

PURIFICACION DE LIXIVIADOS DE CINC ALTAMENTE CONTAMINADOS CON HIERRO USANDO AMBERLITA-LA2.

J. Suárez G.de C., S. Miranda C., R.Uzcátegui
Escuela de Ingeniería Química
Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.

RESUMEN

La Extracción y reextracción diferencial de cinc de lixiviados altamente contaminados con hierro ha sido estudiada. En medio de cloruros tanto el cinc como el hierro forman clorocomplejos aniónicos que son extraibles usando intercambiadores aniónicos líquidos solubles en Kerosene.

La Amberlita LA2 se ha probado, determinándose los valores de las variables fisicoquímicas que definen los óptimos para ambos procesos.

ABSTRACT

The zinc differential extraction and reextraction from with iron, highly contaminated leaching solutions has been studied. In Chlorure media, Zn as Fe build anionic complexes suitable to extraction using anionic liquid exchangers solved in Kerosene. Amberlite LA2 (Rohm & Haas) has been used determining the values of the physicochemical parameters that define the optima for Extraction and Reextraction processes.

EXTRACCION Y REEXTRACCION DE ZINC DESDE SOLUCIONES ZINC-HIERRO USANDO AMBERLITA LA-2

INTRODUCCION

El mineral de Bailadores (Estado Mérida) es un sulfuro complejo con alto contenido de zinc, plomo y hierro (1).

Tradicionalmente las etapas en el procesamiento de un polisulfuro de zinc son: flotación diferencial, tostación de los concentrados y lixiviación ácida de los óxidos productos de la tostación.

La lixiviación del concentrado de zinc conduce a una solución de zinc altamente contaminada con hierro. La separación del hierro desde la solución de zinc es etapa previa a la deposición electrolítica del zinc. La separación del hierro se hacía tradicionalmente precipitándolo como Jarosita (2) o como goetita (3).

También en la lixiviación directa en atmósfera oxidante de los polisulfuros de Bailadores con oxígeno a presión y con sales férricas (3, 4) se producen soluciones de zinc, hierro y pequeñas cantidades de cobre.

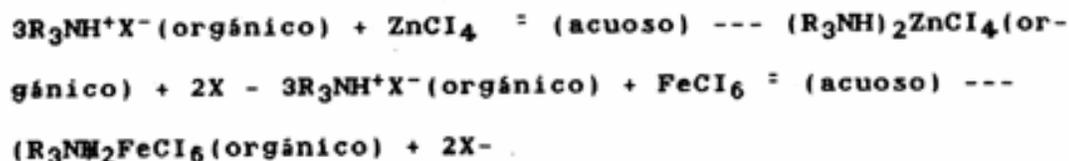
El Zn^{++} y el Fe^{+++} forman clorocomplejos de acuerdo a las ecuaciones:



y su separación analítica con intercambiadores iónicos líquidos ha sido objeto de estudio desde el punto de vista analítico (5).

En 1979 los españoles patentaron un proceso para separar Zn^{++} de Fe^{+++} usando Amberlita LA-2 (n-lauyрил|trialquil-metil|amina) que ha sido empleado con éxito en Estados Unidos de América y el Japón (6).

Al poner en contacto una fase orgánica que contiene disuelta la Amberlita con una fase acuosa que contiene los cloro complejos de cinc y hierro se producen las reacciones.



El equilibrio está más desplazado a la derecha en la primera reacción que en la segunda. De manera que el ión $ZnCl_4 =$ pasa preferentemente a la fase orgánica. Otros iones Cu^{++} , Mg^{++} , Ca^{++} etc., que pueda contener la solución y que no forman clorocomplejos no son extraídos por la Amberlita.

Estudio Experimental

Empleando Amberlita LA-2 disuelta en kerosene se estudia la extracción de cinc desde soluciones que contienen cinc y hierro a la forma de clorocomplejos. El cinc se reextrae de la solución orgánica con soluciones de cloruro de sodio.

Se pretende ubicar el espacio de las condiciones más adecuadas de extracción y reextracción de Zn^{++} en presencia de Fe^{+++} , determinar las velocidades de intercambio y el

comportamiento global del proceso a los cambios de las variables de operación.

Los factores de importancia en el diseño de unidades de extracción y reextracción con extractantes iónicos líquidos, aniónicos o catiónicos, se dividen en físicos y fisicoquímicos. Los primeros están relacionados con la dispersión de las fases para alcanzar condiciones de extracción tales que el proceso sea únicamente controlado por el intercambio iónico, sin pasar un límite que haga difícil la separación posterior de las fases por decantación. En las experiencias efectuadas se mantiene constante la agitación y se toman como variables fisicoquímicas de operación: el pH, la concentración de extractante, la relación volumen acuoso a volumen orgánico, la concentración de cloruros y la temperatura.

Procedimiento

Las soluciones cinc-hierro se preparan partiendo de sulfato de cinc heptahidratado ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) y de cloruro de hierro hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), en concentraciones del orden de las obtenidas en estudios experimentales previos sobre la lixiviación del mineral de Bailadores (4, 5). Se le ajusta el pH y se les agrega cloruro de sodio en cantidades justas para formar los clorocomplejos. Se determina analíticamente la concentración de cinc y hierro en ellas.

Las soluciones de Amberlita LA-2 se preparan mezclando la Amberlita con kerosene.

Para realizar una experiencia de extracción, se vierten 20 cm^3 de solución problema y un volumen dado de la solución extractante de acuerdo a la proporción volumétrica programada, en un vaso de precipitado 250 cm^3 . Empleando un agitador de hélice rompedora de fases (7) se agita la mezcla a 200 rpm; previamente se ha determinado que a esta

velocidad de agitación se tiene una buena separación de fases por decantación y el proceso es controlado por la etapa de intercambio iónico. Transcurrido el tiempo de extracción, se detiene la agitación y la mezcla se vierte en un embudo de decantación donde se separan las 2 fases.

En las reextracciones, la fase orgánica rica en cinc proveniente de la extracción se extrae con agua cuyo pH se ajusta con ácido sulfúrico, operando de igual forma que en la primera etapa.

Para evitar la formación de una tercera fase y ayudar a la ruptura de emulsiones se agrega a la fase orgánica alcohol etílico normal en una proporción de hasta 5% en volumen.

El avance del proceso se controla analizando las muestras tomadas de la fase acuosa.

Las muestras acuosas se diluyen hasta una concentración adecuada y se determina las concentraciones de cinc y de hierro leyendo su absorbancia en un espectrofotómetro de absorción atómica y comparando las lecturas con las obtenidas de muestras patrones. Las concentraciones de las fases orgánicas se calculan por diferencia entre las concentraciones de las fases acuosa, antes y después de las extracciones.

Para determinar el avance del proceso de extracción en continuo, se detiene momentáneamente la agitación, se espera la separación de las fases y se toma 1 cm³ de muestra del acuoso. La separación de fases es rápida y al disminuir la superficie de contacto entre ellas el proceso se detiene.

RESULTADOS

Tablas 1 al 3.

Figuras 1 al 18.

DISCUSION

Extracción

Las figuras 1 y 2 muestran los resultados de la extracción de cinc operando con Amberlita LA-2 al 3% en kerosene. relación orgánico/acuoso 1:1 y tiempo de extracción de 15 minutos, cuando el pH de la solución acuosa inicial varía de 0 a 5. La acidez del medio acuoso favorece la extracción. Al pasar de pH 5 a pH = 0 la extracción aumenta de 20 a 33% y el coeficiente de distribución de 0,25 a 0,50.

En la figura 3 se ha ampliado el rango de acidez representando la concentración de ácido sulfúrico en la fase acuosa en función del porcentaje de extracción de cinc, la extracción crece hasta aproximadamente 50 gr/lt ácido, aproximadamente 1 equivalente de ácido sulfúrico por lt, que si se supone totalmente disociado confiere a la solución un pH = 0; posteriormente, se mantiene constante en cerca de 33%. En el valor del coeficiente de distribución que es más sensible a pequeñas variaciones de la extracción se observa un crecimiento aún por sobre los 50 gr/lt de ácido sulfúrico (figura 4).

Las figuras 5 y 6 explican la influencia de los cloruros en la extracción del cinc. Al duplicar la cantidad de NaCl necesaria para formar el ión $ZnCl_4^{2-}$, la cantidad de cinc extraída disminuye en cerca de un 78% y el coeficiente de distribución pasa de 0,73 a cerca de 0,08. Los iones cloruros entran en competencia con los iones $ZnCl_4^{2-}$ por los sitios activos de intercambio de la

Amberlita. Las figuras 7 y 8 muestran la influencia de la relación volumétrica orgánico/acuoso en la extracción del cinc con Amberlita al 3%. La extracción crece de 14 a 40% al pasar de 0,5 a 1,5 de orgánico/acuoso; posteriormente, el crecimiento se hace lento, posiblemente porque el proceso deja de ser controlado por el intercambio iónico y empieza a jugar un papel importante la difusión.

Al aumentar la concentración de la Amberlita dejando constante los demás factores que influyen su capacidad de intercambio de cinc, el porcentaje de extracción por peso de Amberlita empleada disminuye, no existe un aumento de la capacidad de intercambio proporcional a la concentración: al pasar de concentración de la Amberlita de 3 a 5 y a 15%, los porcentajes de extracción crecen de 33 a 34 y a 49. Un aumento de la concentración conduce sin duda a una asociación entre las moléculas de la Amberlita que le resta capacidad de intercambio (figuras 9 y 10).

Al representar el porcentaje de extracción de cinc en función del tiempo de reacción (figura 11) se encuentra una ley de tipo exponencial que responde a un pseudo primer orden. Experiencias realizadas para tiempos de 30 y más minutos muestran que después de los primeros 15 minutos, los porcentajes de extracción no crecen sensiblemente.

En la figura 12 se representa los resultados de la extracción a distintas concentraciones de ácido clorhídrico en la solución que contiene los clorocomplejos. Con respecto a las experiencias anteriores se ha cambiado el ácido sulfúrico por clorhídrico, pensando en soluciones obtenidas por lixiviación del mineral de Bailadores con cloruros férricos. Comparando con la figura 4 (100 gr/lit de H_2SO_4 corresponden aproximadamente a 2 N), se requieren concentraciones mucho más altas de HCl que de H_2SO_4 para mejorar los porcentajes de extracción por sobre el 33%.

REEXTRACCION

La figura 13 muestra el efecto de la acidez de la fase acuosa. El porcentaje de reextracción de cinc crece de cerca de 20% a pH = 2 hasta cerca de 37% a pH = 5. Este es un factor ventajoso en el proceso ya que es posible realizar la extracción empleando agua pura.

La presencia de cloruros en la fase acuosa inhibe el efecto reextractante de ella. A pH = 5,3 basta la presencia de 10 gr/lit de cloruros para deprimir en un 50% la capacidad de intercambio (figura 14). Esto contrasta con otros intercambiadores aniónicos en los cuales es necesario agregar sal para poder reextraer.

Al aumentar la temperatura de reextracción de 25 a 55°C, a pH = 6; el cinc reextraído crece solo en 17,5% (figura 15). La temperatura tiene un efecto marcado en la velocidad de reacción que no se observa en estas experiencias debido a que para el tiempo de reacción de 15 minuto empleado, a todas las temperaturas ensayadas, al final de cada experiencia el sistema se encuentra muy cerca de las condiciones de equilibrio. El aumento en la extracción reflejaría la influencia de la temperatura sobre el valor de la constante de equilibrio.

Los porcentajes de reextracción de cinc aumentan desde 17% a 37% cuando la relación acuoso/orgánico pasa de 0,3 a 1 (figura 16), posteriormente decae para llegar a 13% para una relación acuoso/orgánico de 4. Para obtener soluciones de alta concentración en cinc podría ser interesante trabajar con una relación acuoso/orgánico de 0,5 a pesar que el porcentaje de recuperación es un poco más bajo que para una relación 1.

El avance de la reextracción con el tiempo de reacción se muestran en la figura 17, el proceso es rápido, a los 15 minutos se ha alcanzado la estabilización de la extracción

en un valor entre 32 y 37%, se ha establecido el equilibrio químico.

Extracción y reextracción de hierro

El hierro es el principal contaminante del cinc, forma también clorocomplejos, FeCl_6^{-3} . Las tablas 1, 2 y 3 reúnen los resultados de los estudios de extracción y reextracción del FeCl_6^{-3} . Para realizar estas experiencias se preparan soluciones con 4 gr/lt de Fe^{+++} que corresponden con respecto a la solución de cinc de 17 gr/lt, a una proporción cinc/hierro en átomos de 3,5/1, aproximada a la del mineral de Bailadores.

Las condiciones de operación corresponden a aquellas en que se obtuvieron mejores resultados para la extracción y reextracción del cinc.

Los resultados de las extracciones se reúnen en la tabla 1. La extracción del hierro es más dependiente de la acidez del medio que la del cinc. Al pasar de pH = 0 a pH = 2 la extracción de hierro cae de 30,7 a 15,4%, mientras que la de cinc cae de 34,8 a 28% (figura 1).

Un aumento por sobre 1 de la relación orgánico/acuoso mejora más la extracción de hierro que la de cinc.

Al aumentar la concentración de cloruros se inhibe más la extracción de hierro que la de cinc. Este resultado es muy favorable, ya que para mantener al cinc como ZnCl_4^{-2} se deben emplear relaciones elevadas de cloruros. Para una concentración de 72,9 gr/lt de NaCl, a pH= 0, la extracción de cinc es de 32,5% y la de hierro de solo 7,7%. Por esta razón el empleo de HCl debe favorecer aún más la extracción de cinc.

Un aumento de la concentración de la Amberlita por sobre el 3% favorece únicamente la extracción de hierro.

La tabla 2 muestra los resultados de la reextracción del hierro. A pH = 6 y acuoso/orgánico 1:1, la reextracción de hierro es de solo 1,15%, muy por debajo del 37,1% de reextracción de cinc. Para relaciones de acuoso/orgánico mayores de 1, la reextracción de hierro siempre se mantiene muy por debajo de la del cinc. Al agregar cloruro de sodio a la fase acuosa durante la reextracción se aumenta levemente la reextracción de hierro. El hierro se reextrae con ácido clorhídrico 6 N.

Un aumento de temperatura de 25 a 55°C favorece la reextracción del hierro (tabla 3).

Extracción en cascada

En la figura 18 se representa en un diagrama Mc Cabe Thiele los resultados de una extracción de cinc en cascada de cuatro etapas bach, usando Amberlita LA-2 al 3%, pH = 0 en las fases acuosa y relación orgánico/acuoso = 1; en las 4 etapas se alcanza una extracción de 92%.

CONCLUSIONES.

Extracción

Las mejores condiciones de operación determinadas para la extracción de cinc con Amberlita LA-2 son:

- medio acuoso fuertemente ácido.
- concentraciones de cloruro solo un poco por encima de la necesaria para formar el clorocomplejo.
- relación orgánico/acuoso entre 1 y 1,5.
- concentración de la Amberlita cercana a 3%.
- tiempo de contacto entre las fases de 15 minutos.

Reextracción

Las mejores condiciones de operación determinadas para la reextracción de cinc son:

- reextractante: agua a pH cercano a 6.
- relación acuoso/orgánico cercana a 1.

REFERENCIAS

- (1) MINISTERIO DE ENERGIA Y MINAS; "Bailadores. Exploración preliminar"; Div. de Geología. Ministerio de Energía y Minas, Caracas, Venezuela (1970).
- (2) WOOD J, HAIGH G.J.; Jarosite process boots zinc recovery in electrolytic plants; World Min. pág. 34 a 36 (1972).
- (3) ANDRE J.A. MASSON N.; AIME, 102nd Annual Meeting, Chicago (1973).
- (4) SUAREZ J. MIRANDA S.; Lixiviación directa con oxígeno a presión de sulfuros complejos de cinc. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. Vol 3 (nº 2), pág. 149 a 153 (1983).
- (5) SUAREZ J. MIRANDA S.; Sales férricas como agentes de lixiviación de sulfuros complejos. Ciencia e Ingeniería. Facultad de Ingeniería, U.L.A. Mérida. Venezuela, nº 20, pág. 71 a 78 (1975).
- (6) SINGH Om Vir, TANDON S.N.; Extraction of zinc chloro complexes by high molecular Weight amines and quaternary ammonium salts, J.nucl. Chem. Vol. 36, pág. 2083 a 2086 (1974).
- (7) RENGIFE J.R. NOGUEIRA E.D.; Pat. Esp. 403-506 y 405-759 (1979).
- (8) BELL ENGINEERING; Div. of Belldevco Inc. 1802-114 W. Grant Rd. Arizona 85705 USA.

TABLA 1.-EXTRACCION DE Fe

Fe 4 gr/lit
 Extractante Amberlita al 3%
 Tiempo 15 min.

Condiciones extracción	% extracción	Coefficiente distribución
pH=0 ;org/acuoso 1:1	30,7	0,44
pH=2 ;org/acuoso 1:1	15,4	0,43
pH=0 ;org/acuoso 2:1	69,2	2,25
pH=0 ;NaCl 72,9 gr/lit	7,69	0,083
HCl 6 N; org/acuoso 1:1	42,3	0,73
Amberlita 5% HCl 6 N; org/acuoso 1:1	53,8	1,17

TABLA 2.-REEXTRACCION DE Fe

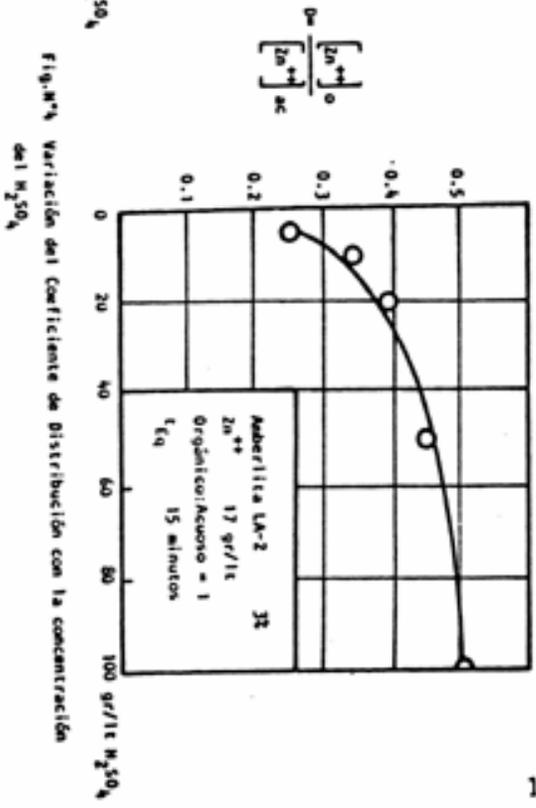
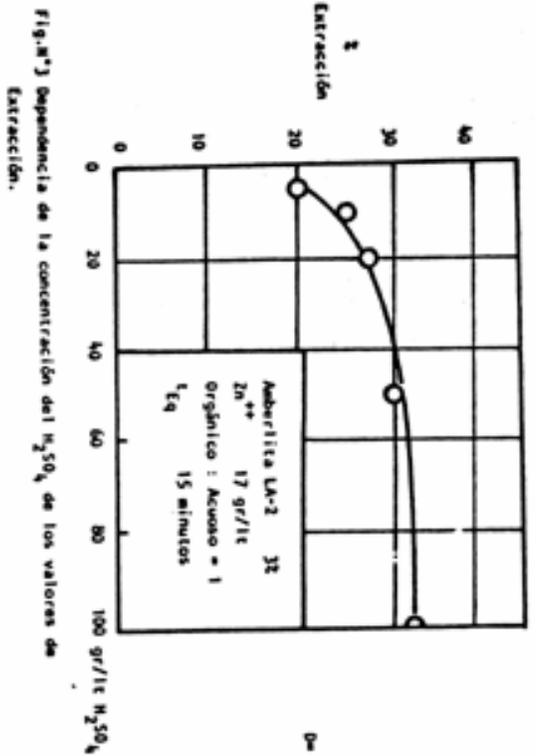
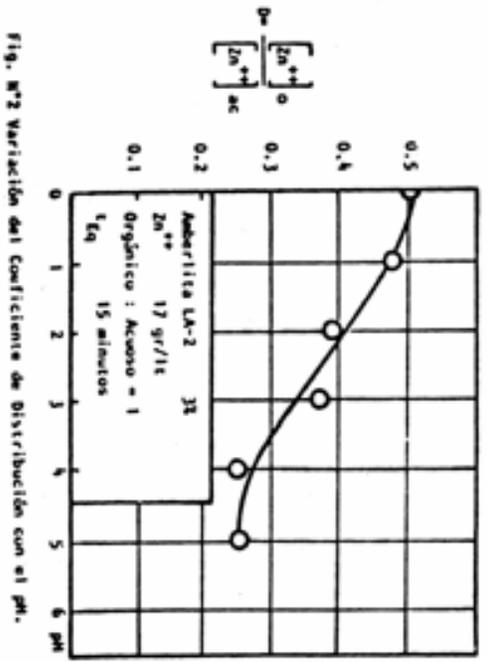
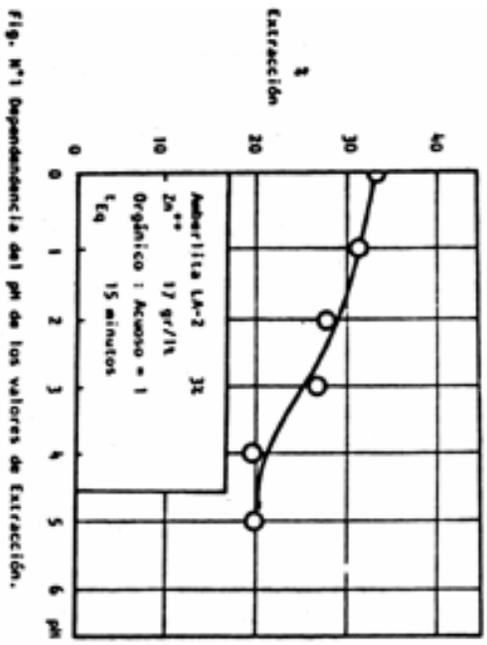
Reextractante agua
 Tiempo 15 min.

Condiciones reextracción	% reextracción
pH=0 ;org/acuoso 1:1	1,15
pH=2 ;org/acuoso 1:2	2,1
pH=0 ;org/acuoso 1:3	6,0
pH=0 ;NaCl 10 gr/lit	2,1
HCl 6 N; org/acuoso 1:1	no hay

**TABLA 3.-REEXTRACCION DE Fe.
 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA**

Reextractante agua
 Tiempo 15 min.
 pH 6

Temperatura	% reextracción
25	1,11
35	5,2
45	5,2
55	6,0



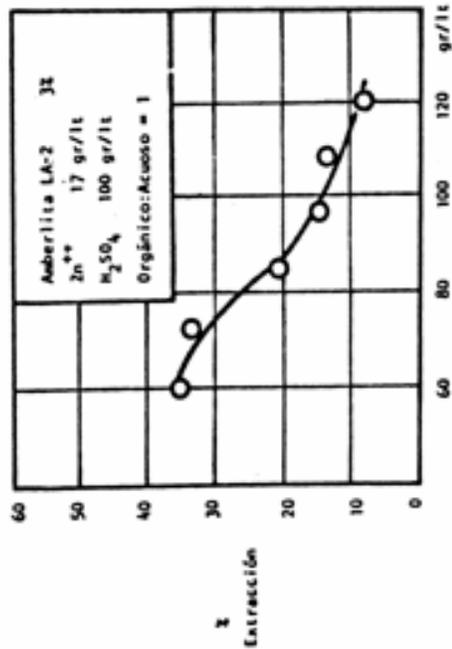


Fig. N°5 Influencia de la concentración de cloruros en la Extracción.

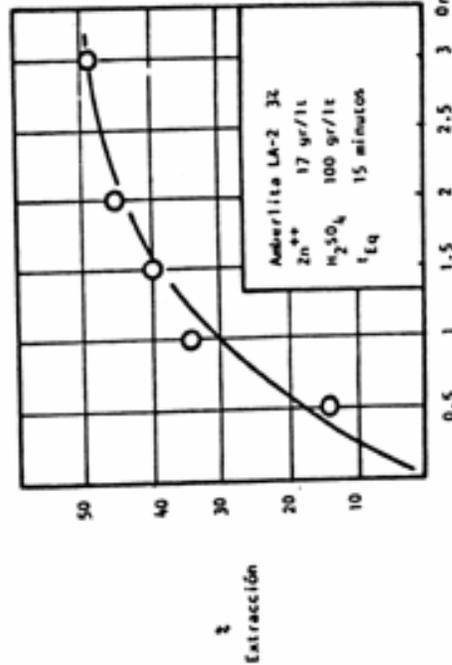


Fig. N°7 Influencia de la relación Orgánico : Acuosos en la Extracción.

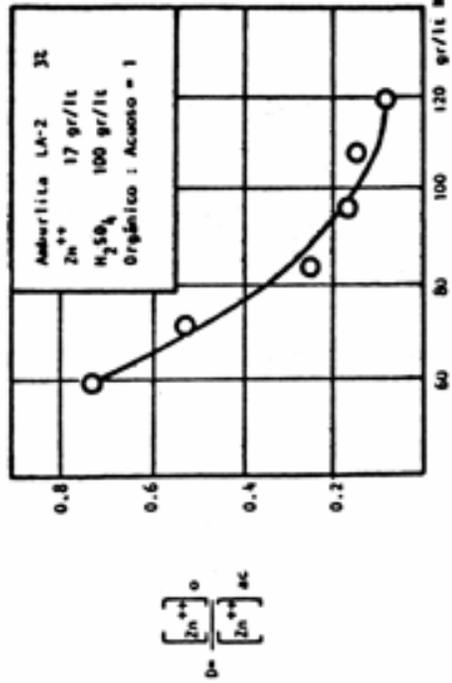


Fig. N°6 Influencia de la concentración de cloruros en el Coeficiente de Distribución.

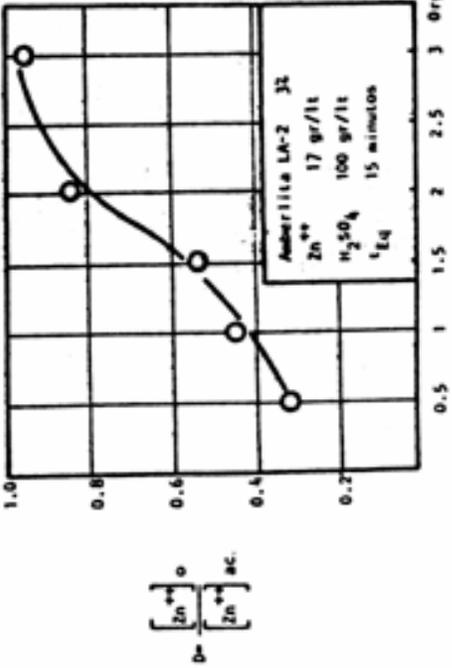


Fig. N°8 Variación del Coeficiente de Distribución con la relación Orgánico: Acuosos.

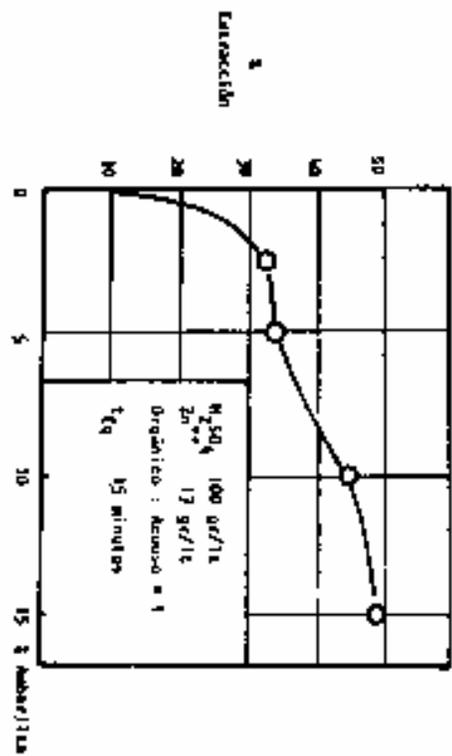


Fig. N° 9 Influencia de la concentración en la Extracción.

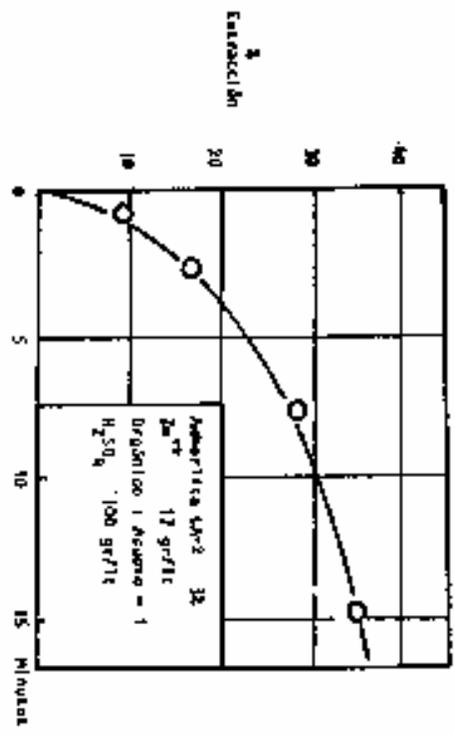


Fig. N° 11 Coeficiente de Extracción.

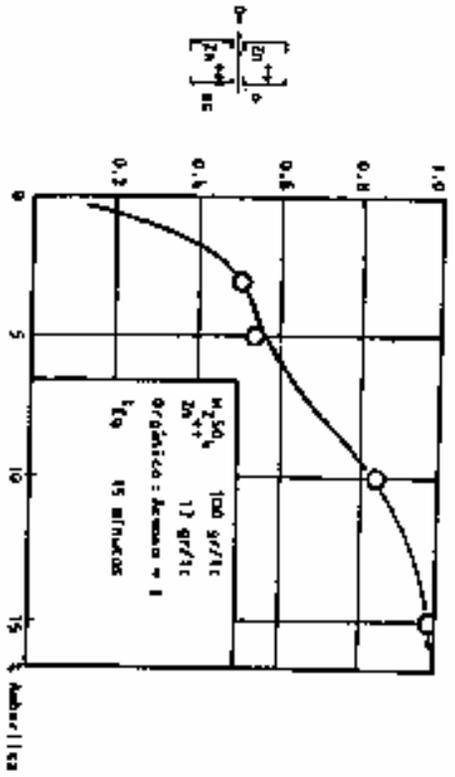


Fig. N° 10 Variación del Coeficiente de Distribución con la concentración del Extractante.

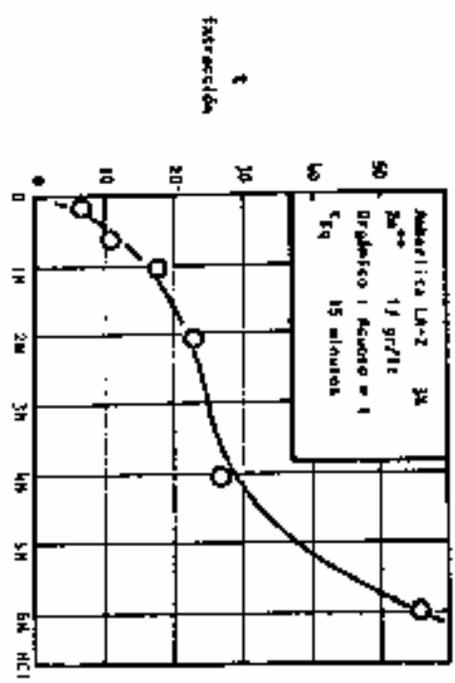


Fig. N° 12 Extracción del Zn^{2+} en un multietapas contracorriente.

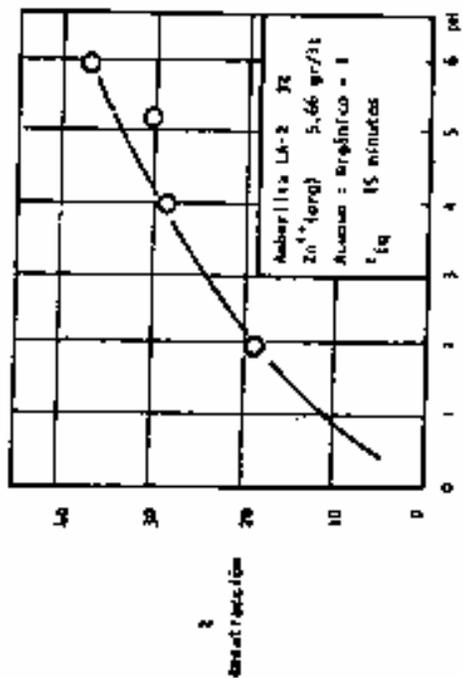


Fig. N° 13 REEXTRACCION. Influencia del pH.

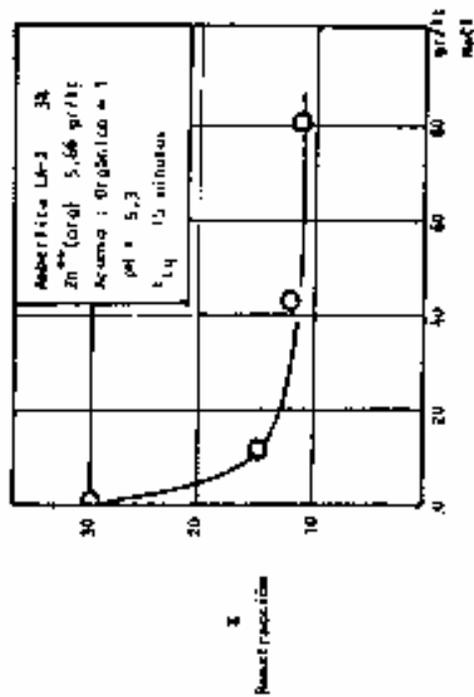


Fig. N° 14 REEXTRACCION. Influencia de los Cincuros.

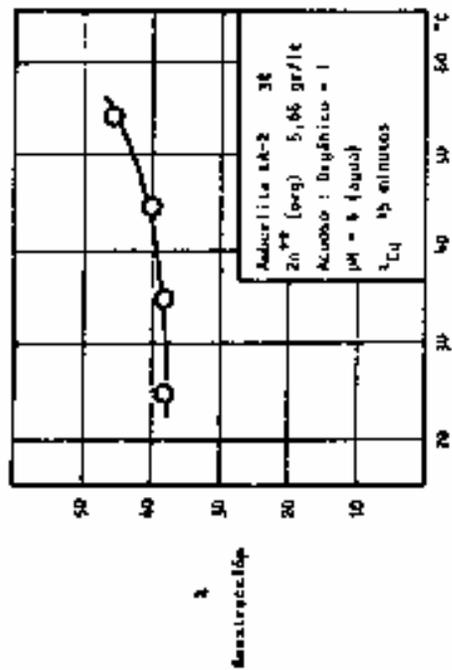


Fig. N° 15 REEXTRACCION. Influencia de la temperatura.

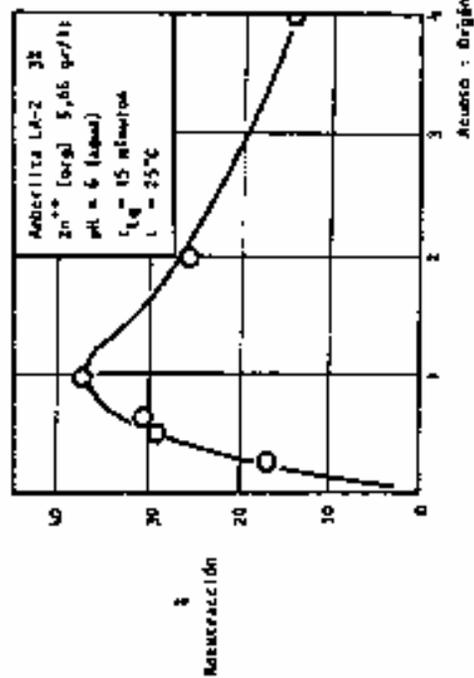


Fig. N° 16 REEXTRACCION. Influencia de la relación volumétrica del Acosado al Orgánico.

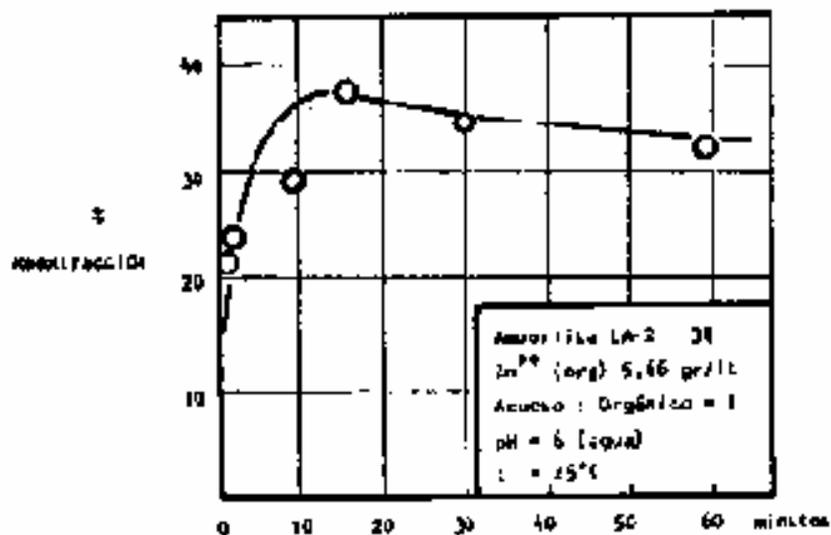


Fig. 17 Cinética de EXTRACCIÓN.

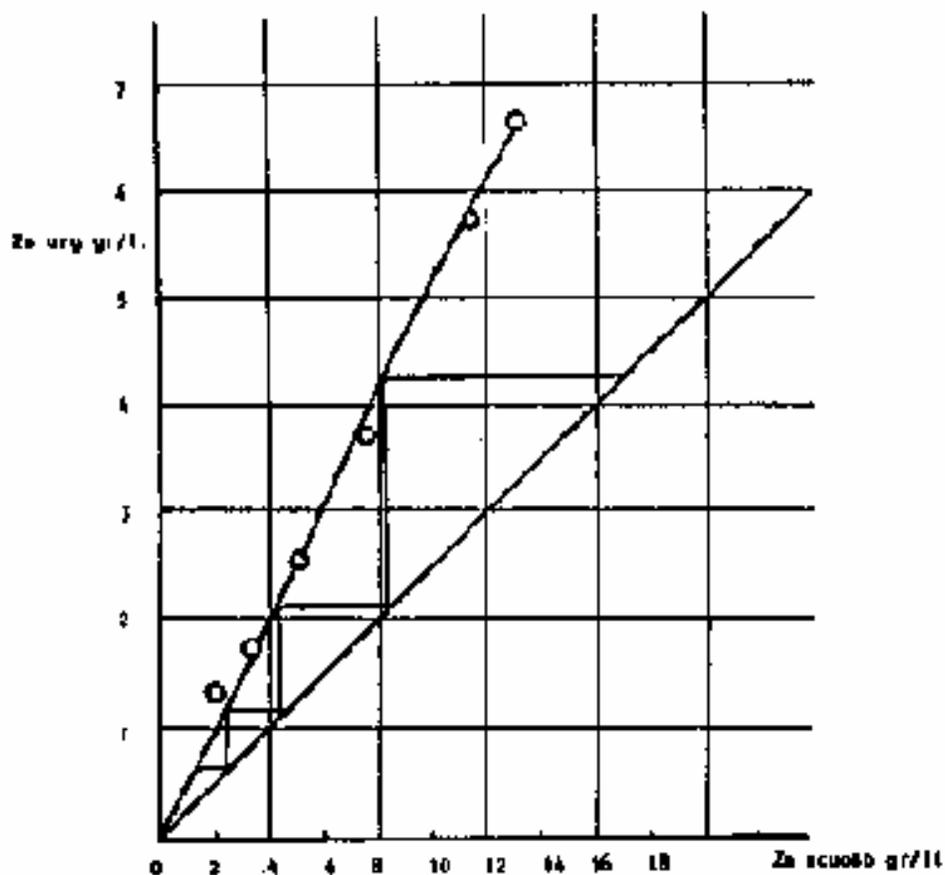


Figura 18. Diagrama de Distribución de Zn.