción sobre todas las primeras etapas del proceso (1,5,9).

En todas sus etapas se hicieron modificaciones en el transcurso de los años. La tostación de los concentrados en los hornos de tostación de lecho fluido, la reacción de tostación es autógena, la alta temperatura ( $\pm 980^\circ C$ ) se obtiene sin necesidad de combustible externo (1,9), los gases de salida del horno ricos en  $SO_2$  (6-9% en volumen) resultan con un alto grado de conversión a ácido sulfúrico y son bajas las emisiones de  $SO_2$  en los gases desechados (1,9).

Los métodos de purificación cambiarón poco, el paso principal es la cementación con polvo de zinc, por lo menos son tres las purificaciones que se usan en la solución, actualmente en una se incluye el uso de As y Cu como catalizadores

de la cementación y en la otra se usa  $Sb_2O_3$ , surrierón algunas técnicas como la cementación por vibración (1,5,9, 10).

Las modificaciones principales en la nave de celdas se limitan a la mecanización y automatización de las operaciones y manejo de los cátodos, disminuyendo el mano de obra necesaria para la separación de las hojas, también facilitando el uso de cátodos más largos, con esto reduciéndose el número de celdas y por consiguiente el tamaño necesario de la nave de celdas para una determinada capacidad de producción (1,9,10).

Por consiguiente se obtiene un alto rendimiento en la extracción de zinc, una buena recuperación de otros metales (Cu, Cd, Co, Ni) en forma relativamente económica, los costos de mano de obra se reducen a una tercera parte de los necesarios para el proceso de tostación, el costo de zinc producido es proporcional con sus costos para la electrólisis, se obtiene rípidamente al zinc como metal con una pureza alta (99.99%) y es posible producir el zinc con los diferentes grados de pureza que se requieren comercialmente (3M 99.99% Zn, HG 99.90% Zn, PW 98.90% Zn). Estas son las razones más importantes que explican el marcado ascenso en el uso comercial del proceso electrolítico, particularmente en lugares en donde se dispone de energía eléctrica barata, que es la energía principal, necesaria para el proceso (5,13).

En la planta de lixiviación es en donde tuvieron lugar las modificaciones más importantes en el proceso, para la eficiente recuperación total del metal. Estas modificaciones tienen básicamente dos objetivos. Primero se ha tratado de modificar el proceso, para producir una afluencia al metal

ambiente más aceptable, en particular a los residuos sólidos generados de la lixiviación. Esto ha conducido en ciertos casos a proponer métodos radicalmente diferentes para la lixiviación, por ejemplo, lixiviación directa de concentrados de ZnS, usando técnicas como lixiviación a presión con oxígeno, en donde no se realiza la tostación (15). Segundo, el rango de materias primas tratables por el proceso electro-lítico está siendo extendido para incluir minerales como minerales de silicatos de zinc y menas de sulfuros complejos, conteniendo zinc junto con grandes cantidades de otros metales como Fe, Cu, Pb (1). Así el objetivo de este repase es el de describir los desarrollos que han tenido lugar, en el proceso de lixiviación de concentrados de zinc, específicamente para el tratamiento de los residuos generados de la lixiviación de estos.

## 2. PRACTICA DE LIXIVIACION DEL ZINC.

Comunmente todos los concentrados de sulfuro de zinc contienen fierro, en concentraciones que normalmente caen en el rango del 5 al 12%. Durante la operación de tostación de los concentrados de sulfuro de zinc, una cantidad apreciable de ZnO se combina con el  $Fe_2O_3$  para formar ferritas de zinc. Algunos estudios realizados sobre esto indican que el óxido de zinc comenzará a reaccionar a temperaturas un poco abajo de los  $600^{\circ}C$  y la reacción será casi completa a los  $700^{\circ}C$ , en cuatro horas (12). Las ferritas son óxidos complejos de composición variable, en las que el fierro está en solución sólida con el zinc y corresponden a la fórmula  $ZnFe_2O_4$ . Cuanto más alto el contenido de fierro ( $>11\%$ ) la formación de ferrita comenzará a ser excesiva, sobre todo a temperaturas superiores a los  $700^{\circ}C$  (2,12,13).

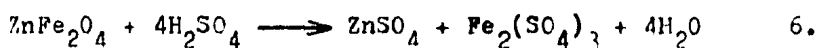
Los sulfatos de zinc son insolubles bajo las condiciones de acidez y temperatura empleadas para la lixiviación de la calcina, y se reportan en los sólidos residuales de la lixiviación ácida (16-23%Zn, 25-30%Fe) junto con casi todo el plomo ( $\approx 6\%$ ), plata ( $\approx 130 \mu/\text{ton}$ ), oro ( $\approx 1.1 \text{ g/ton}$ ) y selenio, presentes en la calcina. Esta pérdida de zinc en los residuos de lixiviación da por resultado una recuperación total de zinc de solamente 83 a 93%, la limitación en la recuperación depende principalmente de la cantidad de ferrita de zinc formada en la etapa de tostación, esta es la más seria desventaja del proceso electrolítico, particularmente en donde una alta concentración de fierro esté presente en los concentrados utilizados (1,16).

El problema del tratamiento de los residuos de lixiviación para la recuperación del zinc, así como la de otros metales, en particular el Pb, Ag, y Au presentes fué objeto de muchas investigaciones, en experimentos de laboratorio y en planta piloto, dando una extensa bibliografía sobre el tratamiento de estos residuos en una variedad de alternativas pirometalúrgicas o hidrometalúrgicas (4,6,10,13,18).

Se experimentaron varios tipos de procesos para el tratamiento de estos residuos: uno de ellos consistió en mezclar el residuo con ácido sulfúrico concentrado, seguido de una tostación sulfatizante a  $650^{\circ}\text{C}$ ; el residuo de la tostación pasa por una disolución en agua en donde más del 80% del zinc se disuelve como sulfato (15), y los óxidos de fierro quedan insolubles (10); o por un tratamiento en un horno de cubilote (4); también se operaron un tipo de hornos de mufle (1,4,13,14). Estos procesos son complicados, debido a los problemas de corrosión que se presentan por la generación de

ques de 50%, y a su cada vez más alto costo (4), orientándose el desarrollo a procesos hidrometalúrgicos (13).

Los ferritas de zinc pueden atacarse, con ácido a una concentración superior a aquella habitualmente utilizada en la lixiviación, a temperaturas elevadas (30°C), de modo que la mayor parte del fierro y zinc de las ferritas pasan a la solución (4,10,14), ecuación 6. Sin embargo el problema fué el precipitar el fierro de la solución. Las tentativas de



eliminar el fierro de la solución por simple neutralización rápida, conducían a la formación sobre todo, de precipitados de hidratos completamente infiltrables (4). Se realizaron numerosas pruebas sobre esto para obtener, dentro de ciertas condiciones, por hidrólisis del sulfato férrico, la producción del sulfato básico (1,4,10,14,18).

Las reacciones de hidrólisis del sulfato férrico son lentas y generalmente incompletas, limitadas por los aumentos de acidez de la solución en el curso de la hidrólisis (4), resultando una mezcla de sulfatos básicos e hidróxidos con difíciles propiedades de sedimentación y filtración (10), conduciendo a dificultades operacionales a escala industrial y a precipitados difícilmente filtrables (4,10,14).

Los estudios sobre la verificación de la eficacia de las disoluciones en medio ácido concentrado y en caliente, condujeron a orientarse hacia la precipitación de compuestos de fierro derivados desde sulfatos básicos del tipo jarosita o de los óxidos del tipo goetita (1,3,4,14). Con el desarrollo de estos procedimientos es con los que fué posible precipitar el fierro en forma cristalina, un material fácilmente filtrable y por consiguiente de fácil separación de la solución (1,4).

Una gran variedad de métodos para la eliminación del hierro de las soluciones se introdujeron a mediados de los sesentas, encontrándose algunas aplicaciones de patentes del Proceso de la Jarosita, desarrollado independientemente por Asturiana de Zinc S.A., en España; Electrolytic Zinc Co., A'lesia Ltd., en Australia; y Det Norske Zinkkompani A/S, en Noruega. El Proceso de la Jarosita es el que más se utiliza comercialmente (1-7,10,14-20,23,24,30). Además del Proceso de la Jarosita se promusieron el de la Goetita, la Hematita y el de Conversión y algunas variantes del Proceso de la Jarosita.

El Proceso de la Goetita se desarrolló un poco antes de los sesentas por la Société de Vieille Montagne, y la Electrolytic Zinc Co., su aplicación comercial es bastante amplia (1,3,20,22,26-28,30). El Proceso de la Hematita es una innovación más reciente en la industria del zinc, aún cuando la precipitación del hierro como  $Fe_2O_3$ , a temperaturas y presiones elevadas se conocía desde hace algún tiempo, su aplicación comercial es en la Planta Akita Zinc Co., en Japón(1,3,22,29,30).

Estos procesos se basan en la recuperación selectiva, como productos valiosos, de los componentes del residuo de lixiviación de la calcina. Estos componentes se pueden dividir en dos clases:

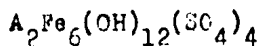
- La primera de estas contiene los elementos que se encuentran en compuestos insolubles ( $SiO_2$ ), o que producen sulfatos insolubles (Pb, Ag, Ca).
- La segunda contiene los elementos cuyos sulfatos son por el contrario fácilmente solubles (Fe, Zn, Cu, Cd), pero en compuestos insolubles de estos elementos, que no se disuel

ven en las condiciones de acidez y temperatura usadas normalmente para la lixiviación de la calcina (26).

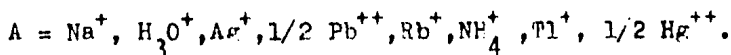
Para lograr este objetivo se lleva a cabo una lixiviación con una solución de ácido sulfúrico (electrolito gastado) muy concentrada, a temperaturas cercanas al punto de ebullición de la solución, de tal manera que se disuelven los elementos de la segunda clase (principalmente la ferrite de zinc), por el contrario el Pb, Ag, Sn principalmente quedarían en los lodos insolubles, que serán tratados por separado para su recuperación. La solución obtenida por la lixiviación contendrá Zn, Cu, y Cd, pero también Fe, Al, As, y otras impurezas que tendrán que precipitarse nuevamente (1,3,26). La principal diferencia entre estos procesos es el método que se empleará para eliminar de la solución el  $Fe^{3+}$  proveniente de las ferritas de zinc, la precipitación del fierro se realiza en una forma económica y eficiente, junto con la eliminación de las impurezas perjudiciales, así como la recuperación de un residuo a base de plomo y plata. Cada uno de estos procesos de eliminación de fierro se discutirán a continuación.

## 2.1 EL PROCESO DE LA JAROSITA.

El mineral natural llamado Jarosita probablemente se reconoció primero en Barranco Jaroso, Murcia, España, de acuerdo con Dana (34) y tiene la fórmula  $K_2Fe_6(OH)_{12}(SO_4)_4$ . Las jarositas son un grupo de compuestos, los que tienen la fórmula general



donde



estos iones formadores de jarosita, reemplazan al ión pota-



sio. Las jarositas en las que está presente el nitrógeno en lugar del potasio se llaman Nitro-Jarositas. Cuando el ión  $H_3O^+$  reemplaza al ión potasio da lugar al mineral llamado Carfosiderita. Algunos autores reportan, que probablemente las jarositas forman soluciones sólidas rónicamente, en particular aquellas en las que hay un reemplazo parcial por el ión  $H_3O^+$ , de uno u otro de los iones, también es probable que compuestos con más de uno de los iones formadores de jarosita, puedan formarse en la estructura cristalina(4,6,14).

En el Proceso de la Jarosita el  $Fe^{3+}$  se precipita de una solución con un pH de 1.5, como un sulfato doble cristalino  $((NH_4)_2Fe_6(OH)_{12}(SO_4)_4$ , jarosita de amonio). Algunos reportes de estudios sobre los factores que afectan la formación de jarosita (2,4,6,10,14,19), exponen que la velocidad de precipitación de fierro como jarosita de amonio, a partir de soluciones ácidas de sulfato de zinc, a temperaturas cercanas a los  $100^{\circ}C$  se favorece con:

- a) Incrementos en la concentración de iones amonio (14); con una concentración más alta que la estequiométrica, no hay una mejora significativa en la precipitación. Abajo del nivel estequiométrico, sin embargo, un cambio en la concentración de estos iones, tiene un marcado efecto negativo (6).
- b) Disminución de la concentración de ácido libre (14), e incrementos en la temperatura (6).
- c) Mayor área superficial de partículas de jarosita presentes (14).

Otros indicaron que la concentración de  $Fe^{3+}$  tiene poco efecto, excepto a bajas concentraciones de fierro, cuando la velocidad disminuye, y esto incrementa la concentración de

iones  $\text{SO}_4^{2-}$ , resultado de la formación de jarosita de tamaño más pequeño. El hecho interesante fué que la jarosita formada no es estequiométrica. Igualmente que la relación de iones  $\text{NH}_4^+$  a iones  $\text{Fe}^{3+}$  en solución, excede en mucho a la relación en jarosita estequiométrica, la relación en el precipitado era menor que en el estequiométrico (14).

Otros estudios reportarón:

- el beneficio de usar partículas de jarosita, como "núcleos de crecimiento" en la etapa de precipitación (2,6,14).
- la precipitación de jarosita a  $90^\circ\text{C}$  era más efectiva con iones potasio que con iones amonio, y con iones sodio, este último era el más efectivo de los tres. En este trabajo también notarón el efecto de usar partículas de jarosita como "núcleos de crecimiento", especialmente si usaban sodio o potasio (14).

#### Desarrollo y uso del proceso.

El Proceso de la Jarosita en su forma más simplificada se muestra en la Figura 2. Refiriendonos a este diagrama de flujo, la calcina se lixivia en una mezcla de electrolito gastado y solución ácida recirculada de la etapa de precipitación de jarosita. En esta etapa de lixiviación neutra, se disuelve el óxido de zinc, y algo del hierro soluble precipita, acarreando con estas impurezas perjudiciales a la electrólisis. Este precipitado y otros materiales insolubles bajo las condiciones de lixiviación neutra -principalmente ferrita de zinc- forman el "residuo de la lixiviación neutra". El residuo y solución se separan, esta pasa a el proceso de purificación y electrólisis del zinc, aquel para la lixiviación ácida caliente, en donde esta reacciona con una mezcla de electrolito gastado y ácido sulfúrico concen-

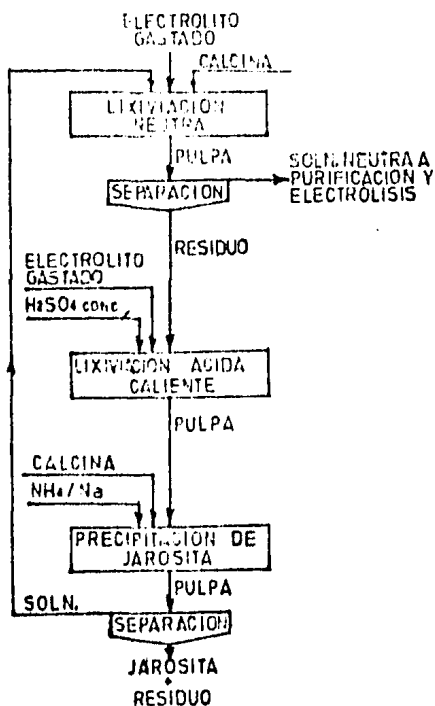


Fig.2 Diagrama de flujo simplificado del Proceso de la Jarosita.

diagramas de flujo en los que podrían obtenerse altas recuperaciones de plomo y plata junto con altas recuperaciones de zinc y otros metales, la otra en la que se excluye la recuperación de plomo y plata, para disminuir inversiones, cuando la materia prima no contiene cantidades significativas de plomo y plata.

### DIAGRAMA DE FLUJO INCORPORANDO RECUPERACION DE Pb y Ag.

#### Lixiviación en etapas múltiples.

Los compuestos de plomo y plata son insolubles en todas las etapas, y existe una concentración máxima en la etapa de

trado a una temperatura de 95°C. La pulpa resultante entonces se neutraliza parcialmente, por adición de calcina, y la jarosita se precipita en presencia de iones complejantes, comúnmente sodio o amonio. Por espesamiento y filtración se separa la pulpa en "jarosita y residuo", y la solución se recircula a la lixiviación neutra.

Considerando el desarrollo de diagramas de flujo alternativos es interesante notar que hay también dos orientaciones.

Una está relacionada con

lixiviación ácida caliente. La máxima recuperación de Pb y Ag, depende del uso mínimo de calclina en la etapa de precipitación de jarosita. También con objeto de producir un residuo, con la máxima concentración de Pb-Ag, es necesario que la extracción de zinc y fierro sea la máxima en la etapa de lixiviación ácida caliente, y que la reprecipitación del fierro como jarosita se evite. Para llevar a cabo está, se propuso la lixiviación ácida caliente a contracorriente (14) en etapas múltiples, Figura 3. Procedimiento en el que el residuo de la lixiviación neutra, se lixivia en una primera etapa, con solución recirculada de una segunda etapa de lixiviación, en la cual el residuo de la primera se lixivia en caliente con una concentración de ácido mucho mayor. El residuo que se separa de la segunda etapa es bajo en zinc y fierro, por lo tanto tiene un alto contenido de Pb y Ag. El proceso puede extenderse a etapas posteriores, pero normalmente sólo se usan dos.

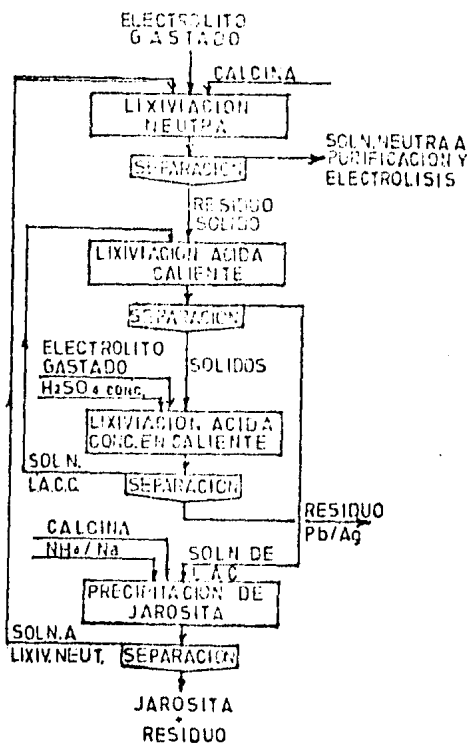


Fig.3 Lixiviación Ácida Caliente a Contracorriente.

### Preneutralización.

Algunas de las plantas que usan el proceso de la jarosita

también instaló una etapa de preneutralización, Figura 4.

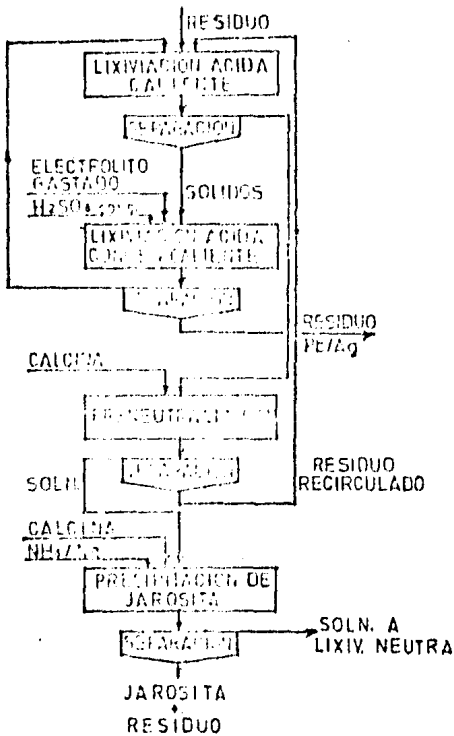


Fig.4 Preneutralización.

El propósito de tal etapa es neutralizar, tanto como sea práctico, el ácido libre de la solución de lixiviación del residuo, antes de entrar a la etapa de precipitación de la jarosita(3), y para aumentar la recuperación de Zn, Cu, Cd, así como la de Pb y Ag. La solución que viene de la etapa de lixiviación ácida caliente, usualmente tiene una alta concentración de ácido. Para que la precipitación de jarosita tenga lugar de manera rápida y eficiente, la concentración de ácido puede reducirse a un nivel más bajo. Esto por lo regular se lleva a cabo con adición de calcina, debido a que está no reacciona totalmente en esta etapa, se obtiene un residuo, el que está compuesto principalmente de Zn, Cu, Cd como ferritas, así como Pb, Ag y Au los que se perderían con el precipitado de jarosita.

El residuo de la calcina que se usó para esta neutralización parcial, se separa y recircula a la etapa de lixiviación ácida caliente, con esta recirculación del residuo, se permite la recuperación del Zn, Cu, Cd, así como mayor recupera-

El propósito de tal etapa es neutralizar, tanto como sea práctico, el ácido libre de la solución de lixiviación del residuo, antes de entrar a la etapa de precipitación de la jarosita(3), y para aumentar la recuperación de Zn, Cu, Cd, así como la de Pb y Ag. La solución que viene de la etapa de lixiviación ácida caliente, usualmente tiene una alta concentración de ácido. Para que la precipitación de jarosita tenga lugar de manera rápida y eficiente, la concentración de ácido puede

ración del residuo Pb/Ag. La preneutralización es de mayor beneficio en aquellos casos en donde el contenido de Pb y Ag de los concentrados utilizados, es particularmente alto, ya que estos, justifican económicamente el hacer uso de esta etapa.

Con la preneutralización no se disuelve el residuo, sino que lo conserva, también permitirá que la etapa de lixiviación ácida caliente sea completa, al poder trabajarse a un alto grado de acidez, lo cual puede resultar en una velocidad más rápida de lixiviación, aún cuando nuevamente sea necesario un volumen más grande de electrolito gastado, para usarse en la etapa de lixiviación ácida caliente.

#### **Lavado ácido de la jarosita.**

La recuperación de zinc y otros metales asociados, también puede realizarse con el uso del lavado ácido de la jarosita. Donde la cantidad de residuo ferrítico presente en la jarosita, dependerá del contenido de fierro de la calcina, resulta ventajoso el usar una calcina baja en fierro, en la etapa de precipitación de jarosita. Se ha observado que el sinter de zinc puede que no contenga ferritas, y que sus contenidos de zinc y fierro sean altamente solubles. El sinter es por esto un neutralizador excelente para la precipitación de la jarosita. Cuando se use el sinter de zinc, el zinc que se disuelve permanecerá en solución, y el fierro se disolverá y formará jarositas. La jarosita es estable a una acidez en la que la ferrita de zinc se disuelve a una velocidad razonable(14). El lavado ácido consiste de (Figure 5) una etapa en la que el precipitado de jarosita y residuo, se hacen reaccionar con una solución ácida caliente, con lo que el zinc y otros metales de la calcina residual se disuelven. El fierro tam-

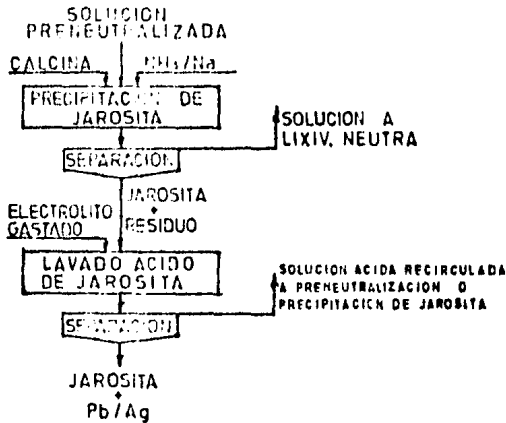


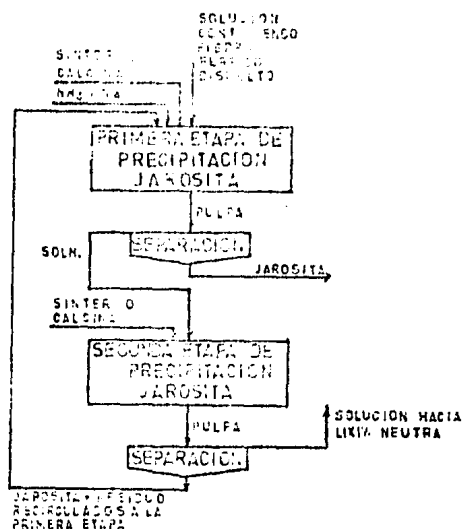
Fig.5 Lavado Acido de la Jarosita.

bién se disuelve, y parte de este también formará jarosita adicional. Después de separados los sólidos residuales, aún contendrán el plomo y plata de la calcina que se uso en la precipitación de jarosita con fines neutralizantes, con este procedimiento es posible recuperar Zn,Cu,Cd, pero no el Pb y Ag.

#### Precipitación de jarosita en dos etapas.

Otro procedimiento importante es aquel en el que la jarosita se precipita en dos etapas (2,14), Figura 6.

En la primera etapa la solución que contiene fierro en solución y ácido reacciona con algo de calcina y los sólidos que se recirculan de una segunda etapa, los cuales contienen jarosita y ferrita de zinc residual, de la calcina que se agrega en la segunda etapa. La acidez en la primera etapa es lo suficientemente alta para disolver la ferrita, de modo que los sólidos separados después de esta etapa, la que represente el gusto final de jarosita, consisten de materiales insolubles más jarosita con muy poca ferrita. La solución de la primera etapa, es sin embargo, alta su concentra-



**Fig.6 Etapa de lixiviación del residuo y precipitación de jarosita en dos etapas.**

jarosita y otros sólidos de la primera y segunda etapa tiene un efecto benéfico sobre la velocidad de precipitación de jarosita y sus propiedades físicas. Una forma alternativa de este proceso, para usarse cuando la recuperación de plomo y plata no es importante, se mencionará después.

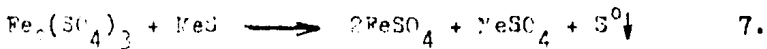
### **Oxidación de fierro ferroso y precipitación de fierro férrico.**

En el sistema tradicional de lixiviación neutra, las pequeñas cantidades de fierro ferroso que están en solución o que se forman, se oxidan por medio de aire o dióxido de manganeso liberados durante la lixiviación. Bajo las mismas

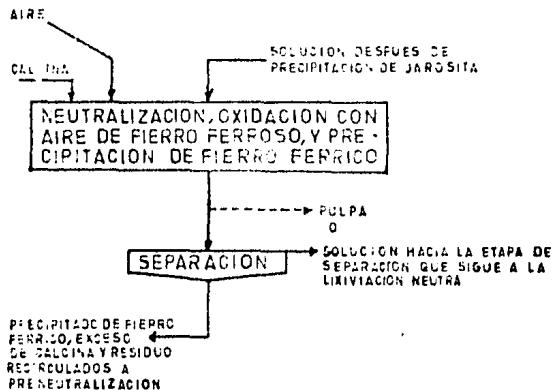
ción de fierro en solución y pasa a la segunda etapa donde la calcina se agrega para reducir la acidez a un valor bajo y así precipitar la mayor parte del fierro. El precipitado resultante se separa y recircula a la primera etapa, la solución que se produce se envía a la lixiviación neutra. Por este medio también se obtiene una alta extracción de zinc. Además la recirculación de jarosita



con iones intensos de temperatura y acidez que se usan durante la etapa de lixiviación ácida caliente (5 etapas) en el proceso de la jarosita, hay una marcada tendencia de algunos sulfuros presentes a reaccionar con el  $Fe_2(SO_4)_3$  para formar iones ferrosos y azufre elemental (ecuación 7).



Si la concentración de hierro ferroso que se forma de esta manera es particularmente alta, puede ser aconsejable, la oxidación en una etapa separada (Figura 7), antes de que la solución sea recirculada a la lixiviación neutra. Si se usa aire para la oxidación, es necesario neutralizar la solución



**Fig.7 Oxidación de hierro ferroso y precipitación de hierro férrico.**

El hierro que es oxidado y el hierro férrico que ya estaba presente en la solución, precipitarán bajo estas condiciones neutras.

El precipitado de hierro junto con la caliza que se usó en exceso durante la neutralización, y el residuo de la caliza que se usó, pueden separarse de la solución y recircularse a la etapa de preneutralización o, precipitado y solución (pulpa), enviarse directamente a la etapa de

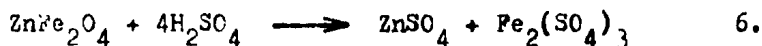
separación que sigue a la lixiviación neutra. Aún cuando la concentración de hierro ferroso en solución no es suficiente para garantizar una etapa de oxidación. Aquí puede ser ventajoso introducir una etapa separada para preneutralización y precipitación de hierro férrico, que permanece en solución, después de la etapa de precipitación de la jarosita. La pulpa neutra resultante, entonces se recircula a la lixiviación neutra o a la etapa de separación que sigue a está.

La precipitación de este hierro férrico, elimina ciertas impurezas de la solución, estas permanecen esencialmente insolubles, hasta que se redissuelven durante la etapa de lixiviación ácida caliente, por último se eliminan durante la etapa de precipitación de jarosita. Con este rearrreglo, se disminuye la cantidad de impurezas presentes en la solución que se separa después de la lixiviación neutra y la que pasa a purificación y electrólisis.

#### **DIAGRAMA DE FLUJO SIN RECUPERACION DE Pb y Ag.**

##### **Ferrita de zinc como agente neutralizante.**

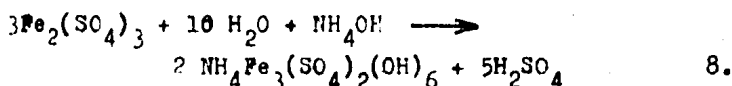
La reacción entre la ferrita de zinc y el ácido sulfúrico es el principal aspecto de todos los métodos de lixiviación para el tratamiento de los residuos de la electrólisis del zinc, ecuación 6. Está es la reacción esencial de la lixivia



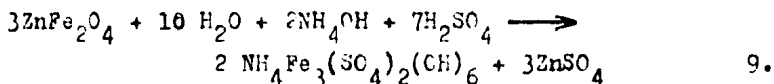
ción ácida caliente, la cinética de está reacción ha sido objeto de algunos estudios (14), los que establecen que la velocidad de reacción, no está controlada por la difusión y que otras variables importantes son la temperatura y el área de superficie específica de la ferrita, sobre un rango moderado la acidez, tiene poco efecto. Otros estudios indican la

relación entre las condiciones de tostación y la reactividad de la calcina. La reactividad se estudió por lixiviación de la calcina a una temperatura y acidez que se mantenían constantes. Variaciones en las condiciones de tostación pueden ocasionar diferencias en la distribución de tamaño de partícula de la calcina y de la ferrita resultante así como de la proporción de ferrita que se formará. Además se sabe que la estructura de las ferritas puede diferir dependiendo de su velocidad de enfriamiento, por ejemplo, es posible que sus características de lixiviación puedan también verse afectadas. Los experimentos de lixiviación de varios residuos, mostrarán velocidades significativamente diferentes, y es de suponerse que la presencia de varias impurezas, por ejemplo, sílice, cobre, también pueden influir en la reacción.

Se ha observado (14), que la ferrita de zinc es un agente neutralizante, aunque es mucho más lenta que un óxido de zinc. La precipitación de jarosita resulta en la generación de ácido sulfúrico, así:



combinando las reacciones de lixiviación de ferrita (ec.6) y precipitación de jarosita (ec.8), obtenemos:



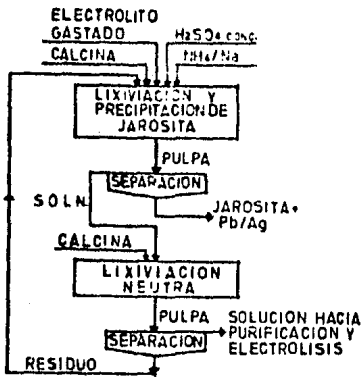
A condición de que tanto la acidez de la solución sea lo suficientemente alta para obtener una velocidad de lixiviación razonable de la ferrita, y aún no lo bastante alta para evitar la precipitación de la jarosita, la reacción anterior ocurrirá. La que procede lentamente por las restricciones anteriores. Esta reacción tiene lugar de manera más rápida

cuando se usa potasio, en lugar de amoníaco, con lo que el tiempo de reacción se alarga. El uso de ferrita de zinc de está forma ya se ha utilizado industrialmente (14,19,23).

**Diagrama de flujo para mínima inversión.**

Anteriormente se mencionó el proceso de precipitación de la jarosita en dos etapas, en el que la ferrita se usa como agente neutralizante en la precipitación de jarosita (2). Procedimiento que se usaría cuando la recuperación de plomo

y plata no es de interés, - como se muestra en la Figura 8. Consiste de dos etapas de reacción -una en la que las condiciones de temperatura y acidez, son tales que, así como la ferrita de zinc se ataca al mismo tiempo la jarosita se precipita, y otra en la que el hierro en solución de la primera etapa se precipita - como jarosita más hidróxido.



**Fig.8 Precipitación de jarosita en dos etapas.**

Los sólidos de esta última etapa se recirculan a la lixiviación ácida caliente donde las partículas de jarosita se usan como núcleos de crecimiento, para favorecer la precipitación de jarosita. En esta etapa, cualquier ferrita que este presente en los sólidos se disolverá, y cualquier hierro en solución se precipitará como jarosita.

En la Figura 9 se muestra un diagrama de flujo, en donde se obtiene una buena extracción de Zn, Cu, Cd, etc., Pb, Ag,

contenido en el residuo de jarosita. En este diagrama el residuo de lixiviación neutra se envía directamente a la etapa de precipitación de jarosita, donde este se presenta con el material neutralizante, e incluye ferrita de zinc, la que contribuye a la reacción de precipitación. Los sólidos de la etapa de precipitación de jarosita se recirculan a la lixiviación ácida caliente, en donde se completará la lixiviación de las ferritas, así se combina el lavado ácido de la jarosita y la lixiviación ácida caliente en una etapa.

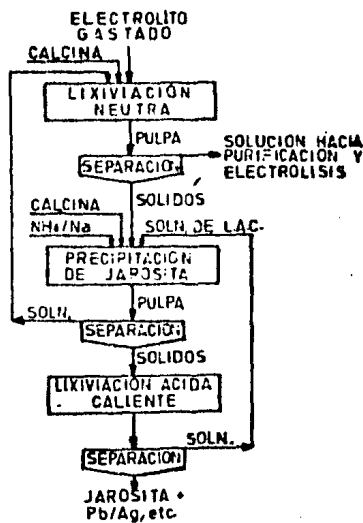


Fig.9 Residuo de lixiviación neutra hacia precipitación de jarosita.

En el diagrama de flujo que se muestra en la Figura 10, la lixiviación neutra del residuo (pulpa) va precedida por la lixiviación ácida caliente, de la que la solución se envía a precipitación de jarosita, y toda la pulpa de la precipitación de jarosita se recircula a la lixiviación neutra, de modo que los sólidos de la etapa de precipitación de jarosita, entran a la lixiviación ácida caliente con el residuo de la lixiviación neutra.

Al escoger un diagrama de flujo en particular, es necesario considerar las características de la calcina disponible para tratamiento, y si la producción de un residuo plomo

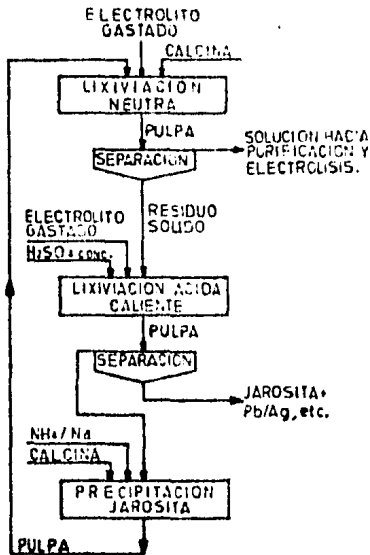


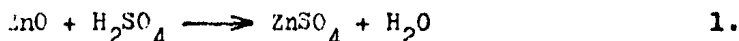
plate se justificar económicamente. A partir del conocimiento de las características de lixiviación de la calcina, lo que podría ser la prueba determinante entonces es posible estimar las condiciones en todas las partes del circuito, las que darían las cantidades mínimas de equipo para una extracción desada de zinc.

**Fig.10 Jarosita hacia lixiviación neutra.**

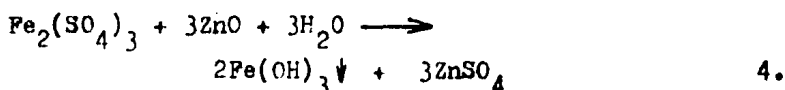
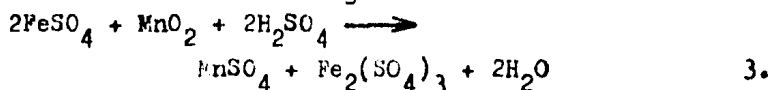
### El Proceso de la Jarosita Integrado.

La siguiente discusión será para el llamado proceso de la jarosita integrado, como el diseño que incluye a la mayor parte de las opciones de los varios procesos. Un diagrama de flujo de este proceso se muestra en la **Figure 11**.

Refiriéndonos a este diagrama, la calcina se lixivia en una mezcla de electrolito gastado y solución ácida que se recircula de la etapa de precipitación de jarosita (1). La solución de lixiviación neutra tiene una composición aproximada de 50-60 g/l de  $ZnSO_4$ , 140-180 g/l de  $H_2SO_4$ , se agrega  $MnO_2$ . La temperatura de operación es cercana a los  $60^{\circ}C$  (4) y el tiempo de contacto varía desde 3 hasta 7 horas (4,7,10). En el curso de esta lixiviación, el zinc presente bajo la forma de  $ZnO$  pasa a la solución (alrededor del 75-80%) como sulfato, ec.10. El  $MnO_2$  óxida las pequeñas cantidades de

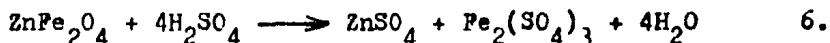


fierro ferroso presentes en solución (1,2,9,10), el pH se mantiene entre 4.5 y 5 (1,4,6), bajo estas condiciones el fierro precipita como  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , (1), acarreado con este

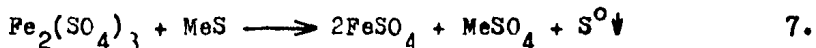


impurezas perjudiciales a la electrólisis. Este precipitado y otros materiales insolubles bajo las condiciones de lixiviación neutra, principalmente ferritas de zinc, forman el residuo de la lixiviación neutra. El residuo y solución se separan, está pasa a el proceso de purificación y electrólisis, aquel para la lixiviación ácida caliente.

El objetivo de está lixiviación ácida caliente es el de disolver las compuestos insolubles de zinc en medio ácido y más particularmente a las ferritas de zinc (4). La extensión del ataque de las ferritas se favorece con incrementos

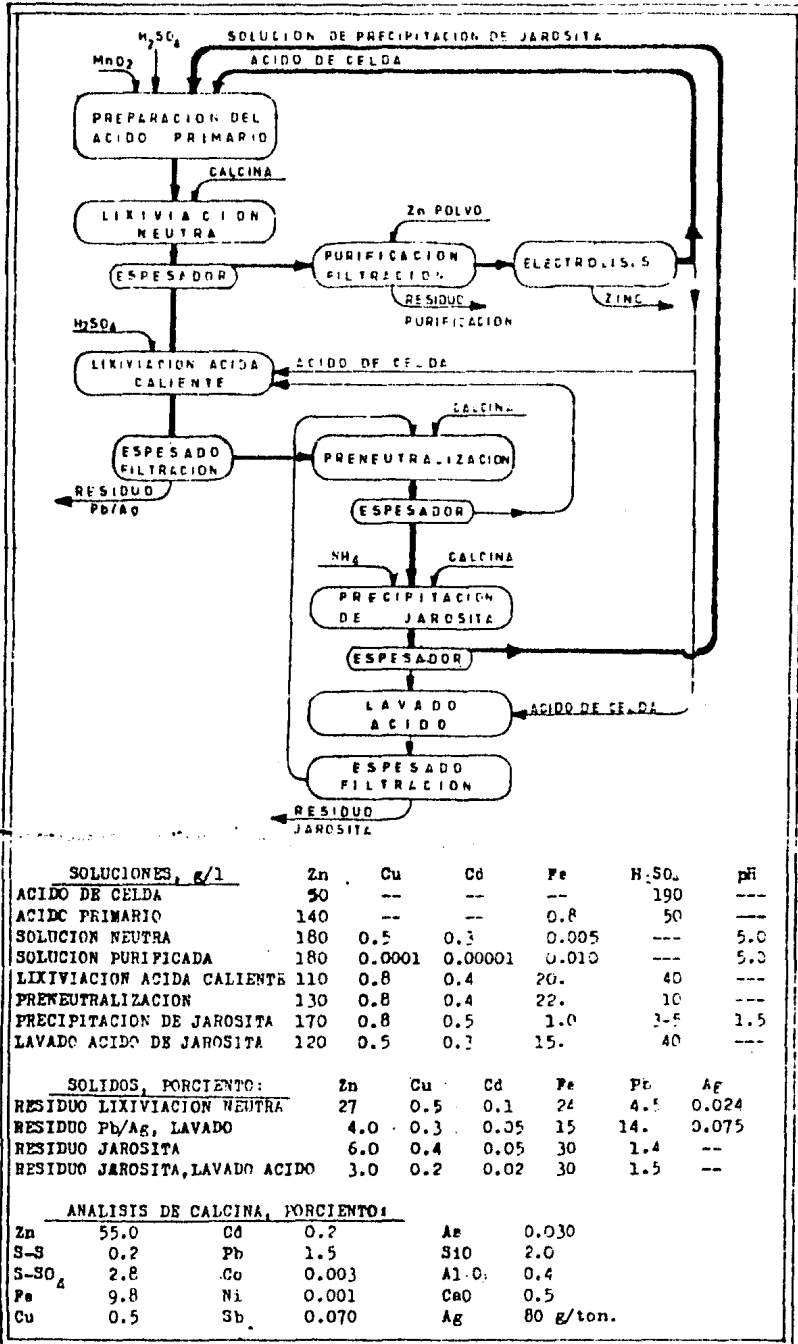


en la temperatura, tiempo de contacto, y concentración de ácido libre. A temperaturas superiores a los  $95^\circ\text{C}$  el fierro ferroso comenzará a formarse significativamente (ec.7), debido a la reacción del sulfato férrico con los sulfuros pre-



sentés en el residuo, la formación excesiva de fierro ferroso debe evitarse, manteniendo la temperatura a menos de  $95^\circ\text{C}$  (6).

La temperatura de operación estará en el rango de  $85-95^\circ\text{C}$ , el tiempo de contacto será de 3 a 6 horas, la acidez inicial estará entre 180-200 g/l de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . En estas condiciones el zinc que no se solubilizó en la primera etapa, y el zinc



( Fig.11 Proceso de la jarosita integrado (10). )



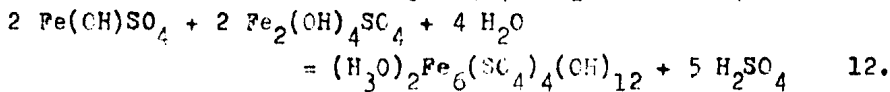
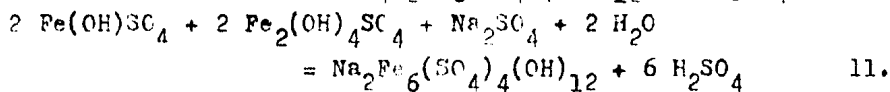
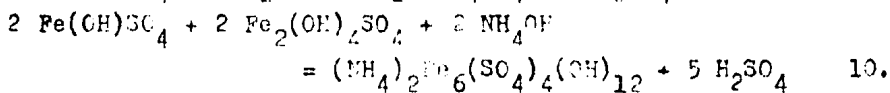
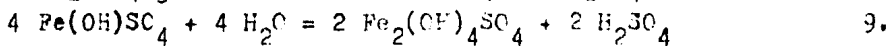
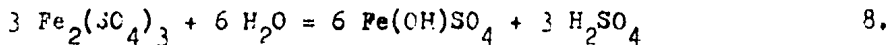
proveniente de las ferritas, pasa a la solución junto con el fierro, ecuación 6. La solución de lixiviación, usualmente consiste de electrolito gastado mezclado con  $H_2SO_4$  concentrado, equivalente al  $SO_4^{=}$  que reaccionará con la jarosita en la etapa de precipitación de esta. La solución que se obtiene con este tratamiento, tendrá una acidez entre 35-40 g/l de  $H_2SO_4$  libre, con está acidez, según algunos experimentos de laboratorio y en planta piloto, el ataque de las ferritas es lo suficientemente rápido, sin embargo, fuera de está proporción, es decir a niveles más bajos que este, disminuirá rápidamente (10). Los residuos sólidos de está etapa, contienen todo el Pb y Ag, una proporción significativa de ZnS junto con otras impurezas que permanecen insolubles en todas las etapas (1,4,6,10). Está solución dependiendo de las condiciones contiene: 35-40 g/l de  $H_2SO_4$  libre, 20-25 g/l de  $Fe^{3+}$ , 110-120 g/l de  $Zn^{2+}$  y se envía a la etapa de preneutralización.

En la sección de preneutralización la solución proveniente de la lixiviación ácida caliente, se neutraliza parcialmente hasta una acidez de 10 g/l de  $H_2SO_4$ , con adición de calcina, solamente el óxido de zinc de está calcina se disuelve, y el residuo ferrítico se recircula a la lixiviación ácida caliente (1). Está preneutralización se realiza para reducir el consumo de calcina en la sección de precipitación de jarosita, debido a que es necesario bajar la concentración de ácido de la solución que entrará a está sección. El pH se controlará a un valor aproximado de 1.5, si la acidez se mantiene en un valor menor que este, ocurre una hidrólisis prematura y la probable precipitación de jarosita de amonio, debido a la pequeña pero significativa

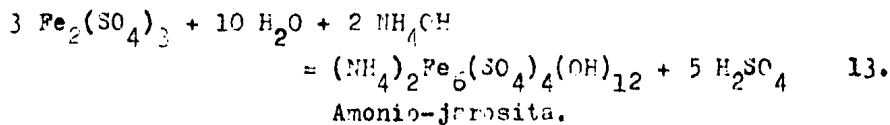
concentración de iones  $\text{NH}_4^+$ , en los licores recirculados de la planta (6).

La solución preneutralizada se envía a la etapa de precipitación de jarosita. Antes de que el agente neutralizante se agregue, para mantener el pH en 1.5 durante la hidrólisis se agrega  $\text{NH}_4^+$  a esta solución para obtener el nivel de concentración de iones  $\text{NH}_4^+$ , lo suficientemente alto, para que se forme el  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$  como el compuesto principal de la jarosita.

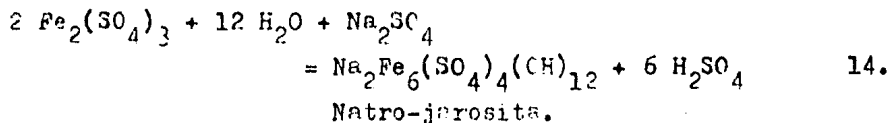
Las reacciones químicas que tienen lugar durante la precipitación de sulfatos básicos pueden resumirse como sigue:



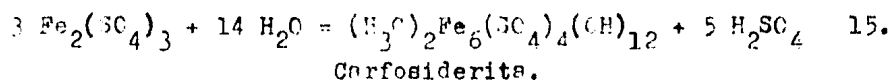
Sumando las ecuaciones (8)+(9)+(10) obtenemos:



(8)+(9)+(11) obtenemos:

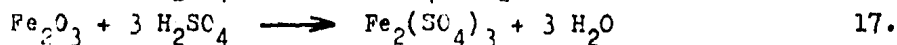
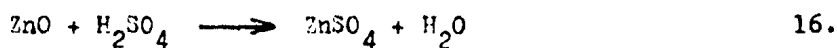


(8)+(9)+(12) obtenemos:

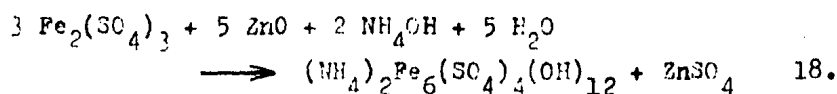


La hidrólisis tiene lugar de acuerdo con las reacciones 8 y 9, se necesita de un periodo inicial para conseguir que se inicie, parece ser un poco lenta (10). La hidrólisis del hierro se puede controlar rápidamente, con la adición de calicina y  $\text{NH}_4$ . Para obtener las condiciones óptimas de precipitación de hierro, con un uso mínimo de reactivos, las adiciones de calicina y  $\text{NH}_4$  se harán en etapas. El proceder de esta manera, de una baja concentración de iones amonio en la solución hidrolizada, esto es importante para evitar una hidrólisis anticipada en la sección de preneutralización, y se puede mantener una velocidad adecuada de precipitación de hierro. La adición de calicina en etapas es también desable, porque evita la formación de óxido férrico hidratado, el que tiende a precipitarse si se añade calicina en exceso.

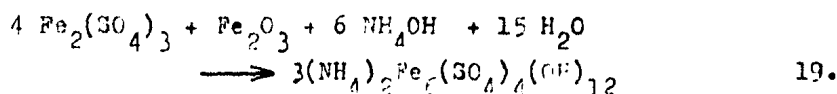
El ácido que se libera durante la precipitación de hierro férrico como jarosita de amonio, se neutralizará (6) para que las reacciones lleguen a completarse. El mejor agente neutralizante es el óxido de zinc puro, pero se puede usar otro material que lo contenga. Cuando los óxidos de hierro solubles están presentes con el óxido de zinc, también toman parte en la precipitación de jarosita (4,6,10), como se muestra a continuación:



13 + 5(16):



3(13) + 5(17):



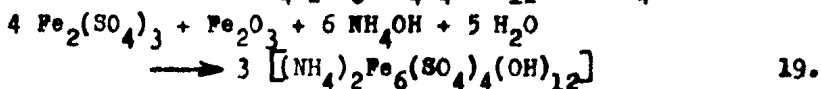
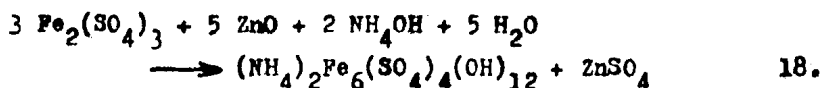
Para obtener una buena precipitación de jarosita es necesario constatar que la operación se efectúa en caliente, a una temperatura entre 90-95°C y depende de dos cosas (4):

- Por una parte, la presencia de iones alcalinos, estos pueden agregarse bajo la forma de sulfato, en el caso del sodio, en cuanto al ión amonio se introduce directamente por insuflación de  $\text{NH}_3$  gaseoso. El consumo de iones alcalinos necesarios para la formación de jarosita, puede calcularse estequiométricamente de acuerdo con las reacciones, pero es alrededor del 10% de la cantidad de fierro a precipitar (1,4,6,10).
- Por otra parte, es necesario neutralizar la acidez preexistente, y el ácido que se produce en el curso de la formación de jarosita, esta neutralización se puede realizar con óxido de zinc, este se puede utilizar bajo la forma de calcina, hasta un pH de 1.5, el que es necesario mantener durante la operación, el óxido de zinc reaccionará, las ferritas de zinc prácticamente no reaccionan, con esto se logra una buena solubilización del óxido de zinc del mineral, pero habrá ferritas insolubles. También se puede utilizar el mineral sinterizado, este se caracteriza por tener una gran reactividad de disolución en medio sulfúrico, por una parte, y por el hecho de que el fierro está bajo la forma de óxido, no ligado al zinc, por otra parte.

La solución obtenida de la etapa de precipitación de jarosita tendrá una composición aproximada de 150-170 g/l de Zn, 0.5-1.5g/l de  $\text{Fe}^{3+}$ , 2-3g/l de  $\text{Fe}^{2+}$ , 3-5 g/l de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0.5g/l de  $\text{NH}_4^+$  y se recircula a la etapa de lixiviación neutra.

Los sólidos contienen aproximadamente 4.6% de Zn total, 32% de Fe, 1.5% de Pb, 35% de  $\text{SO}_4^{=}$ , 2.3% de  $\text{NH}_4^+$ .

La pérdida de zinc después de la filtración y lavado de la jarosita se encuentra bajo dos formas. Por una parte el zinc soluble, en donde el contenido será tanto más bajo luego que se haga un buen lavado, y esto depende en parte de la calidad del filtro utilizado y de la buena cristalización de la jarosita; por otra parte, el zinc insoluble proveniente de la calcina sin atacar y principalmente de las ferritas. Como se puede observar en las ecuaciones(18 y 19) siguientes en el caso de utilizar mineral tostado (ec.18) el rendimiento de zinc será ligeramente inferior al que se obtiene cuando se utiliza sinter de zinc(10), ec.19. La solubilidad en



medio ácido del fierro de un concentrado de zinc sinterizado es alrededor del 90%, lo que no es tolerable en la producción hidrometalurgica de zinc normal, su aplicación con fines neutralizantes en la precipitación como jarosita de las grandes cantidades de fierro disueltas, es adecuada para el problema de la recirculación del fierro (10).

Para evitar el problema de la pérdida de zinc, debida a la calcina que no se disuelve, se introduce la etapa de Lavado Acido de la Jarosita. En está la acidez y la temperatura, durante el lavado ácido, son similares a las de la lixiviación ácida caliente, son estas suficientes para disolver la ferrita de zinc de la calcina residual, mezclada con la jarosita, las jarositas son insolubles en medio ácido y no se atacarán, después del tratamiento del lavado ácido del residuo jarosita, este se vuelve de color amarillo puro, el

color de los jarositas (4,10). La recuperación de zinc se incrementa en 1.5-2.5 net con el lavado ácido del residuo jarosita, también se obtiene para Cu y Cd, considerables aprovechamientos en su recuperación (10).

Después de este tratamiento la solución se recircula a la etapa de preneutralización o/a la de precipitación de jarosita, con una composición aproximada de 120 g/l de Zn, 0.5 g/l de Cu, 0.3 g/l de Cd, 15 g/l de Fe, 40 g/l de  $H_2SO_4$ . Los sólidos tienen una composición aproximada de 3.0% de Zn, 0.2% de Cu, 0.02% de Cd, 30% de Fe, 1.5% de Pb, y se desechan.

Este residuo contiene jarosita (79%), ferrita de zinc (6%), sulfato de plomo (3%), sulfato de zinc (6%), sulfuro de zinc (1%), sílice (2%) principalmente junto con pequeñas cantidades de otras impurezas que dependen del tipo de materia prima tratada. Se realizaron algunos tratamientos químicos con miras a la recuperación de los materiales no ferrosos y el hierro en una forma útil. Algunos de estos son:

- Postación sulfatizante seguida por lixiviación de las sales solubles y producción de óxido férrico puro.
- Descomposición térmica y producción de óxidos de hierro.
- Descomposición hidrotérmica para formar óxidos de hierro y recuperar sales solubles.
- Disolución de metales como cloruros y recuperación de la solución, con recuperaciones de óxido de hierro como pigmento, (24).
- Fusión en horno eléctrico (25).

Con estos tratamientos se observó que una modificación importante sería la producción de jarosita con un bajo contenido de metales no ferrosos, de tal manera que el hierro presente en este precipitado se recupere de manera rápida.

### Posible producción de jarosita pura.

En la discusión anterior mencionamos que una de las líneas de desarrollo del proceso está orientada a incrementar la recuperación de zinc así como al mismo tiempo la del plomo y plata. Esto se puede llevar a cabo al reemplazar la calcina como material neutralizante en la etapa de precipitación de jarosita, así se evita tener residuos de calcina en el precipitado de jarosita.

### Uso de caliza (limestone) para preneutralización.

Una alternativa para la calcina como material neutralizante es la caliza ( $\text{CaCO}_3$ ). Está agrega yeso al residuo jarosita, aumenta la eliminación de sulfatos en el circuito de la solución, además del que se elimina por la precipitación de jarosita, esto puede ser útil, porque permite aumentar la cantidad de ácido concentrado agregado en la etapa de lixiviación ácida caliente, lo que permitiría una lixiviación

más intensa, o un aumento en la capacidad de la planta, el que puede utilizarse si se dispone de un residuo almacenado. Se desarrolló un método (21,14) para utilizar caliza indirectamente, el Proceso de Precipitación Selectiva de Zinc (S.Z.P.P.), como una alternativa para la separación electrolytica de zinc del electrolito gastado, antes de descartar la solución para los propósitos de eliminación de impurezas solubles como Mn

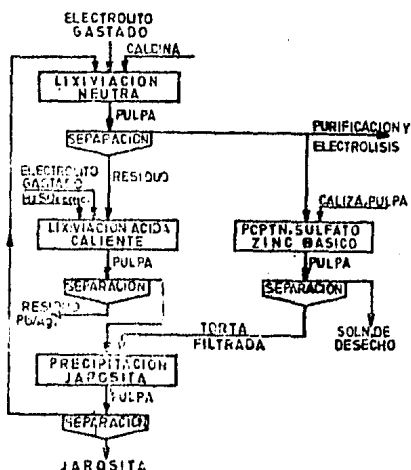
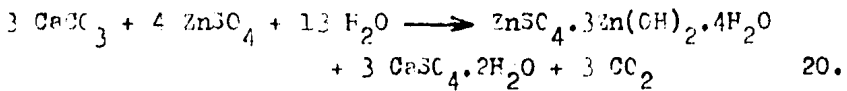


Fig.12 Eliminación del sulfato de zinc básico de la corriente de desecho.

Fig. 11, del circuito de la planta de zinc. En este proceso la solución de sulfato de zinc se hace reaccionar a temperatura entre 50°C y el punto de ebullición de la solución, con caliza a un pH alrededor de 6-5 de modo que el sulfato de zinc básico se precipite,



por este medio el contenido de zinc puede reducirse aproximadamente a 1 g/l, con las impurezas residuales en solución.

Una segunda aplicación es con objeto de disminuir la cantidad de agua de lavado necesaria para la precipitación de sulfatos de zinc básicos partiendo del filtrado del lavado de la jarosita u otros residuos y el reuso de la solución dezincada para el lavado del residuo. En este tipo de aplicación se dispone del sulfato de zinc básico como material neutralizante, y se usa convenientemente en la etapa de precipitación de jarosita, caso en el que la cantidad de caliza necesaria se reduce. Con una planta lo suficientemente grande de P.S.Z., la caliza se puede reemplazar completamente por el sulfato de zinc básico. En este caso se obtiene un residuo jarosita, el que estará libre de plomo y plata, y solamente contendrá zinc en la solución arrastrada. Este, sin embargo, contiene peso equivalente a la caliza utilizada en

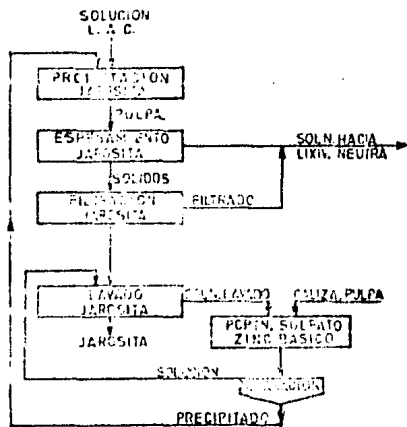


Fig.13 Eliminación del sulfato de zinc básico del circuito de lavado.

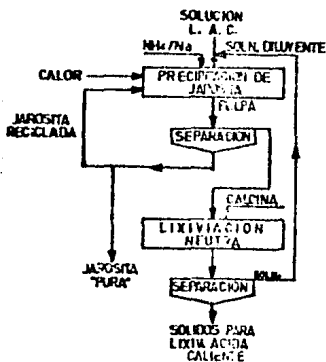


la formación del sulfato de zinc básico, y esto incrementa el volumen del residuo considerablemente. No obstante, las recuperaciones de Zn, Cu, Cd, Pb, Ag, se incrementan bastante y residuo de jarosita es más aceptable al medio ambiente. Las Figuras 12 y 13 muestran dos diagramas de flujo que incorporan las dos formas de utilizar el procedimiento de F.S.M.

### Precipitación de jarosita sin neutralización.

Otros trabajos se realizaron con objeto de tratar de disminuir la cantidad de o evitar el uso de agente neutralizante en la etapa de jarosita. Estos incluyen el ajuste de la composición de la solución antes de la etapa de precipitación de jarosita. Esto se puede llevar a cabo por varios medios, por ejemplo, al bajar la temperatura de la solución de la lixiviación ácida caliente, es posible neutralizar el ácido, bajándolo a una acidez de casi 5 g/l, sin precipitación previa de jarosita. Esto proviene del aumento de la solubilidad de la jarosita a temperaturas más bajas y de la velocidad de reacción más lenta.

Los sólidos que no se disuelven pueden separarse y recircularse a la lixiviación ácida caliente, la solución pasa a la precipitación de jarosita y se calentará a 95°C antes o en la etapa de precipitación. Otros medios de ajuste de la composición de la solución consiste de diluciones de la solución de lixiviación ácida caliente con solución de sulfato de zinc, Figura 14, con una concentración de fierro y ácido muy bajas, es posible



**Fig.14 Producción de jarosita "pura" utilizando dilución y reciclado de la jarosita.**

varias combinaciones de enfriamiento, preneutralización y dilución.

La solución después del ajuste de la composición por uno u otro de los medios posibles, entonces se lleva a una temperatura cercana a los 95°C, esto puede llevarse a cabo por ejemplo, por intercambio de calor con la solución de lixiviación ácida caliente, Fig.15,

la que se enfriaría con esto, o con el uso de vapor directamente, o en un intercambiador de calor. La solución caliente se envía a el reactor en donde se agrega el NH<sub>4</sub> o los iones complejantes usuales. También es fundamental que el reciclaje de la jarosita ayude en la precipitación del fierro. Como se forme la jarosita, se generará

ácido, y con el tiempo la reacción virtualmente cesa, la cantidad de fierro precipitado depende de la concentración

inicial de fierro férrico y ácido libre. Si está es, digamos 15 g/l de Fe<sup>+3</sup> y 5 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> el fierro puede reducirse hasta 5 g/l, la acidez se elevará a casi 20 g/l.

Algunas de las ventajas de estos procesos son:

- Recuperaciones totales de Zn,Cu,Cd,Pb,Ag de la calcina se incrementan en forma significativa.
- El peso de jarosita se reduce.
- El residuo jarosita será más aceptable al medio ambiente.

La principal desventaja es que requiere equipo extra,

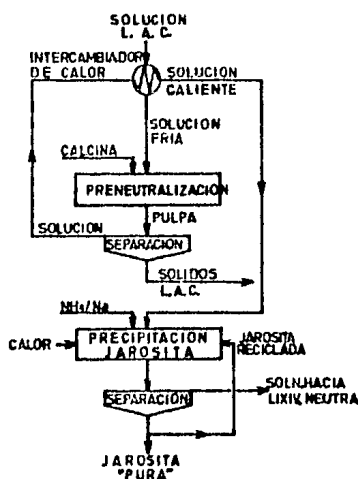


Fig.15 Producción de Jarosita "pura" usando enfriamiento, preneutralización y reciclaje de la jarosita.

incluyendo los intereses directores de calor y el tamaño de algunas plantas puede aumentar.

Se hicieron estimaciones (21) comparando una planta que usa el proceso "normal" y el nuevo procedimiento, con una producción de 100,000 ton de Zn/año. Los resultados son:

	<u>Proceso Nuevo.</u>	<u>Proceso Normal.</u>
Recuperación total de Zn	99%	96.2%
Concentrado (53.6% Zn) t.p.a.	188,452	193,937
Fracción de calcina para pptn. jarosita	0	29%
Residuo Pb, t.p.d.	40	29
Producción de jarosita, t.p.d.	119	129
Análisis del residuo jarosita:		
Zn total (%)	1.25	7
Zn soluble en agua (%)	1.0	1.0
Fierro (%)	34.1	32.5
Plomo (%)	0.05	3.16
Cadmio (%)	0.001	0.06

El objeto de la etapa de lixiviación ácida caliente es el tratar más residuo que en la lixiviación neutra, esta parte de la planta es más grande para el nuevo proceso. También la planta de precipitación de jarosita es más grande porque la velocidad de precipitación es más baja. Deberá notarse que una pequeña cantidad de material neutralizante en esta etapa puede ser una reducción significativa en el tamaño de la planta necesario (Figura 16), el nivel de fierro en la solución será más bajo y se eliminará más fácilmente. El uso de algún sulfato de zinc básico de una planta de precipitación selectiva de zinc en conjunto con el proceso de ajuste de composición de la solución podría resultar en una planta muy económica. Las figuras 14 y 15 mues-

tran dos rutas fundamentales en las que el nuevo proceso puede usarse.

El producir jarosita "pura" por los nuevos procesos puede conducir a la producción de un material adecuado para

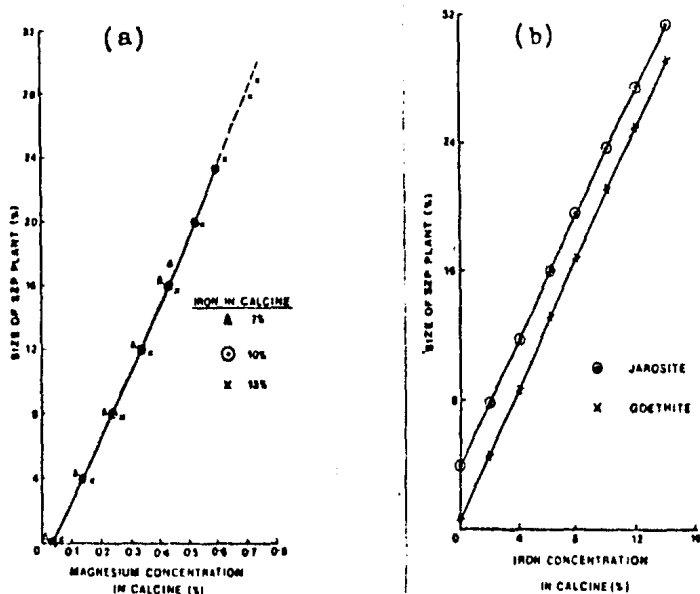


Fig.16 (a) Tamaño de una planta de P.S.Z. en función de las concentraciones de Mg y Fe en la calcina.

(b) Tamaño de una planta usando la caliza necesaria para reemplazar por completo a la calcina como agente neutralizante para la precipitación de hierro como jarosita o goetita (21).

la manufactura de acero. Algunos procesos que se investigan con este fin, los cuales mostrarán resultados prometedores incluyen calcinado, sinterizado e hidrólisis térmica, en todos los casos se forman óxidos de hierro.

En general algunas de las ventajas del Proceso de la Jarosita incluyen:

- El proceso es bastante simple y puede integrarse fácilmente en plantas nuevas o en las ya existentes.
- El precipitado se espesa y filtra rápidamente; con bajos

Las pérdidas de zinc asociadas con la precipitación de jarosita, se han alcanzado velocidades de filtración de 5-15 ton residuo/m<sup>2</sup>.día.

- Pueden obtenerse eliminaciones de fierro de un 90-95%, si la solución de entrada contiene 35 g/l de Fe, la solución final contendrá 2-3 g/l de Fe.
- Pueden controlarse ambos álcali y sulfato en el circuito.
- Son relativamente pequeñas las cantidades necesarias de álcali y la cantidad teórica posteriormente se reduce por la substitución de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> por álcali. En la práctica solo se requiere de 0.05-0.08 ton NH<sub>4</sub>/ton Fe.
- Relativamente bajas necesidades de neutralización, porque el proceso opera a un pH de 1.5, hay menos ácido libre para neutralizar.
- Opera a presión atmosférica, usando equipos de procesos hidrometalurgicos convencionales.
- Son altas las recuperaciones de Zn,Cu,Cd,etc., (por ejemplo es relativamente selectivo para fierro) y es posible producir un residuo bajo en fierro adecuado para la recuperación de plomo y plata.

Las desventajas de este proceso incluyen principalmente

- La necesidad de adquirir álcali.
- El bajo contenido de fierro del residuo (35-40% Fe) y el alto volumen de residuo, acompañado con sus costos de disposición.
- El Fe<sup>2+</sup> que se produce por reacción de la solución caliente con sulfuros residuales no se elimina. Porque la solución es ácida, y el ión Fe<sup>2+</sup> sólo se oxidaría lentamente con aire.
- Problema potencial del medio ambiente causado por la disposición de sulfatos básicos; la lixiviación en medio

amoniacal, bajo ciertas condiciones, puede ser especialmente molesta.

-Control cerrado del proceso, especialmente del pH, es necesario.

#### Usos

El Proceso de la Jarosita tiene un amplio uso en la industria del zinc electrolítico, plantas que usan el proceso y sus capacidades nominales son:

	<u>Capacidad Nominal</u> <u>Toneladas x Año.</u>
Asturiana de Zinc S.A., España, Fig.17	200,000
BUDELCO, Holanda, Fig.18	150,000
Canadian Electrolytic Zinc, Canada	205,000
Compagnie Royales Asturienne des Mines, Francia, Fig.19	120,000
Electrolytic Zink Co. of A'lasia Ltd., Australia, Fig.20	210,000
Hemjska Industrija Zorka, Yugoslavia	30,000
Korea Zinc, Corea	50,000
Met-Mex Peñoles, México, Figs. 21,22	100,000
Norzink A.S., Noruega, Fig.23	85,000
Outokumpu Oy, Finlandia, Fig,24	160,000
Preussag-Wesser-Zink, Alemania	110,000
Sulfacid, Argentina	30,000
Societe de Prayon, Belgica	60,000
Texasgulf, Canada	120,000
Toho Zinc, Japón	140,000

En las figuras 17 a 24 se muestran algunos diagramas de flujo de plantas que utilizan este proceso de tratamiento de residuos.

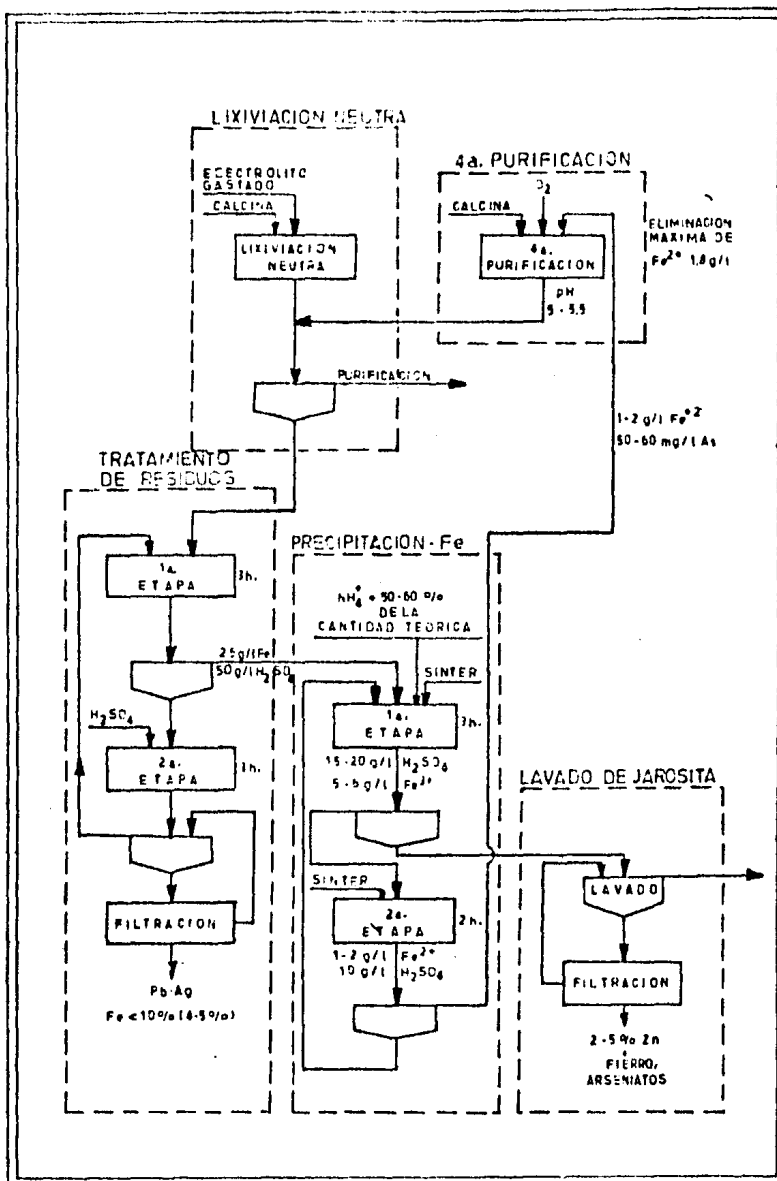


Fig.17 Diagrama de flujo del proceso de lixiviación y tratamiento de residuos por el Proceso de la Jarosita de la Cía. Asturiana de Zinc S.A., España (2,4).

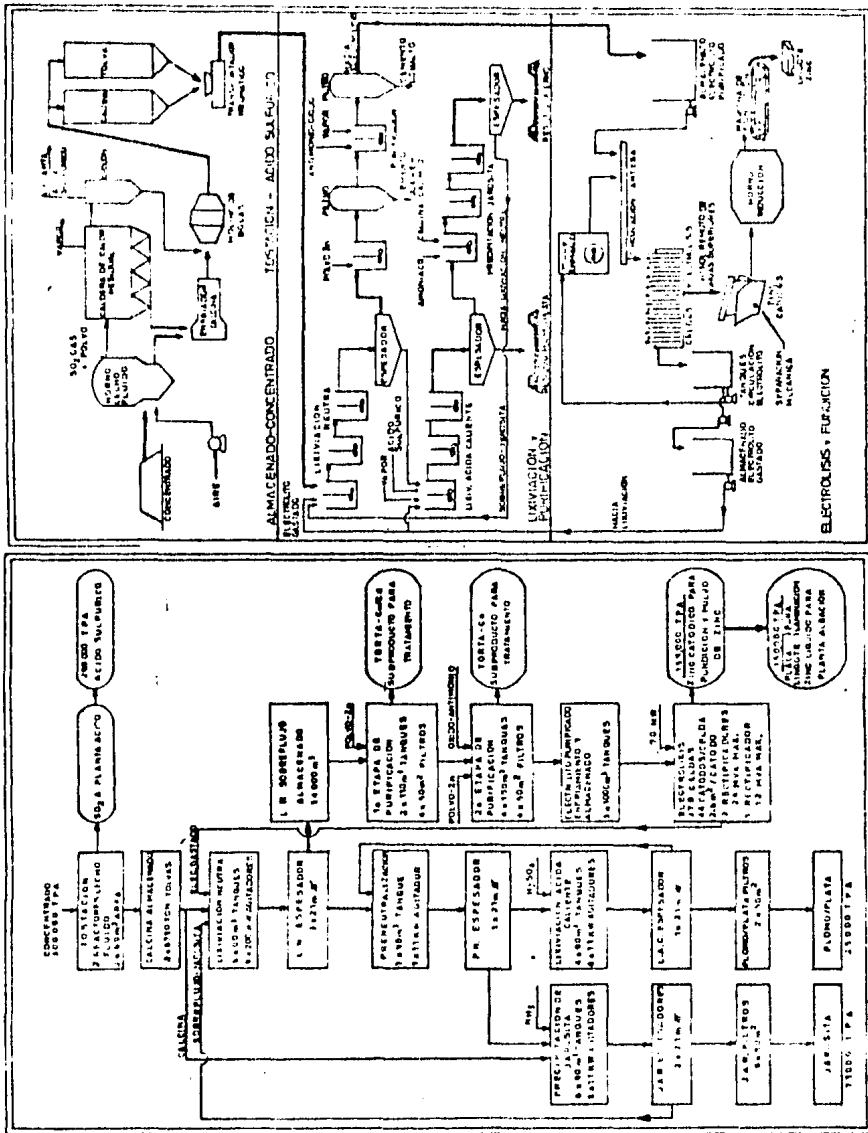


Fig.18 Diagrama de bloques y esquema simplificado del proceso de la Planta de Zinc Electrolítico BUDELCO (5).



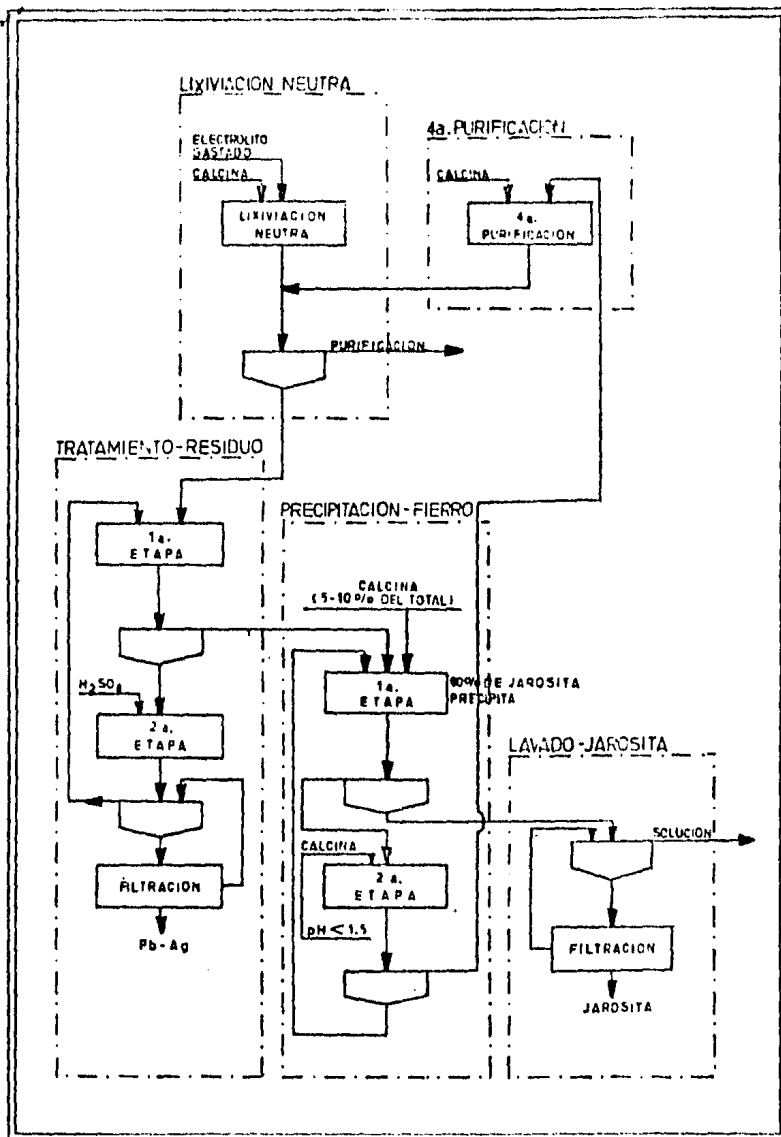


Fig.19 Diagrama de flujo del proceso de lixiviación y tratamiento de residuos por el Proceso de la Jarosita de la Cía. Royal Asturienne des Mines, Francia (4).



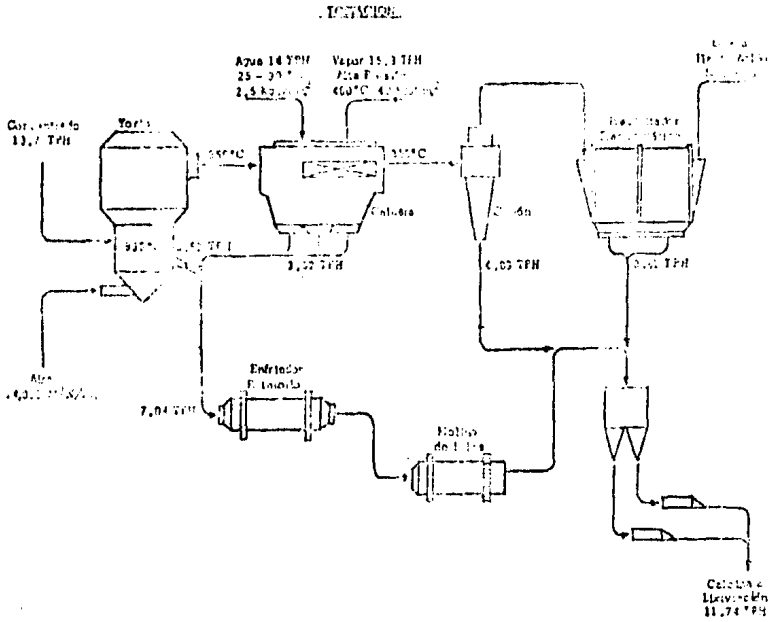


Fig.21 Diagrama de flujo simplificado de los procesos de Tostación y Lixiviación de la Cía. Met-Mex Peñoles, México (7).

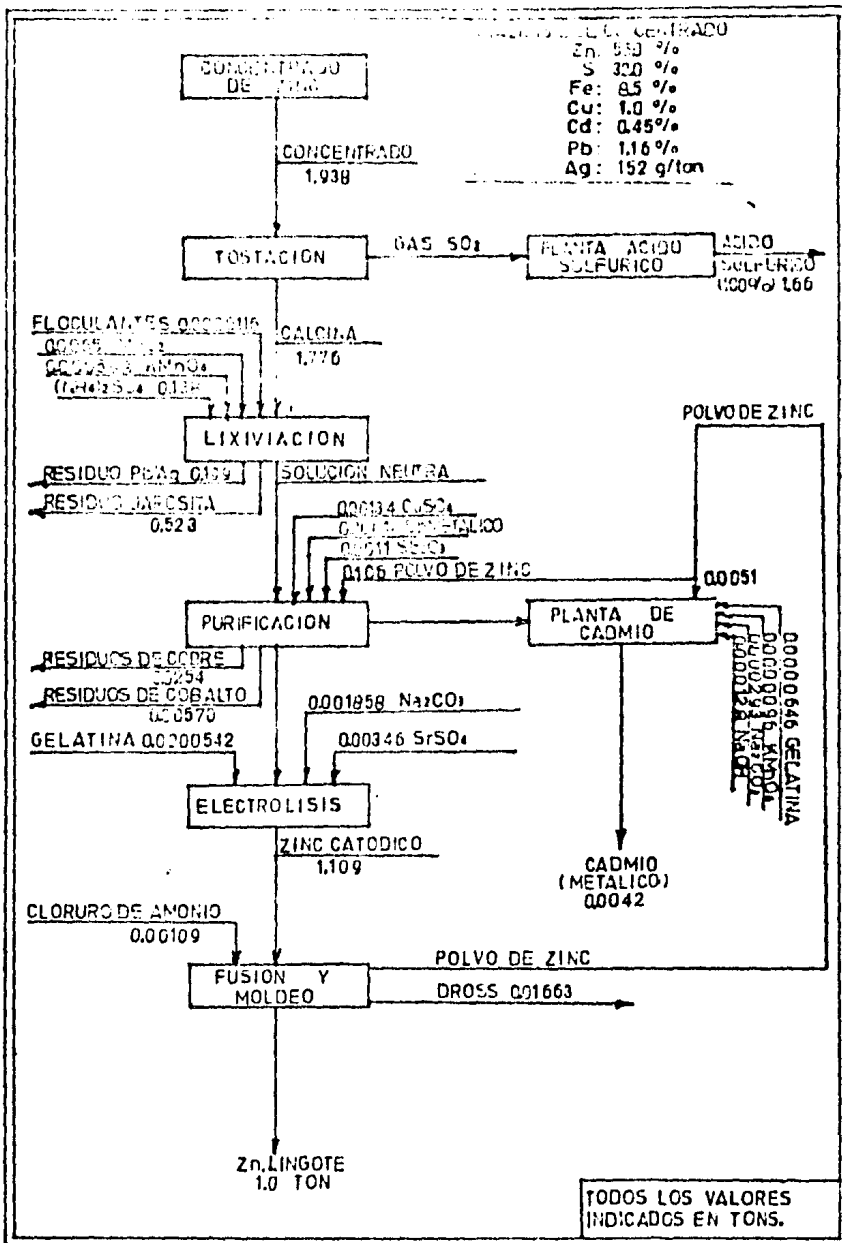
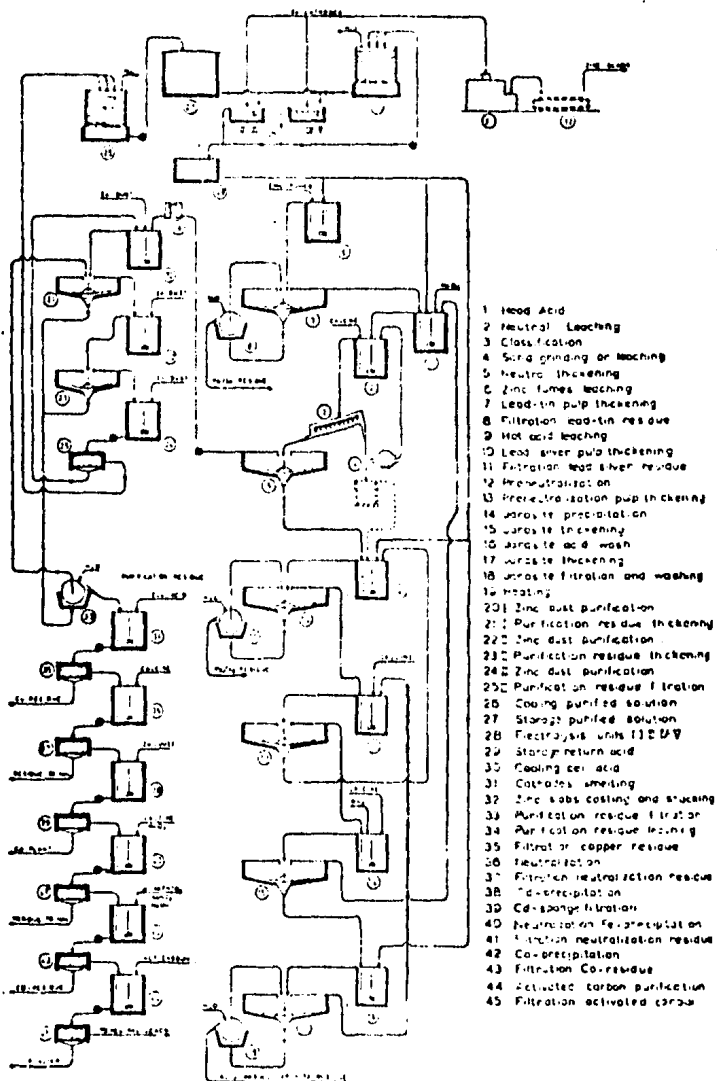


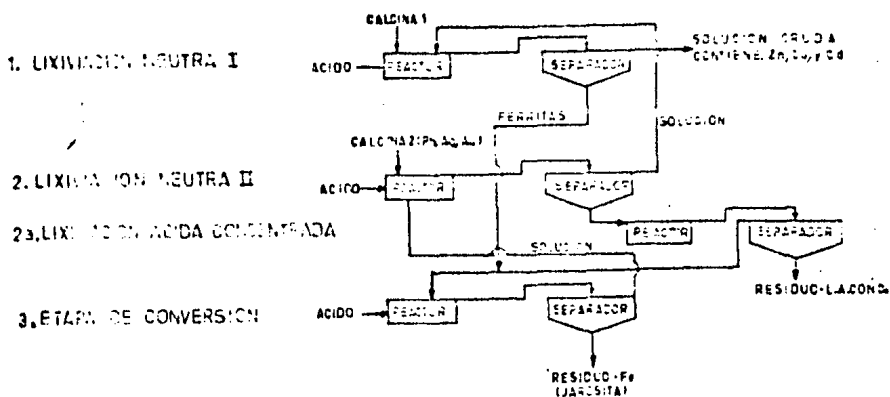
Fig.22 Diagrama de bloques de la Planta de Zinc Electrolytico. de la Cía. Met-Mex Peñoles, México (7).

ELECTROLYTIC ZINC PLANT OF DET NORSKE ZINKKOMPANI



- Flowsheet D.N.Z. from 1971. Complete Jarosite Process Integrated.

Fig.23 Diagrama de flujo del Proceso de la Jarosita Integrado de la Cía. Norzink A.S., Noruega (10).



**Fig.24 Diagrama de flujo del tratamiento de residuos por el proceso de conversión (lixiviación de ferritas y precipitación de jarosita en una sola etapa), de la Cía. Outokumpu Oy, Finlandia.**

## 2.2 EL PROCESO DE LA GOETITA.

El proceso de la goetita que se usa convencionalmente fué desarrollado por la So. de Vieille Montagne (1,3,9,11, 28-30,33). Un diagrama de flujo de este proceso se muestra en las figuras 26 y 27.

El residuo se lixivía durante 4 a 8 horas, con electro-lito gastado. La concentración de ácido al final de la reacción está entre 20 y 40 g/l de  $H_2SO_4$ . La temperatura es de 90-95°C. Se obtiene un residuo a base de plomo, el que contiene plomo, plata y estaño con un peso total de una tercera parte del material tratado. Se separa por decantación y filtración, y se lava antes de mandarse a la fundición para plomo. El licor de la lixiviación ácida caliente contiene Zn,Cu,Cd,Fe,As,Ge,Co, y Ni, con un rendimiento de disolución superior al noventa por ciento. El noventa por

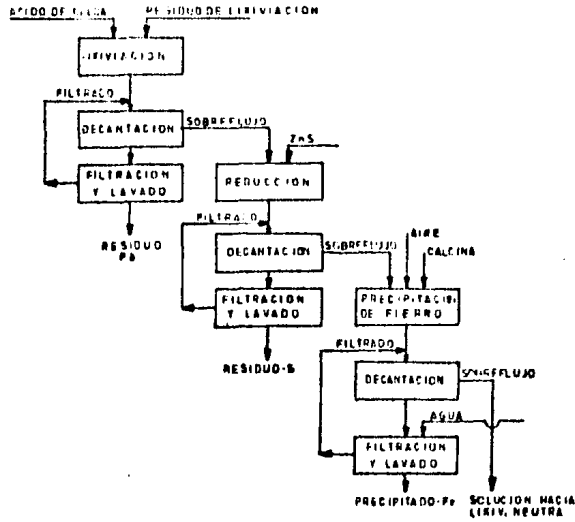
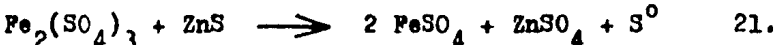


Fig.25 Tratamiento hidrometalurgico para los residuos de lixiviación de la electrólisis del zinc en tres pasos (11).

ciento del hierro soluble está como hierro férrico. Este licor pasa primero a una etapa de reducción, en donde el  $Fe^{3+}$  se reducirá a  $Fe^{2+}$ , por reacción con el concentrado de sulfuro de zinc (11), de acuerdo con la siguiente ecuación:



Es necesario un exceso del 10 al 30% de la cantidad teórica de sulfuro de zinc para reducir el hierro de acuerdo con la reacción anterior. La temperatura está entre los  $90^{\circ}C$  y el punto de ebullición de la solución. La etapa de reducción no requiere de más de cuatro horas para que sea completa. El residuo contiene el precipitado de azufre y el sulfuro presente en el concentrado, que no se disolvió en la reacción. El residuo se separa por decantación y filtración y se envía a la planta de tostación. El peso de este residuo es aproximadamente la mitad del peso del concentrado de zinc

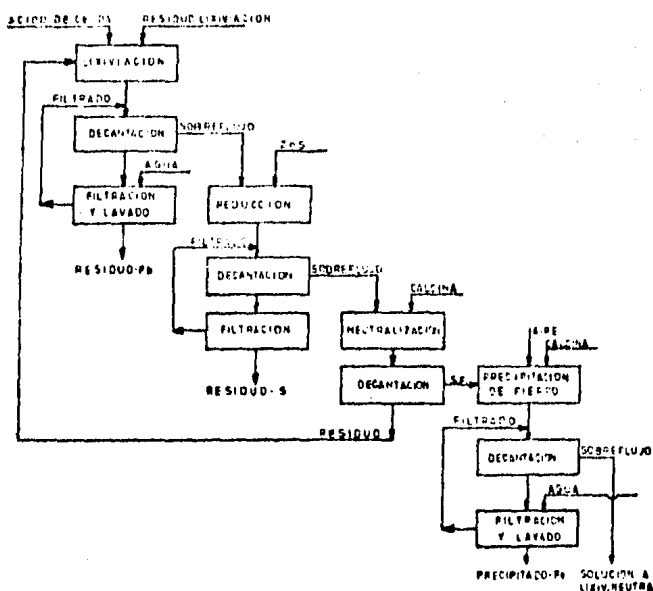


Fig.26 Tratamiento hidrometalurgico para los residuos de lixiviación de la electrólisis del zinc en cuatro pasos (11).

empleado. La acidez de la solución permanece de 20-40 g/l de  $H_2SO_4$  como se obtiene de las primeras etapas de lixiviación, y es necesario que se neutralice con calcina.

La solución se preneutraliza hasta un pH de 2, o hasta 3 a 5 g/l de  $H_2SO_4$  con calcina. El residuo ferrítico de la preneutralización, se separa y recircula a la etapa de lixiviación ácida caliente, con está recirculación del residuo se incrementa la recuperación de Pb y Ag en el residuo que se separa de la lixiviación ácida super-caliente. La solución se envía a la etapa de oxidación y precipitación de hierro férrico.

Está etapa se lleva a cabo a 90-95°C, para oxidar el  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$  este se hidroliza y precipita como cristales de goetita, ecuación 22:





La precipitación de fierro se puede realizar en menos de una hora, pero la reacción se continua de 5-7 horas, con objeto de disolver la mayor parte del zinc de la calcina que se agrega con fines neutralizantes.

La naturaleza del precipitado de fierro varia de acuerdo a el pH de precipitación. Pero operando a un pH alto, un 50% del fierro precipitará junto con una buena eliminación de las impurezas perjudiciales como As, Sb, In, Ge, y fluoruros. Siguiendo a la precipitación del fierro una separación sólido-líquido, la solución se recircula a la lixiviación neutra y el precipitado de goetita más calcina sin disolver se desechan.

Un proceso un poco similar, el que no se uso comercialmente, lo desarrollo la Electrolytic Zinc Co. (3), Figura 27. En este proceso el  $\text{Fe}^{+3}$  se precipita directamente, sin reducción previa como un óxido férrico hidratado, la forma exacta de este precipitado de fierro no se ha determinado, pero no es goetita, está en forma cristalina y se separa rápidamente de la solución. Esta precipitación se efectua controlando la concentración de  $\text{Fe}^{+3}$  en el licor que se envía a el reactor de precipitación contínuo, donde la concentración de  $\text{Fe}^{+3}$  deberá mantenerse a un valor más bajo de

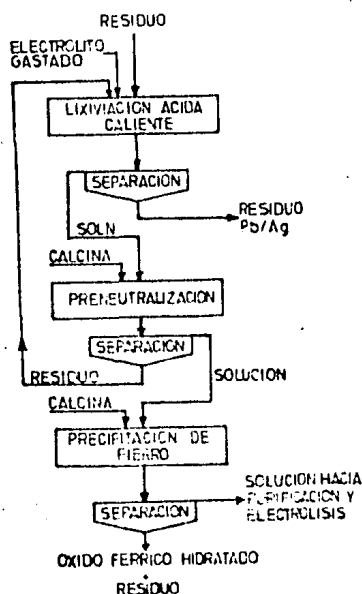
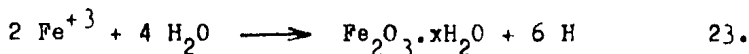


Fig.27 Precipitación de óxido férrico hidratado. Proceso de Electrolytic Zinc Co. (1,3).

1 g/l, la temperatura es de 70-90°C, y el pH se mantiene en 2.8 por adición de calcina como agente neutralizante. La reacción es:



Comparando la ecuación 22 con la ecuación 23, en esta última se produce más ácido con este proceso y por consiguiente las necesidades de neutralización son más grandes y las pérdidas de zinc debidas a la calcina que no se disuelve, probablemente son más grandes en este proceso.

#### Ventajas del Proceso de la Goetita:

- buena precipitación de fierro,  $\text{Fe}_{\text{final}}^{+3} < 1 \text{ g/l}$ .
- excelentes propiedades de filtrabilidad, con velocidades tan altas como  $500 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  o  $12 \text{ ton.m}^{-2}.\text{día}^{-1}$ .
- residuos aparentemente estables.
- posibilidad de eliminar fluoruros de la solución.
- para nada necesitamos agregar álcalis, en comparación con el proceso de la jarosita.
- forma del precipitado, es un óxido.
- contenido de fierro en el precipitado ( $\approx 63\%$ ).

#### Las desventajas de este proceso incluyen:

- la necesidad de reducir y oxidar el fierro en la modificación de Vieille Montagne.
- se necesita una mayor cantidad de agente neutralizante en el proceso propuesto por Electrolytic Zinc.
- aparece un control de pH más estricto, muy necesario para las posteriores operaciones del proceso.
- los residuos de goetita incluyen cationes y aniones (por ejemplo 12% de  $\text{SO}_4$  y 6% de Cl) y estos podrían separarse durante el almacenamiento del residuo.

Este proceso se utiliza en varias plantas, su más reciente aplicación es en la planta de Metallurgie Hoboken

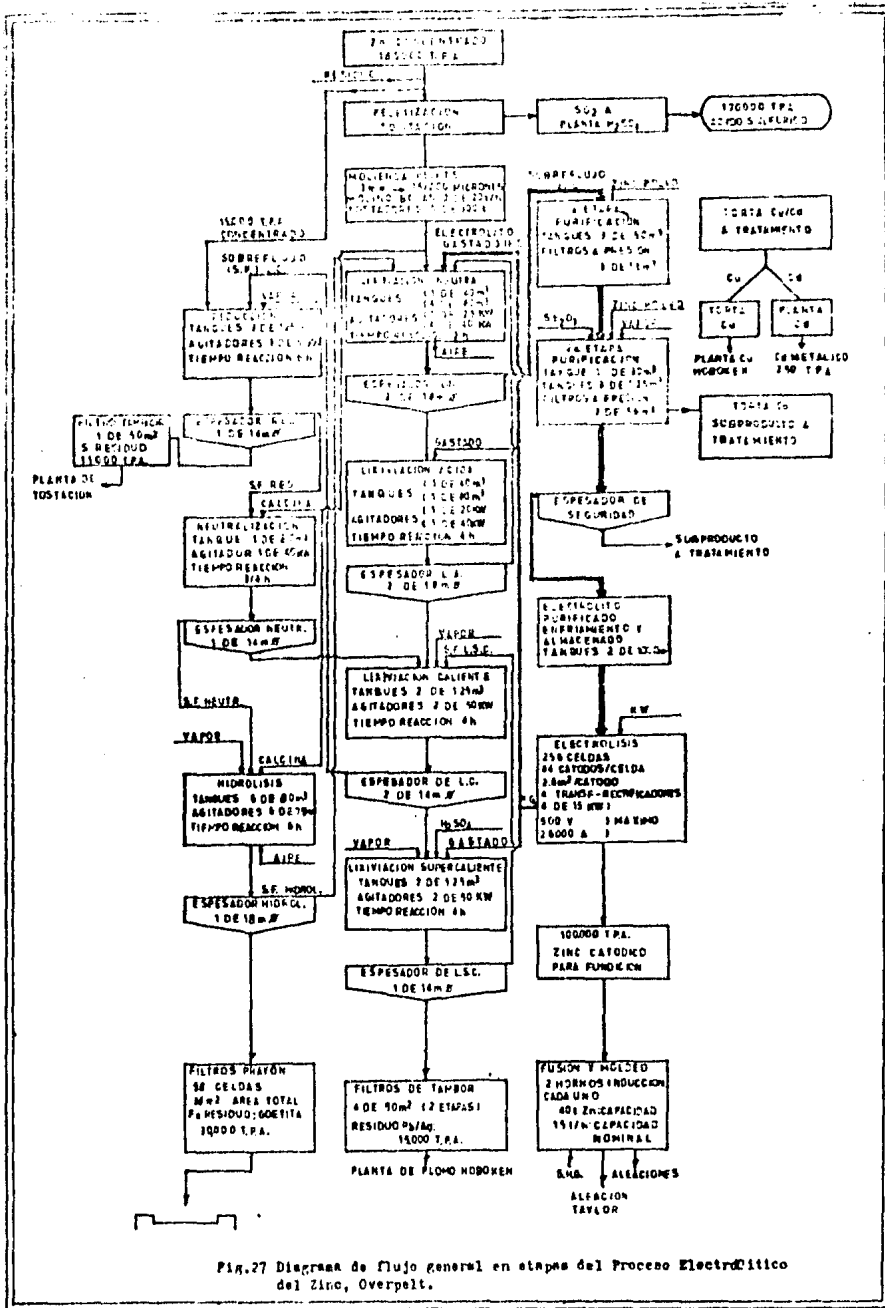
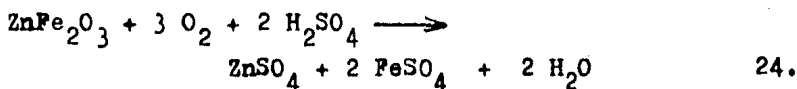


Fig.27 Diagrama de flujo general en etapas del Proceso Electroquímico del Zinc, Overpelt.

Overpelt en Belgica, Figura 28, está planta de construcción reciente comenzó a operar en 1974 la producción de zinc electrolítico dejando en 1975 totalmente la producción de zinc por el proceso de retorta horizontal (9); en la National Zinc Company en U.S.A., Figura 29, en está también se incorporó para el tratamiento de los residuos de lixiviación de concentrados de zinc en 1978 (30); y en la Balen Plant of S.A. Vieille Montagne en Balen, Belgica, en donde se desarrolló el proceso (19) y su diagrama es similar al de la Figura 28.

### 2.3 EL PROCESO DE LA HEMATITA.

La precipitación de hierro como hematita ( $Fe_2O_3$ ) del tratamiento de los residuos de la lixiviación neutra, se práctica en la Akita Zinc Co., en Japón. Un diagrama de flujo de este proceso se muestra en la Figura 30, (1,3). El residuo ferrítico del circuito de lixiviación principal es relixiviado con electrolito gastado, complementado con  $H_2SO_4$  concentrado, en presencia de  $SO_2$ , para atacar las ferritas de zinc. La reacción (ec.10) se lleva a cabo a  $95-100^\circ C$ , en autoclaves forradas de plomo y ladrillo resistente al ácido, a una presión de 0.2MPa ( $2\text{ kg/cm}^2$ ). La ferrita se disuelve rápidamente en presencia de  $SO_2$  y el hierro pasa a la solución como  $Fe^{+2}$ , ecuación 24:



separando el exeso de  $SO_2$  de la solución y eliminandose el  $Cu$  como sulfuro por precipitación con  $H_2S$  (ec.25). La solución contiene alrededor de 90 g/l de Zn, 60 g/l de  $Fe^{+2}$  y 20 g/l de  $H_2SO_4$ , pasa a dos etapas de preneutralización con

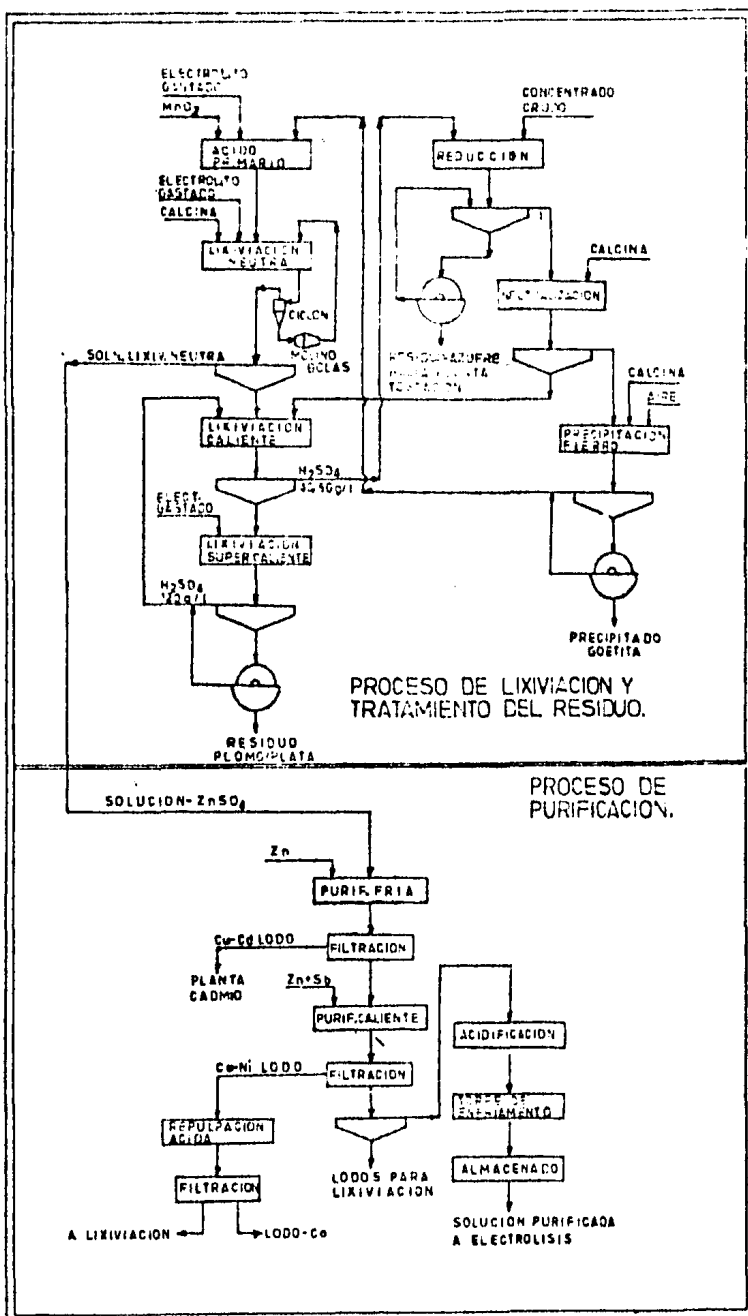
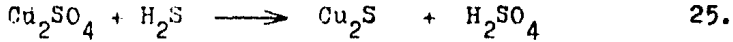
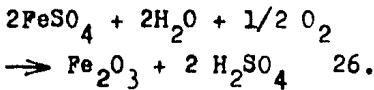


Fig.29 Proceso de lixiviación y tratamiento del residuo por el Proceso de la Goetita de la National Zinc Co. USA



caliza, primero a un pH de 2 para producir un yeso de grado comercial y entonces a un pH de 4.5, se inyecta aire para oxidar y precipitar algo de fierro y otras impurezas. La precipitación de yeso ayuda a mantener el balance de sulfatos del proceso, para eliminar los sulfatos formados durante la oxidación del  $\text{SO}_2$ .

La solución neutralizada, contiene alrededor de 45 g/l de  $\text{Fe}^{+2}$ , se envía a los autoclaves en donde se oxida el fierro con oxígeno y precipita como hematita a  $200^\circ\text{C}$ , y una presión total de 2 MPa ( $20 \text{ kg/cm}^2$ ) la reacción es:



El tiempo de residencia en los autoclaves es alrededor de tres horas. La solución final después de la precipitación de hematita contiene 3-4 g/l de  $\text{Fe}^{+3}$  y se recircula a el circuito de lixiviación principal (1,3,22,31-33).

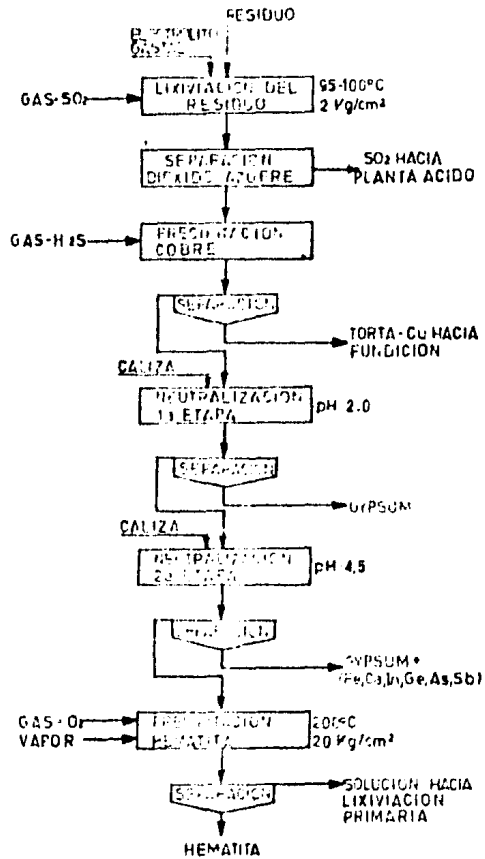


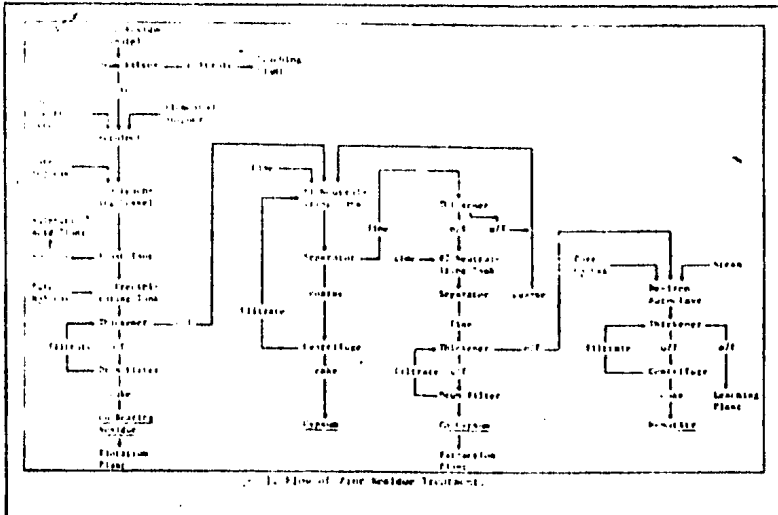
Fig.30 Proceso de la Hematita de la Akita Zink Co., Japón.

**Ventajas del Proceso de la Hematita:**

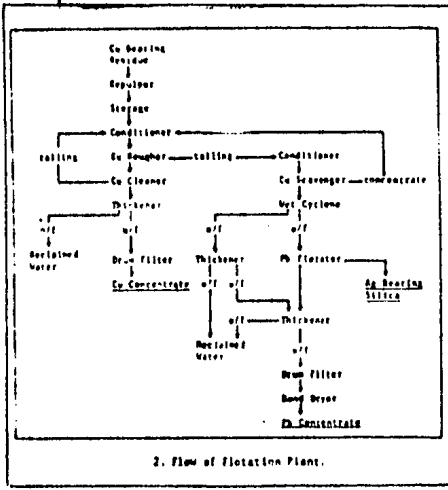
- Productos potencialmente comerciables, aunque el residuo

- de hematita contiene 0.5% de Zn y arriba del 3% de azufre
- producto estable al medio ambiente.
  - buenas propiedades de eliminación de fierro ( $< 1 \text{ g/l}$ ) durante las operaciones de disolución, filtración, etc., aumenta este valor hasta 3-4 g/l.
  - excelentes propiedades de filtración.
  - bajo volumen del producto para almacenarse.
  - alto contenido de fierro en el precipitado ( $\approx 69\%$ ).
  - por este proceso se puede recuperar Ga e In de los residuos.

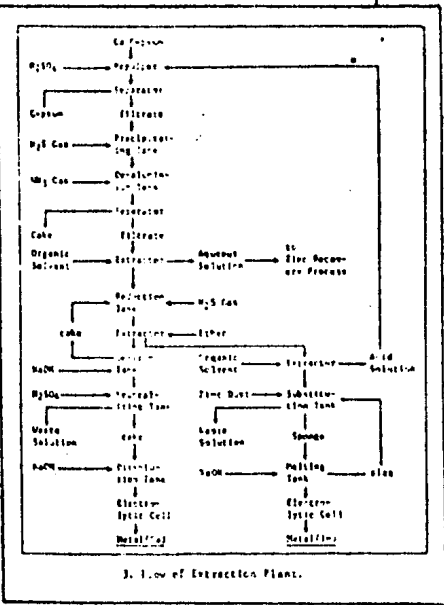
La principal desventaja de este proceso es, el alto costo del equipo necesario (autoclaves y planta de licuefacción para  $\text{SO}_2$ ), se usa en esta planta Japonesa y en la Iijima Refinery (32), Figura 31.



1. Flow of Zinc Residue Treatment.



2. Flow of Flotation Plant.



3. Flow of Extraction Plant.

Fig. 31 Tratamiento de los residuos de zinc, por el Proceso de la Hematita en la Iijima Refinery (32), Japón.



### III. ASPECTOS FISICOQUIMICOS.

1. Introducción	66
2. Paramétros que influyen en la precipitación del fierro:	
A. Especies de fierro en solución.	67
B. Mecánismo de precipitación.	73
3. El Proceso de la Jarosita.	77
4. El Proceso de la Goetita.	83
5. El Proceso de la Hematita.	85
6. Cinética de lixiviación de las ferritas.	88

## II. ASPECTOS FISICOQUIMICOS DE LA LIXIVIACION.

### 1. Introducción.

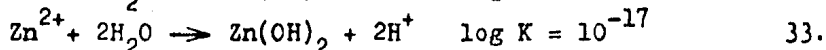
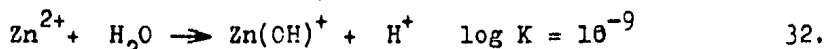
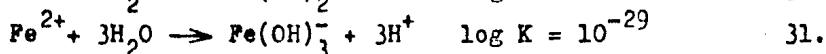
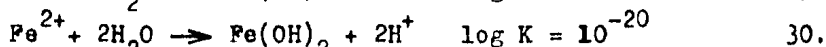
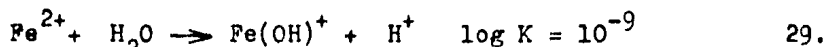
En los procesos que se mencionaron en la sección anterior para obtener una buena eliminación del fierro de la solución de lixiviación ácida caliente, así como una buena solubilización de las ferritas deben de considerarse dos aspectos. Primero aquellos que influyen tanto en la precipitación del fierro como en las propiedades físicas y químicas del precipitado final, segundo la cinética de lixiviación de las ferritas.

El primer caso se discute en términos de la hidrólisis del fierro, tomando en cuenta la presencia de los varios complejos de fierro en solución, un mecanismo de precipitación, basandose en diagramas de equilibrio, constantes de equilibrio y reacciones que de acuerdo con algunas investigaciones se pudieran presentar. En el segundo caso como factores importantes que influyen en la cinética de lixiviación de las ferritas se consideran la superficie específica de las partículas de ferrita, el tiempo de contacto, acidez, y la temperatura. En este orden se describen los aspectos fisicoquímicos que se encuentran relacionados con los procesos de eliminación de fierro.

## 2. PARAMETROS QUE INFLUYEN EN LA PRECIPITACION DEL FIERRO.

### A. ESPECIES DE FIERRO EN SOLUCION.

La figura 32, muestra que los estados de oxidación +2 y +3 son estables en los potenciales de oxidación y pH ( $\text{pH} < 5$ ) que se encuentran durante el proceso del zinc. En presencia de aire u oxígeno la velocidad de oxidación del ión ferroso al estado férrico es relativamente lenta en medio ácido. A pH mayores de 7, el ión ferroso muestra una ligera tendencia a hidrólizarse antes de precipitarse como  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , a estos valores de pH el Fe(II) y el Zn(II) podrían probablemente coprecipitar como lo indican las siguientes constantes de formación a  $25^\circ\text{C}$ :



Debido al doble problema de la alta solubilidad del ión ferroso en soluciones acidas zinc-sulfato y la dificultad de prevenir la coprecipitación del zinc en medio alcalino, el proceso de eliminación del fierro en la industria del zinc se basa en la precipitación del ión férrico.

El sulfato férrico es altamente soluble en soluciones de sulfato de zinc, como lo indican los datos de la Figura 33 a  $50^\circ\text{C}$  y la eliminación del fierro por cristalización del  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  o el  $\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$  es más improbable para las concentraciones de fierro (0-50 g/l) que se encuentran en el procesamiento del zinc. Por lo tanto la eliminación del fierro puede efectuarse por hidrólisis y subsecuente precipitación de la especie férrica hidrólizada.

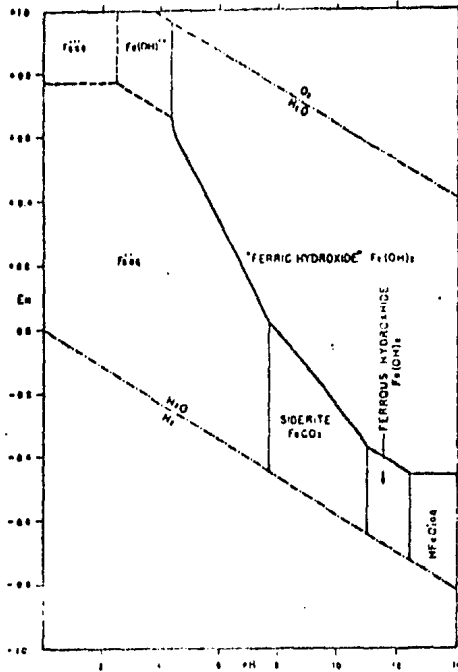


Fig.32 Diagrama Eh-pH para el sistema Hierro-Agua a 25°C y 1 atm; la región de los iones es para actividades  $10^{-6}$  (46).

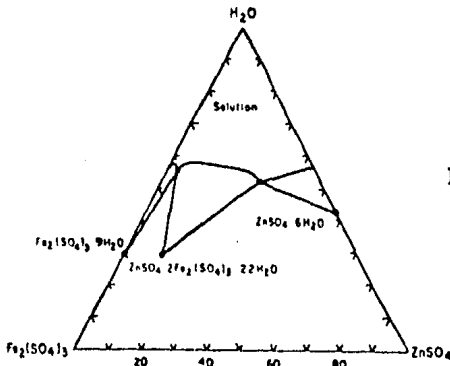


Fig.33 Isothermas de solubilidad a 50°C en el sistema  $Fe_2(SO_4)_3-ZnSO_4-H_2O$ , (22)

Se puede considerar que el compuesto precipitado por hidrólisis está íntimamente relacionado con el complejo férrico presente en el instante de la precipitación por lo cual es muy importante conocer cuales especies férricas existen en solución. Como se puede observar de los datos que

Tabla 2 Datos de equilibrio para el sistema Hierro(III)-Oxígeno-Agua a 25 °C. (77).

Reacción	Modo	Log K		
$4\text{Fe}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	3F	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	-28.7	
aa. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (activo)	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	3F	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	-53
aa. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (inactivo)	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	3F	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	-51.3
$2.5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 1.5 \text{ H}_2\text{O}$	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$\mu = 0$		-41.7
$4\text{Fe}(\text{OH}) + 2\text{H}^+$	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	3F	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	11.9
$4\text{Fe}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{OH}^-$	3F	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	-27.4
$4\text{Fe}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{OH}^-$	3F	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	-22.2
$4\text{Fe}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	411.	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	-6.53
$4\text{Fe}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$	$\text{Fe}(\text{OH})_4^-$	3F	$\text{Fe}(\text{OH})_4^-$	-4.3
$2.4 \text{ Fe}(\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2(\text{OH})_6^{4+} + 4\text{OH}^-$	3F	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	-51.3
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+} + \text{H}^+$	3F	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	-12.5
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	3F	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	-6.31
$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}^+$	3F	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	-2.11
$\text{Fe}^{3+} + \text{HSO}_4^-$	$\text{Fe}(\text{SO}_4)^{2+}$	1,2F	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	12.7
$\text{Fe}^{3+} + \text{HSO}_4^- + \text{SO}_4^{2-}$	$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^+$	1,2F	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	2.52
$\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$	$\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$	1F	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	2.02
$\text{FeSO}_4^+ + \text{SO}_4^{2-}$	$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^+$	1F	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	2.47
$\text{HSO}_4^-$	$\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	1F	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	-1.32
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}^+ + \text{OH}^-$	3F	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	-14.72

se presentan en la Tabla 2, las especies férricas importantes son:

ión  $\text{Fe}^{3+}$  hidratado

$\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$

$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$

$\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$

$\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}(\text{SO}_4)^+$

En soluciones diluidas de sulfato férrico.

$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$

$\text{FeSO}_4^+ - \text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$

$\text{HSO}_4^- - \text{SO}_4^{2-}$

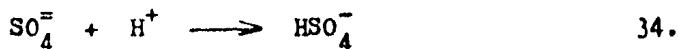
En soluciones más concentradas, para estos complejos su estabilidad aumenta con la temperatura.

La Figura 34 ilustra las regiones de estabilidad aproximadas de los diversos complejos hidróxido de fierro como una función de la concentración del ión férrico y el pH. En la



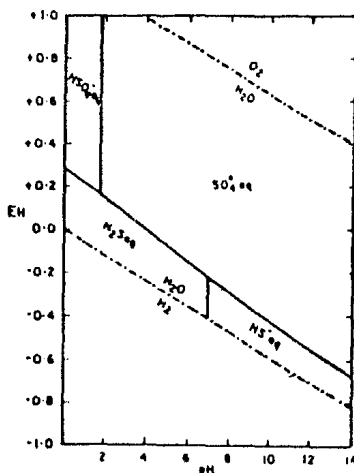
(0.2-2.0 M) las especies predominantes podrian probablemente ser  $\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$  y  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ . Estudios por difracción de rayos X de soluciones concentradas de sulfato férrico (37) reportaron que la longitud del enlace Fe-S en solución (3.24 Å) es similar a los valores que se reportaron para el sulfato de fierro sólido (3.23-3.25 Å) con esto sosteniendo la opinión de que la estructura de los complejos ejerce una importante influencia sobre los compuestos de fierro precipitados e ilustrando la estabilidad del enlace Fe-SO<sub>4</sub> en solución acuosa. Estos complejos son más estables con aumentos en la temperatura.

El ión bisulfato ( $\text{HSO}_4^-$ ) prevalece a bajos valores de pH mientras que el  $\text{SO}_4^{2-}$  es la especie principal para valores de pH mayores de 2 como lo indican los datos de la Figura 35. La estabilidad del bisulfato se incrementa con aumentos en la temperatura por medio de la reacción:



En otras investigaciones (20) se reporta que también es posible que se presenten complejos  $\text{HSO}_4^- \text{--} \text{SO}_4$  a temperaturas

Fig.35  
Diagrama Eh-pH para el sistema  
Azufre-Agua a 25°C, (22).



altas, esto se debe a que la región de estabilidad del  $\text{HSO}_4^-$  se amplia con aumentos de la temperatura, también se reportaron complejos  $\text{Fe(III)-HSO}_4^-$  y  $\text{HSO}_4 \cdot \text{SO}_4^{3-}$  en medio ácido a temperaturas altas. El efecto total sería la presencia de complejos  $\text{SO}_4^{=}$ ,  $\text{HSO}_4^-$ , y  $\text{HSO}_4 \cdot \text{SO}_4^{3-}$  de  $\text{Fe(III)}$  en solución.

Observando la Figura 36, a cualquiera de las dos temperaturas,  $25^\circ\text{C}$  y  $140^\circ\text{C}$ , las especies  $\text{HSO}_4^-$  y  $\text{SO}_4^{=}$  en medio ácido ( $\text{pH} < 3$ ) que contienen más de 0.1 M de  $\text{SO}_4$  total como  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , la región de estabilidad del complejo  $\text{SO}_4\text{-HSO}_4$  aumenta significativamente con la temperatura, Figura 36.b. Se encuentran presentes algunos complejos hidróxilo, pero en el rango de concentraciones importantes para los procesos de eliminación ( $\text{Fe}^{3+} > 0.01\text{M}$ ) el dímero  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  y el ión  $\text{Fe}^{3+}$  hidratado son los que predominan.

Cuando una solución que contiene especies  $\text{Fe(III)-SO}_4$  predominantemente se calienta o neutraliza es probable que el mismo complejo sulfato bajo hidrólisis forme una mezcla

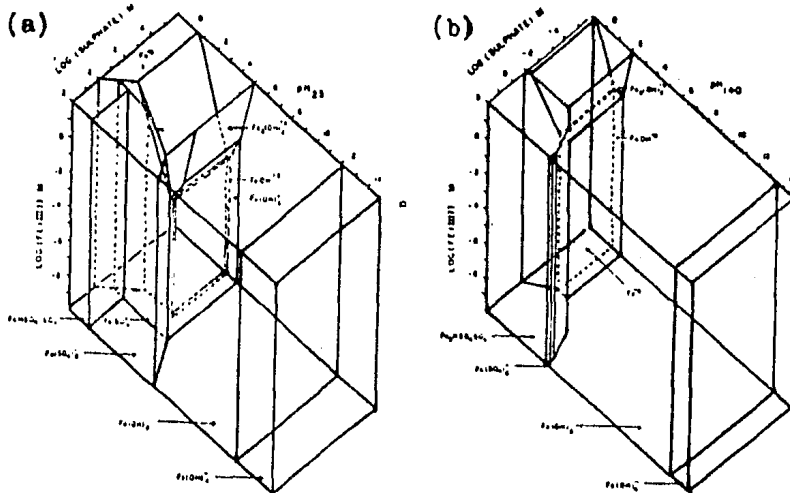
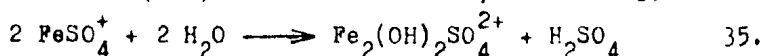


Fig.36 El sistema  $\text{Fe}^{3+}$ -Sulfato-Agua, a)  $25^\circ\text{C}$ , b)  $140^\circ\text{C}$ , a 1 atm, (22).



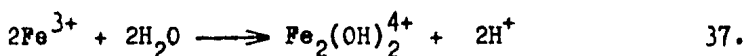
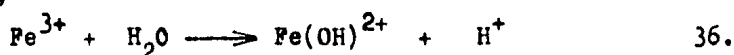
de especies de Fe(III)-hidróxilo-sulfato, ecuación 35.



En algunos trabajos de investigación se reportó que en una solución de sulfato férrico hidrolizada, la especie prevalecte era el dímero sulfato-hidróxilo,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$ . Estas especies similares podrían formarse para explicar la precipitación de hidroxisulfatos de Hierro(III), la incorporación de aniones al precipitado de  $\text{FeO.OH}$  y el efecto del anión sobre el compuesto precipitado.

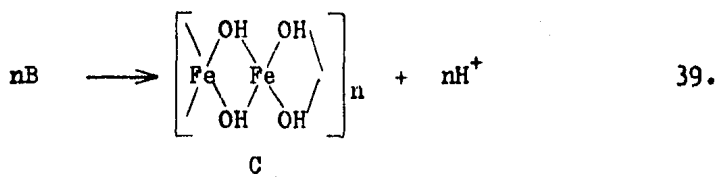
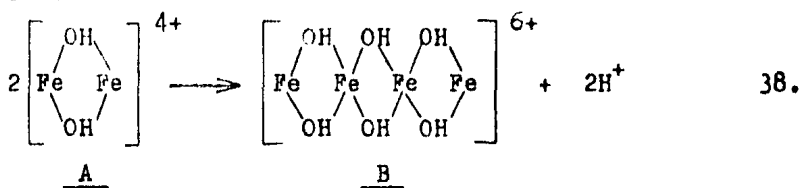
#### B. MECANISMO DE PRECIPITACION.

Los complejos de fierro que se describieron anteriormente se deben a especies en solución, que no aparecen como precipitados, pero son las que forman polímeros a partir de los cuales tiene lugar la precipitación del fierro. Al aumentar la concentración de ión férrico en un sistema de sulfato acuoso, se promoverá la formación rápida de complejos hidróxilo,



Las reacciones son lentas en estas soluciones, en medio acuoso, y pueden continuar por varios días (38,39). Durante este tiempo se presentan algunos cambios en la solución, el pH disminuye, el color cambia de amarillo a café rojizo intenso, la solución comienza a dispersar luz, indicando la presencia de partículas coloidales, la velocidad con la que ocurren estos cambios depende de la temperatura, de la relación  $\text{Fe}^{3+}/\text{OH}$ , el pH, de la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$ , así como de la presencia de aniones y cationes específicos. Estos

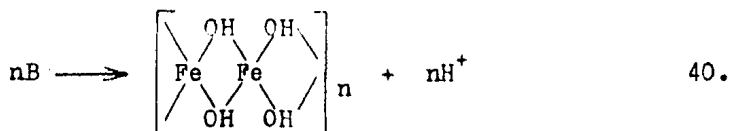
cambios estan asociados a la formación de pequeños polimeros de fierro:



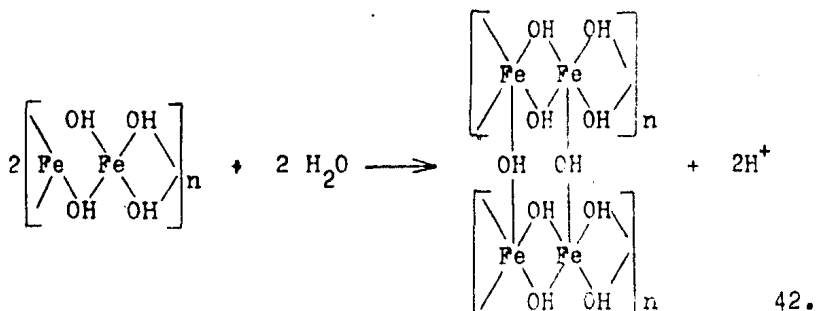
Las reacciones son reversibles, sin embargo la velocidad de disolución ácida de los polimeros es muy lenta, los polimeros largos son progresivamente más inertes. Aún cuando los polimeros se muestran como especies Fe-OH, es probable que contengan cantidades significativas de los aniones presentes en la solución. Por ejemplo se aisló un sulfato básico de fierro coloidal, de una solución de sulfato de fierro, y se encontró que tenía la composición,  $(\text{Fe}_4\text{O}_5(\text{SO}_4) \cdot x\text{H}_2\text{O})_n$ , lo que sugiere que el sulfato está enlazado al fierro antes de precipitar.

El valor de n en la estructura del polimero C es variable y depende de los parámetros de la solución, no obstante, al menos inicialmente, parece ser bastante pequeño, En estas condiciones, es probable que los polimeros sean cadenas largas transversalmente unidas por puentes oxígeno del sulfato o puentes hidróxilo. El proceso de crecimiento de los polimeros pequeños hacia polimeros más grandes (C), unidades las cuales son precursoras inmediatas de la precipitación, - para el medio sulfato de fierro, ocurrirá al menos por uno

de los tres caminos, ecs. 38 y 39. Si aumenta el pH de la solución rápidamente, aumenta la relación  $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$ , ocurrirá un crecimiento continuo de las cadenas  $\text{Fe}-\text{OH}$ , ecuación 40, porque los iones  $\text{OH}^-$  neutralizan el ácido que se produce durante la polimerización, ecuación 41:



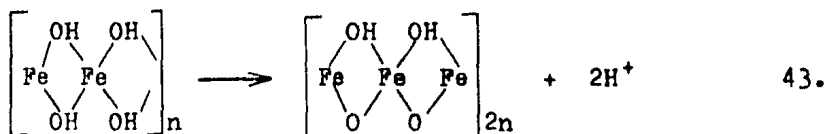
Los polimeros más largos comienzan a unirse transversalmente por medio de puentes hidróxilo, ec.42, formando grandes coloides gel de hidróxido férrico, los cuales contienen algo de sulfato coordinado y apreciables enlaces de agua



La coagulación de los grandes coloides gel por  $\text{OH}^-$  u otros aniones da lugar a una precipitación masiva del gel. Esto ocurre cuando una solución de sulfato férrico se neutraliza con exceso de base, La formación del gel se promueve con la adición rápida y en exceso de base, la mala agitación, y la baja temperatura, lo cual impide la formación de puentes oxígeno, los que son opuestos a los hidróxilo.

Si la cantidad de base es insuficiente para causar la formación inmediata de un gel, pero es sin embargo moderada-

mente alta, puede ocurrir la oxolación (formación de puentes oxígeno), ecuación 43



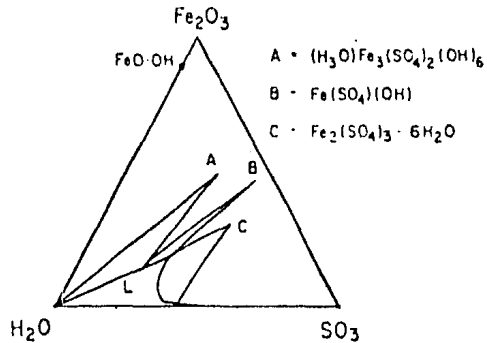
Es necesario que exista una moderada concentración de base, para promover el crecimiento de los polimeros y neutralizar el ácido que se produce en la ecuación 43. La tolerancia de la reacción de oxolación a los aumentos de acidez y aumentos de temperatura es alta, por ejemplo, el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  puede precipitarse a  $200^\circ\text{C}$  en presencia de grandes cantidades de ácido, Figura 40. La estructura oxolada es la precursora en la precipitación de la goetita ( $\text{FeO}\cdot\text{OH}$ ) o de la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Los polimeros que se forman por el proceso de oxolación son de tamaño coloidal, parecen ser cristalinos o parcialmente así, son esféricos con un diámetro de 70 a 90 Å. Las partículas que se forman rápidamente, una vez formadas se disuelven lentamente en ácidos, se han reportado especies cuyo rango en diámetro oscila entre los 15 y 40 Å y presentan ambos enlaces Fe-O y Fe-OH (40,41).

El crecimiento de los polimeros grandes en cristales y la aglomeración de estos para formar precipitados gruesos se estudió para la precipitación de la goetita  $\text{FeO}\cdot\text{OH}$ . Las partículas polimericas tienden a juntarse final con final para formar grupos de barras de igual tamaño, de casi  $30 \times 150$  Å (40) o ligeramente más grandes (39), dando origen a partículas relativamente gruesas las que sedimentan con rapidez.

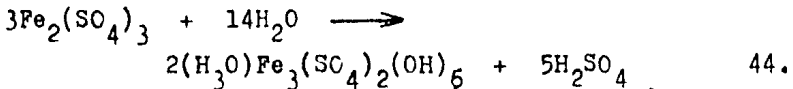
### 3. EL PROCESO DE LA JAROSITA.

La precipitación de jarosita está gobernada por las fases relacionadas con el sistema  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Sulfato alcalino, donde el álcali puede ser  $\text{NH}_4$ , Na, K,  $1/2$  Pb. La Figura 37 muestra las isotermas de solubilidad a  $110^\circ\text{C}$  (40). La solución ácida de sulfato férrico está en equilibrio con la goetita ( $\propto \text{FeO.OH}$ ) a bajas concentraciones de hierro y con jarosita [ $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ] a concentraciones intermedias en el proceso del zinc. Aún cuando el hierro puede

Fig. 37  
Fases del sistema  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-SO}_3$  a  $110^\circ\text{C}$ , (40, 22).



teóricamente precipitar a casi  $100^\circ\text{C}$  como jarosita de hidrógeno sin adición de álcali la reacción es lenta e incompleta excepto a temperaturas más altas, ecuación 44.



La Figura 38 muestra parte de las isotermas a  $100^\circ\text{C}$  para el sistema  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-SO}_3$  del que se puede deducir a partir de las concentraciones de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , que se forman los siguientes compuestos:

- en soluciones muy diluídas       $\text{FeO.OH}$  (goetita).
- en soluciones diluídas             $\text{Fe}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10}$

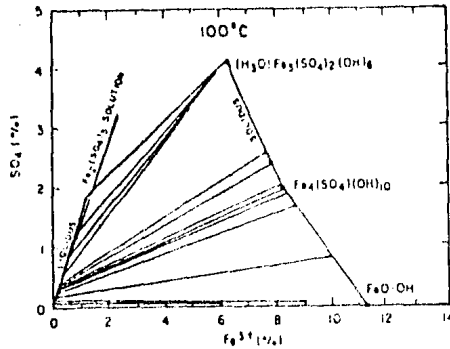
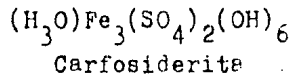


Fig.38 Parte de las fases del sistema  $Fe_2O_3-H_2O-SO_3$  a  $100^\circ C$ , (11,22).

- en soluciones muy concentradas



Con la adición de un sulfato alcalino disminuye la solubilidad del hierro a un pH determinado, parece que al mismo tiempo se promueve la velocidad de formación de jarosita, con lo que se forma una jarosita alcalina, la que contiene limitadas substituciones del ión hidrónico, y esta substitución será mayor como la temperatura aumente, por ejemplo para las jarositas de  $Na-H_3O$  y  $NH_4-H_3O$

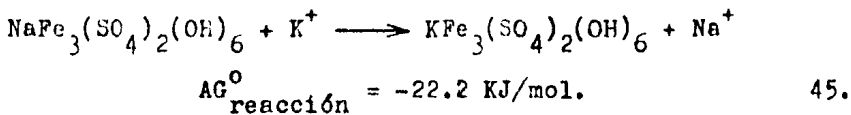
Porcentaje molar de:	<u>50°C</u>	<u>70°C</u>	<u>90°C</u>
Na en $Na-H_3O$ es	64	57	50
$NH_4$ en $NH_4-H_3O$ es	83	71	62

este comportamiento es probable que se deba a el aumento de estabilidad de la jarosita de hidrónico a temperaturas elevadas.

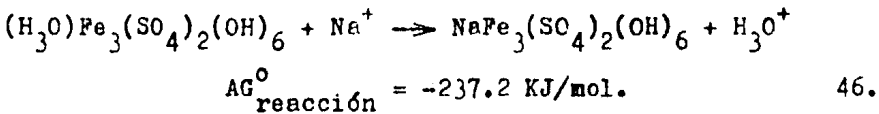
Las energías libres estándar de formación de varias jarositas se enlistan a continuación junto con las energías libres estándar de los correspondientes iones alcalinos:

JAROSITA	$AG_{298}^{\circ}$ (KJ/mol)	$M^{+}$	$AG_{298}^{\circ}$ (KJ/mol)
$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	-3299.5	$K^{+}$	-282.4
$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	-3256.8	$Na^{+}$	-261.9
$(H_3O)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	-3232.1	$H_3O^{+}$	0.0
$NH_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	-3080.2	$NH_4^{+}$	-79.4
$AgFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	-2934.2	$Ag^{+}$	76.9
$Pb_{0.5}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	-3022.9	$1/2 Pb^{++}$	-12.1

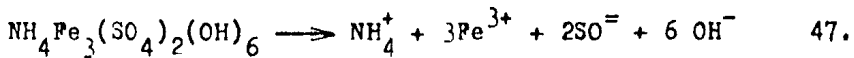
Los datos confirman que la jarosita de potasio es la especie preferencial



estos también ilustran la baja estabilidad de la jarosita de hidrónio a bajas temperaturas en presencia de iones alcalinos;



La disolución total de jarosita:



está controlada por

$$K = (NH_4^{+}) (Fe^{3+})^3 (SO_4^{=})^2 (OH^{-})^6 \quad 48.$$

por consiguiente la solubilidad de un contaminante potencial como el ión amonio está relacionada a la concentración de fierro y sulfato en el medio, pero especialmente a el pH

pH	T <sup>o</sup> C	Conc. SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> (mg/l)	Conc. Fe <sup>3+</sup> (g/l)	Solubilidad de NH <sub>4</sub> (mg/l).
2.1	25	3.5	0.74	60
2.3	25	0.8	0.07	19

Para un determinado pH, concentración de fierro, y sulfato, la jarosita de potasio es la menos soluble seguida por los compuestos de sodio y amonio.

La precipitación de la jarosita está controlada por la siguiente reacción



la concentración de equilibrio del fierro lo está aproximadamente por

$$(Fe^{3+})^3 = K^{-1}(M^+)^{-1}(SO_4^{=})^{-2}(OH^-)^{-6} \quad 50.$$

$$(Fe^{3+}) = K^{-1/3}(M^+)^{-1/3}(SO_4^{=})^{-2/3}(OH^-)^{-2} \quad 51.$$

donde K es la constante de equilibrio para la reacción 49, y si consideramos la actividad aproximadamente igual a la concentración. La eliminación de fierro se llevará a cabo con un valor más grande de K y esto puede realizarse con el uso de potasio de preferencia a el amoniaco o a el sodio. Con temperaturas elevadas también se favorece la eliminación del fierro, debido a que disminuye la solubilidad del fierro férrico, porque se presenta un reemplazo del ión  $H_3O^+$  por el ión amonio, favoreciendo la formación de jarosita, o la de la solución sólida de jarosita de  $NH_4-H_3O$ , con lo cual disminuye la solubilidad del ión férrico(36), Fig.39. Una concentración de iones amonio mayor de la concentración estequiométrica tiene mucho efecto. La concentración de sulfato tiende a ser relativamente fijada por el proceso, aumentando la concentración de sulfato de zinc se promueve la eliminación del fierro pero retarda la velocidad de sedimentación del precipitado.

La temperatura y especialmente el pH probablemente son las dos variables más importantes de control con la restricción de que el pH permanecerá abajo de casi 1.8-2.0 para



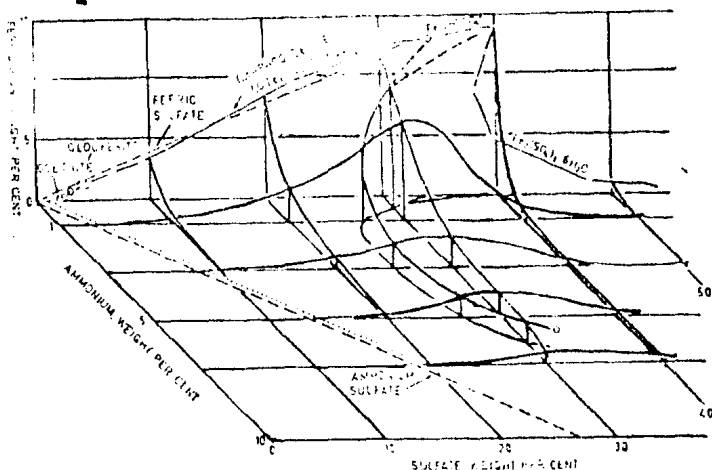


Fig.39 Sistema  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3-\text{H}_2\text{SO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ , isotermas a  $100^\circ\text{C}$ . Planos de solubilidad de  $(\text{NH}_4, \text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  y  $(\text{NH}_4, \text{H}_3\text{O})\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ , (36).

prevenir la precipitación de otras fases de fierro. Se pueden usar altas temperaturas para contrarrestar las altas acideses, por ejemplo el mismo nivel de fierro se puede alcanzar a  $180^\circ\text{C}$  y 40 g/l de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como a  $95^\circ\text{C}$  y 5 g/l de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH} \approx 1.5$ ).

Cuando una solución de sulfato férrico-sulfato alcalino se calienta rápidamente hasta  $90-100^\circ\text{C}$  se obtiene un período de inducción antes de que ocurra la formación de cantidades apreciables de jarosita. Este efecto también se observó en la industria, en donde el período de inducción era de casi una hora. Este efecto es probable que este relacionado con la formación de las especies de polimeros de fierro, ec. 38. Una vez comenzada la precipitación de jarosita la velocidad es bastante alta, habiéndose notado que la reacción es esencialmente completa después de 4 a 6 horas a  $95^\circ\text{C}$ .

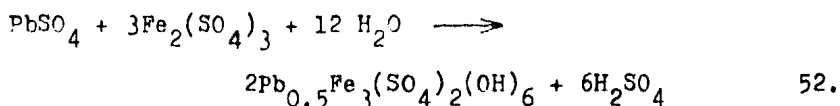
La energía de activación para la precipitación de la jarosita es, por lo tanto, bastante alta, se encontraron los

siguientes valores

<u>Compuesto</u>	<u>ΔH (KJ/mol)</u>
$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	74.0
$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	90.79
$NH_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	84.09

La velocidad de precipitación del hierro aumenta como la concentración inicial de hierro aumente, tiende a ser independiente de la concentración de álcali, previendo que una cantidad sobre estequiométrica de ión álcali este presente. La concentración de sulfato de zinc que es probable se encuentre en la práctica no tiene efecto sobre la velocidad de formación de jarosita, sin embargo altos niveles de sulfato de zinc retardan la sedimentación de la jarosita. La velocidad así como la extensión de formación de jarosita aumenta con incrementos en el pH. El papel que juegan los núcleos de jarosita no es claro, al parecer son necesarios en la práctica, dado que la precipitación de jarosita parece ocurrir por un proceso de crecimiento, la presencia de núcleos es ventajosa.

La jarosita de plomo forma soluciones sólidas con las jarositas de metales alcalinos y esto afectaría la recuperación de plomo en procesos que usan la precipitación de jarosita. La jarosita de plomo se forma por reacción del sulfato de plomo en medio de sulfato férrico:



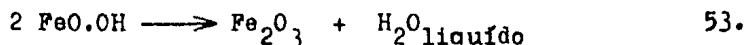
Aún cuando esta reacción no ocurre significativamente a  $< 100^\circ C$ , es bastante rápida arriba de los  $130^\circ C$ . Debido a que los procesos actualmente están avanzando hacia la lixiviación a presión de concentrados de zinc con oxígeno a 140-

160°C es probable que el plomo se reportará como jarosita ( $\approx 18\% \text{Pb}$ ) y no como  $\text{PbSO}_4$  ( $\approx 64\% \text{Pb}$ ). La formación de jarosita de plomo ocasiona un aumento substancial en las pérdidas de Cu y Zn en el precipitado.

Con la precipitación de jarosita también se eliminan otras impurezas de la solución por coprecipitación. El As y Sb substituyen en un grado limitado al sulfato. El ión fluoruro substituye en forma limitada a el ión  $\text{OH}^-$ , este parece dar lugar a un depósito amorfo el cual es difícil de filtrar y esto probablemente se debe a que el fluor no forma puentes con los dos fierros octahédricos como lo hace el OH, metales base como Cu, Zn, Co, Mn, Ni, se disuelven ligeramente en la jarosita pero las cantidades, en ausencia de plomo, son bastante bajas (22).

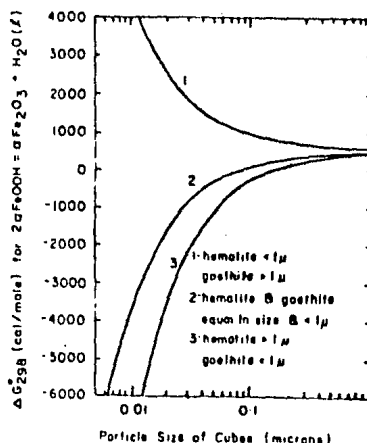
#### 4. EL PROCESO DE LA GOETITA.

La Figura 38 muestra los compuestos de fierro en equilibrio con soluciones de sulfato férrico a 100°C, soluciones de fierro que contienen  $> 4 \text{ g/l}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  producen jarosita durante la hidrólisis. La formación de goetita ocurre solamente para concentraciones de ión férrico menores de 1-2 g/l. Aún cuando la figura muestra al  $\text{FeO.OH}$  como la fase estable, la hematita ( $\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) puede ser un poco más estable termodinámicamente, si bien, al parecer existen barreras cinéticas para su formación a bajas temperaturas. Esta situación podría explicar la precipitación común de ambas  $\alpha \text{FeO.OH}$  y  $\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$ , así como la observación de que la hematita frecuentemente se forma de la goetita pero no de manera inversa.



Datos recientes de energía libre para la reacción 53,  $AG^{\circ} = -4.93 \text{ KJ}$  a  $27^{\circ}\text{C}$  y  $-8.99 \text{ KJ}$  a  $127^{\circ}\text{C}$ , indican que la producción de vapor de agua además acrecenta la descomposición de goetita a hematita. La reacción puede ser reversible ocasionada por factores como diferencia de actividades debido a la incorporación de aniones ajenos, en la goetita y especialmente por variaciones en el área superficial. La Figura 40 muestra que la estabilidad de la goetita aumenta con la dis-

Fig.40 Efecto del tamaño de partícula sobre la energía libre de la reacción de deshidratación de la goetita a  $25^{\circ}\text{C}$ , (22).



minución de tamaño, solo si la goetita es un cristal grueso y la hematita está finamente dividida, entonces aumentará la estabilidad de la hematita cuando el tamaño de partícula disminuya.

La goetita se precipita por oxalación de polímeros de fierro en solución (ec.43). El control de pH es de importancia ya que se puede usar un pH alto para neutralizar los protones que se generan, pero no ser demasiado alto para conducir las reacciones de polimerización a la etapa de un gel de fierro. La precipitación comercial se conduce en un rango de pH de 2-3.5, en parte porque es necesario un pH alto

para oxidar el  $Fe^{2+}$ , lo que se facilita en esas condiciones. Todas las reacciones de hidrólisis se favorecen con incrementos de la temperatura. El polimero de fierro el cual es el precursor de la goetita es un polimero anión-hidróxilo, y el anión juega un papel importante en la determinación del compuesto que realmente precipita. Los siguientes datos ilustran los productos precipitados de hidrólisis de soluciones de nitrato férrico a  $25^{\circ}C$  (22):

<u>Anión</u>	<u>Condiciones</u>	<u>Producto</u>
Fluoruro	-----	$\beta$ -FeOOH
Cloruro	-----	$\beta$ -FeOOH
Bromuro	-----	$\alpha$ -FeOOH
Nitrato	-----	$\alpha$ -FeOOH
Perclorato	Baja adición de Base	$\delta$ -FeOOH
Perclorato	Alta adición de base	$\alpha$ -FeOOH
Sulfato	Con soln. de amoniaco	$(NH_4)_2Fe_2(OH)_6(SO_4)_2$
Sulfato	En presencia de $Cl^-$ o $F^-$	$\beta$ -FeOOH

También la precipitación de los compuestos se ve afectada por otros factores sobre todo la temperatura, como se puede observar en los siguientes datos

<u>T<sup>o</sup>C</u>	<u>Compuesto</u>
10	$\beta$ FeO.OH
20	$\beta$ FeO.OH > $\alpha$ FeO.OH
40	$\delta$ FeO.OH $\approx$ $\alpha$ FeO.OH
65	$\alpha$ FeO.OH > $\delta$ FeO.OH > $\alpha$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
80	$\alpha$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\approx$ $\alpha$ FeO.OH > $\delta$ FeO.OH

Cuando la temperatura aumenta el incremento del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es notable.

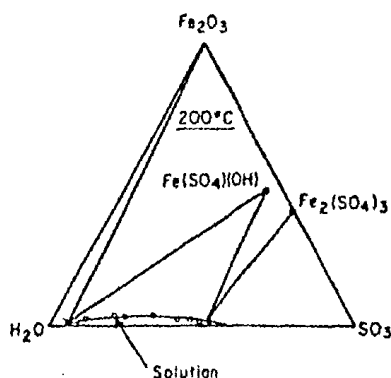
### 5. EL PROCESO DE LA HEMATITA.

La Figura 32 indica que la oxidación de una solución de sulfato ferroso a pH=4.5, termodinámicamente dará lugar a la producción de  $\alpha$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se debe evitar la formación de magnetita, previendo que el pH permanezca abajo de 7-8. La Fig.41

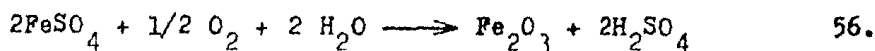
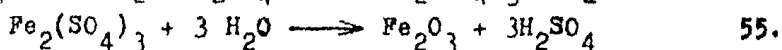
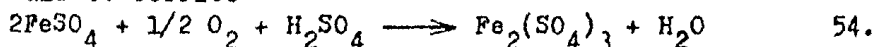
presenta el diagrama de fases apropiado a una temperatura de 200°C, del proceso (42). Soluciones bajas en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( 6%SO<sub>3</sub>) solo producen varias mezclas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe(SO<sub>4</sub>)(OH), dependiendo del nivel de fierro. Los siguientes datos de la hidrólisis de una solución con 20 g/l de FeSO<sub>4</sub>, indican este punto

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/l)	% S en el precipitado	% FeSO <sub>4</sub> .OH en precipitado
0	4.6	24.2
10	9.7	51.1
15	11.3	59.5
20	17.2	90.6

Fig.41  
Fases del sistema  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>O - SO<sub>3</sub> a 200°C,  
(22,42).

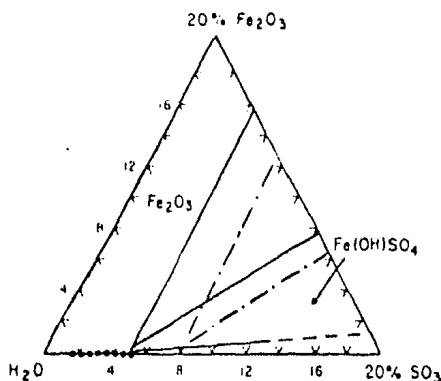


La coprecipitación del sulfato básico es probable que sea la causa de contaminación con azufre del precipitado de hematita que se produce comercialmente, esta contaminación puede controlarse en parte, al regular la concentración de fierro, porque el ácido que se produce viene de la hidrólisis del sulfato férrico

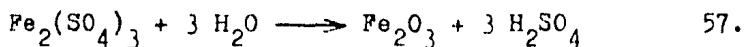


El sulfato de zinc reduce la cantidad de sulfato que precipita, porque amplía la región de estabilidad de la hematita, como puede observarse en la Figura 42. La necesidad de bajar el nivel de sulfuro depende de si el  $Fe_2O_3$  será vendido o almacenado, bajo sulfuro es deseable en el primer caso, concentraciones más altas pueden tolerarse en el segundo caso y esto puede ser ventajoso para mantener el balance de sulfatos en la planta.

Fig.42  
Fases del sistema  
 $Fe_2O_3 - H_2O - SO_3$  a  $200^\circ C$ ,  
las líneas continuas son  
para 0 g/l de Zn y las líneas  
punteadas son para 75  
g/l de Zn, (22).



Aumentando la temperatura se incrementa el grado de rechazo de fierro a una determinada concentración de ácido, o permite la tolerancia a concentraciones de ácido más altas para una concentración final de fierro determinada. Por ejemplo una concentración de  $Fe^{3+}$  de 5 g/l puede alcanzarse en presencia de 90 g/l de  $H_2SO_4$ , previendo que la temperatura sea de  $200^\circ C$ . La reacción de precipitación del fierro



sugiere (22):

$$\log (Fe^{3+}) = a + b \log (H_2SO_4) \quad 58.$$

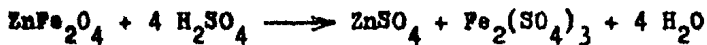
y las ecuaciones medidas son:

$\log (\text{Fe}^{3+}) = 3.8 \log (\text{H}_2\text{SO}_4) - 6.05$	150°C	59.
$\log (\text{Fe}^{3+}) = 3.7 \log (\text{H}_2\text{SO}_4) - 6.10$	170°C	60.
$\log (\text{Fe}^{3+}) = 3.9 \log (\text{H}_2\text{SO}_4) - 6.65$	185°C	61.
$\log (\text{Fe}^{3+}) = 3.9 \log (\text{H}_2\text{SO}_4) - 7.00$	200°C	62.

Al aumentar la temperatura de 150° a 200° C se obtiene una marcada reducción de la magnitud de fierro en solución.

## 6. CINÉTICA DE LIXIVIACIÓN DE LAS FERRITAS.

La reacción



está representada el resultado neto de la lixiviación de las ferritas, para la velocidad de disolución de una partícula de ferrita es válida la ecuación

$$-\frac{dm}{dt} = K.A \quad 63.$$

donde

m = masa

t = tiempo

A = área específica de la partícula de ferrita.

K = coeficiente de velocidad de reacción.

el coeficiente de velocidad de reacción es función de la concentración de ácido sulfúrico y la temperatura  $\theta$

$$K = k ([\text{H}_2\text{SO}_4], \theta) \quad 64.$$

esta ecuación también puede expresarse con ayuda del grado de lixiviación "x" y la superficie específica de la ferrita "So"

$$\frac{dx}{dt} = k ([\text{H}_2\text{SO}_4], \theta) \cdot S_o \cdot (1-x)^{2/3} \quad 65.$$

la ferrita de zinc del producto de testación está compuesta de partículas de ferrita de diferentes tamaños y formas, y está caracterizada por una distribución de tamaños de partícula (subíndice i).



$$\frac{dx_i}{dt} = k ([H_2SO_4], \theta) \cdot S_{i0} \cdot (1-x_i)^{2/3} \quad 66.$$

de donde

$$x_i = 1 - (1-k_i \cdot t)^3 \quad 67.$$

con

$$k_i = \frac{1}{3} S_{i0} \cdot k([H_2SO_4], \theta) \quad 68.$$

y el grado de lixiviación "x" de todo el material ferrítico

$$x = \sum_i f_{i0} \cdot x_i = \sum_i f_{i0} \cdot 1 - (1-x_i \cdot t)^3 \quad 69$$

donde

i = índice de cada uno de los tamaños de partícula. -

$x_i$  = grado de lixiviación del rango de tamaño de partícula i. -

$S_{i0}, f_{i0}$  = superficie específica y relación de masa del rango de tamaño de partícula del material inicialmente (t = 0). -

"x" = grado de lixiviación del material ferrítico total. -

La disolución de las partículas de ferrita aumenta con el tiempo, cambian el tamaño y la superficie específica, así como su relación de masa para un tamaño de partícula determinado. Para la superficie específica y la relación de masa en función del tiempo se obtienen las siguientes relaciones

$$S_i = \frac{S_{i0}}{(1-x_i)^{1/3}} \quad 70.$$

$$f_i = \frac{f_{i0} \cdot (1-x_i)}{\sum_i f_{i0} \cdot (1-x_i)} = \frac{f_{i0} \cdot (1-x_i)}{(1-x)} \quad 71.$$

La composición del concentrado y la relación de tostación determinan los valores de  $f_{i0}$  y  $S_{i0}$  de las ferritas. En la Tabla 3, (43), se representan los valores de  $f_{i0}$  y  $S_{i0}$  de algunas ferritas, en este estudio reportarón, por ejemplo, que las ferritas 7 y 8 provienen del mismo concentrado, en

Tabla 3. Valores de  $f_{10}$  y  $S_{10}$  de algunas ferritas.

i	d μm	1		2		3		4		5		6		7		d	
		$f_{10}$	$S_{10}$	$f_{10}$	$S_{10}$	$f_{10}$	$S_{10}$	$f_{10}$	$S_{10}$	$f_{10}$	$S_{10}$	$f_{10}$	$S_{10}$	$f_{10}$	$S_{10}$	$f_{10}$	$S_{10}$
		m <sup>2</sup> /g		m <sup>2</sup> /g		m <sup>2</sup> /g		m <sup>2</sup> /g		m <sup>2</sup> /g		m <sup>2</sup> /g		m <sup>2</sup> /g		m <sup>2</sup> /g	
1	5	0.570	7.71	0.187	0.583	0.038	1.97	0.395	1.77	0.275	0.591	0.001	0.344	0.375	1.11	0.219	1.08
2	5 - 10	0.035	1.92	0.215	0.442	0.217	1.07	0.214	0.915	0.149	0.395	0.023	0.229	0.112	0.753	0.110	0.476
3	10 - 20	0.035	2.70	0.083	0.379	0.070	0.759	0.069	0.635	0.149	0.316	0.081	0.182	0.090	0.609	0.089	0.303
4	20 - 30	0.037	2.00	0.122	0.335	0.184	0.579	0.106	0.475	0.125	0.265	0.101	0.152	0.101	0.514	0.157	0.211
5	30 - 37	0.026	1.69	0.086	0.312	0.129	0.497	0.074	0.403	0.077	0.239	0.071	0.137	0.071	0.466	0.110	0.172
6	37 - 53	0.050	1.45	0.064	0.293	0.056	0.432	0.037	0.346	0.052	0.219	0.119	0.125	0.067	0.427	0.085	0.143
7	53 - 74	0.065	1.21	0.081	0.272	0.073	0.366	0.048	0.290	0.068	0.196	0.156	0.112	0.088	0.385	0.111	0.114
8	74 - 105	0.063	1.00	0.053	0.251	0.070	0.308	0.015	0.242	0.035	0.175	0.091	0.100	0.035	0.345	0.044	0.091
9	105 - 149	0.089	0.811	0.075	0.233	0.100	0.261	0.022	0.202	0.050	0.157	0.128	0.089	0.050	0.311	0.062	0.073
10	149 -	0.030	0.571	0.032	0.200	0.063	0.186	0.020	0.140	0.010	0.125	0.119	0.071	0.011	0.251	0.013	0.046

el primer caso la temperatura de tostación fué de 950°C y en el último de 1050°C. El concentrado a partir del cual

Die Laugungsgrade  $x_i$  und  $x$  der Ferrite Nr. 1, 4 und 6 als Funktion der Zeit mit der konstanten Schwefelsäurekonzentration  $[H_2SO_4] = 30 \text{ kg/m}^3$  und der konstanten Temperatur  $\theta = 95^\circ C$

Tabla 4 Grado de lixiviación  $x_i$  y  $x$  de las ferritas 1, 4, y 6 en función del tiempo y una concentración constante de  $H_2SO_4 = 30 \text{ kg/m}^3$  y una temperatura constante de 95°C.

i	d	$f_{10}$	$S_{10}$	$x_i / \%$					M.S.		
				0.5 h	1.0 h	3.0 h	7.0 h	15.0 h			
1	5	0.570	0.97	0.80	1.0						
2	5 - 10	0.035	1.0	0.51	0.80	1.0					
3	10 - 20	0.035	2.0	0.27	0.74	1.0					
4	20 - 30	0.037	1.0	0.29	0.61	0.99	1.0				
5	30 - 37	0.026	1.0	0.25	0.54	0.97	1.0				
6	37 - 53	0.050	1.0	0.22	0.60	0.91	1.0				
7	53 - 74	0.065	1.0	0.18	0.61	0.86	1.0				
8	74 - 105	0.063	7.5	0.15	0.25	0.70	0.99	1.0			
9	105 - 149	0.089	9.0	0.12	0.30	0.70	0.98	1.0			
10	149 -	0.030	13	0.09	0.21	0.54	0.90	1.0			
$x = 1 - f_{10} - S_{10}$				0.547	0.748	0.932	0.996	1.0			

4	d	$f_{10}$	$S_{10}$	$x_i / \%$					M.S.		
				0.5 h	1.0 h	3.0 h	7.0 h	15.0 h			
1	5	0.395	4.3	0.36	0.55	0.90	1.0				
2	5 - 10	0.224	1.2	0.14	0.32	0.75	0.99	1.0			
3	10 - 20	0.069	1.2	0.10	0.23	0.50	0.93	1.0			
4	20 - 30	0.106	1.6	0.07	0.18	0.47	0.83	1.0			
5	30 - 37	0.074	1.9	0.06	0.15	0.41	0.76	0.99	1.0		
6	37 - 53	0.037	2.2	0.05	0.13	0.34	0.69	0.98	1.0		
7	53 - 74	0.048	2.6	0.05	0.11	0.31	0.61	0.95	0.99		
8	74 - 105	0.055	3.1	0.04	0.09	0.26	0.54	0.90	0.96		
9	105 - 149	0.032	3.7	0.03	0.08	0.22	0.47	0.82	0.90		
10	149 -	0.040	5.4	0.02	0.06	0.16	0.34	0.64	0.80		
$x = 1 - f_{10} - S_{10}$				0.157	0.248	0.405	0.604	0.804	0.906		

6	d	$f_{10}$	$S_{10}$	$x_i / \%$					M.S.		
				0.5 h	1.0 h	3.0 h	7.0 h	15.0 h			
1	5	0.003	2.2	0.05	0.13	0.34	0.69	0.98	1.0		
2	5 - 10	0.029	3.3	0.04	0.09	0.25	0.51	0.87	0.98		
3	10 - 20	0.081	4.1	0.03	0.07	0.20	0.43	0.77	0.94		
4	20 - 30	0.103	1.9	0.02	0.06	0.17	0.37	0.69	0.88		
5	30 - 37	0.071	2.5	0.02	0.05	0.14	0.34	0.65	0.84		
6	37 - 53	0.119	6.0	0.02	0.05	0.11	0.31	0.60	0.80		
7	53 - 74	0.114	6.7	0.02	0.04	0.11	0.28	0.56	0.75		
8	74 - 105	0.091	7.5	0.02	0.04	0.12	0.25	0.57	0.79		
9	105 - 149	0.128	8.4	0.01	0.04	0.10	0.23	0.47	0.68		
10	149 -	0.219	11.0	0.01	0.03	0.06	0.19	0.39	0.58		
$x = 1 - f_{10} - S_{10}$				0.019	0.076	0.132	0.243	0.356	0.516	0.68	

proviene la ferrita #6 tenía un contenido de Cu extremadamente alto y se observó que su distribución de tamaño de partícula se desvía en dirección de las más gruesas.

En la Tabla 4 se representan los pasos de lixiviación de las ferritas 1,4,6, en función del tiempo, las condiciones de lixiviación fueron:

conc. de  $H_2SO_4$  de  $30 \text{ kg/m}^3$  y temperatura de  $95^\circ\text{C}$ . La ferrita # 1, representa los tamaños de partícula extremadamente -- finos y porosos (con altos valores de  $S_{10}$ ), la #6 corresponde a los tamaños de partícula grandes y compactos (bajos valores de  $S_{10}$ ). También a partir de esta tabla se observa que la ferrita #1, el grado de lixiviación 0.996 se alcanza en un tiempo de lixiviación de 7 h, y que su fracción más gruesa se disuelve totalmente en un tiempo de lixiviación de 13 h. La ferrita #6 cuyas partículas son más gruesas y compactas-- de las dos primeras mencionadas, se lixivía de manera extremadamente lenta, su fracción más fina se lixivía de manera total después de un tiempo de lixiviación de 22 h. El grado de lixiviación de esta ferrita sobrepasa el valor de 0.5 después de un período de lixiviación como de 15 h (43). A partir de la Figura 43 se ve de manera general como afecta a la ferrita # 4 la concentración de ácido sulfúrico en el rango de concentraciones de  $15\text{-}50 \text{ kg/m}^3$  y la temperatura de  $75$  a  $95^\circ\text{C}$  en la velocidad de disolución de la ferrita # 4.

En otros estudios (44) donde también experimentaron el efecto de la concentración de ácido sulfúrico, manteniendo constante el tiempo, 4 horas, y la temperatura,  $95^\circ\text{C}$ . Se obtuvieron los siguientes resultados:

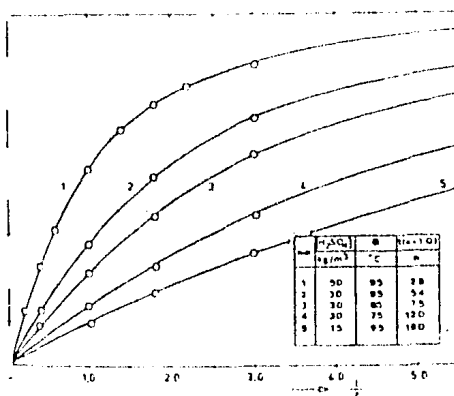


Fig. 43 Grado de lixiviación de la ferrita #4 como función del tiempo y con un par de valores de ácido sulfúrico en  $\text{kg.m}^{-3}$ ,  $\theta$  en  $^\circ\text{C}$ : -  $(50,95)$ ;  $(30,85)$ ;  $(30,75)$ ;  $(15,95)$ . La columna  $t(x=1,0)$  muestra el tiempo que es necesario para que la ferrita #4, se solubilice completamente.

Tabla 5, (44).

Calcina Tipo	Análisis		Calcina	Pb:Ag residuo				
A	Zn	I	58.8	15.5	10.9	4.0	1.6	-
	Fe	I	11.1	21.8	15.8	5.8	4.2	-
	S-S	I	-	-	-	-	-	-
	MAL: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g/l		-	23.0	30.0	40.0	51.0	-
B	Zn	I	57.5	21.5	12.2	10.7	3.5	2.6
	Fe	I	13.6	36.9	26.1	19.0	10.7	6.1
	S-S	I	0.1	-	-	-	-	-
	MAL: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g/l		-	20.0	30.0	39.0	60.0	123.0
C	Zn	I	62.0	14.2	13.1	12.2	8.9	-
	Fe	I	6.9	12.0	3.9	2.4	1.4	-
	S-S	I	1.3	-	-	-	-	-
	MAL: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g/l		-	39.0	58.5	79.0	111.0	-
D	Zn	I	58.9	5.0	-	-	-	-
	Fe	I	11.3	29.1	-	-	-	-
	S-S	I	0.3	-	-	-	-	-
	MAL: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g/l		-	45.0	-	-	-	-
E	Zn	I	57.9	8.1	-	-	-	-
	Fe	I	11.2	12.2	-	-	-	-
	S-S	I	0.4	-	-	-	-	-
	MAL: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g/l		-	90.0	-	-	-	-

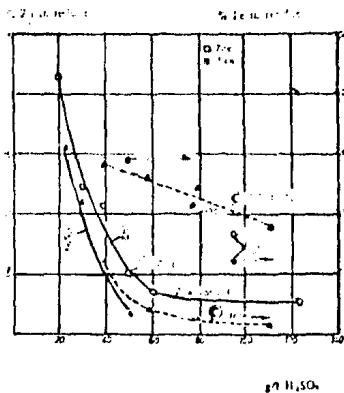
Calcina A: tiene alta solubilidad para ambos, Zn y Fe, con relativamente baja acidez, 40-45 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Un contenido de Zn de 1.6% en el residuo a 51 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se considera - un excelente resultado.

Calcina B: tiene una moderada solubilidad y mostró un contenido de Zn en el residuo de 3.5% a 60 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y 2.6% a 123 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Calcina C: tiene una buena solubilidad para Fe, pero una muy baja solubilidad para Zn. El contenido de S-S es 1.34% - debido principalmente a una mala tostación.

Calcina D: tiene nuevamente una moderada solubilidad para zinc, pero una muy baja solubilidad para hierro.

Fig.44 Residuos de la lixiviación ácida caliente a partir de diferentes calcinas.  
 Condiciones estándar: 95°C  
 4 horas.



Calcina E: no es fácil de lixiviar, mostró un residuo tan alto como 8.1% de Zn y 12.2% de Fe con una acidez final de - 90 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. En la Tabla 5 y la Figura 44, se pueden observar estos resultados (44).

#### IV. SECCION EXPERIMENTAL.

1.- INTRODUCCION 94

##### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

1.- DISPOSITIVO EXPERIMENTAL 100

2.- LIXIVIACION NEUTRA 101

3.- LIXIVIACION ACIDA CALIENTE 107

4.- PRENEUTRALIZACION 110

5.- PRECIPITACION DEL FIERRO 113

La materia prima utilizada para este trabajo experimental consistió de un producto de tostación (calcina) obtenido por un proceso de tostación en lecho fluidizado, proporcionado por la Cía. Met-Mex Peñoles, Torreón, Coahuila.

Inicialmente se le practicaron una serie de análisis, estos fueron:

- a) Análisis de cribas (mallas).
- b) Análisis químico.
- c) Determinación de azufre.
- d) Determinación de humedad.

a) Análisis de cribas.

Se realizaron dos análisis de cribas, en los dos casos se efectuó primero un muestreo por cuarteo para tomar la muestra representativa en la que se práctico el análisis.

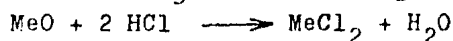
El análisis de cribas inicial, mostró que el 78.9% de la materia prima tenía un tamaño de partícula menor de 150 mallas. Es necesario que más del 80% de la materia prima tenga un tamaño menor de 150 mallas, por lo que se realizó una molienda de la fracción más gruesa, a fin de homogeneizar el material, con está molienda se alcanzó que un 82.30% del material estuviera en este rango de tamaño. En la Tabla Número 6 se muestran los resultados del análisis inicial y final.

b) Análisis químico.

Nuevamente se realizó un muestreo por cuarteo, para tomar una muestra representativa de la materia prima ya molida (100 g.) de está se tomaron muestras para análisis químico determinación de humedad, determinación de azufre.

El método que se empleó para análisis químico fué por Absorción Atómica. La forma de preparación de la muestra es la siguiente:

DISOLUCION: se pesaron 0.5g de muestra, el ataque de está fue con HCl concentrado (10 ml) y HNO<sub>3</sub> concentrado (20 ml), calentando hasta sequedad

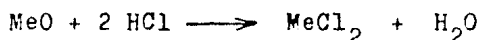


RECUPERACION DE SALES SOLUBLES; Agregando 10 ml de HCl conc. se calienta hasta disolución total de las sales y se deja

Tabla No.1 Análisis de Cribas.

	Grado de Malla	Peso retenido (g)	Peso retenido (%)	
Muestra de Hierro	+ 20	39	2.6	78.7
	+ 40	103	10.3	
	+ 60	44	4.4	
	+ 80	25	2.5	
	+ 100	31	3.1	
	+ 120	120	12.0	
	+ 200	100	10.0	
	$\Sigma = 372.0$	$\Sigma = 372.0$		
Muestra de Cinc	+ 20	100.0	10.0	24.71
	+ 40	400.0	40.0	
	+ 60	100.0	10.0	
	$\Sigma = 600.0$	$\Sigma = 600.0$		
Muestra de Aluminio	+ 20	40.0	4.0	82.30
	+ 40	70.0	7.0	
	+ 60	40.0	4.0	
	+ 80	400.0	40.0	
	+ 100	100.0	10.0	
	$\Sigma = 650.0$	$\Sigma = 650.0$		

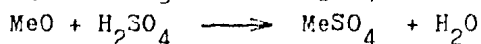
enfriar:



Finalmente se agregan 50ml de agua destilada y 5ml de solución acuosa al 20% de acetato de amonio llevando a ebullición, se deja enfriar, se filtra, y se recibe el filtrado en un matraz aforado de 100 ml. Los resultados del análisis se dan en la - Tabla No.2.

c) Determinación de azufre.

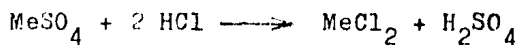
La técnica que se emplea es la precipitación de azufre con cloruro de bario. Se pesaron 0.5g de muestra, atacandola con  $\text{HNO}_3$  concentrado (10 ml) y 0.1g de  $\text{KClO}_3$  calentando a sequedad. En este tratamiento el azufre pasa a sulfatos de los óxidos metálicos presentes:



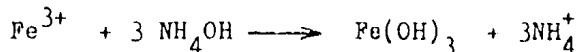
posteriormente se agregan 10 ml de HCl concentrado y se



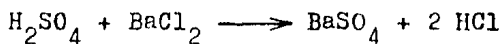
caliente a evaporación



nuevamente agregamos 10ml de HCl concentrado y diluimos a 100 ml con agua destilada. Se agrega  $\text{NH}_4\text{OH}$  gota a gota, con objeto de eliminar el fierro, se calienta la solución hasta ebullición y se filtra



Al filtrado se le agregan unas gotas de anaranjado de metilo y se neutraliza la solución con HCl concentrado, se calienta y agregan 20 ml de solución de  $\text{BaCl}_2$  al 10%, la reacción es



el calentamiento se continúa hasta que en el fondo del vaso se asienta el precipitado de  $\text{BaSO}_4$ . Se filtra en caliente sobre filtro de cenizas conocidas, se lava el filtro varias veces con agua caliente. Se calcina el filtro y precipitado a una temperatura de  $850^\circ\text{C}$ .

Cálculos:

$$\text{Factor Gravimétrico} = \frac{\text{S}}{\text{BaSO}_4} = \frac{32.066}{233.426} = 0.1374$$

$$\text{Peso del precipitado de BaSO}_4 = 0.0729 \text{ g.}$$

$$\% \text{ S}_{\text{total}} = \frac{(0.1374) (0.0729) (100)}{(0.5)} = 2.003$$

$$\text{S}_{\text{total}} = 2.0\%$$

#### d) Determinación de humedad.

Para esta determinación se dejó la muestra en un pesafiltros durante 8 horas dentro de la estufa a una temperatura de  $130^\circ\text{C}$ , los resultados son:

Peso de muestra inicial	10.1707
Peso de muestra final	9.4964
Pérdida de peso	0.6743

$$\begin{array}{l} 10.1707 \text{ ----- } 100 \% \\ 0.6743 \text{ ----- } X = 6.6298 \% \end{array}$$

$$\text{Humedad} = 6.63\%$$

Tabla No.2 Análisis Químico.

Porcentaje peso %	Factor de conversión	Porcentaje peso %
Ca	1.144	CaO
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.472	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
S	1.256	S
Si	1.144	SiO <sub>2</sub>
Fe	1.144	FeO
Mg	1.144	MgO
Al	1.144	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
K <sub>2</sub> O	1.144	K <sub>2</sub> O
Na <sub>2</sub> O	1.144	Na <sub>2</sub> O
CO <sub>2</sub>	1.144	CO <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> O	1.144	H <sub>2</sub> O
Suma		100.000

En la Tabla No.2 se presentan los resultados del análisis de caracterización de la materia prima.

Conociendo el porcentaje de cada uno de los elementos se procedió a calcular la cantidad de ácido sulfúrico necesaria para lixiviar 1 kg de calcina, estos se presentan en la Tabla No. 3.

Para el cálculo de los mililitros necesarios de ácido sulfúrico se disponía de los siguientes datos:

$$\begin{aligned}
 T=20^{\circ}\text{C} \quad \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ al } 95\% \quad \text{Densidad} &= 1.8336 \text{ g/cc.} \\
 &\text{al } 100\% \quad \text{"} \quad = \underline{1.8305} \quad \text{"} \\
 \text{diferencia} &= \frac{-0.0031}{5} = 0.00062
 \end{aligned}$$

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Pureza (%)	Densidad (g/cc.)
95	1.8336
96	1.83298
97	1.83236
98	1.83174
99	1.83112
100	1.8305

Table No.3 Cantidad de ácido sulfúrico necesario.  
Base de cálculo: 1000 g de calicina .

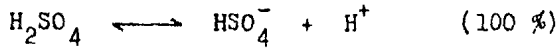
Reacción	Reacción	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g):
$\text{PbO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	513.7 --- 980.80	870.2686
	751 --- x	
$\text{Pb}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1506.7 --- 2947.4	185.2153
	1093.2 --- x	
$\text{FeO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	738.5 --- 980.80	83.2630
	61.2 --- x	
$\text{ZnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	725.4 --- 980.80	23.2054
	27.3 --- x	
$\text{PbO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	1784.0 --- 980.80	4.1250
	1.4 --- x	
$\text{PbO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	2731.9 --- 980.80	0.8747
	1.322 --- x	
$\text{PbO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	869.4 --- 980.80	1.5139
	1.363 --- x	
$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	2317.4 --- 980.80	0.2878
	0.68 --- x	
$\text{Pb}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	2315.0 --- 2947.4	0.1766
	2.175 --- x	
$\text{PbO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	17.0 --- 980.80	0.2183
	0.1 --- x	
$\text{Pb}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1978.4 --- 2947.4	0.2349
	2.157 --- x	
$\text{PbO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	742.2 --- 980.80	0.1858
	0.142 --- x	
		1170.3670

El ácido sulfúrico que se encuentra en el laboratorio (Cía. - J.T. Baker) es con pureza del 98 %, el cálculo es:

$$\frac{1170.3670 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{(0.98)(1.8317 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{ml})} = 651.98 \text{ ml de H}_2\text{SO}_4$$

El cálculo del pH de la solución de lixiviación neutra del - producto de tostación, con esta concentración de ácido es:

$$\frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98.08 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \cdot (1170.3670 \text{ g H}_2\text{SO}_4) = 11.9328 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$



$$1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 = 1.02 \text{ mol H}^+$$

$$1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \text{ ----- } 1.02 \text{ mol H}^+$$

$$11.9328 \text{ " " ----- } X \text{ " "}$$

$$X = 12.1714 \text{ mol H}^+$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log(\text{H}^+) \\ &= -\log(12.1714) \\ &= -(1.0853) \\ &= -1.0853 \end{aligned}$$

#### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Este consistió de los siguientes pasos:

- 1.- Dispositivo experimental.
- 2.- Lixiviación Neutra.
  - 2.A Densidad de pulpa.
  - 2.B Influencia del dióxido de manganeso.
  - 2.C Influencia de la concentración de ácido sulfúrico y dióxido de manganeso.
- 3.- Lixiviación Acida Caliente.
  - 3.A Influencia de la concentración de ácido sulfúrico.
  - 3.B Obtención de un residuo Plomo-Plata.
- 4.- Preneutralización.
  - 4.A Carbonato de calcio.
  - 4.B Oxido de zinc.
  - 4.C Calcina (Producto de tostación).
- 5.- Precipitación del Hierro.

- 5.A Efecto de la concentración de iones  $\text{NH}_4$ .
- 5.B Efecto del agente neutralizante.
- 5.C Tiempo de precipitación.

1. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.

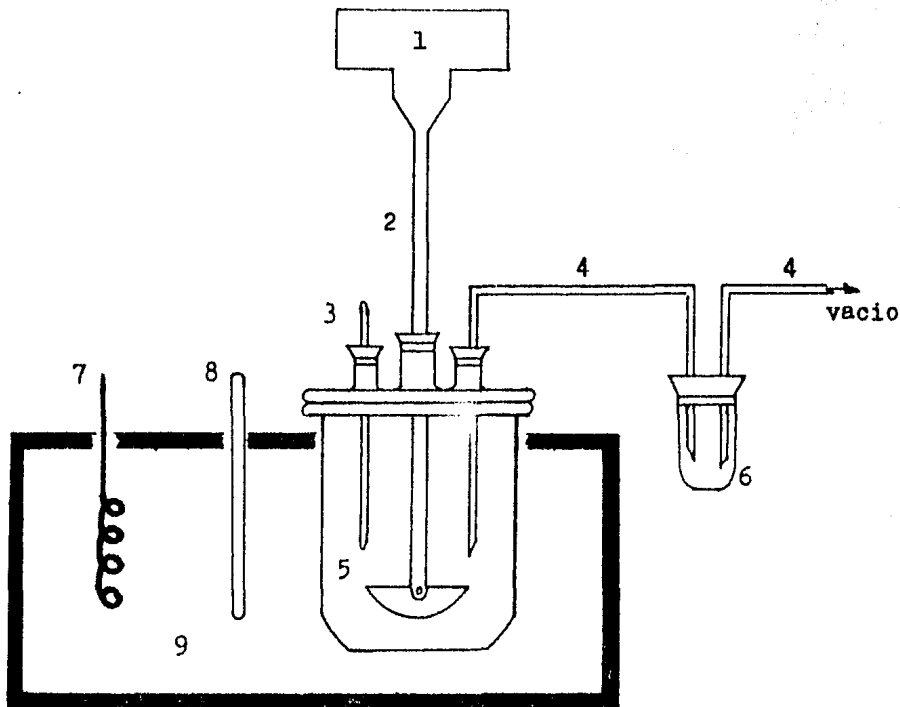


Fig. Dispositivo experimental.

1.- Motor; 2.-Agitador; 3.-Termómetro; 4.-Tubo capilar; 5.-Reactor; 6.-Frasco de vidrio; 7.-Resistencia; 8.-Termómetro; 9.-Aceite de nujol.

El dispositivo experimental que se utilizó para realizar las lixiviaciones se muestra en la Figura 1. Un capilar (4) insertado a través de la tapa de vidrio del recipiente reactor (5) se utilizó para la toma de muestras de la solución de lixiviación de esta parte, que pasaba a un frasco de vidrio

(6) donde previamente se marcó un nivel aproximado de 20 ml, el cual a su vez estaba conectado, por medio de un tubo capilar y una alargadera de hule a la llave de vacío. Antes de tomar la muestra respectiva se hacía circular un pequeño volumen de solución con objeto de limpiar el capilar, esta solución se tiraba y colocaba otro frasco limpio y seco. Entre cada una de las tomas de muestra se dejaba asentar los sólidos, esto se llevaba a cabo en un tiempo de 5 minutos y 3 minutos para asentar los sólidos y 2 minutos para la toma de muestra.

El volumen de la muestra fué de 20 ml, que en las cinco que se tomaron corresponde a un volumen de 100 ml, aproximadamente el 10% del volumen total. Este se seleccionó para reducir al mínimo las variaciones de concentración de ácido sulfúrico y por consiguiente del pH, además de contar con una buena cantidad de muestra para su posterior análisis.

La temperatura se reguló con recirculación de aceite de nujol (9), el que se calentaba por medio de una resistencia (7), alrededor del recipiente reactor. Aparato Colora Modelo MB-Baño Thelco. La agitación se realizó con un aparato Agitador Ohmite Modelo 8A, con un motor de velocidad variable (1) al cual estaba conectado al agitador (2).

Las mediciones de pH se hicieron con un Medidor de pH Corning Digital Modelo 125.

El mismo dispositivo experimental se utilizó para todas las pruebas.

## 2. LIXIVIACION NEUTRA.

El objetivo de esta lixiviación neutra es el de disolver a la mayor parte del zinc, y precipitar el fierro que se encuen

tra presente en la solución, esto con la ayuda de dióxido de manganeso como agente oxidante del hierro, y alcanzando el pH de 4.5. Para alcanzar este objetivo las pruebas que se realizaron fueron: determinación de la densidad de pulpa esta prueba se realizó únicamente para conocer con que cantidad de sólidos se obtendría una alta concentración de zinc en solución principalmente y una baja concentración de hierro; conociendo este parámetro se procedió a investigar la influencia de la concentración de ácido sulfúrico y dióxido de manganeso, con objeto de alcanzar el pH de 4.5, de tal manera que con estas variaciones de acidez y  $MnO_2$  se alcance un alto rendimiento de disolución para zinc, y esencialmente una baja concentración de hierro y el valor de pH antes mencionado.

#### 2.A DENSIDAD DE PULPA.

En la determinación de la densidad de pulpa se consideraron 100, 120, 140, y 160 g. de calcina por litro de solución.

La solución de lixiviación tenía una concentración de ácido sulfúrico (al 98%) de 117.03g (1.1933 M), la que se preparó disolviendo 65.2 ml de  $H_2SO_4$  concentrado en un litro de agua destilada. La misma concentración se utilizó en las cuatro pruebas.

La temperatura y la velocidad de agitación se mantuvieron constantes.

El tiempo total de cada una de las pruebas fué de 2:10 h. Sólo se reporta el tiempo de agitación, el cual fué de 5, 10, 35, 65, y 110 minutos. Para cada uno de estos tiempos, se registraba la temperatura de la solución, se tomaba la muestra, como está aún contenía un poco de sólidos se filtraba,

enfriaba, media el pH, finalmente se aforaba para su posterior análisis.

Al finalizar cada una de las pruebas, se efectuaba una filtración, con esto obteniéndose los residuos de la lixiviación neutra, y una solución rica en zinc y otros metales.

En la Tabla No.4 se muestran los datos que se obtuvieron. En las gráficas 1 a 6 se observan los resultados para zinc, y de la 7 a 11, los del fierro.

## 2.B INFLUENCIA DEL DIOXIDO DE MANGANESO.

A partir de los siguientes datos, los que se tomarón de la referencia 5:

Influencia del dióxido de manganeso  
y del tiempo de agitación en la  
precipitación del fierro.

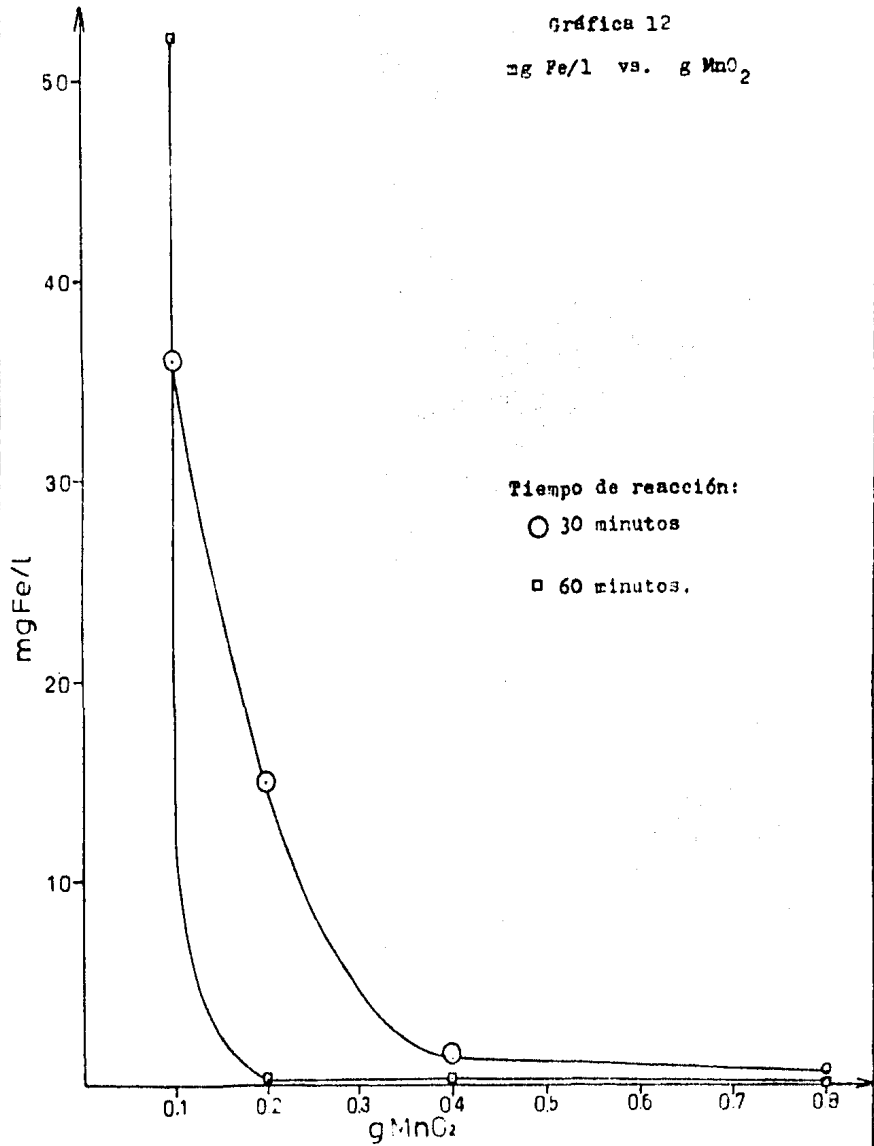
Tiempo de agitación (min)	MnO <sub>2</sub> (g)	Fierro (g/l)	Zinc (g/l)	pH	Rendimiento de zinc(%)
30	0.1	0.036	46.48	4.59	87.9
	0.2	0.015	46.85	3.58	88.6
	0.4	0.0013	46.98	4.39	88.9
	0.8	0.0008	46.66	3.83	88.3
60	0.1	0.052	46.99	3.73	88.9
	0.2	0.0002	47.15	5.20	89.2
	0.4	0.0002	46.77	4.80	83.5
	0.8	0.0002	44.30	5.36	85.0

Nota: En los dos casos la densidad de pulpa fué de 120 g/l.

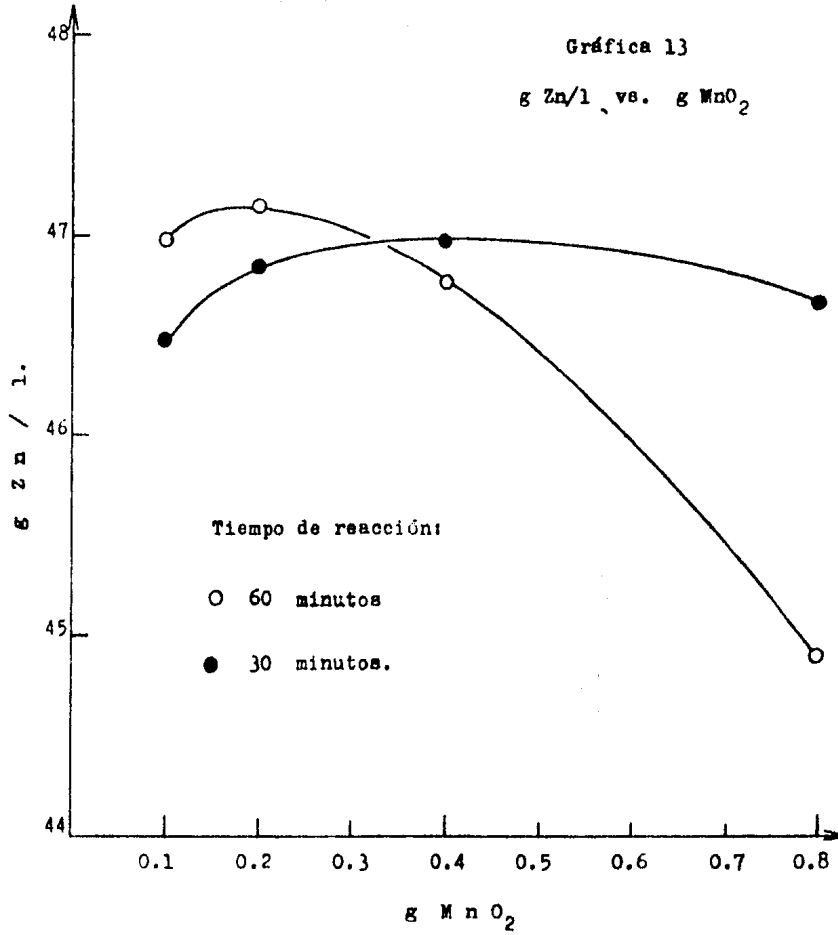
se observa que para un tiempo de agitación de 60 minutos, aumentando la cantidad de dióxido de manganeso disminuye considerablemente y en forma rápida la concentración de fierro en solución (Gráfica 13) por una parte, pero hay una disminución en el rendimiento de zinc (Gráfica 12) por



Gráfica 12  
mg Fe/l vs. g MnO<sub>2</sub>



Gráfica 13  
g Zn/l. vs. g MnO<sub>2</sub>



valores altos. El valor de pH que se debe alcanzar es de 4.5 por lo menos, sin que se vea afectado el rendimiento de disolución de zinc, y que la concentración de fierro sea baja por lo cual el punto en el que el rendimiento de zinc es del 88.5%, al cual corresponden 0.4g de  $MnO_2$ , el valor de pH es de 4.8, es el que se utilizó para fijar los gramos de  $MnO_2$  que se habían de probar experimentalmente (0.3 y 0.4 g), así como el tiempo de lixiviación de una hora.

## 2.C INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE ACIDO SULFURICO Y DIOXIDO DE MANGANESO.

El objetivo de este tratamiento, es variar la concentración de ácido sulfúrico (disminuyendola) en presencia de dos cantidades de  $MnO$  y se alcance el pH (4.5) para que precipite el fierro. El procedimiento así como el equipo experimental fué el mismo.

Las concentraciones de ácido sulfúrico que se investigaron fuerón:

100 g/l	1.02 M
85 g/l	0.87 M
75 g/l	0.765 M
70 g/l	0.714 M

La concentración de dióxido de manganeso de 0.3g se probó experimentalmente con las cuatro concentraciones antes mencionadas. A partir de los datos obtenidos con esta prueba, el rendimiento más alto se obtuvo con una concentración de 85 g  $H_2SO_4$ /l, para zinc y el más bajo para fierro. Tomando esta concentración de ácido se investigó el comportamiento del fierro y zinc en presencia de 0.4g de  $MnO_2$ .

El tiempo de lixiviación (60 minutos), la temperatura, así

como la velocidad de agitación se mantuvieron constantes.

Los resultados experimentales se muestran en la Tabla No.5 y sus respectivas gráficas de la 14 a 20.

A partir de estas pruebas se encontraron las condiciones óptimas para la lixiviación neutra:

Densidad de pulpa	120 g/l
Tiempo de lixiviación	60 minutos.
Concentración de $H_2SO_4$	85 g/l (0.87 M).
Concentración de $MnO_2$	0.30 g.
Temperatura	$66 \pm 2^\circ C$ .

El objetivo de este trabajo experimental es precisamente el tratamiento de los residuos de la lixiviación neutra, para obtener estos se realizaron las siguientes lixiviaciones, con las condiciones ya fijadas.

Lixiv. #	T (°C)	pH	Lixiv. #	T (°C)	pH	Lixiv. #	T (°C)	pH
1	67	5.04	9	66	4.54	17	67	4.69
2	67	4.71	10	65	4.44	18	64	4.45
3	67	4.75	11	66	4.44	19	67	4.47
4	67	4.62	12	63	4.03	20	66	4.50
5	67	4.79	13	65	4.46	21	65	4.47
6	67	4.51	14	66	4.53	22	63	4.03
7	64	4.40	15	64	5.38	23	64	4.69
8	63	4.43	16	64	4.33	24	64	4.47
						25	67	4.38

### 3. LIXIVIACION ACIDA CALIENTE.

El objetivo de esta etapa de lixiviación es el disolver - los elementos cuyos sulfatos son fácilmente solubles (Fe, Zn,

Cu, principalmente), pero que se encuentran en compuestos insolubles de estos elementos, que no se disuelven en las condiciones de acidez y temperatura usadas para la lixiviación de la calcina. Los dos parámetros más importantes son la concentración de ácido sulfúrico y la temperatura, requiriéndose una mayor concentración de ácido sulfúrico, así como una temperatura mayor que la de la lixiviación neutra. Para obtener un residuo con una alta concentración de plomo y plata, es necesario que haya una buena disolución del residuo, es decir, que la extracción de Fe y Zn sea la máxima.

### 3.A INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE ACIDO SULFURICO

Esta prueba se realizó con objeto de conocer con que concentración de ácido sulfúrico se obtendría el rendimiento más alto de lixiviación para Fe, Zn, Cu, el menor porcentaje de residuos sólidos y su rendimiento en plomo y plata.

Se consideraron 30g/250 ml de residuos de lixiviación neutra, cuyo análisis se da en la Tabla No.7. A partir de estos datos se calculó la cantidad de  $H_2SO_4$  necesaria para lixiviar esta cantidad de residuos, estos cálculos se muestran en la Tabla No. 7. Las concentraciones que se investigaron fueron:

<u>Concentración</u>	<u>g <math>H_2SO_4</math></u>	<u>Molaridad</u>
Estequiométrica	26.1708	1.067
+ 3.4 % Exceso	27.0934	1.105
+ 10.83% "	29.3511	1.197
+ 17.20% "	30.6721	1.251
+ 24.0 % "	32.4517	1.323

El signo (+) indica una cantidad sobre-estequiométrica.

Se tomaron muestras a los 10, 20, 40, 60 minutos de agitación, siendo el tiempo total de la prueba de 1 hora. En cada

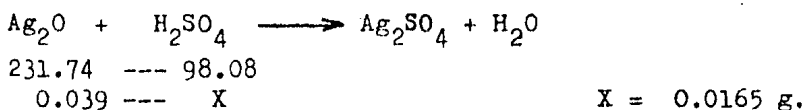
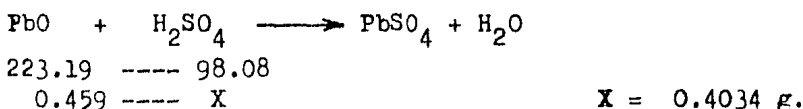
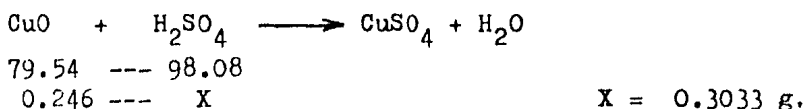
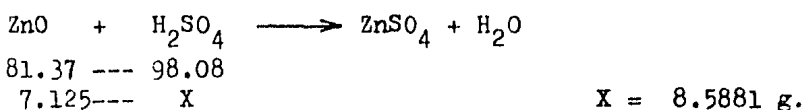
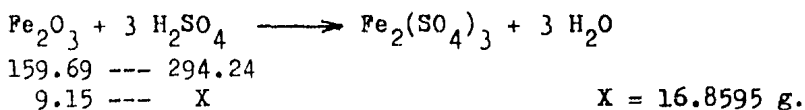
Tabla No. 7

A) ANALISIS QUIMICO DEL RESIDUO DE LIXIVIACION NEUTRA.

Zn	23.75 %
Fe	30.50 %
Cu	0.82 %
Pb	3.06 %
Ag	0.13 %

B) CANTIDAD DE ACIDO SULFURICO NECESARIO.

Base de cálculo: 30 g. de residuo de lixiviación.




---

26.1708 g

toma de muestra se media el pH y se registraba la temperatura La lixiviación se realizó a una temperatura de 74°C.

En la Tabla No.8 se muestran los resultados obtenidos, a los que corresponden las gráficas 21 a 41.

En base a estos resultados se observó que con un exceso del 24% (32.4517 gH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) con respecto a la concentración este

ouométrica se obtiene la máxima concentración de Fe, Zn, Cu, y la máxima concentración de Pb y Ag en el residuo de la lixiviación ácida caliente (residuo Pb/Ag), por lo cual se seleccionó esta concentración como la óptima para realizar la lixiviación ácida caliente del residuo;

Densidad de pulpa	30 g/250ml.
Tiempo de lixiviación	60 minutos.
Concentración de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	32.4517 g/250 ml. (1.323 M).
Temperatura	74°C ± 2°C.

Se lixiviarón 300 gramos de residuo a fin de producir 2.5 litros de solución de lixiviación ácida caliente, a partir de la cual se efectuaría la precipitación del fierro.

#### 4. PRENEUTRALIZACIÓN.

La solución que se obtiene en la etapa de lixiviación ácida caliente, tiene una alta concentración de ácido. Para que la precipitación del fierro tenga lugar de manera rápida y eficiente es necesario neutralizar, tanto como sea práctico, el ácido libre de la solución. Esto por lo regular se lleva a cabo con adición de calcina, óxido de zinc o carbonato de calcio.

#### 4.A CARBONATO DE CALCIO.

El objetivo de esta etapa es reducir la acidez hasta un valor aproximado de pH=1 (= 9.616 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Volumen de solución de L.A.S.	100 ml
Temperatura	72°C ± 2°C.
Carbonato de calcio	Cía. Merk.
Volumen de muestra	10 ml.

Tiempo de agitación	25 minutos.
pH inicial	0.55
Gramos totales agregados	6
pH final	1.32

#### 4.B OXIDO DE ZINC.

Volumen de solución de L.A.C.	100 ml.
Oxido de Zinc	Cía. J.T.Baker.
Volumen de muestra	10 ml.
Temperatura	72°C ± 2°C.
Tiempo de agitación	25 minutos.
pH inicial	0.54
Gramos totales agregados	6
pH final	1.22

#### 4.C CALCINA.

Volumen de solución de L.A.C.	100 ml.
Calcina	Met-Mex Peñoles.
Volumen de muestra	10 ml.
Temperatura	72°C ± 2°C.
Tiempo de agitación	40 minutos.
pH inicial	0.55
Gramos totales agregados	10
pH final	1.42

Se agregarán 2g de cada uno de los reactivos antes mencionados a intervalos de 5 minutos de agitación, dejando un tiempo entre cada una de las adiciones de 3 minutos para la toma e muestra. La temperatura osciló entre 72 y 74°C. La calcina (producto de tostación) es de la materia prima que se utilizó



para todo el desarrollo experimental.

No se llegó al pH de 1.5 debido a que la solución se hidroliza rápidamente, con lo que precipita el fierro como hidróxido férrico, y es difícil de filtrar. Para conocer el valor o la cantidad de agente neutralizante necesaria para alcanzar - este pH, se realizó por extrapolación, ajustando los datos experimentales a una parábola por el método de mínimos cuadrados, las ecuaciones son:

$$\text{CaCO}_3 \quad y = 0.566 - 0.027 x + 0.025 x^2$$

$$\text{ZnO} \quad y = 0.537 + 0.001 x + 0.01875 x^2$$

$$\text{Calcina} \quad y = 0.6007 - 0.06461 x + 0.014018 x^2$$

donde

$$y = \text{pH}$$

$$x = \text{gramos de agente neutralizante.}$$

Los valores que se obtuvieron experimentalmente, así como los que se calcularon por medio de estas ecuaciones, se dan en la Tabla No.9, a los que corresponden las gráficas 42 a 44

Para el caso específico de pH de 1 y 1.5 los valores son:

Agente Neutralizante (g)	pH = 1	pH = 1.5
CaCO <sub>3</sub>	4.75	6.676
ZnO	4.8	7.193
Calcina	8.1	10.639

## 5. PRECIPITACION DEL FIERRO.

---

En la precipitación del fierro como jarosita de amonio - de acuerdo con la literatura(14,22,48,49,52) es importante - controlar la concentración de ácido sulfúrico libre, así como que exista en solución un exceso de iones amonio, estas dos variables afectan de manera directa la velocidad de precipitación del fierro. En el primer caso con aumentos en la acidez disminuye la velocidad de precipitación, en el segundo caso aumenta. Con objeto de complementar este estudio, como parámetros importantes se considerarán las variables antes mencionadas.

### 5.A EFECTO DE LA CONCENTRACION DE IONES $\text{NH}_4$ .

---

A partir de la solución de lixiviación acida caliente, se prepararon dos soluciones con una concentración de 14 g/l de  $\text{Fe}^{3+}$

$$V_{\text{soln. de L.A.C.}} = \frac{(14 \text{ g/l}) (1000 \text{ ml})}{(25 \text{ g/l})}$$

560 ml aforados a un litro, la concentración de otros elementos presentes fue de 10.08 g/l de Zn, 0.798 g/l de Cu.

Las concentraciones de sulfato de amonio (Cía. J.T. Baker) que se investigaron fueron: concentración estequiométrica -- 1.7316 g/l, y el doble de esta concentración, 3.4633 g/l.

La toma de muestras fue cada 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180 minutos de agitación, el volumen de muestra fue de 20 ml, en cada toma de muestra se registraba la temperatura, se media el pH y posteriormente se determinó su concentración de hierro.

Se mantuvo constante la temperatura ( $95^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ ) la velocidad de agitación y el pH.

En el primer caso (3.4633 g/l de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) el consumo de agente neutralizante (ZnO) fue de 9.4025 gramos, en el segundo caso (1.7316 g/l de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) de 9.8113 gramos.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla No.10 y en las gráficas 45 a 48.

## 5.B INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION

### DE ACIDO SULFURICO.

Nuevamente se prepararon 3 soluciones a partir de la de Lixiv. Acida Caliente, con la misma concentración de hierro - (14 g/l). En este caso primero se realizó la precipitación en las condiciones estequiométricas:

$$(\text{H}_2\text{SO}_4)_i = 1.9616 \text{ g/l}$$

$$(\text{Fe}^{3+})_i = 14 \text{ g/l}$$

$$((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)_i = 1.7316 \text{ g/l}$$

$$T^{\circ}\text{C} = 95 \pm 3^{\circ}\text{C}$$

$$\text{pH} = 1.5$$

con objeto de conocer, de acuerdo con el tiempo de precipitación la cantidad de agente neutralizante necesario, estos resultados son:

<u>t (min.)</u>	<u>ZnO (g)</u>
30	4.6244
60	1.7601
90	1.9461
120	0.4281
150	0.6553
180	0.1025
210	0.5769
240	0.1642
	<u>10.2576</u>

cada 30 minutos se tomaba una muestra (20 ml) para determinar el pH y posteriormente se agregaba la cantidad de agente neutralizante. A cada una de las muestras se determinó su concentración de fierro.

En las otras dos soluciones preparadas con una mayor concentración de ácido sulfúrico, en la primera el exceso de ácido fué de 9.808 g/l, en la segunda con un exceso de 15.693 g/l, a este exceso de ácido sulfúrico con respecto a la cantidad estequiométrica, se considera como ácido libre. La concentración de sulfato de amonio inicial fué la misma en los dos casos (1.7316 g/l). La velocidad de agitación, el pH ( $1.5 \pm .5$ ) y la temperatura ( $95^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ ) se mantuvieron constantes.

A los tiempos ya determinados se agregaron las cantidades, de agente neutralizante (ZnO) necesarias con respecto al valor estequiométrico, la toma de muestra fué cada 30 min.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla No.11 y en las gráficas 49 a 52.

Para calcular la concentración de iones amonio en solución se empleó la siguiente fórmula:

$$(\text{NH}_4)^+ = (\text{NH}_4)_i - 0.75(\text{Mo} - \text{L}.)$$

donde

$(\text{NH}_4)_i$  = Concn. inicial de sulfato de amonio

$\text{L}.$  = Concn. de  $\text{Fe}^{3+}$ , inicial.

$\text{M}.$  = Concn. de  $\text{Fe}^{3+}$ , a un tiempo  $t.$

en la que se ha observado experimentalmente, que es posible calcular la concentración de iones  $\text{NH}_4$  en solución con buena exactitud (48), está fórmula se utilizó para el cálculo de la concentración de iones amonio reportados en las Tablas No. 10 y 11. En el cálculo del hierro precipitado y el consumo de iones amonio, este se realizó por diferencia entre la concentración inicial menos la encontrada a un determinado tiempo.

#### TECNICA DE ANALISIS.

En todas las pruebas realizadas en está tésis, la técnica de análisis empleada fué por Absorción Atómica, las condiciones:

<u>Elemento</u>	<u>Fe</u>	<u>Zn</u>	<u>Cu</u>
Longitud de onda ( $\mu$ )	248.3	213.9	324.7
Slit	0.2	0.7	0.7
Conc. del estándar (ppm)	5	5	5
Absorbancia del estándar	0.18	0.12	0.25

A 10 ml de muestra, en un vaso de precipitados (250 ml), se agregaron 10 ml de  $\text{HNO}_3$  conc., calentandose a sequedad (desaparición de humos blancos de  $\text{SO}_3$ ) dejandose 10 min. más. Agregando 10 ml de  $\text{HCl}$  conc., calentando nuevamente hasta disolución total del residuo, posteriormente se agregaron 30 ml de agua destilada, está solución se filtraba (Papel Wetman No.40) recibiendo el filtrado en un matraz aforado (250 ml), lavandose el papel filtro varias veces con agua destilada caliente, una vez fria se aforaba para proceder a hacer las lecturas.

V. DISCUSION DE RESULTADOS.

T A B L A No. 4  
L I X I V I A C I O N . N E U T R A .

Densidad de Pulpa ( K / l )	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( g / l )	Tiempo ( min. )	Temperatura ( °C )	pH	Z I N C O		F I E R R O		RESIDUOS DE LIXIVIACION	
					( g/l )	( % )	( g/l )	( % )	( K )	( % )
1 0 0	117.03	5	56	0.93	51	70.64	4.32	26.28	30.5	30.5
		15	58	0.55	53	73.71	4.64	28.66		
		35	59	0.56	54	74.79	5.8	35.82		
		65	60	0.58	55	76.18	6.96	42.98		
		110	62	0.62	57	78.94	9.02	52.71		
1 2 0	117.03	5	62	0.71	57	65.79	6.96	35.82	37.6	31.33
		15	62	0.72	61.5	70.98	7.12	36.34		
		35	62	0.73	62.5	72.14	8.12	41.79		
		65	62	0.75	66.5	76.75	8.75	45.04		
		110	63	0.76	70.0	80.79	9.14	47.04		
1 4 0	117.03	5	60	1.03	67.0	66.28	5.22	23.02	45.6	32.57
		15	62	1.06	68.5	67.77	7.54	31.26		
		35	62	1.08	69.75	69.00	8.12	35.82		
		65	64	1.10	71.00	70.24	10.44	46.05		
		110	64	1.12	72.50	71.72	11.60	51.17		
1 6 0	117.03	5	62	2.02	64.7	56.00	11.60	44.82	51.2	32.00
		15	64	2.28	74.5	64.49	12.18	47.05		
		35	64	2.47	79.0	64.92	12.45	48.07		
		65	64	2.53	77.75	67.30	12.76	42.96		
		110	64	2.67	80.0	69.25	13.14	51.50		

Observaciones: Gráficas 1 a 11

- a) Al aumentar la cantidad de sólidos, es decir al aumentar la densidad de pulpa, aumenta el valor numérico del pH, debido al mayor consumo de ácido sulfúrico (No. 2 y 7).
- b) Aumentando la densidad de pulpa, manteniendo constante la concentración de ácido sulfúrico, disminuye el rendimiento de lixiviación para el zinc (No. 6).
- c) También es posible observar que la velocidad de reacción entre el zinc y el ácido sulfúrico es bastante rápida, esto puede verse que para un tiempo de agitación de 5 minutos, alrededor del 60-70% del zinc, ya ha reaccionado (No. 4 y 9 ).
- d) Después de un tiempo de agitación de 110 min. se observa que la concentración más alta de zinc se alcanzó con una densidad de pulpa de 120 g/l (No. 5e).
- e) Al observar el comportamiento del zinc (rendimiento de disolución de zinc %) en función de la densidad de pulpa, se observan aumentos graduales con una densidad de pulpa - de 120 g/l, lo que no sucede en los otros tres casos(No.6)
- f) Al variar la densidad de pulpa, manteniendo constante la concentración de ácido sulfúrico, se observa que con 100, 140, 160 g/l aumenta el rendimiento de lixiviación para el fierro, en el caso de 120 g/l se obtiene el rendimiento más bajo (No. 11).



- g) Es posible observar que después de un tiempo de agitación de 110 minutos, se observa la más baja concentración de fierro, con una densidad de pulpa de 120 g/l, (No.9 y 10d)

A partir de estas gráficas y los resultados presentados en la Tabla No.4, se seleccionó la densidad de pulpa de 120 g/l, como la óptima. Los resultados obtenidos con esta densidad de pulpa indican, de acuerdo con el valor de pH obtenido finalmente (Tabla No.4), un exceso de acidez, por lo cual hay que reducirla para alcanzar el valor de pH de 4.5.

Observaciones: Gráficas 14 a 20

- a) Al aumentar la concentración de ácido sulfúrico en solución, manteniendo constantes la temperatura, la densidad de pulpa y el tiempo de agitación, en presencia de 300 mg de  $MnO_2$ , el rendimiento de disolución para el zinc aumenta, (No. 14 y 16).
- b) El rendimiento de disolución de fierro disminuye hasta una concentración de ácido sulfúrico de 85 g/l, al aumentar la acidez aumenta notablemente la concentración de fierro en solución (No. 15 y 16).
- c) Al aumentar el valor numérico del pH, disminuye el rendimiento

ento de disolución para el zinc (No. 17 y 19), el rendimiento de fierro disminuye hasta un valor de pH de 4.44 para despues aumentar (No. 19 y 18):

d) Al aumentar la concentración de  $MnO_2$  manteniendo constante la temperatura, la densidad de pulpa, la conc. de  $H_2SO_4$ , se observa una disminución en el rendimiento de fierro, así como para el zinc (No. 20).

En otros estudios sobre el mecanismo de precipitación del fierro (52) se observa que el  $Fe(OH)_3$  es la especie que predomina a este valor de pH (Figura 45), en estas condiciones se favorece la reacción de hidrólisis del fierro:

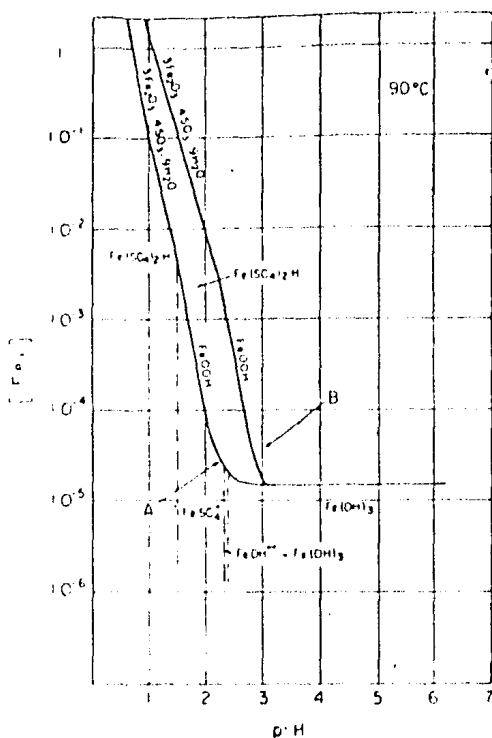
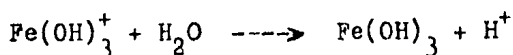


Figura 45

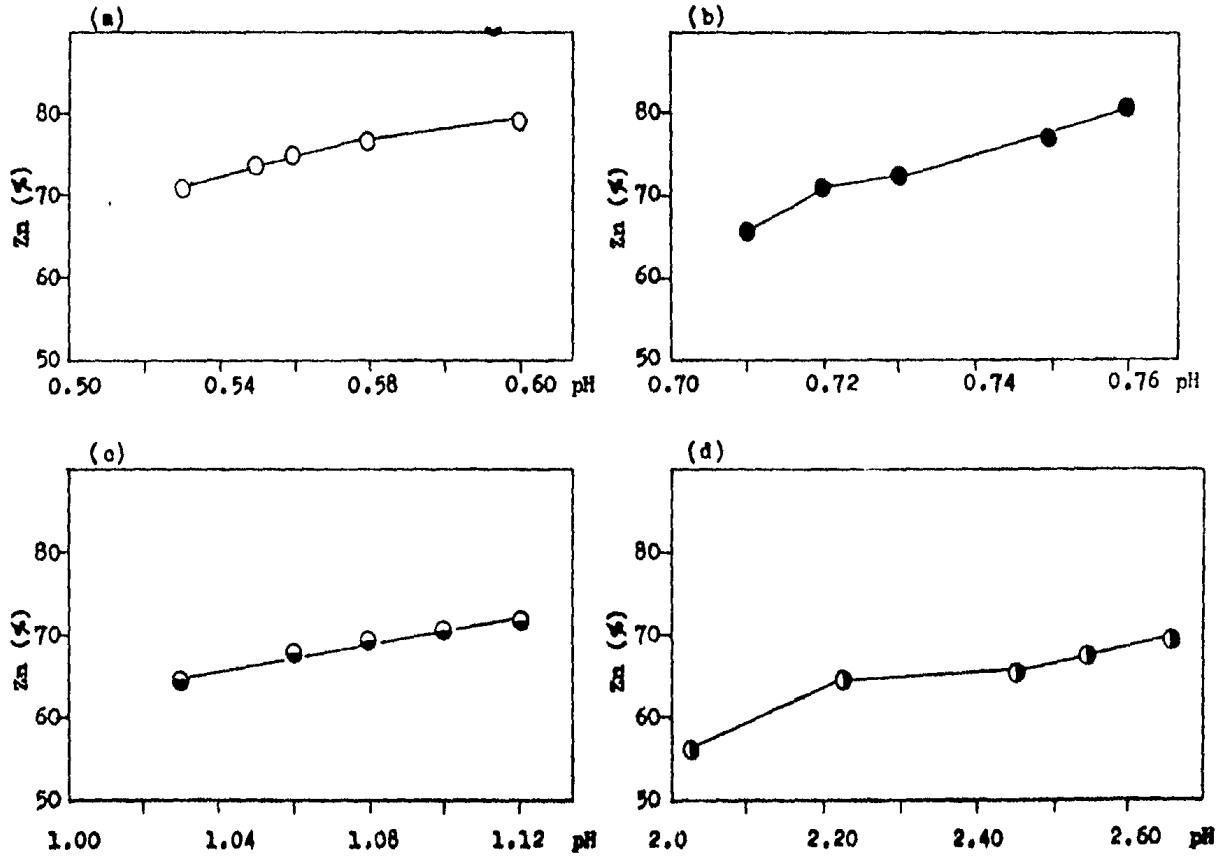
Diagrama pH-concentra--  
ción en medio sulfúrico

A  $(ZnSO_4)_l = 0$

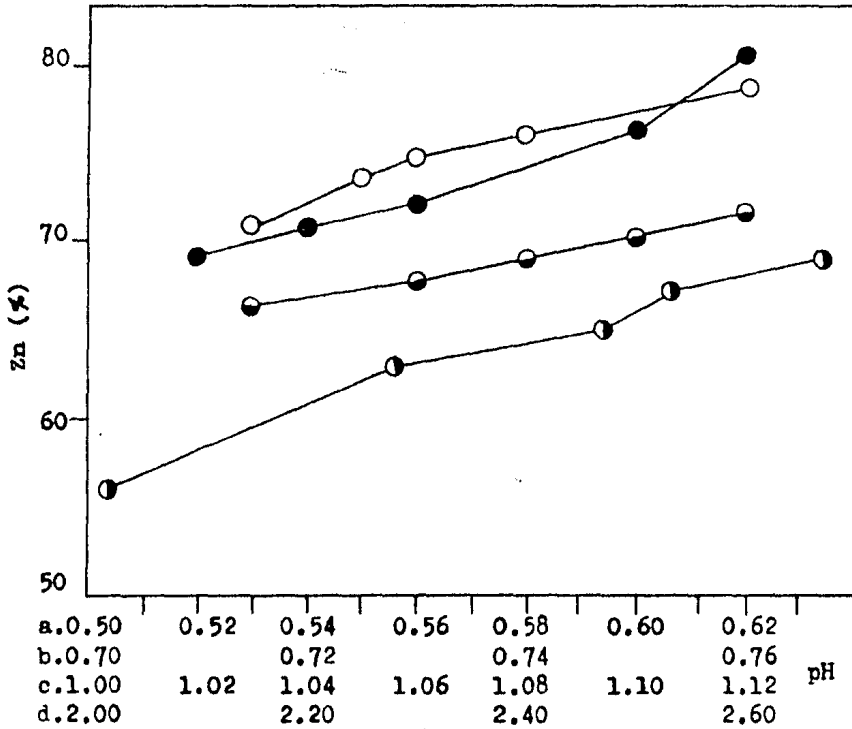
B  $(ZnSO_4)_l = 2.3$

por lo cual precipita. A pH mayores de 7 tiene lugar la precipitación del zinc, está podría ser la razón de la disminución de la concentración de zinc en solución (Graf. 17, 19, 20) al obtenerse valores de pH próximos a 7, este comienza a precipitar.

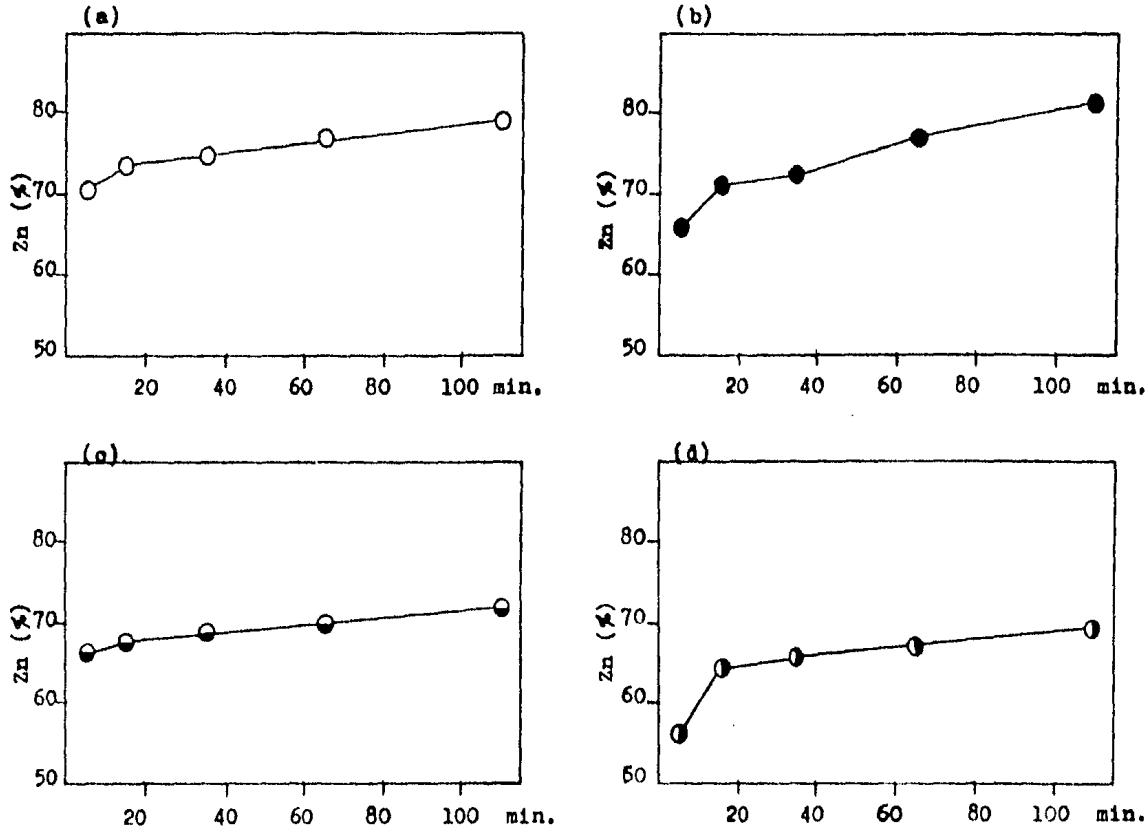
Con los resultados mostrados en la Tabla No.5, a los que corresponden las gráficas 14 a 20, se encontraron los parámetros óptimos bajo los cuales se realizó la Lixiviación Neutra de la calcina (producto de tostación), estos se mencionan en la página número 107.



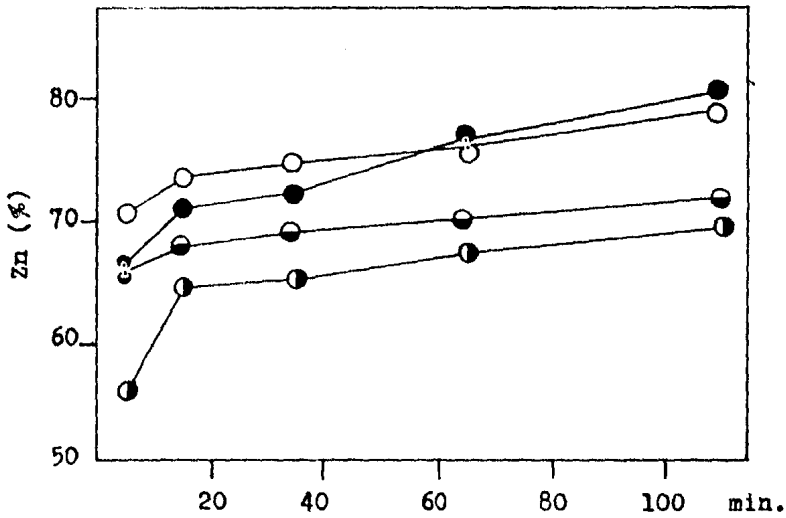
Gráfica 1. Rendimiento de zinc (%) en función del pH. Acidez, 117.03 g/l de  $H_2SO_4$ .  
 Temperatura 62°C. Tiempo de agitación 110 minutos. Densidad de pulpa:  
 a) 100 g/l; b) 120 g/l; c) 140 g/l; d) 160 g/l.



Gráfica 2. Rendimiento de zinc (%) en función del pH. Acidez 117.03 g/l de  $H_2SO_4$ . Temperatura 62°C. Tiempo de agitación 110 minutos. Densidad de pulpa: a, 100 g/l (○); b, 120 g/l (●); c, 140 g/l (⊖); d, 160 g/l (⊙).

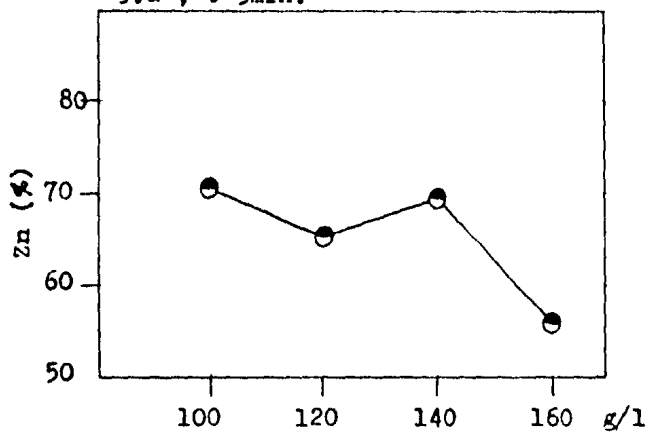


Gráfica 3. Rendimiento de zinc (%) en función del tiempo de agitación (min). Acidez, 117.03 g/l de  $H_2SO_4$ . Temperatura 62°C. Tiempo total de agitación 110 min. Densidad de pulpa: a) 100 g/l; b) 120 g/l; c) 140 g/l; d) 160 g/l.

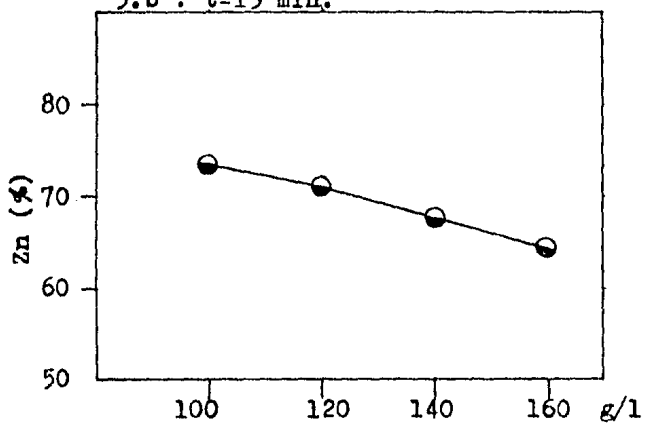


Gráfica 4. Rendimiento de zinc (%) en función del tiempo de agitación (min). Acidez 117.03 g/l de  $H_2SO_4$ . - Temperatura 62°C. Tiempo total de agitación 110 minutos. Densidad de pulpa: 100 g/l (○); - 120 g/l (●); 140 g/l (◐); 160 g/l (◑).

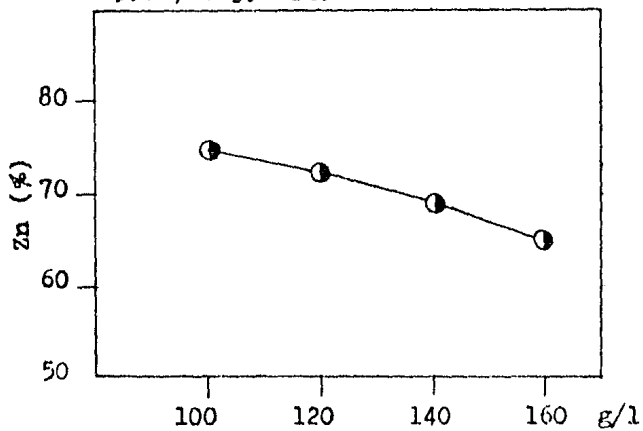
5.a ; t=5min.



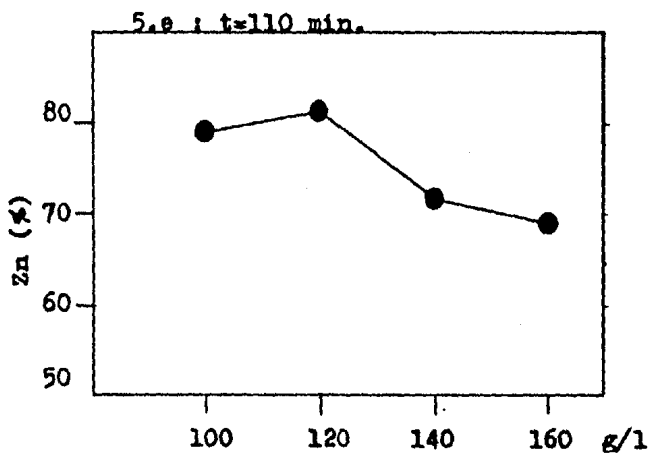
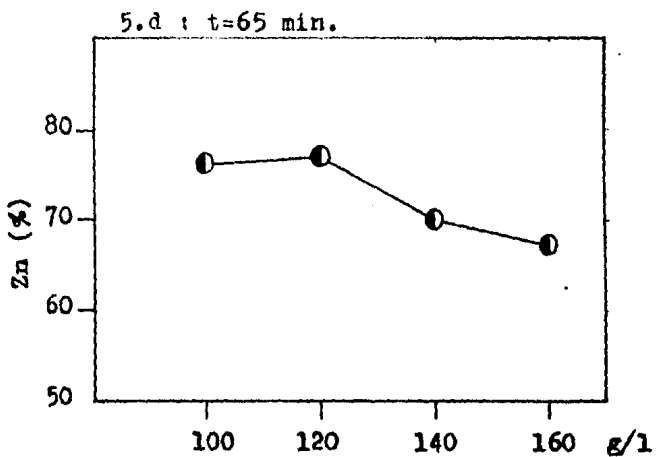
5.b ; t=15 min.



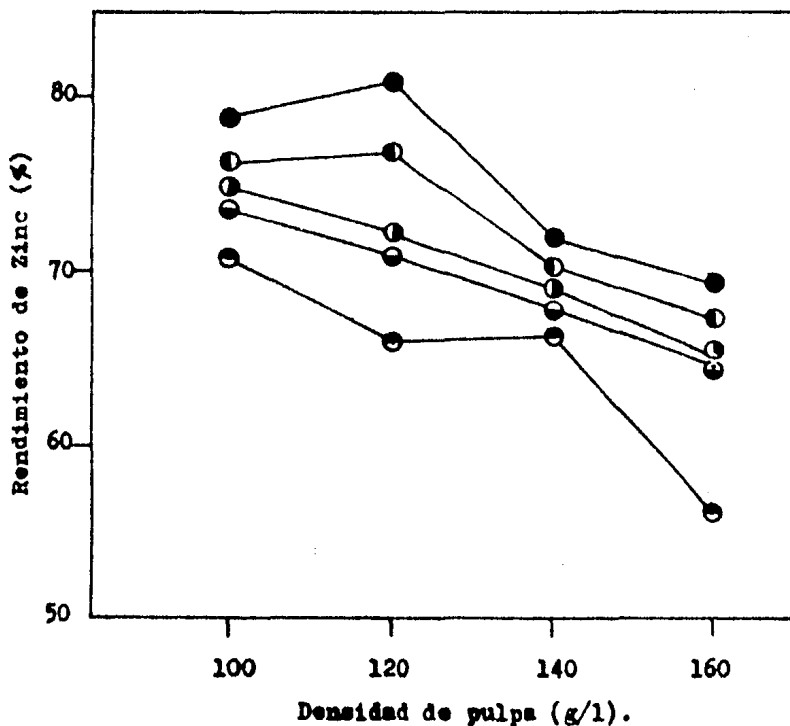
5.c ; t=35 min.



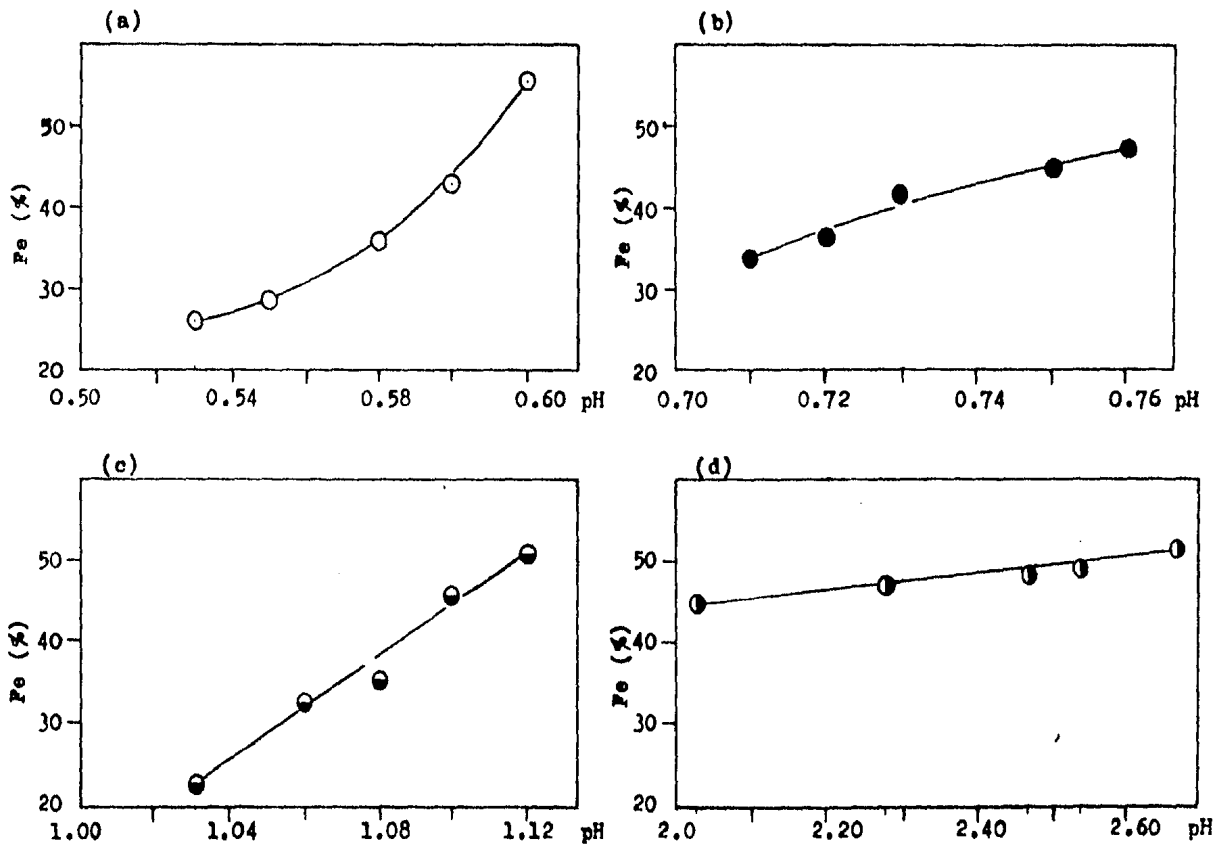




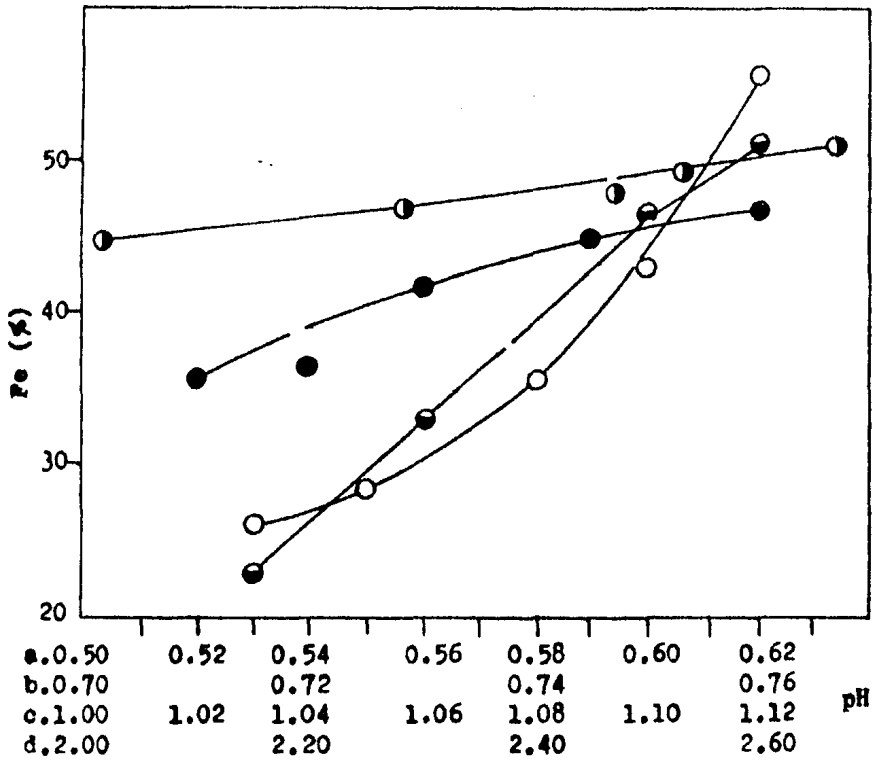
Gráfica 5. Rendimiento de zinc (%) en función de la densidad de pulpa (g/l). En los cuadros 5a-e se presentan los resultados en función del tiempo de agitación. Acidez 117.03 g/l de  $H_2SO_4$ . Temperatura 62°C.



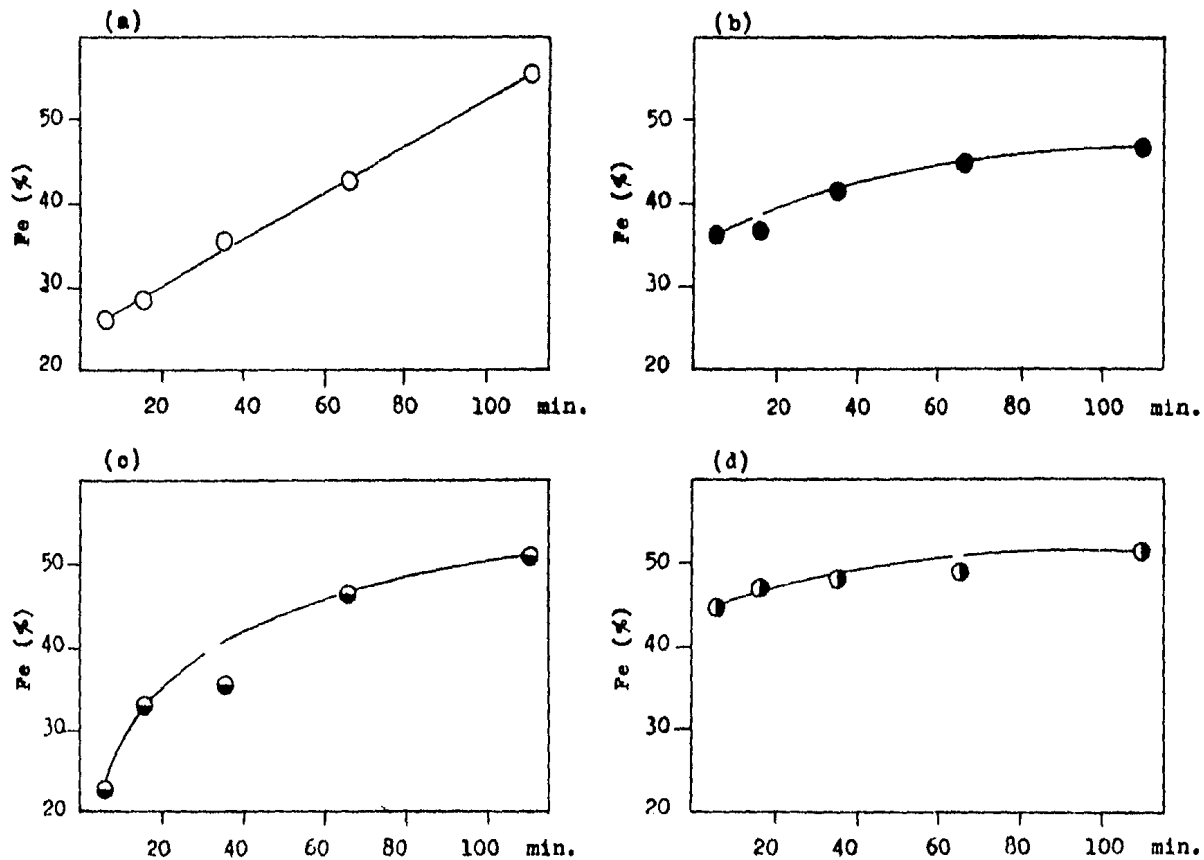
Gráfica 6. Rendimiento de zinc (%) en función de la densidad de pulpa (g/l) y del tiempo de agitación : 5 min. (●); 15 min. (⊖); 35 min. (⊙); 65 min. (⊕); 110 min. (⦿). Acidez 117.03 g/l de  $H_2SO_4$ . Temperatura 62°C.



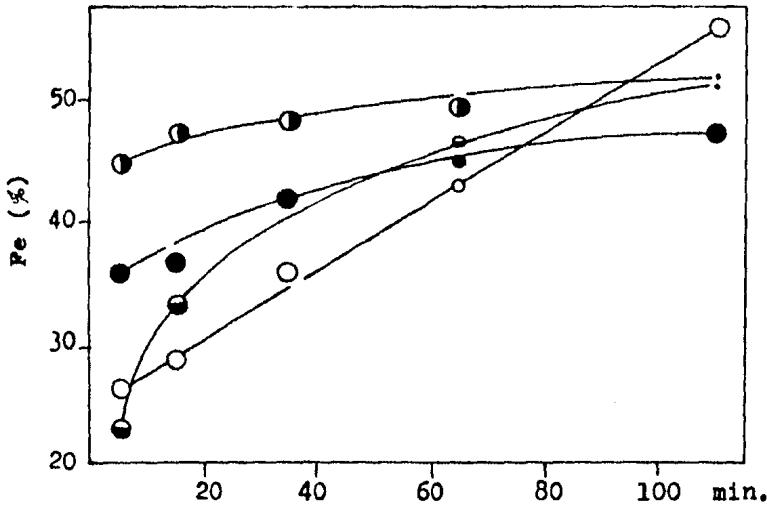
Gráfica 6. Rendimiento de hierro (%) en función del pH. Acidez, 117.03 g/l de  $H_2SO_4$ .  
 Temperatura 62°C. Tiempo de agitación 110 minutos. Densidad de pulpa:  
 a) 100 g/l; b) 120 g/l; c) 140 g/l; d) 160 g/l.



Gráfica 7. Rendimiento de hierro (%) en función del pH. Acidez 117.03 g/l de  $H_2SO_4$ . Temperatura 62°C. Tiempo de agitación 110 minutos. Densidad de pulpa: a, 100 g/l (O); b, 120 g/l (●); c, 140 g/l (⊖); d, 160 g/l (⊙).

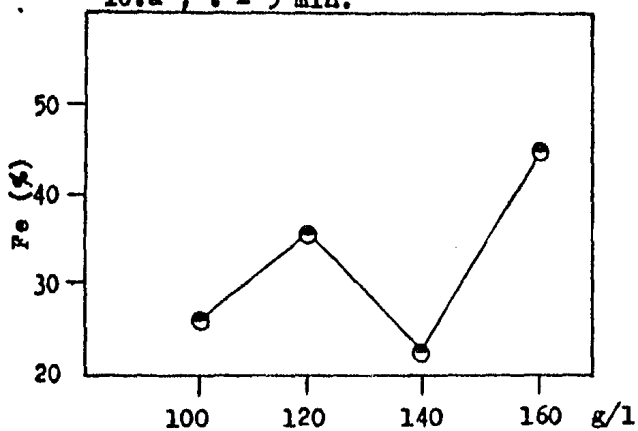


Gráfica 8. Rendimiento de hierro (%) en función del tiempo de agitación (min). Acidez, 117.03 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Temperatura 62°C. Tiempo total de agitación 110 minutos. Densidad de pulpa: a) 100 g/l; b) 120 g/l; c) 140 g/l; d) 160 g/l.

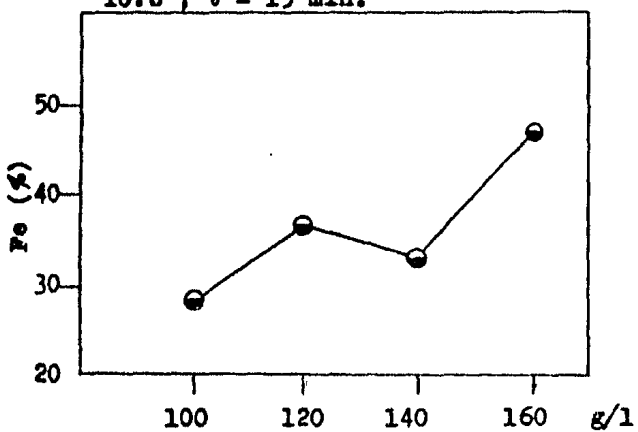


Gráfica 9. Rendimiento de hierro (%) en función del tiempo de agitación (min). Acidez 117.03 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. - Temperatura 62°C. Tiempo total de agitación 110 minutos. Densidad de pulpa: 100 g/l (○); 120 g/l (●); 140 g/l (◐); 160 g/l (◑).

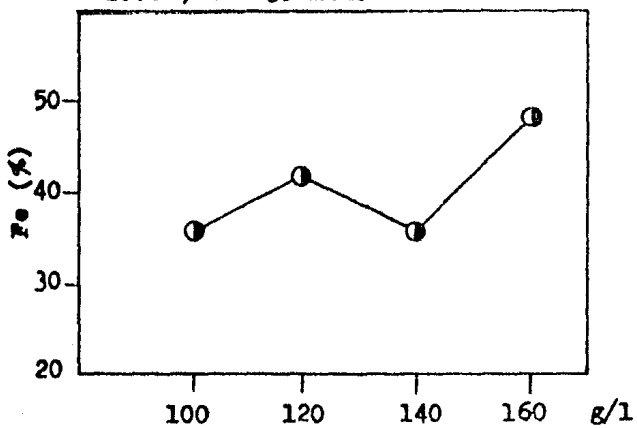
10.a ; t = 5 min.

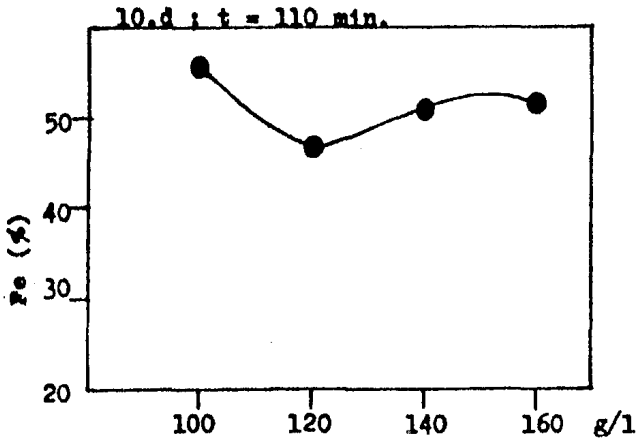
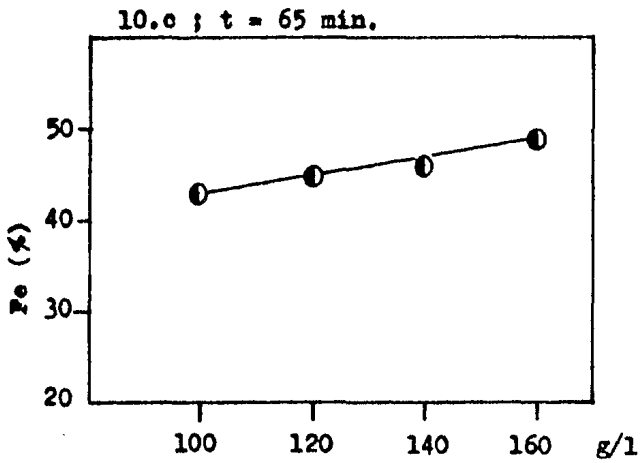


10.b ; t = 15 min.



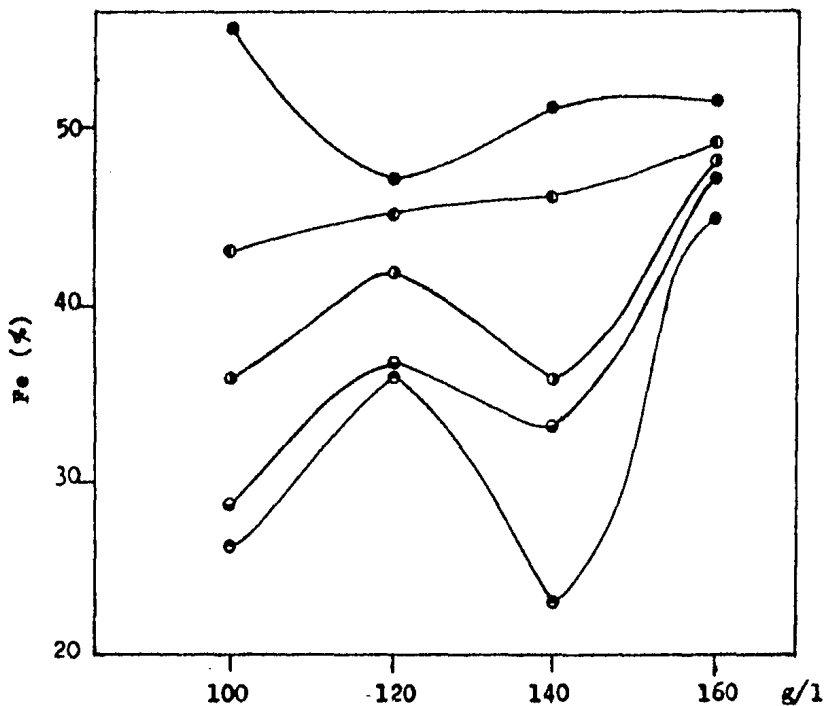
10.c ; t = 35 min.





Gráfica 10. Rendimiento de fierro (%) en función de la densidad de pulpa (g/l). En los cuadros 10a-d se presentan los resultados en función del tiempo de agitación. Acidez 117.03 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Temperatura 62°C.

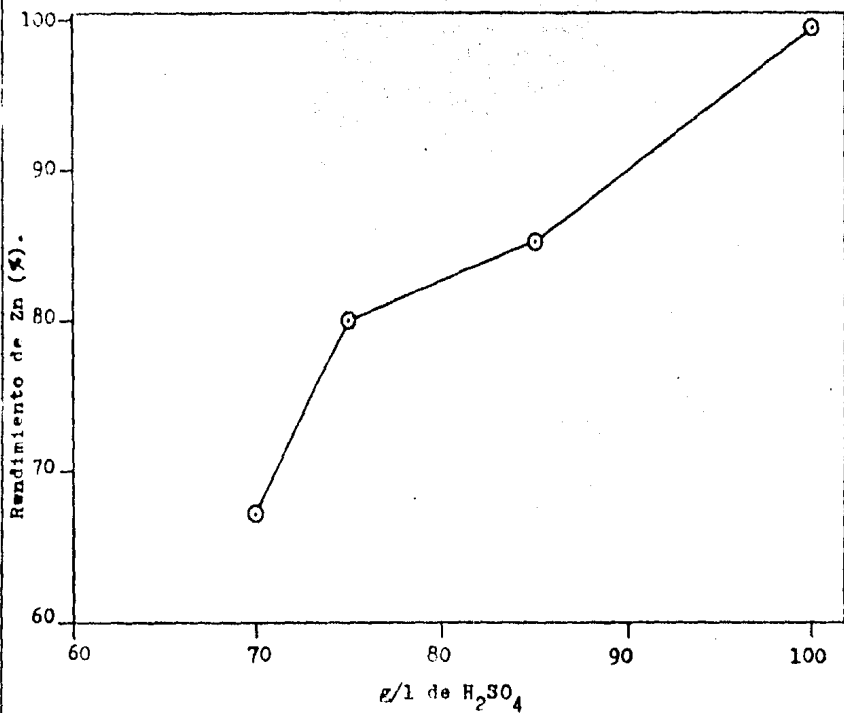




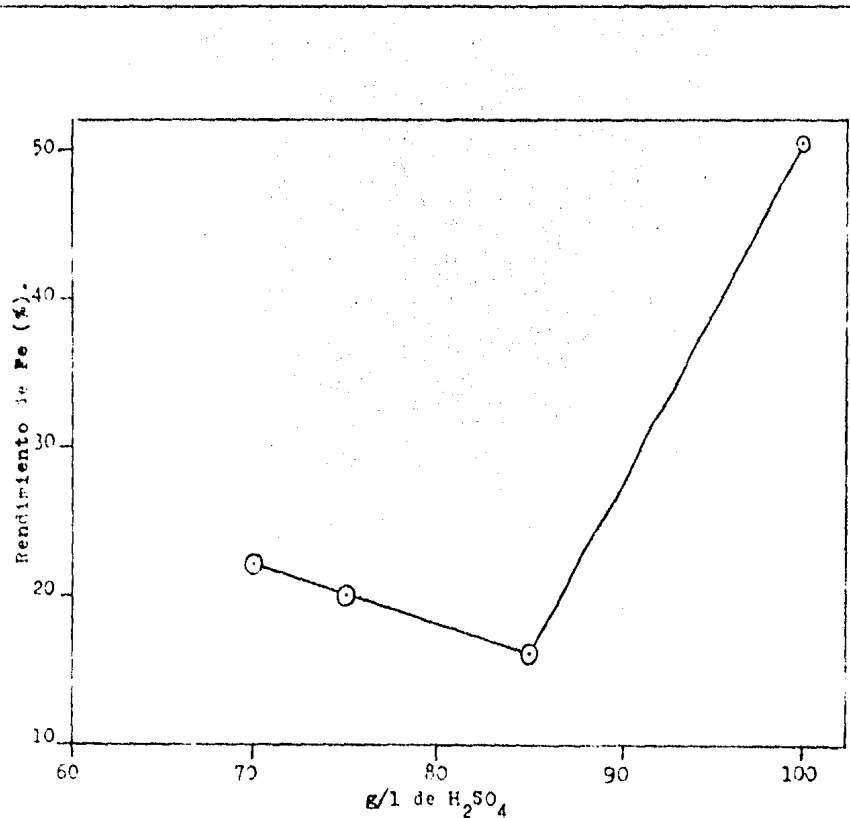
Gráfica 11. Rendimiento de Hierro (%) en función de la densidad de pulpa (g/l) y del tiempo de agitación: 5 min. (●); 15 min. (⊖); 35 min. (⊕); 65 min. (⊙); 110 min. (⊗) Acidez 117.03 g/l de  $H_2SO_4$ . Temperatura 62°C.

TABLA No. 5  
 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE  
 $H_2SO_4$  Y  $MnO_2$   
 EN LA PRECIPITACION DEL FIERRO

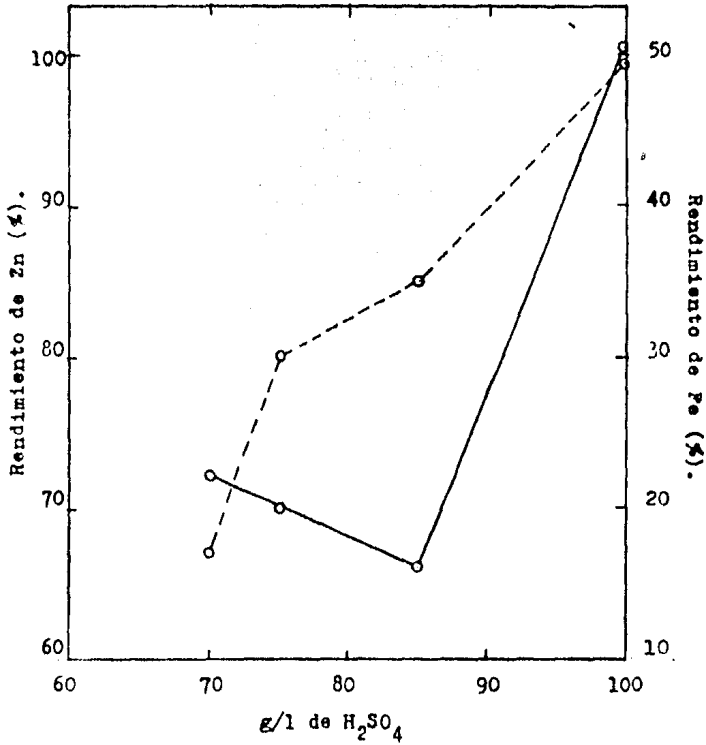
$H_2SO_4$ (g/l)	Tiempo (min.)	$MnO_2$ (g)	Temperatura (°C)	pH	Z I N C		F I E R R O	
					(g/l)	(%)	(g/l)	(%)
100	60	0.30	65	0.71	69.25	99.43	7.153	50.47
85	60	0.30	66	4.44	59.25	85.07	2.289	16.15
75	60	0.30	66	5.24	55.75	80.05	2.861	20.18
70	60	0.30	66	5.33	46.75	67.13	3.147	22.20
85	30	0.40	67	4.09	52.5	75.38	2.861	20.19
	60	"	67	4.49	53.5	76.82	1.717	12.11



Gráfica 14. Rendimiento de Zn (%) en función de la concentración de ácido sulfúrico (l/l). Densidad de pulpa 120 l/l. 0.30 g de MnO<sub>2</sub>. Tiempo de lixiviación 60 minutos.

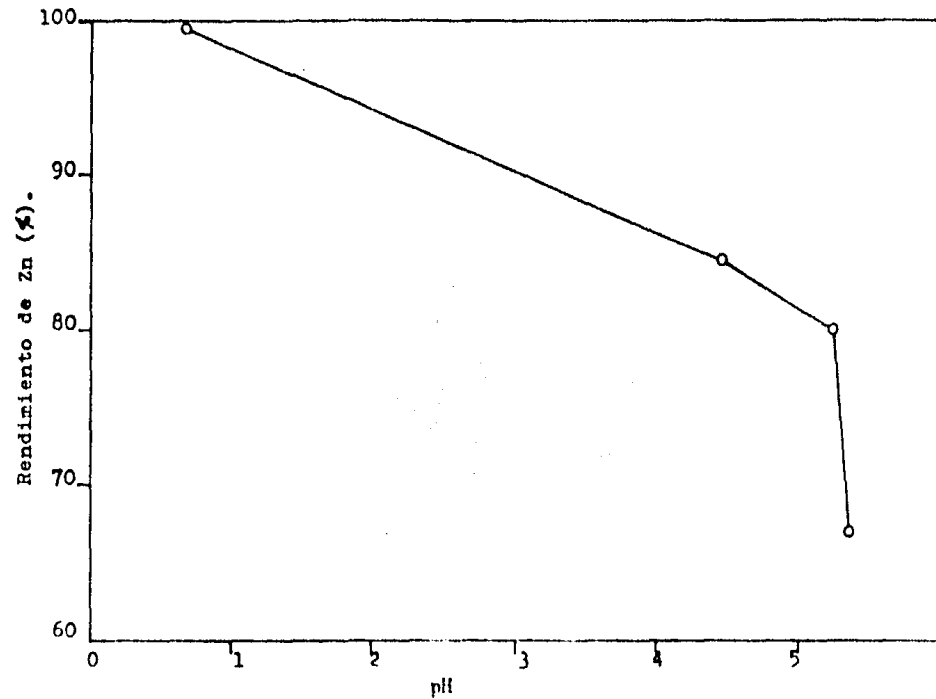


Gráfica 15. Rendimiento de Fe (%) en función de la concentración de ácido sulfúrico (g/l). Densidad de pulpa 120 g/l. 0.30 g de MnO<sub>2</sub>. Tiempo de lixiviación 60 minutos.

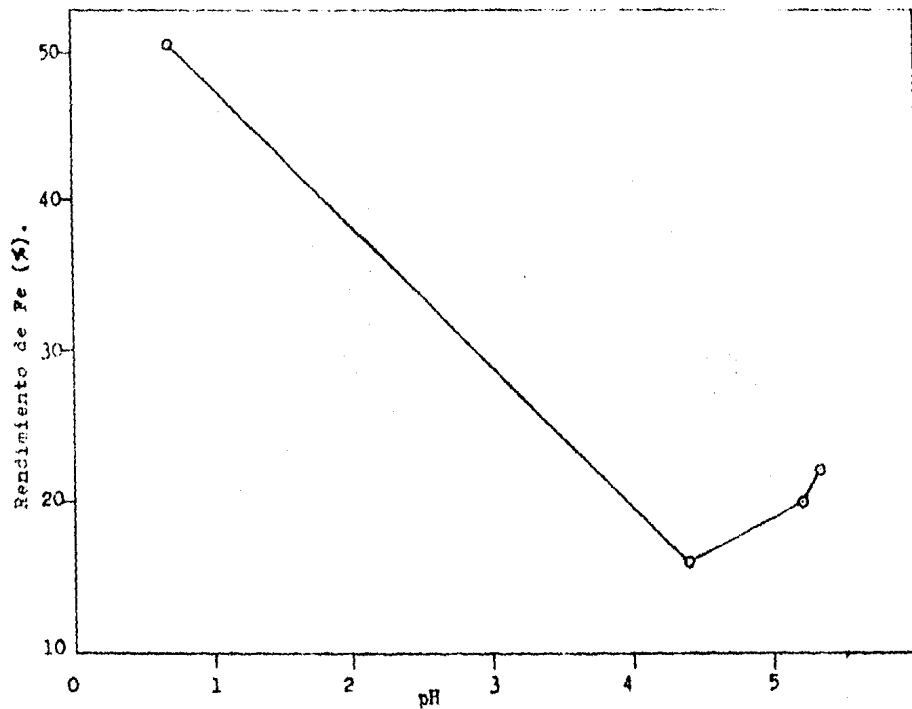


Gráfica 16. Rendimiento de Zn (%) y Fe (%) en función de la concentración de ácido sulfúrico (g/l). Densidad de pulpa 120 g/l. 0.30 g de  $MnO_2$ . Tiempo de lixiviación 60 minutos.

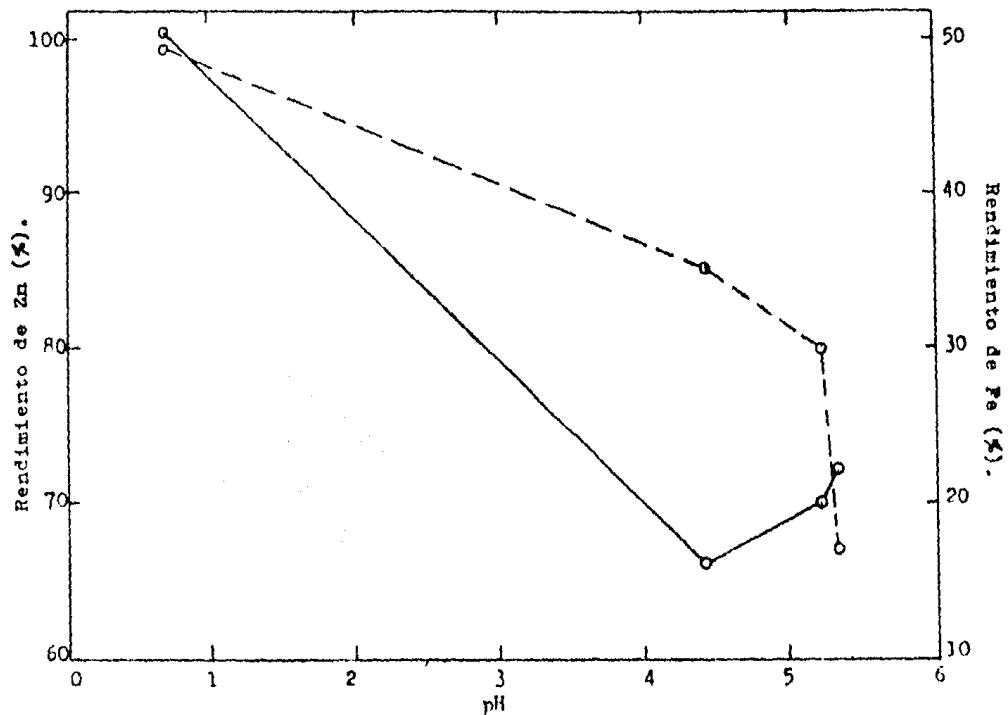
Zn (-----), Fe (——).



Gráfica 17. Rendimiento de Zn (%) en función del pH. Densidad de pulpa 120 g/l.  
0.30g de  $MnO_2$ . Tiempo de lixiviación 60 minutos.

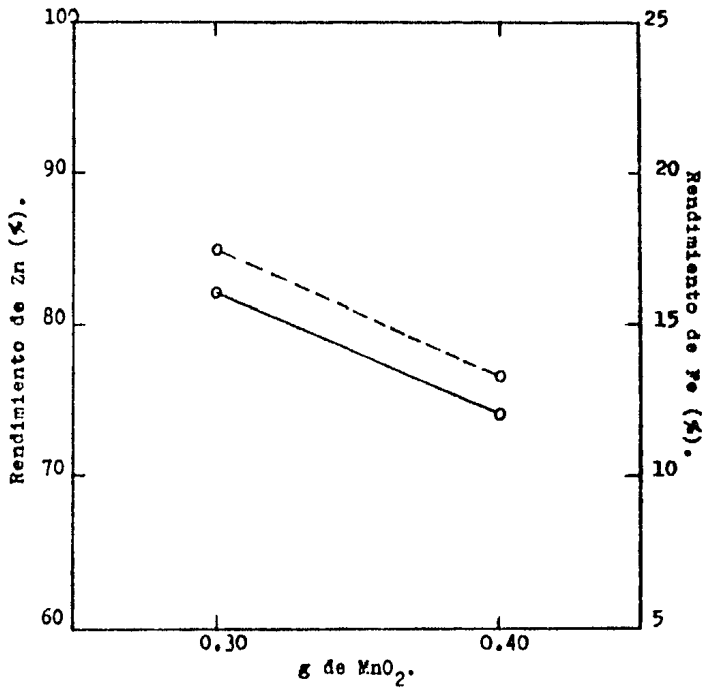


Gráfica 18. Rendimiento de Fe (%) en función del pH. Densidad de pulpa 120 g/l.  
0.30 g de  $MnO_2$ . Tiempo de lixiviación 60 minutos.



Gráfica 19. Rendimiento de Zn (%) y Fe (%) en función del pH. Densidad de pulpa 120 g/l. 0.30g de  $MnO_2$ . Tiempo de lixiviación 60 minutos. Zn (-----), Fe (———).





Gráfica 20. Rendimiento de Zn (%) y Fe (%) en función de la cantidad de dióxido de manganeso (g). Densidad de pulpa 120 g/l. Acido sulfúrico 85 g/l. Tiempo de lixiviación 60 minutos.  
Zn (-----), Fe (——).

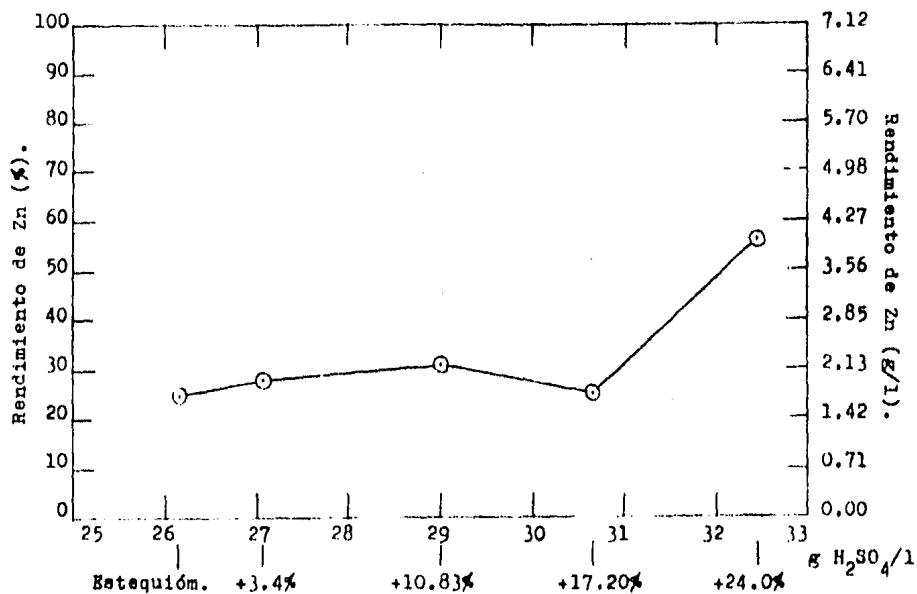
T A B L A No. 8  
LIXIVIACION. ACIDA.  
C A L I E N T E.

CONCENTRACION	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g : 250 ml	Tiempo (min)	Temp. (°C)	pH	Z I N C		F I E R R O		C O B R E		R E S I D U O Pb / Ag		
					(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	Pb (%)	Ag (%)	Residuo
Estequiométrica	26.1708 (1.067 M)	10	70	0.69	1.78	25.0	0.1424	1.55	0.06	13.25	8.3084	0.3529	11.05 g. 36.83 %
		20	73	0.72	4.23	59.39	4.27	46.70	0.130	26.53			
		40	74	0.81	4.67	65.62	4.98	54.48	0.237	48.27			
		60	74	0.86	5.18	72.8	5.69	62.27	0.361	73.39			
+ 3.4 % Exceso	27.0934 (1.105 M)	10	65	0.75	2.00	28.12	0.8546	9.34	0.040	8.18	6.7549	0.2869	13.53 g. 45.3 %
		20	70	0.72	2.44	34.37	2.56	28.02	0.115	23.43			
		40	74	0.80	2.89	40.62	3.98	43.58	0.202	41.21			
		60	74	0.81	3.34	46.87	5.27	57.59	0.375	76.22			
+10.83% Exceso	29.3511 (1.197 M)	10	63	0.65	2.22	31.25	0.9970	10.89	0.049	10.16	6.8303	0.2901	13.45 g. 44.80 %
		20	70	0.74	2.67	34.5	2.70	29.91	0.115	23.43			
		40	74	0.72	4.45	62.5	5.41	59.19	0.187	40.08			
		60	74	0.75	5.61	76.75	6.64	72.59	0.274	59.89			
+17.20% Exceso	31.6090 (1.289 M)	10	70	0.59	1.78	25.0	1.139	12.45	0.043	8.75	5.8475	0.2484	15.7 g. 52.33 %
		20	73	0.54	2.68	37.6	1.709	18.68	0.073	14.96			
		40	75	0.59	5.12	71.87	5.290	57.59	0.297	56.45			
		60	75	0.65	5.63	79.08	7.83	84.62	0.394	80.28			
+24.0 % Exceso	34.0191 (1.323 M)	10	69	0.67	4.0	56.34	2.96	26.02	0.130	26.42	9.5625	0.4062	9.6 g. 32.0 %
		20	72	0.74	5.0	70.17	5.12	56.04	0.23	46.74			
		40	73	0.79	5.5	77.19	7.80	85.27	0.37	75.20			
		60	74	0.88	6.0	84.21	8.26	90.28	0.475	96.84			

Observaciones: Gráficas 21 a 41

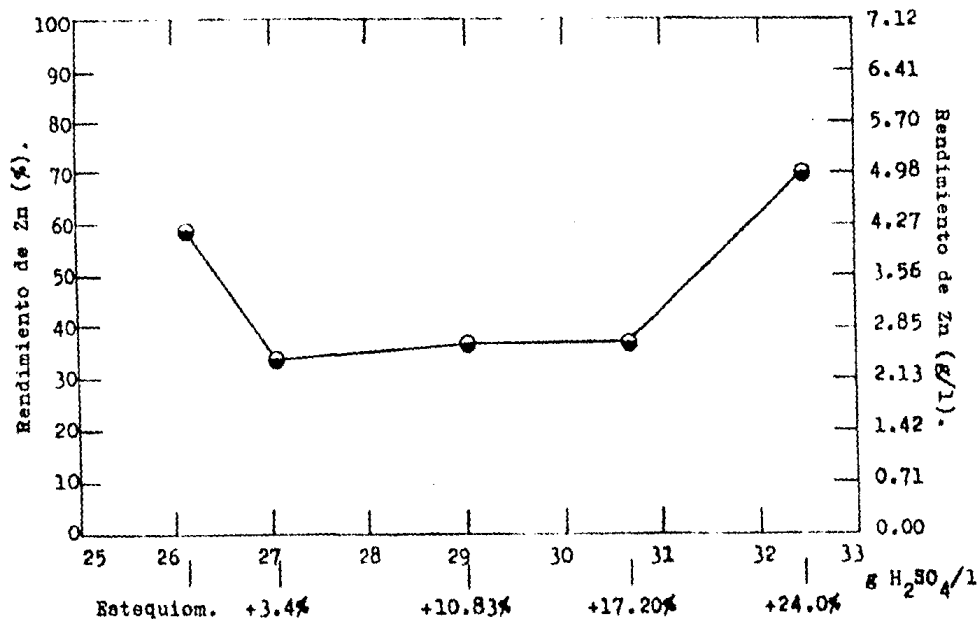
- a) En las gráficas 21 a 32 se observa el comportamiento del zinc (21 a 24), el fierro (25 a 28), y cobre (29 a 32), en función de la concentración de ácido sulfúrico. En todos los casos (no. 33) el rendimiento de disolución está en función de la concentración de ácido sulfúrico, al aumentar esta (cantidades sobre-estequiométricas) se observa una mejor disolución del residuo de lixiviación (Tabla No. 8).
- b) En las gráficas 34(Zn), 35(Fe), y 36(Cu) se observa el comportamiento de estos elementos en función del tiempo de agitación, los mayores rendimientos de disolución se obtienen con un tiempo de 60 minutos de agitación, nuevamente se observa la influencia de la concentración del ácido.

A partir de los resultados obtenidos los que se muestran en la Tabla No. 8, y en las gráficas 37 a 41, para cada una de las concentraciones de  $H_2SO_4$  ensayadas, se observa que los parámetros óptimos para la lixiviación del residuo (pág 110), no solo influyen en el rendimiento del Zn y el Fe, principalmente, sino que también con estas condiciones se obtiene el residuo con la mayor concentración de plomo y plata.



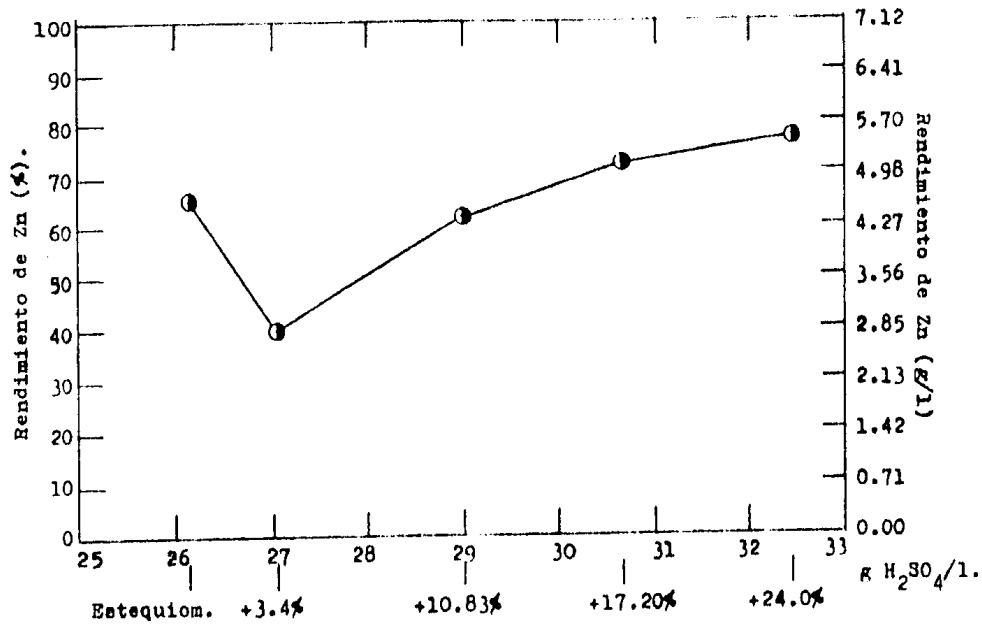
Rendimiento de disolución del zinc en función de la concentración de ácido sulfúrico. Temperatura de lixiviación: 68°C. Tiempo de lixiviación: 10 minutos. Densidad de pulpa: 30g/250 ml. El signo (+) indica la cantidad sobre-estequiométrica.

Gráfico 21.



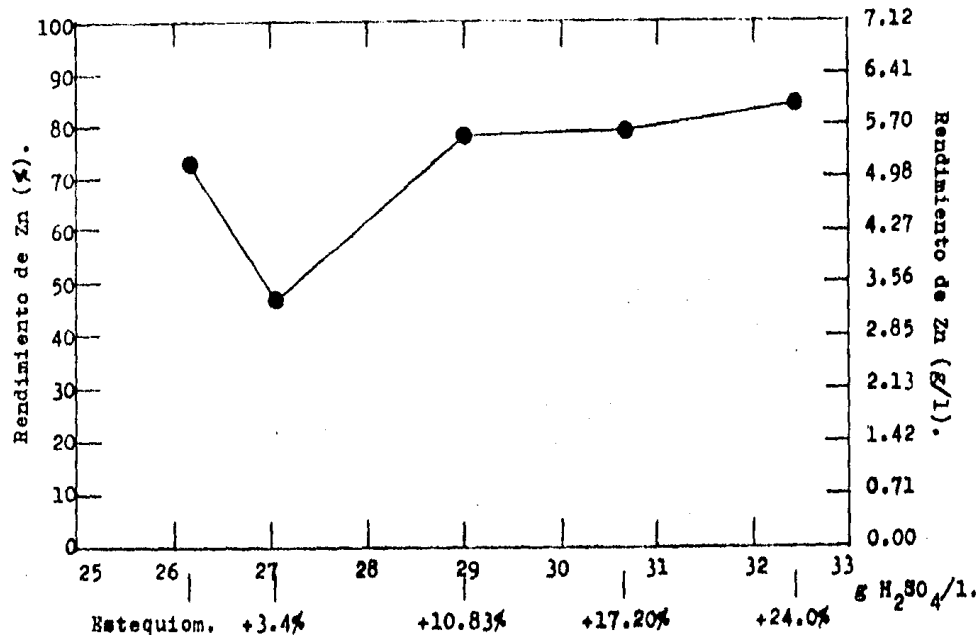
Rendimiento de disolución del zinc en función de la concentración de ácido sulfúrico. Temperatura de lixiviación: 72°C. Tiempo de lixiviación: 20 minutos. Densidad de pulpa: 30 g/ 250 ml. El signo (+) indica la cantidad sobre-estequiométrica.

Gráfica 22.



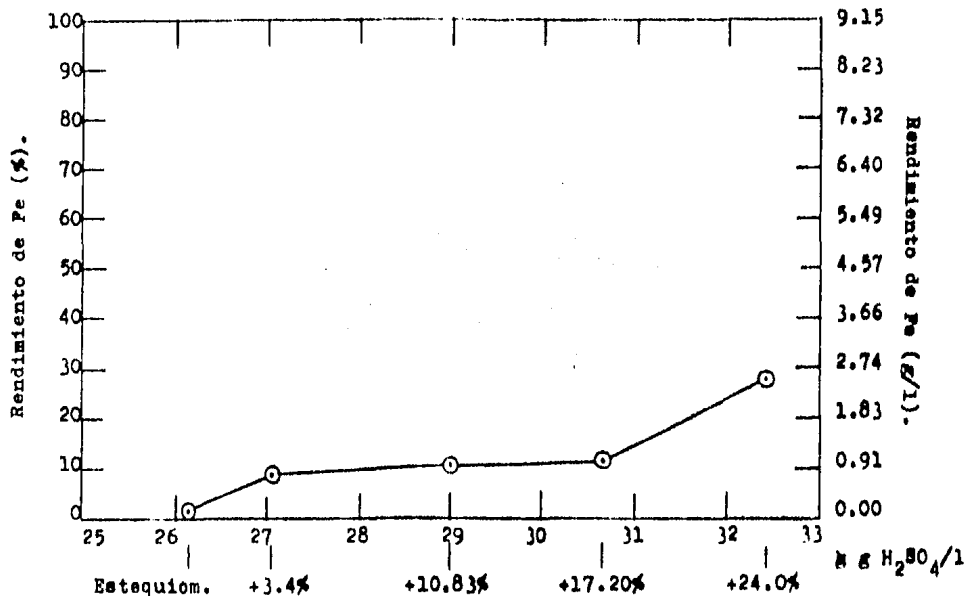
Rendimiento de disolución del zinc en función de la concentración de ácido sulfúrico. Temperatura de lixiviación: 74°C. Tiempo de lixiviación: 40 minutos. Densidad de pulpa: 30 R/ 250 ml. El signo (+) indica la cantidad sobre-estequiométrica.

Gráfica 23.



Rendimiento de disolución del zinc en función de la concentración de ácido sulfúrico. Temperatura de lixiviación:  $74^{\circ}C$ . Tiempo de lixiviación: 60 minutos. Densidad de pulpa: 30g/250 ml. El signo (+) indica la cantidad sobre-estequiométrica.

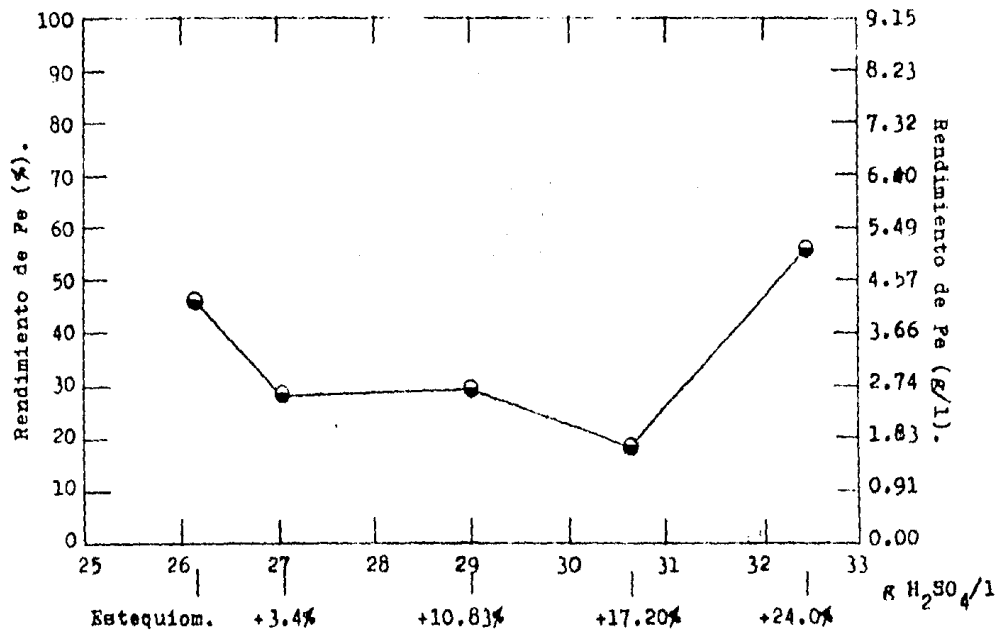
Gráfica 24.



Rendimiento de disolución del hierro en función de la concentración de ácido sulfúrico. Temperatura de lixiviación: 68°C. Tiempo de lixiviación: 10 minutos. Densidad de pulpa: 30g/250 ml. El signo (+) indica la cantidad sobre-estequiométrica.

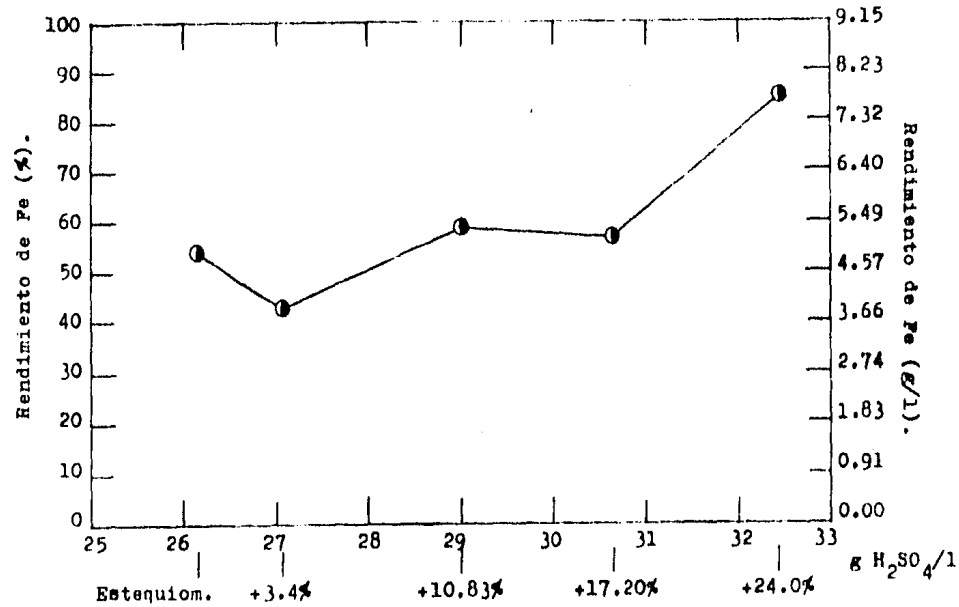
Gráfica 25.





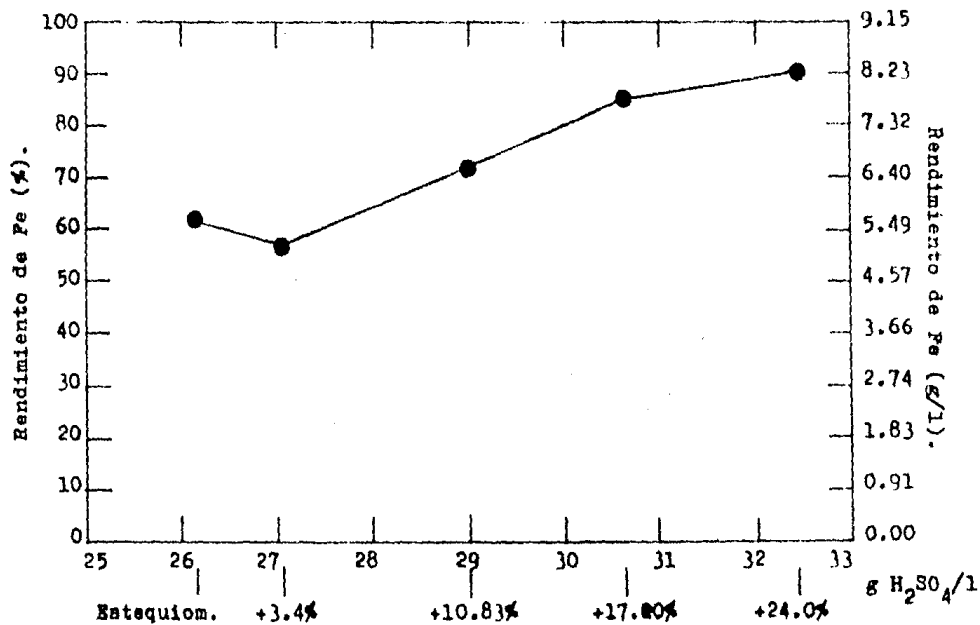
Rendimiento de disolución del hierro en función de la concentración de ácido sulfúrico. Temperatura de lixiviación: 72°C. Tiempo de lixiviación: 20 minutos. Densidad de pulpa: 30g/250 ml. El signo (+) indica la cantidad sobre-estequiométrica.

Gráfica 26.



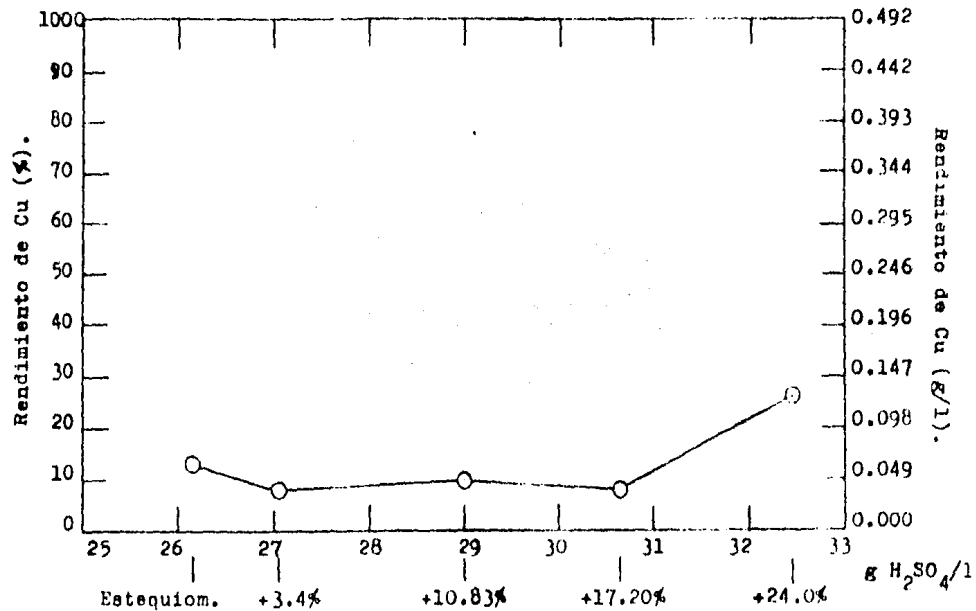
Rendimiento de disolución del hierro en función de la concentración de ácido sulfúrico. Temperatura de lixiviación:  $74^{\circ}C$ . Tiempo de lixiviación: 40 minutos. Densidad de pulpa: 30g/250 ml. El signo (+) indica la cantidad sobre-estequiométrica.

Gráfica 27.



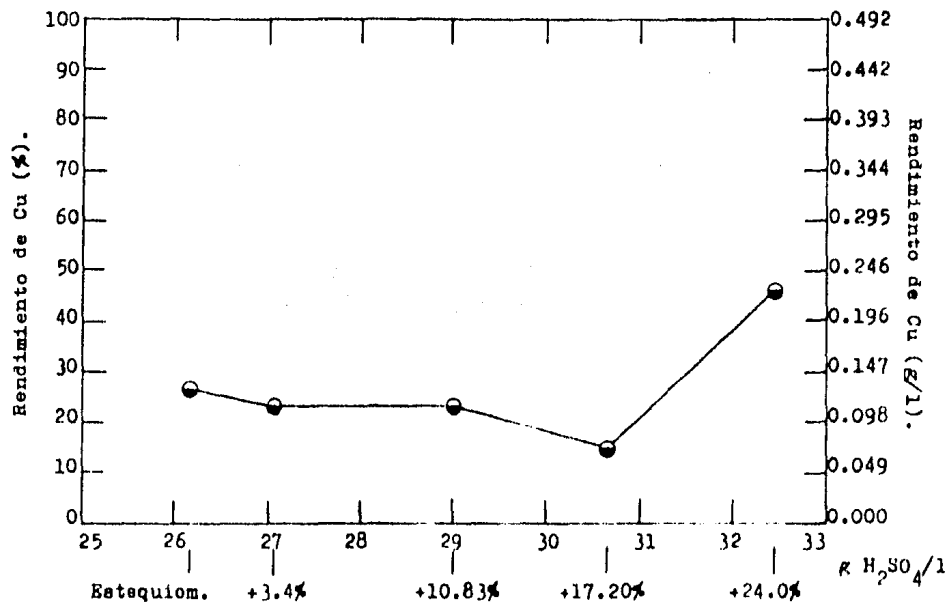
Rendimiento de disolución del hierro en función de la concentración de ácido sulfúrico. Temperatura de lixiviación:  $74^{\circ}\text{C}$ . Tiempo de lixiviación: 60 minutos. Densidad de pulpa: 30g/250 ml. El signo (+) indica la cantidad sobre-estequiométrica.

Gráfico 28.



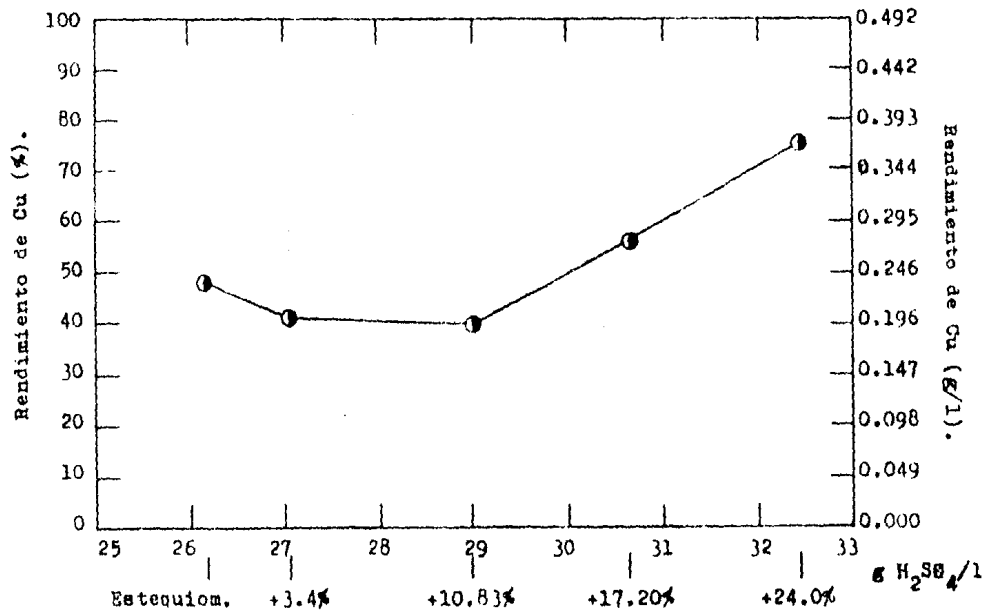
Rendimiento de disolución de cobre en función de la concentración de ácido sulfúrico. Temperatura de lixiviación: 68°C. Tiempo de lixiviación: 10 minutos. Densidad de pulpa: 30g/ 250 ml. El signo (+) indica la cantidad sobre-estequiométrica.

Gráfica 29.



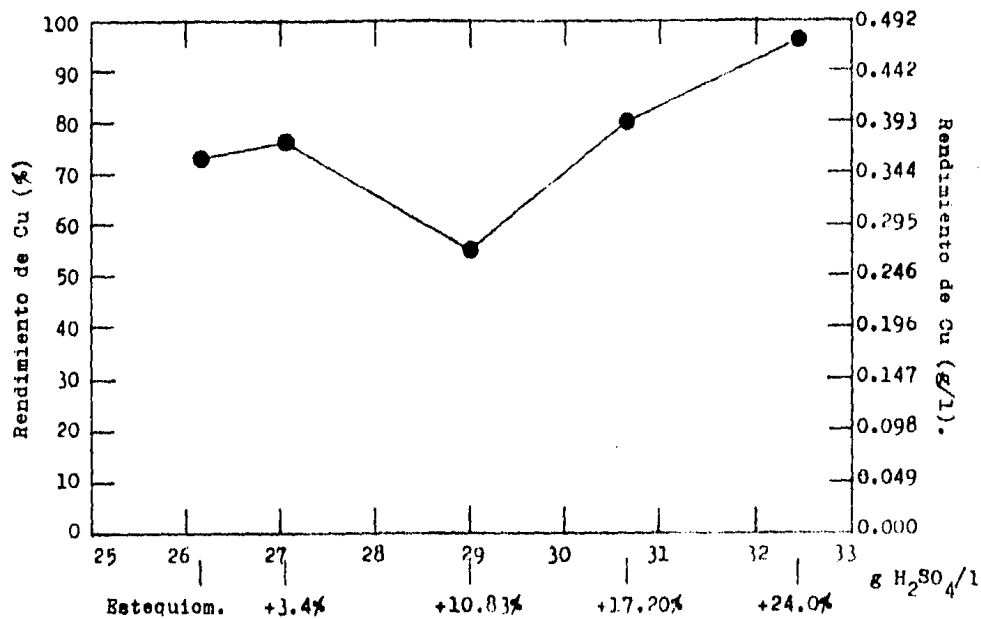
Rendimiento de disolución de cobre en función de la concentración de ácido sulfúrico. Temperatura de lixiviación: 72°C. Tiempo de lixiviación: 20 minutos. Densidad de pulpa: 30g/250 ml. El signo (+) indica la cantidad sobre-estequiométrica.

Gráfica 30.



Rendimiento de disolución de cobre en función de la concentración de ácido sulfúrico. Temperatura de lixiviación:  $74^{\circ}C$ . Tiempo de lixiviación: 40 minutos. Densidad de pulpa: 30g/250 ml. El signo (+) indica la cantidad sobre-estequiométrica.

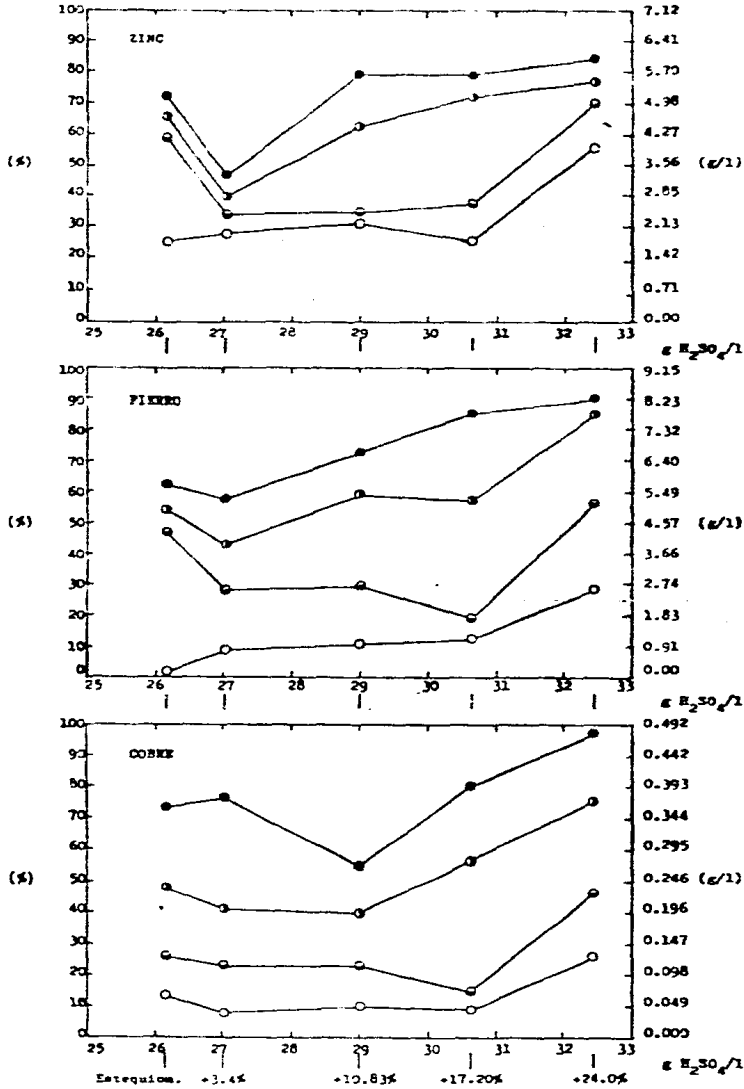
Gráfica 31.



Rendimiento de disolución de cobre en función de la concentración de ácido sulfúrico. Temperatura de lixiviación: 74°C. Tiempo de lixiviación: 60 minutos. Densidad de pulpa: 30g/ 250ml. El signo (+) indica la cantidad sobre-estequiométrica.

Gráfica 32.

Gráfica.33

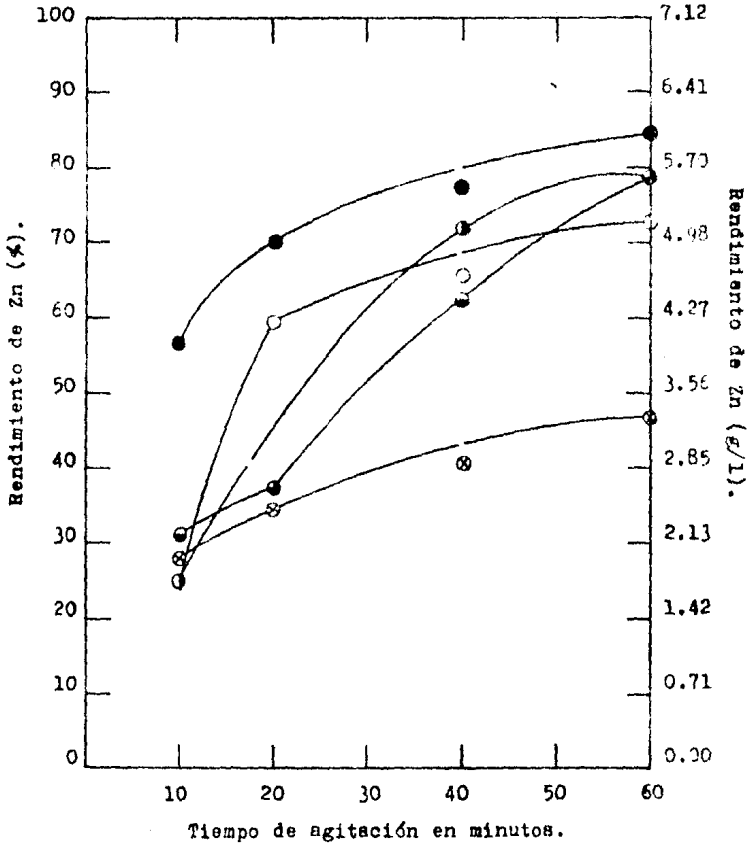


Rendimiento de disolución en función de la concentración de ácido sulfúrico. Temperatura de lixiviación: 73°C. Tiempo de lixiviación: 60 minutos. Densidad de pulpa: 30g/250ml. El signo (-) indica la cantidad sobrestoichiométrica.

(○) 10 min.; (◻) 20 min.; (◻) 40 min.; (●) 60 min.

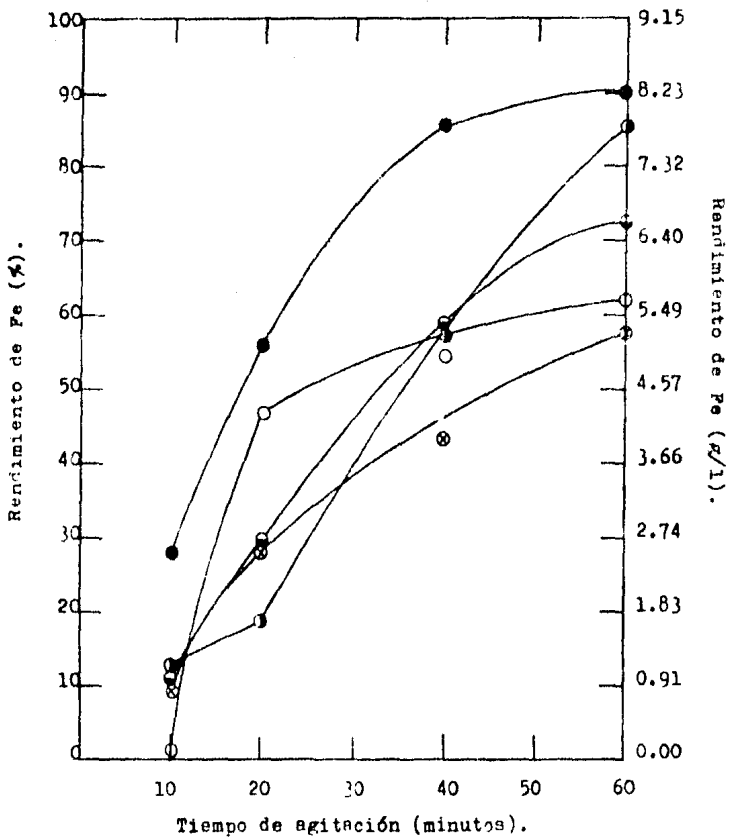


Gráfica 34.



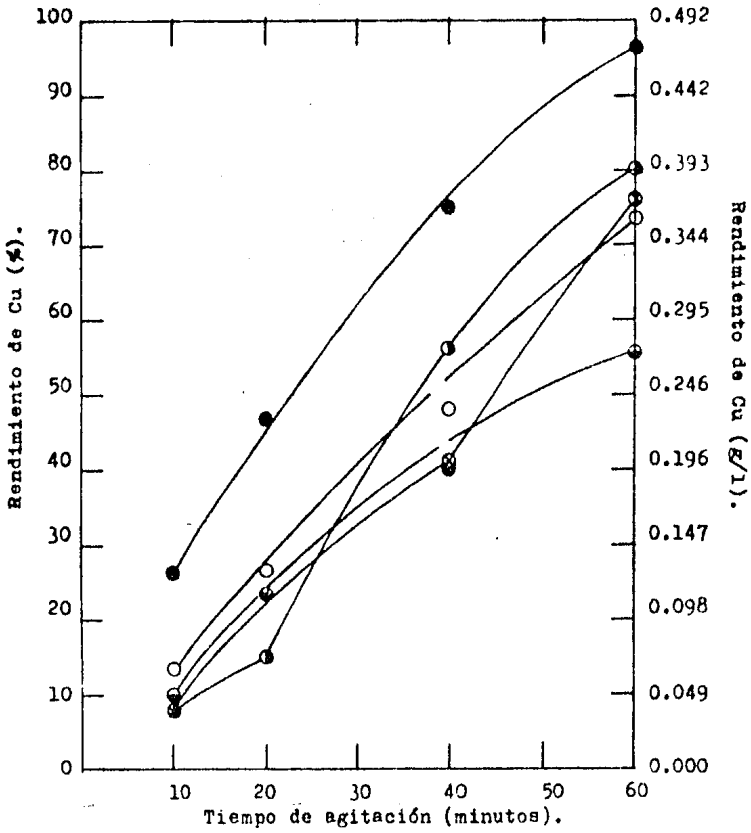
Rendimiento de disolución del zinc en función del tiempo.  
 Temperatura de lixiviación: 73°C. Tiempo de lixiviación: 60 min.  
 Densidad de pulpa: 30 g / 250 ml. Concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:  
 (○) Estequiométrico; (⊗) 3.4% exceso; (⊙) 10.83% exceso;  
 (◌) 17.20% exceso; (●) 24.0% exceso.

Gráfica 35.



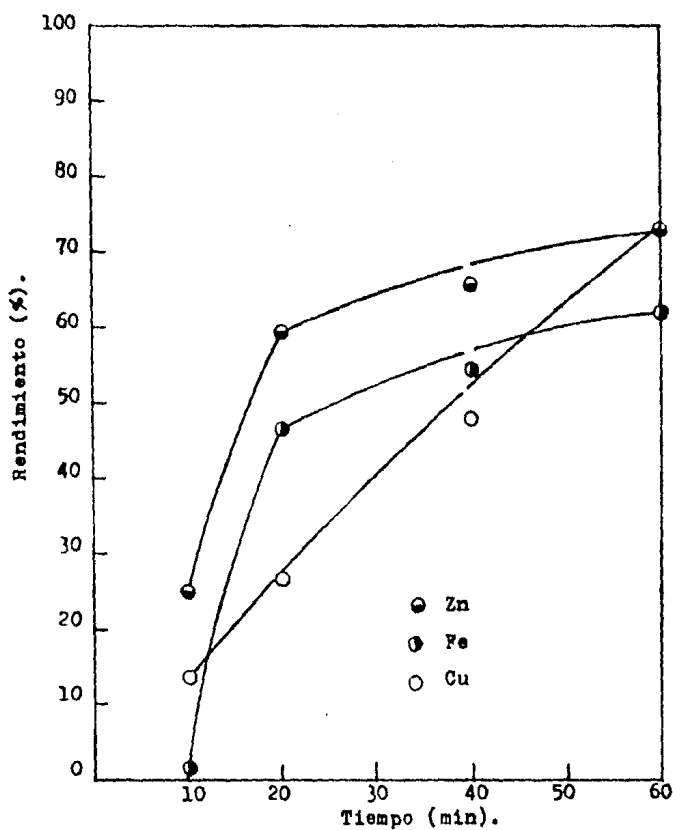
Rendimiento de disolución del hierro en función del tiempo.  
 Temperatura de lixiviación: 73°C. Tiempo de lixiviación: 60 min.  
 Densidad de pulpa: 30 g / 250 ml. Concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:  
 (○) Estequiométrico; (⊗) 3.4% exceso; (⊖) 10.83% exceso;  
 (⊙) 17.20% exceso; (●) 24.0% exceso.

Gráfica 36.



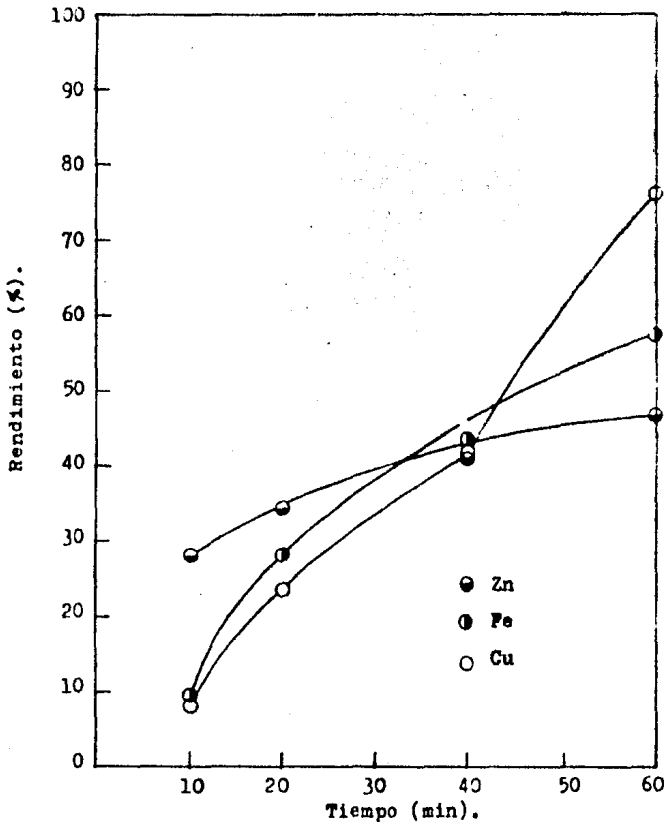
Rendimiento de disolución de cobre en función del tiempo.  
 Temperatura de lixiviación  $73^{\circ}C$ . Tiempo de lixiviación: 60 min.  
 Densidad de pulpa: 30 g / 250 ml. Concentración de  $H_2SO_4$ :  
 (○) Estequiométrico; (⊙) 3.4% exceso; (◐) 10.83% exceso;  
 (◑) 17.20% exceso; (●) 24.0% exceso.

Gráfica 37.



Rendimiento de disolución en función del tiempo de agitación.  
Concentración de  $H_2SO_4$ : Estequiométrico (1.067 N).  
Temperatura de lixiviación:  $74^{\circ}C$ . Tiempo de lixiviación 60 min.  
Densidad de pulpa: 30 g / 250 ml.

Gráfica 38.



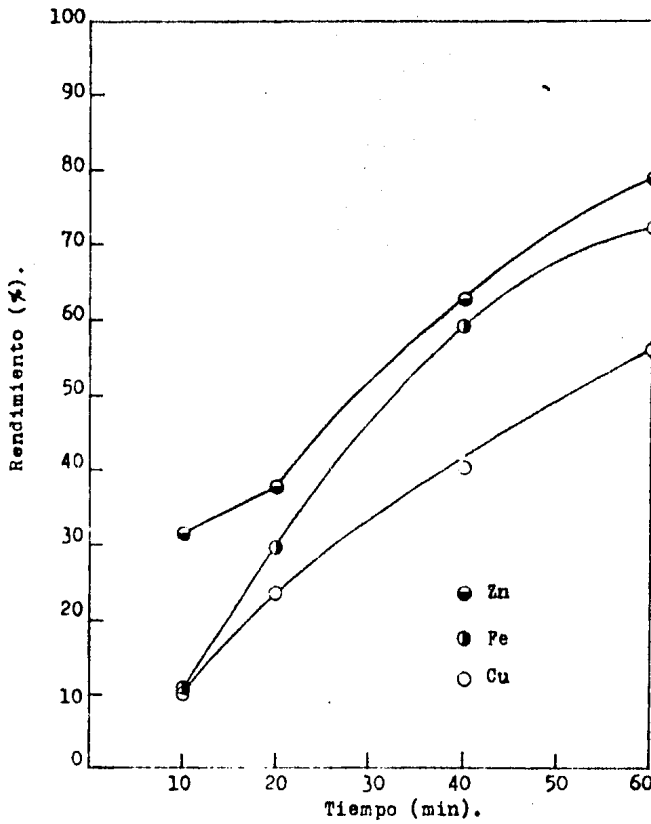
Rendimiento de disolución en función del tiempo de agitación.

Concentración de  $H_2SO_4$ : 3.4% exceso (1.105 N).

Temperatura de lixiviación:  $74^{\circ}C$ . Tiempo de lixiviación 60 min.

Densidad de pulpa: 30 g / 250 ml.

Gráfica 39.



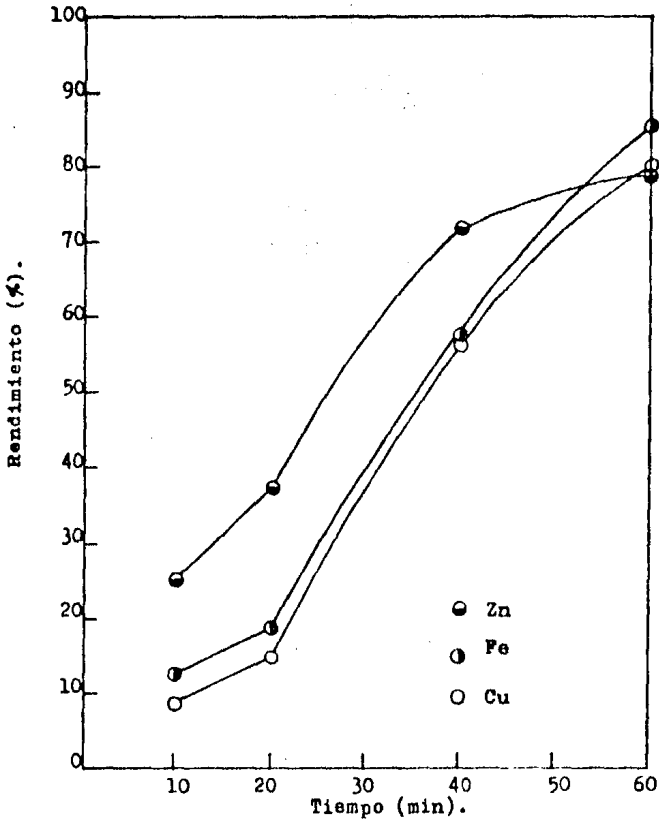
Rendimiento de disolución en función del tiempo de agitación.

Concentración de  $H_2SO_4$ : 10.83% exceso (1.197 M).

Temperatura de lixiviación:  $74^{\circ}C$ . Tiempo de lixiviación: 60 min.

Densidad de pulpa: 30 g / 250 ml.

Gráfica 40.



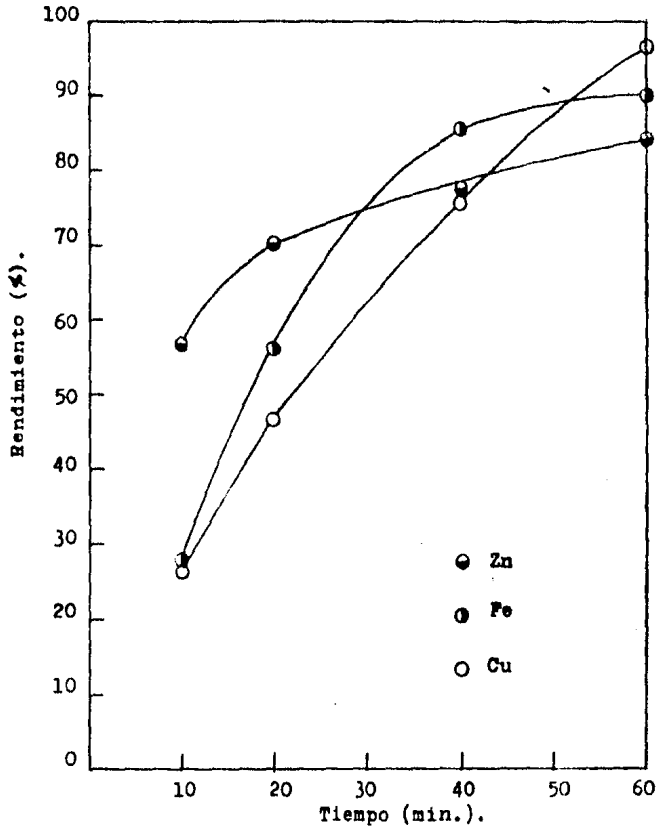
Rendimiento de disolución en función del tiempo de agitación.

Concentración de  $H_2SO_4$ : 17.20% exceso (1.251 M).

Temperatura de lixiviación:  $74^{\circ}C$ . Tiempo de lixiviación: 60 min.

Densidad de pulpa: 30 g / 250 ml.

Gráfica 41.



Rendimiento de disolución en función del tiempo de agitación.

Concentración de  $H_2SO_4$ : 24.0% exceso (1.323 M).

Temperatura de lixiviación:  $74^{\circ}C$ . Tiempo de lixiviación: 60 min.

Densidad de pulpa: 30 g / 250 ml.



T A B L A    N o .    9  
P R E N E U T R A L I Z A C I O N

GRAMOS AÑADIDOS:	CaCO <sub>3</sub>		ZnO		Calcina	
	pH <sub>exp.</sub>	pH <sub>teor.</sub>	pH <sub>exp.</sub>	pH <sub>teor.</sub>	pH <sub>exp.</sub>	pH <sub>teor.</sub>
0	0.55	-----	0.54	-----	0.55	-----
2	0.66	0.612	0.61	0.614	0.59	0.5275
4	0.81	0.858	0.84	0.841	0.62	0.5665
6	1.32	1.304	1.22	1.218	0.69	0.7176
8	-----	1.95	-----	1.745	0.88	0.9809
10	-----	2.796	-----	2.422	1.42	1.3564
12	-----	-----	-----	-----	-----	1.8439
14	-----	-----	-----	-----	-----	2.4436

$$Y_{CaCO_3} = 0.566 - 0.027x + 0.025 x^2$$

$$Y_{ZnO} = 0.537 + 0.001x + 0.01875 x^2$$

$$Y_{Calcina} = 0.6007 - 0.06461x + 0.014018 x^2$$

Donde Y = pH

x = gramos añadidos de c/u de los agentes neutralizantes.

681

**Observaciones : Gráficas 42, 43, 44.**

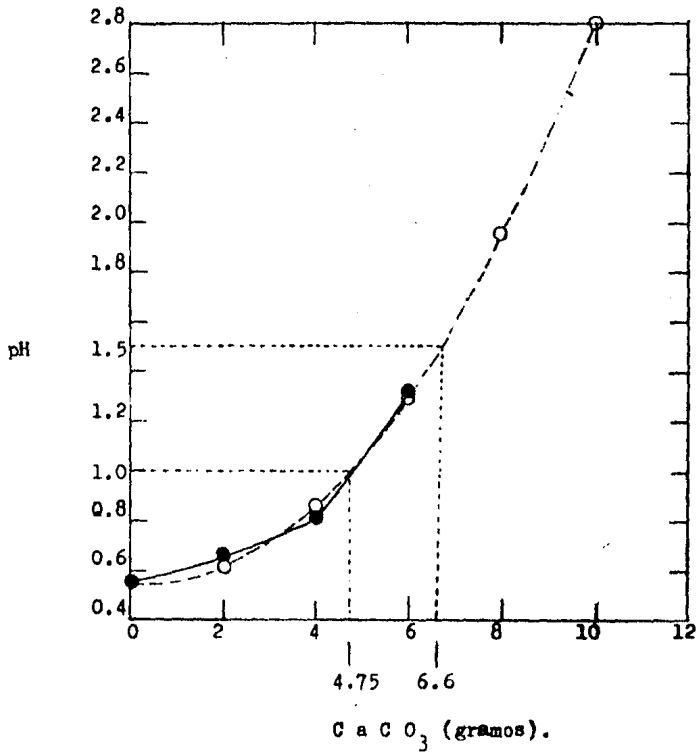
Comparando el efecto del agente neutralizante, se observa que el de mayor poder neutralizante es el carbonato de calcio siguiéndole el óxido de zinc y finalmente la calcina.

Es importante mencionar que al neutralizar con carbonato de calcio (No.42) se forma un precipitado blanco de sulfato de calcio, también hay una gran efervescencia debida a la producción de gas de  $CO_2$ , el cual en recipientes cerrados podría crear algunas dificultades en cuanto al diseño del equipo. El neutralizar la solución con calcina (No.43), blenda tostada, da lugar a la formación de un residuo, calcina que no reacciona, Originandose en los dos casos, una operación de filtración, que en el caso del carbonato de calcio tarda más que en el de la calcina.

Para el  $ZnO$  (puro), (No.44), no es necesario filtrar, no hay formación de residuo, como el medio sobre el que actua es ácido sulfúrico, la reacción es bastante rápida, sí la cantidad que se añade provoca que se exceda de un pH de 1.5, a esta temperatura, rápidamente se hidróliza el fierro y precipita como hidróxido férrico, formandose una solución altamente viscosa, por lo cual su adición debe hacerse cuidadosamente.

El seleccionar el óxido de zinc se debe a que presenta un comportamiento casi predecible, Tabla No.9, y se evita la formación de residuos en la etapa de preneutralización.

Gráfica 42.

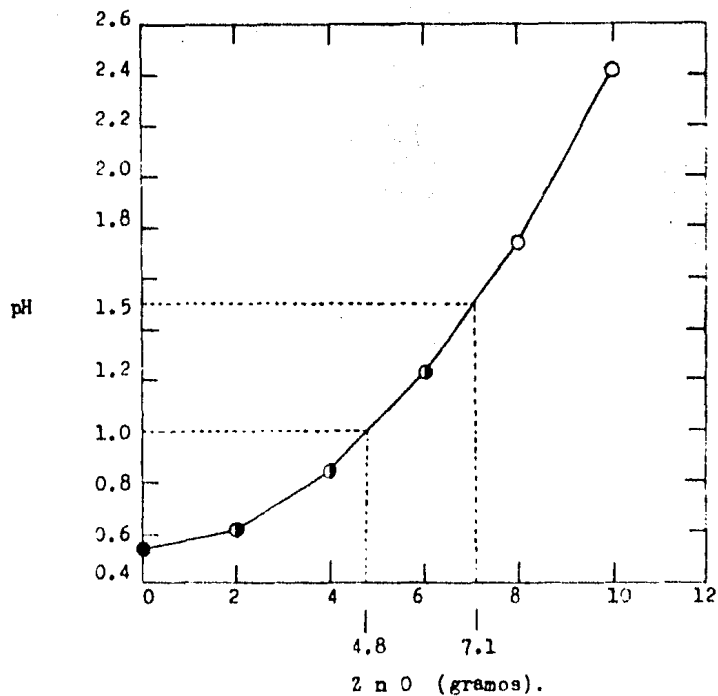


Variación del pH en función de la cantidad agregada de  $\text{CaCO}_3$ .

Temperatura:  $72^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ . Tiempo de agitación: 25 min.

Valor de pH: (●) experimental; (○) teórico.

Gráfica 43.

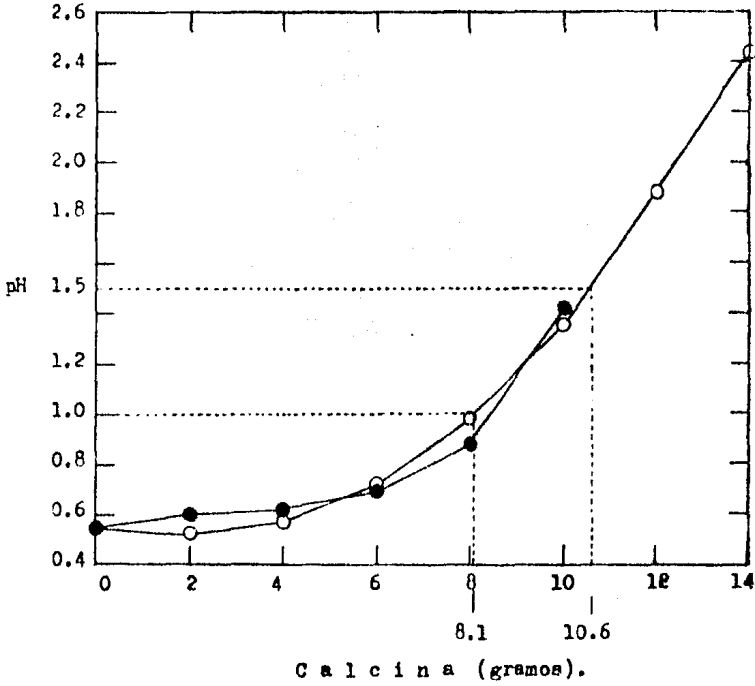


Variación del pH en función de la cantidad agregada de ZnO.

Temperatura:  $72^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ . Tiempo de agitación: 25 min.

Valor de pH: (●) experimental; (O) teórico.

Gráfica 44.



Variación del pH en función de la cantidad agregada de calcina.

Temperatura:  $72^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ . Tiempo de agitación: 40 min.

Valor de pH: (●) experimental; (○) teórico.

T A B L A N o. 10

E F E C T O D E L A C O N C E N T R A C I O N  
D E I O N E S A M O N I O .

CONCENTRACION DE SULFATO DE AMONIO	T I E M P O	FIERRO EN SOLUCION		NH <sub>4</sub> EN SOLUCION		ZnO AGREGADO ( g )
	H O R A S	(g/l)	(%)	(g/l)	(%)	
3.463 g/l	0 : 1 5	8.658	61.84	2.892	83.51	9 . 4 1 2
	0 : 3 0	6.122	43.73	2.619	75.63	
	1 : 0 0	4.064	29.03	2.397	69.23	
	1 : 3 0	3.290	23.50	2.314	66.82	
	2 : 0 0	2.736	19.54	2.254	65.10	
	2 : 3 0	1.103	7.87	2.216	64.00	
	3 : 0 0	---	---	---	---	
1.731 g/l	0 : 1 5	9.673	69.09	1.270	73.33	9 . 8 0 3
	0 : 3 0	6.675	47.62	0.947	54.69	
	1 : 0 0	4.720	33.72	0.736	42.54	
	1 : 3 0	3.866	27.61	0.645	37.26	
	2 : 0 0	3.318	23.70	0.585	33.82	
	2 : 3 0	2.971	21.22	0.548	31.66	
	3 : 0 0	2.714	19.39	0.520	30.07	
CONCENTRACION DE SULFATO DE AMONIO	T I E M P O	FIERRO PRECIPITADO		NH <sub>4</sub> CONSUMO		
	H O R A S	(g/l)	(%)	(g/l)	(%)	
3.463 g/l	0 : 1 5	5.341	38.16	0.571	16.49	
	0 : 3 0	7.877	56.27	0.844	24.37	
	1 : 0 0	9.935	70.97	1.066	30.77	
	1 : 3 0	10.709	76.50	1.149	33.18	
	2 : 0 0	11.264	80.46	1.209	34.90	
	2 : 3 0	12.896	92.13	1.247	36.00	
	3 : 0 0	---	---	---	---	
1.731 g/l	0 : 1 5	4.326	30.91	0.461	26.67	173
	0 : 3 0	7.324	52.38	0.734	45.31	
	1 : 0 0	9.279	66.28	0.995	57.46	
	1 : 3 0	10.133	72.39	1.086	62.74	
	2 : 0 0	10.682	76.30	1.146	66.18	
	2 : 3 0	11.020	78.78	1.183	68.34	
	3 : 0 0	11.285	80.61	1.211	69.93	

T A B L A No. 11

E F E C T O D E L A C O N C E N T R A C I O N  
D E L A C I D O S U L F U R I C O .

CONCENTRACION DE ACIDO SULFURICO	T I E M P O H O R A S	FIERRO EN SOLUCION		NH <sub>4</sub> EN SOLUCION		ZnO AGREGADO ( g )
		(g/l)	(%)	(g/l)	(%)	
1.9616 g / l	0 : 3 0	7.616	54.41	1.048	60.35	10.204
	1 : 0 0	4.840	34.57	0.749	43.28	
	1 : 3 0	4.030	28.78	0.662	38.25	
	2 : 0 0	3.439	24.56	0.598	34.57	
	2 : 3 0	3.085	22.03	0.560	32.37	
	3 : 0 0	2.759	19.71	0.525	30.35	
	3 : 3 0	2.559	18.28	0.504	29.10	
	4 : 0 0	2.386	17.04	0.485	28.02	
9.808 g / l	0 : 3 0	14.000	100.00	1.731	100.00	4.596
	1 : 0 0	10.429	74.49	1.351	78.03	
	1 : 3 0	8.726	62.32	1.167	67.44	
	2 : 0 0	7.616	54.40	1.048	60.55	
	2 : 3 0	6.854	48.95	0.965	55.75	
	3 : 0 0	6.250	44.64	0.901	52.05	
	3 : 3 0	5.817	41.55	0.854	49.36	
	4 : 0 0	5.385	38.47	0.808	46.68	
15.692 g/l	0 : 3 0	13.397	95.69	1.657	95.19	4.403
	1 : 0 0	10.378	74.12	1.344	77.63	
	1 : 3 0	9.473	67.67	1.227	70.87	
	2 : 0 0	9.172	65.62	1.188	68.61	
	2 : 3 0	7.412	52.94	1.019	58.90	
	3 : 0 0	6.698	47.84	0.943	54.46	
	3 : 3 0	6.115	43.68	0.881	50.91	
	4 : 0 0	5.801	41.43	0.851	49.18	
CONCENTRACION DE ACIDO SULFURICO	T I E M P O H O R A S	FIERRO PRECIPITADO		NH <sub>4</sub> CONSUMO		
		(g/l)	(%)	(g/l)	(%)	
1.9616 g/l	0 : 3 0	6.383	45.59	0.683	39.45	
	1 : 0 0	9.159	65.43	0.982	56.72	
	1 : 3 0	9.966	71.22	1.069	61.75	
	2 : 0 0	10.960	75.44	1.133	65.43	
	2 : 3 0	10.914	77.97	1.171	67.63	
	3 : 0 0	11.240	80.29	1.206	69.65	
	3 : 3 0	11.440	81.72	1.227	70.90	
	4 : 0 0	11.614	82.96	1.246	71.98	
9.808 g/l	0 : 3 0	---	---	---	---	
	1 : 0 0	3.570	25.25	0.380	21.97	
	1 : 3 0	5.274	37.68	0.564	32.56	
	2 : 0 0	6.383	45.60	0.683	39.45	
	2 : 3 0	7.145	51.05	0.766	44.25	
	3 : 0 0	7.749	55.36	0.830	47.95	
	3 : 3 0	8.182	58.45	0.877	50.64	
	4 : 0 0	8.514	61.53	0.923	53.32	
15.692 g/l	0 : 3 0	0.602	4.31	0.074	4.81	
	1 : 0 0	3.622	25.88	0.387	22.36	
	1 : 3 0	4.526	32.33	0.504	29.12	
	2 : 0 0	4.827	34.30	0.543	31.38	
	2 : 3 0	6.587	47.06	0.712	41.09	
	3 : 0 0	7.301	52.16	0.788	45.93	
	3 : 3 0	7.884	56.32	0.850	49.09	
	4 : 0 0	8.198	58.57	0.879	50.89	

Observaciones: Gráficas 45 a 52.

En la Tabla No.10 se dan los resultados de las pruebas realizadas para investigar el comportamiento del fierro en presencia de dos concentraciones diferentes de sulfato de amonio. En la gráfica 46 se observa que al aumentar la concentración de iones  $\text{NH}_4^+$ , la cantidad de fierro que precipita es mayor, lo cual indica que favorece a la precipitación del fierro. Esto puede observarse en la gráfica 47, y más claramente en la 48 en esta gráfica se observa que hay aproximadamente un 60 % de iones  $\text{NH}_4^+$  sin reaccionar, y es en donde precipitó la mayor cantidad de fierro (No.46) en el menor tiempo (No.45).

En la Tabla No.11 se dan los resultados de las pruebas que se realizaron, para investigar el comportamiento del fierro en presencia de tres diferentes concentraciones de ácido sulfúrico. Disminuye notablemente la velocidad de precipitación del fierro, con el aumento de la concentración del ácido (No. 49 y 50), esto puede verse más claramente en las gráficas 51, 52.

Con los resultados obtenidos los parametros para la precipitación del fierro, óptimos, serían:

$$(\text{Fe}^{3+})_i = 14 \text{ g/l}$$

$$(\text{H}_2\text{SO}_4)_i = 1.9616 \text{ g/l}$$

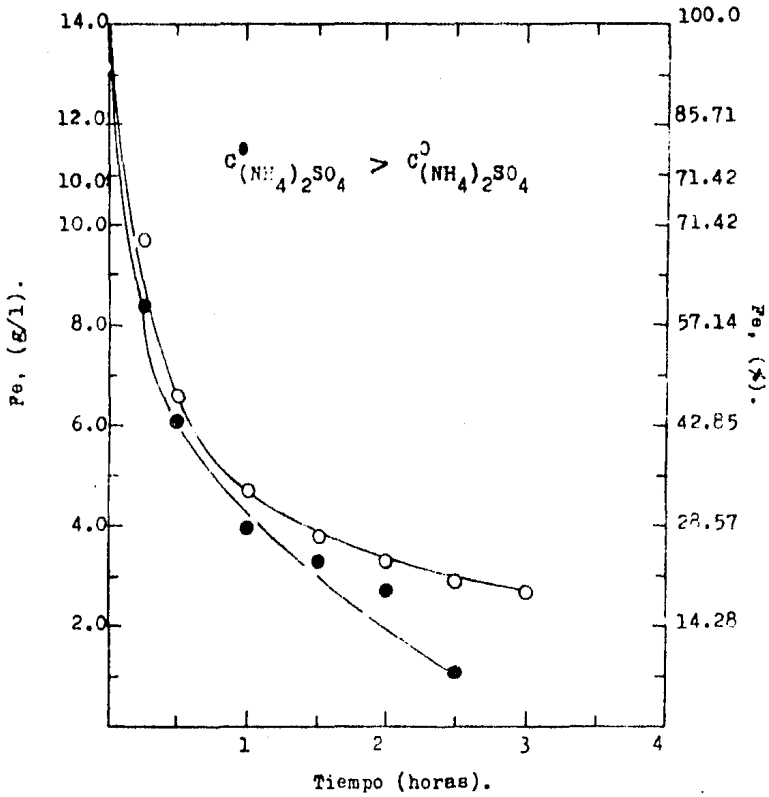
$$((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)_i = 3.4633 \text{ g/l}$$

$$T^{\circ}\text{C} = 95$$

$$\text{pH} = 1.5$$



Gráfica 45.



Fe en solución (g/l, %) en función del tiempo.

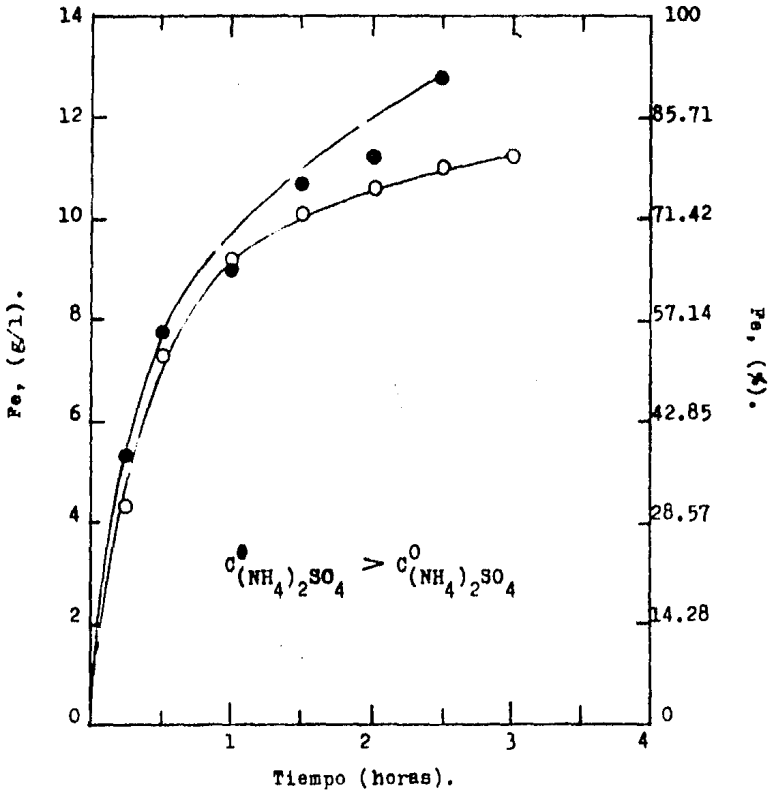
Para dos concentraciones de sulfato de amonio:

(●) 3.463 g/l; (○) 1.1731 g/l.

Temperatura: 95°C. Velocidad de agitación constante.

$(Fe^{3+})_i = 14 \text{ g/l}$ ;  $(H_2SO_4)_i = 1.9616 \text{ g/l}$

Gráfica 46.



Fe precipitado (g/l, %) en función del tiempo.

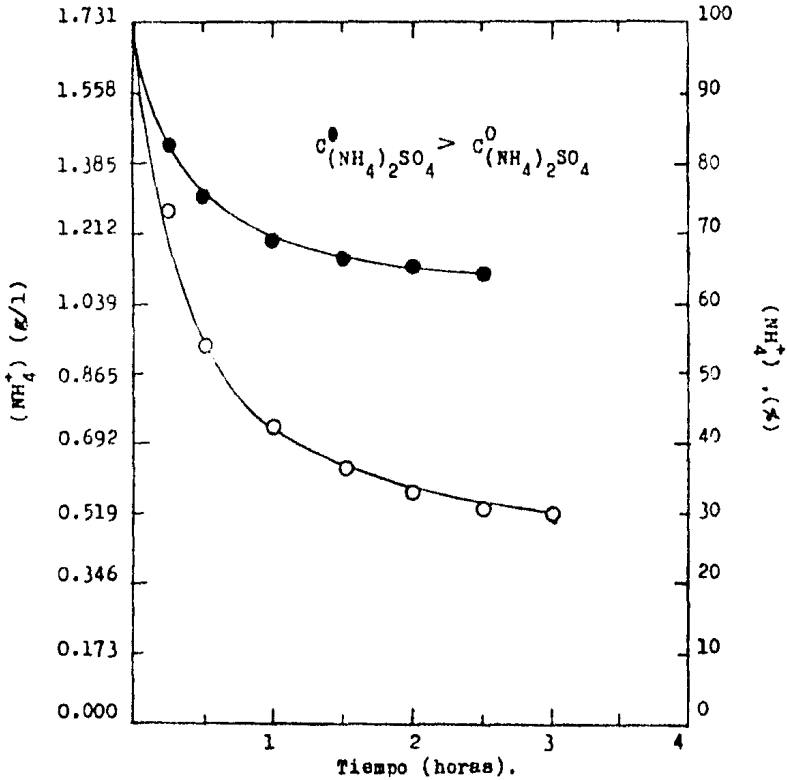
Para dos concentraciones de sulfato de amonio:

(●) 3.463 g/l; (○) 1.1731 g/l.

Temperatura: 95°C. Velocidad de agitación constante.

$(\text{Fe}^{3+})_1 = 14 \text{ g/l}$ ;  $(\text{H}_2\text{SO}_4)_1 = 1.9616 \text{ g/l}$ .

Gráfica 47.



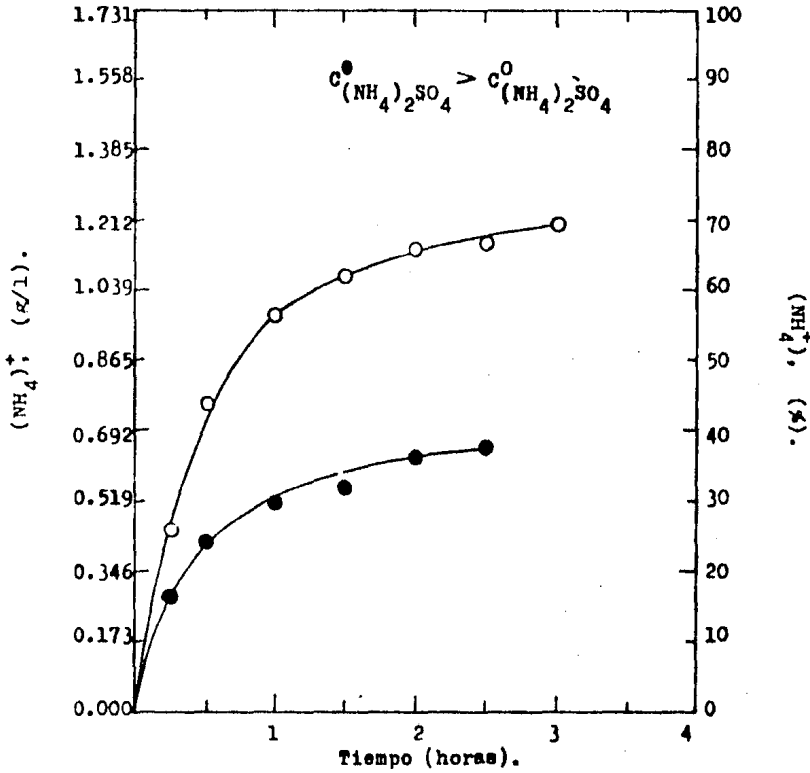
Concentración de iones  $\text{NH}_4^+$  (g/l, %) en solución en función del tiempo. Para dos concentraciones de sulfato de amonio:

(●) 3.463 g/l; (○) 1.731 g/l.

Temperatura:  $95^\circ\text{C}$ . Velocidad de agitación, constante.

$(\text{Fe}^{3+})_1 = 14$  g/l;  $(\text{H}_2\text{SO}_4)_1 = 1.9616$  g/l.

Gráfica 48.

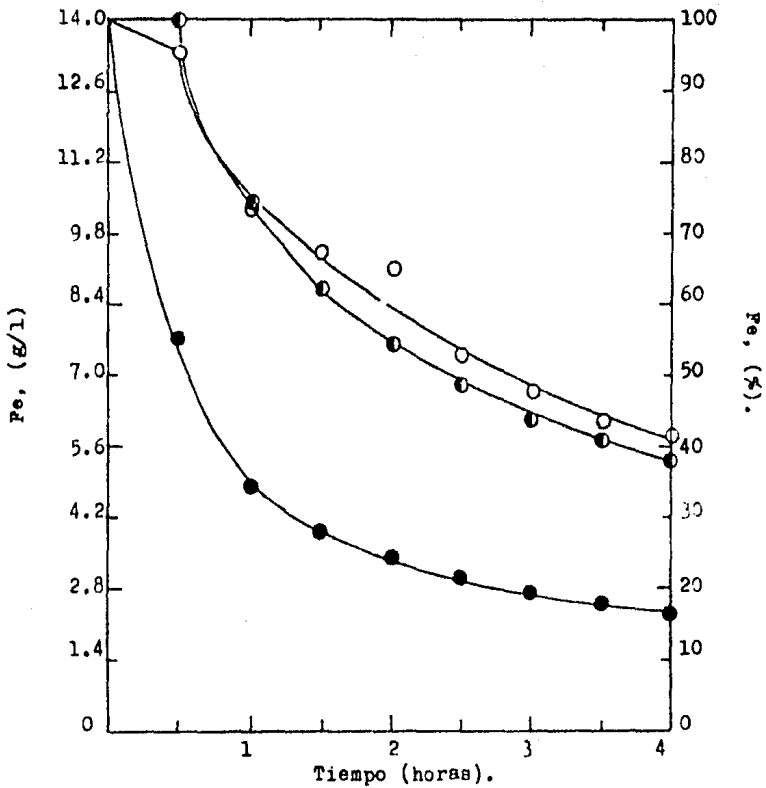


Consumo de iones  $\text{NH}_4^+$  (g/l, %) en función del tiempo.  
 Para dos concentraciones de sulfato de amonio:

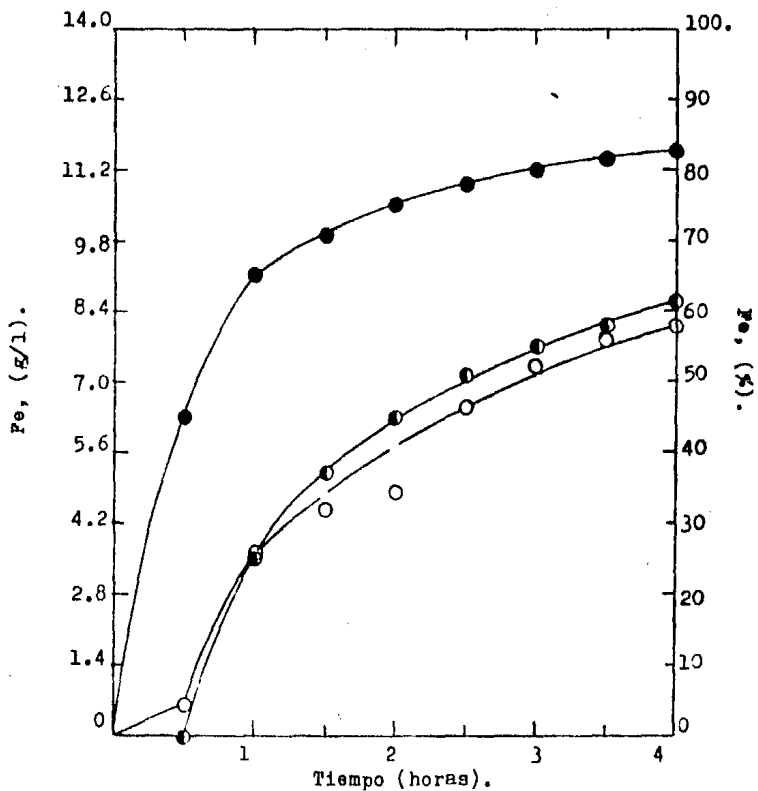
(●) 3.463 g/l; (○) 1.731 g/l.

Temperatura: 95°C. Velocidad de agitación, constante.

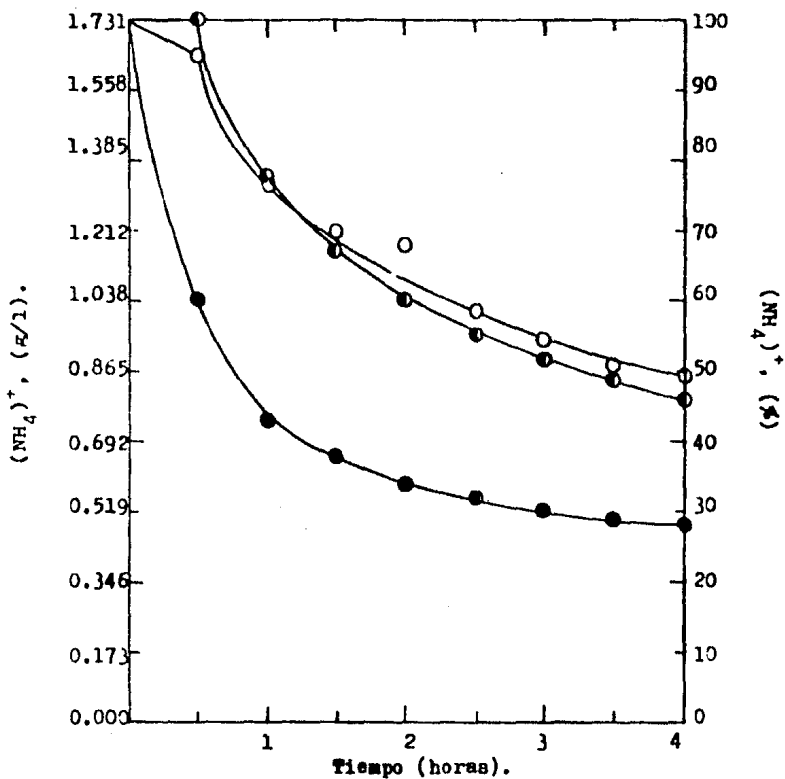
$(\text{Fe}^{3+})_1 = 14 \text{ g/l}$ ;  $(\text{H}_2\text{SO}_4)_1 = 1.9616 \text{ g/l}$ .



Fe en solución (g/l, %) en función del tiempo.  
 Para tres concentraciones de ácido sulfúrico:  
 (●) 1.961 g/l; (◐) 9.808 g/l; (○) 15.692 g/l.  
 Temperatura 95°C. Velocidad de agitación constante.  
 $(\text{Fe}^{3+})_i = 14 \text{ g/l}$ ;  $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)_i = 1.731 \text{ g/l}$ .



Fe precipitado (g/l, %) en función del tiempo.  
 Para tres concentraciones de ácido sulfúrico:  
 (●) 1.361 N/l; (■) 9.808 N/l; (○) 15.632 N/l.  
 Temperatura: 95°C. Velocidad de agitación constante.  
 $(\text{Fe}^{3+})_i = 14 \text{ N/l}$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)_i = 1.731 \text{ N/l}$ .

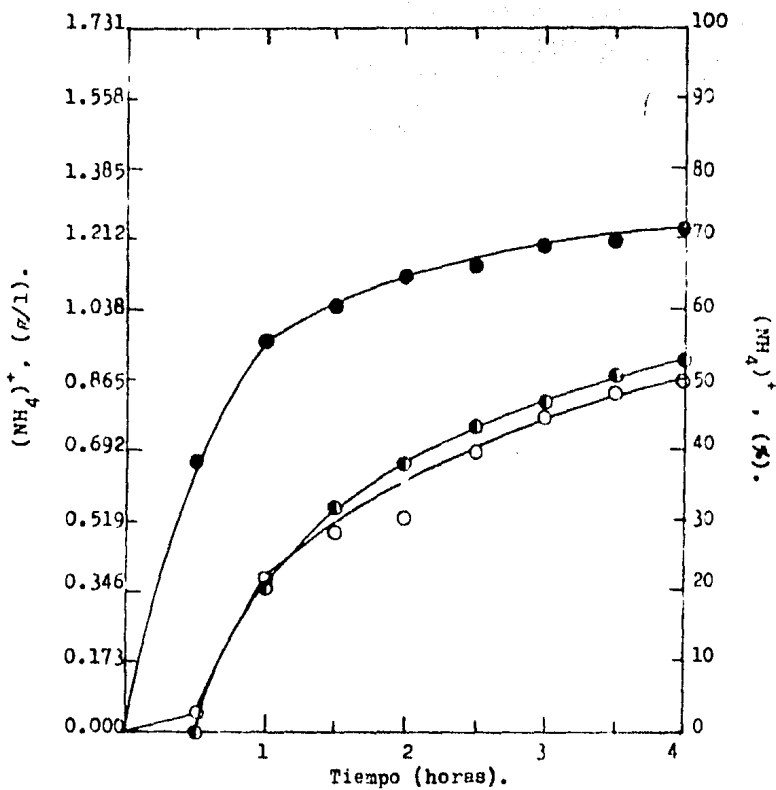


Concentración de iones  $\text{NH}_4^+$  (g/l, %) en solución en función del tiempo. Para tres concentraciones de ácido sulfúrico:

(●) 1.961 g/l; (●) 9.808 g/l; (○) 15.692 g/l.

Temperatura: 95°C. Velocidad de agitación constante.

$(\text{Fe}^{3+})_i = 14 \text{ g/l}$ ;  $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)_i = 1.731 \text{ g/l}$ .



Consumo de iones  $\text{NH}_4^+$  (g/l, %) en función del tiempo.  
Para tres concentraciones de ácido sulfúrico:

(●) 1.961 g/l; (■) 9.808 g/l; (○) 15.692 g/l.

Temperatura: 95°C. Velocidad de agitación constante.

$(\text{Fe})_i^{3+} = 14 \text{ g/l}$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)_i = 1.731 \text{ g/l}$ .



## VI. CONCLUSIONES.

Los parámetros a partir de los cuales es posible controlar la concentración del fierro en cada una de las etapas del -- proceso de lixiviación de un concentrado de zinc obtenido por un proceso de tostación en lecho fluidizado (calcina), se enlistan a continuación:

LIXIVIACION	Densidad de pulpa	120 g/l
NEUTRA:	Concn. de $H_2SO_4$	85 g/l (0.87 M)
	Concn. de $MnO_2$	0.30 g/l
	Tiempo	60 min.
	Temperatura	$66 \pm 2^\circ C$
	pH	4.5
	Rend. de lixiv. del Zn	85.07 %
	Fe en solución	16.10 %
	Residuo de lixiviación	31.33 %

LIXIVIACION	Densidad de pulpa	120 g/l
ACIDA	Concn. de $H_2SO_4$	129.81 g/l (1.323 M)
CALIENTE:	Tiempo	60 min.
	Temperatura	$74 \pm 2^\circ C$
	pH	0.55
	Rend. de lixiv. del Zn	84.21 %
	Rend. de lixiv. del Fe	90.28 %
	Residuo Pb/Ag	32 %

PRENEUTRALIZA CION:	Oxido de zinc	10.26 g por cada 14 g de $Fe^{3+}$ / litro.
------------------------	---------------	---

PRECIPITACION DEL	Conc. inicial de $Fe^{3+}$	14 g/l
PIERRO COMO	Conca de $H_2SO_4$	1.96 g/l
JAROSITA DE AMONIO:	Conc. de $(NH_4)_2SO_4$	3.46 g/l
	Tiempo	3 horas.
	Temperatura	95°C
	pH	1.5
	Rend. de pcptn. del Fe	92.13 %.

En estas condiciones se obtiene un rendimiento total de lixiviación de Zn del 97.57%, se elimina el 77.90% del fierro el 69.75% como jarosita y el 8.15% resta insoluble en el residuo plomo/plata, el restante 22.10% del fierro se recircula en todo el proceso:

85.07 % del Zn total se lixivia en la Lixiv. Neutra  
 12.57 % se recupera, con este proceso de tratamiento  
 -----de residuos.

97.64 % Eficiencia de recuperación total de Zn.  
 2.36 % Pércida en el residuo Pb/Ag.

16.10 % del Fe en solución de la Lixiv. Neutra.  
 -----  
 6.0 % del Fe en soln. después de la pcptn.  
 -----  
 22.10 % del Fe se recircula en todo el proceso.

69.75 % del Fe precipita como jarosita.  
 -----  
 8.15 % del Fe insoluble en el residuo Pb/Ag.  
 -----  
 77.90 % del Fe total se elimina con este tratamiento

El residuo plomo-plata presente un contenido de 9.56% de -  
 Pb y 0.4062% de Ag.

**VII. BIBLIOGRAFIA.**

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- A.R.Burkin. Topics in non-ferrous extractive metallurgy.  
Published For The Society Of Chemical Industry, Oxford,  
London, pág. 104-128.
- 2.- Asturiana de Zinc S.A., España. Process For Recovering  
Zinc From Ferrites. Patent Specification, Application No.  
407,811/3, 020 Oct. 1972.
- 3.- A.R.Gordon and R.W.Pickering. Improved Leaching Technolo-  
gies in The Electrolytic Zinc Industry. Metallurgical  
Transactions Of A.I.M.E., 6B.(1975)., pág. 43-53.
- 4.- P.Dreulle. La precipitation Sous Forme de Jarosite et son  
Application Dans L'Hydrometallurgie du Zinc. Symposium  
International Journées du Zinc. Metallurgie XVI.3.(1976),  
pág. 148-153.
- 5.- J.C.Tabares. Verhalten eines nach dem Werbelschichtver- -  
fahren gewonnenen Zinkblende-Rüstkonzentrates bei der  
electrolitischen Zinkgewinnung nach dem GieBche Verfahren  
Studium-Arbeit. Universithl Clausthal (1980) R.F.A.
- 6.- C.J.Haigh and R.W.Pickering. The Treatment of Zinc  
Plant Residue at The Risdon Works of the Electrolytic  
Zinc Company of Australasia Ltd. World Symposium on Minin  
and Metallurgy of Lead and Zinc, A.I.M.E., St.Louis(1970)  
Vol II, pág. 423-448
- 7.- E.D.Camacho. Informe de las prácticas metalurgicas -  
Realizadas en Met-Mex Peñoles S.A. de C.V. en Torreón.  
Supervisadas por el Ing. V. M. López Aburto. División de  
Ingenieria en Ciencias de la Tierra, Facultad de Ingenie-  
ria, U.N.A.M., Febrero de(1982)
- .- International Symposium on Hydrometallurgy, Chicago, - -  
Illinois, U.S.A., (1973).

- 9.- E.Van Den Neste. Metallurgie Hoboken-Overpelt's. Zinc Electrowinning Plant. 6th. Annual Hydrometallurgical Meeting. C.I.M. Bulletin, August 1977, pág. 173-185.
- 10.- Georg Steintveit. Electrolytic Zinc Plant and Residue Recovery. Det Norske Zinkkompani A/S. World Symposium on Minin and Metallurgy of Lead and Zinc. St. Louis 1970, Vol II, pág. 223-246, A.I.M.E.
- 11.- Noel J.J. Masson und Karel J. Torfs. Aufarbeitung von Laugerückständen der Zinkelektrolyse. - - - - - ERZMETALL Bd.22.(1969). pág. B35-B41.
- 12.- F.A.Forward. Hydrometallurgy. Reprinted From The Encyclopedia Britanica, Copright 1961. Printed in U.S.A. pág. 1-12.
- 13.- F.A.Forward and H. Veltman. A Process For Direct Leaching Zinc Sulfide Concentrates Withe Sulfuric Acid And Oxygen. Process Metallurgy, pág 1255-1276.
- 14.- V. Arregui and A.R. Gordon. The Jarosite Process -Past, Present and Future. World Symposium on Minin and Metallurgy of Lead and Zinc. A.I.M.E., (1980), pág. 97-123.
- 15.- Société de Prayon, Prayon Forêt, Belgica. Process for Treatment of Residues From Ferriferous Zinc Ores. U.K. Patent Application 6B 2,013,163A. Application No 7,850,283, 29 Dec. 1978.
- 16.- G.M.Freeman and D.E. Nightingale. Treatment of Zinc Plant Leach Residues For Recovery Of The Contained Metal Values. Texasgulf Inc. Stamford Conn. United States Patent 4,225,342, Appl.No.77,714, Sep. 30, (1980).
- 17.- L.Landucci, D.R. McKay, E.G.Parker. Treatment of Zinc Plant Residues. COMINCO Ltd. British Columbia, Canada. U.S. Patent No. 3,976,743. U.K. Patent Appl. 40,112/74, Sept. 13, (1974).

- 8.- P.K. Sahoo, S.C. Das, Recovery Of Zinc And Lead From Zinc Plant Leach Residues. Regional Research Laboratory, Bhubaneswar, India.
- 9.- J.K. Rastas, J. Huggare, S.P. Fugleberg. Hydrometallurgical Process For The Recovery Of Zinc, Copper And Cadmium From Their Ferrites. Outokumpu Oy, Helsinki, Finland. U.S.P. 3959437, May 25, 1976. Application No. 410/73, Feb 12, 1973.
- 10.- A Hydrometallurgical Method Of Recovering Zinc, Copper And Cadmium From Their Ferrites. Patent Specification, London, 1,464,444. Appl. No. 6077/74, 11 Feb 1974. Convention Appl. No. 410/73, 12 Feb 1973, Finland.
- 11.- I.G. Matthew, O.M.G. Newman, D.J. Palmer, Water Balance And Magnesium Control In Electrolytic Zinc Plants Using The Electrolytic Zinc Selective Zinc Precipitation Process. Metallurgical Transactions, March 1980, Vol IIB, pag. 73-82.
- 12.- J.E. Dutrizac, The Physical Chemistry Of Iron Precipitation In The Zinc Industry. World Symposium On Mining And Metallurgy Of Lead And Zinc, A.I.M.E., 1980, pag. 532-564.
- 13.- Outokumpu Oy, Finland. A Hydrometallurgical Process For The Recovery Of Lead, Silver, And Gold As Well As Zinc, From Impure Jarosite Of An Electrolytic Zinc Process. U.K. Patent Appln.G.B. 2,084,555A. Appln. No. 8,129,488, 30 Sept 1981, Finland.
- 14.- DeWitt, Livingood, Miller. Pigment Grade Iron Oxide Industrial Engineering Chemistry 44, 1952, 3, pag. 673-78.
- 15.- G. Steintveit, J.K. Tuset, T. Lindstad. Smelting Of Lead Silver Residue And Jarosite Precipitate. Advances In Extractive Metallurgy. London Institution Of Mining And Metallurgy (1977) pag. 7-12.

- 26.- Suzuki, Vehida, Pickering, Matthew, Electrolytic Smelting Of Lead-Sulphate Residues. T.M.S.-Paper, Selection 77-21, (1977), New York.
- 27.- Hydrometallurgisches Verfahren Zur Gewinnung Von Zink, - Kupfer Und Kadmium Aus Deren Ferritent. Deutsches Patentamt. Offenlegungsschrift 2,708,059, Aktenzeichen B27 08 059.7.24 Anmeldetag 24.2.77, Offenlegungstag 1.9.77.
- 28.- J.A. Andre, R.J. Delvaux. Production Of Electrolytic - Zinc At The Balen Plant Of S. A. Vieille Montagne, Balen, Belgium. World Symposium On Minin And Metallurgy Of Lead And Zinc. St. Louis 1970, Vol. II, pág. 178-197.
- 29.- Aufarbeitung Von Laugertückständen in Balen.
- 30.- R.R. Knobler, T.I. Moore, R.L. Capps. The New Zinc Electrolysis And Residue Treatment Plant Of The National Zinc Company. ERZMETALL Bd.32.März 1979,H.3,pág. 109-116.
- 31.- E. Moriyama, Y. Yamamoto. Akita Electrolytic Zinc Plant And Residue Treatment Of Mitsubishi Metal Mining Company Ltd., Akita Japan. World Symp. On Min. And Met. Of Lead And Zinc, St. Louis(1970), Vol II, pág. 198-221.
- 32.- T. Ohtsuka, T. Yamada, H. Abe, K. Aoki. Progress Of Zinc Residue Treatment In The Iijima Refinery. T.M.S.-Paper, Selection A78-7, New York.
- 33.- A.V. Rößenack. Eisenfällung Bei der Hydrometallurgischen Zinkgewinnung. ERZMETALL Bd.32.(1978),H.6, pág. 273-276.
- 34.- E. Dana. Tratado de Mineralogia. Cía. Ed. Continental S. A., México (1971), pág. 833.
- 35.- F.A. Cotton, G. Wilkinson. Advances Inorganic Chemistry. Interscience Publishers, New York. ( )
- 36.- M.G. Kershaw, R.W. Pickering. The Jarosite Process-Phase Equilibria. World. Symp. On Min. And Met. Of Lead And Zinc. A.I.N.E.,(1980), pág. 565-580.



- 37.- M. Magini. Solute Structuring In Aqueous Iron(III)-Sulphate Solutions. Evidence For The Formation Of Iron(III)-Sulphate Complexes. Journal Of Chemical Physics 70(1), - 1 Jan. (1979), pág. 317-324.
- 38.- J. Dousma. P.L. DeBruyn. Hydrolysis - Precipitation - Studies Of Iron Solutions. II-Aging Studies And The Model For Precipitation From Fe(III) Nitrate Solutions. Journal Colloid Interface Science, 64(1), 15 March 1978, pág. 154-170.
- 39.- J.R. Fryer, A.M. Gildawie, R. Paterson, Polymeric Film Precursors In The Homogeneous Crystallization Of Some Metal Oxides. Nature 252 (1974). pág. 574-576.
- 40.- P.J. Murphy, A.M. Posner, J.P. Quirk, Characterization Of Hydrolyzed Ferric Ion Solutions - A Comparison Of The Effects Of Various Anions On The Solutions. Journal Colloid Interface Science 56(2), August (1976), pág 312-19
- 41.- J. Dousma, P.L. DeBruyn. Hydrolysis - Precipitation - Studies Of Iron Solutions. I-Model For Hydrolysis And Precipitation From Fe(III) Nitrate Solutions. Journal Colloid Interface Science 56(3), Sep.(1976), pág 527-39.
- 42.- E. Posnjak, H.E. Merwin. The System  $Fe_2O_3 - SO_3 - H_2O$ . Journal American Chemical Society. 44.(1922)., pág 1965-1994.
- 43.- J. Rastas, S. Fugleberg, L.G. Björkqvist, R.L. Gisler, Kinetik der Ferritlaugung und Jarositfällung. ERZMETALL Bd.32.(1979),H.3, pág. 117-124.
- 44.- G. Steintveit. Trends In The Optimization And Control In Zinc Hydrometallurgy. I. Chem. E. Symposium Series 42, - (1975), Nr.8, pág. 8.1-8.8.

- 45.- M. Iwai, H. Majima. Oxidation Of Fe(II) In Sulfuric Acid Solutions With Dissolved Molecular Oxygen. Metallurgical Transactions Vol.13B, Sept.(1982). pág. 311-318.
- 46.- R.R. Garrels, Ch. M. Christ. Solutions Mineral And -- Equilibria. Ed. Freeman Cooper Company, Sn. Fco. Calif. (1965). pág 226-227.
- 47.- Comisión de Fomento Minero. Análisis de Minerales. - 5a. Edición (1977).
- 48.- J.L. Limpo, A. Luis, D. Sigufn, A. Hernández. Cinética y mecanismo de la precipitación del hierro como jarosita. Rev. Metal CENIM. Vol.12 (1976), Núm.3. pág. 123-134.
- 49.- J.L. Limpo, D. Sigufn, A. Hernández. Consideraciones -- termodinámicas en soluciones a altas temperaturas. Precipitación del hierro como jarosita. Rev. Metal CENIM. -- Vol.12 (1976), Núm.2. pág. 81-87.
- 50.- E. Rolia, J.E. Dutrizac. The Determination of free acid in zinc processing solutions. Canadian Metallurgical - Quarterly. Vol.23 (1984), No.2, pág 159-167.
- 51.- J.E. Dutrizac, T.T. Chen. A Mineralogical Study Of The Jarosite Phase Formed During The Autoclave Leaching Of - Zinc Concentrate. Canadian Metallurgical Quarterly - Vol.23 (1984) No.2, pág. 147-157.
- 52.- A. de la Cuadra, J.L. Limpo. Estudio del sistema  $Fe^{3+}$ - $SO_4H_2$ - $SO_4^{2-}$ . (Su aplicación en hidrometalurgia). Rev. Metal CENIM. Vol.13 (1977) Núm.2, pág. 67-79.
- 53.- A. Hernández, A. de la Cuadra, J.L. Limpo. Eliminación del hierro de las soluciones hidrometalúrgicas como limonita. Rev. Metal Madrid, 20 (5), (1984). pág. 331-336.