

Disolución de zinc desde un relave industrial de flotación utilizando nitrato de sodio en medio ácido

Dissolution of zinc from an industrial flotation tailing using sodium nitrate in acid medium

Vargas, C.
Navarro, P.
Manríquez, J.
Bravo, R.

Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile, Avda. Libertador Bernardo O'Higgins 3363, Santiago, CHILE.
cristian.vargas@usach.cl



RESUMEN

En este trabajo se estudió la lixiviación de un relave industrial de zinc, en medio ácido con la adición de nitrato de sodio, bajo distintas condiciones experimentales. El estudio incluyó la obtención de las mejores condiciones experimentales de lixiviación y la aplicación de modelos cinéticos de tipo núcleo recesivo para la determinación de parámetros cinéticos de interés.

Se encontró que el efecto del nitrato de sodio no se verifica a temperatura ambiente, y que las mejores condiciones de lixiviación fueron: 1M de ácido sulfúrico, razón sólido-líquido 1/25, 80°C y 1M de nitrato de sodio. Con estas condiciones se logró recuperar 80,93% de zinc.

El proceso de disolución del zinc desde el relave se llevaría a cabo en 2 etapas. La energía de activación de la lixiviación ácida con nitrato de sodio hasta los 40 minutos es 3,65 (kcal/mol) lo que corresponde a control difusional en capa límite. Desde 1 a 6 horas la energía de activación es 7,6 (kcal/mol) lo que implica que el control es difusional en capa de producto sólido formado alrededor de las partículas.

Palabras Clave: Zinc, lixiviación, relave, nitrato de sodio, ácido sulfúrico.

ABSTRACT

In this work the leaching of an industrial tailings of zinc, in acid medium with the addition of sodium nitrate, under different experimental conditions was studied. The study included the obtaining of the best experimental leaching conditions and the application of shrinking core models for the determination of kinetic parameters of interest.

It was found that the effect of sodium nitrate is not verified at room temperature, and that the best leaching conditions were: 1M sulfuric acid, solid-liquid ratio 1/25, 80 ° C and 1M sodium nitrate. With these conditions, 80.93% zinc was recovered.

The zinc dissolution process from the tailings would be carried out in 2 stages. The activation energy of acid leaching with sodium nitrate up to 40 minutes is 3.65 (kcal / mol) which corresponds to diffusional control in the boundary layer. From 1 to 6 hours the activation energy

is 7.6 (kcal / mol) which implies that the control is diffusional in the solid product layer formed around the particles.

Keywords: Zinc, leaching, tailing, sodium nitrate, sulfuric acid.

INTRODUCCIÓN

Los relaves son desechos que se originan en la etapa de concentración de minerales. Es un material que consiste en una mezcla líquida-sólida de partículas finas conformados principalmente por ganga o materiales inertes. Estos minerales remanentes se encuentran en muy bajas concentraciones las que no permiten la recuperación por métodos de explotación tradicionales, por lo que normalmente se depositan en tranques o embalses especialmente construidos para ellos [1].

En la actualidad, se ha puesto en especial atención en la revalorización de los pasivos mineros, específicamente la obtención de especies valiosas a partir de ellos. En este contexto, las técnicas hidrometalúrgicas se presentan como una alternativa de recuperación de especies desde los relaves, aun considerando que las principales especies a recuperar se encontrarían en forma de sulfuros, cuya dificultad de extracción hidrometalúrgica es bien conocida [2].

Las especies sulfuradas de diferentes metales de interés presentan dificultades cinéticas en su tratamiento hidrometalúrgico debido a la formación de azufre elemental cuando se disuelven en medio ácido. Por ello, el tratamiento hidrometalúrgico de estas especies requiere de la disolución oxidativa en medio ácido, en donde el nitrato de sodio aparece como uno de los agentes oxidantes que se ha utilizado con éxito en la disolución de especies sulfuradas de cobre y zinc [3-6].

Este trabajo tiene por objetivo determinar las mejores condiciones de disolución de zinc y algunas características mecanísticas, para el tratamiento hidrometalúrgico de un relave industrial utilizando nitrato de sodio en medio ácido.

PARTE EXPERIMENTAL

En este estudio se trabajó con muestras de un relave industrial proveniente de una faena minera de la región metropolitana en Chile, ácido sulfúrico de 98 % de pureza y nitrato de sodio de 99% de pureza. Para la preparación de las soluciones de lixiviación se utilizó agua destilada y desionizada. El relave presentó un P80 de 59,56 mm y 0,94% de Zn. Las principales especies mineralógicas presentes en el

relave muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Principales especies mineralógicas presentes en el relave industrial.

Especie	Fórmula Química
Cuarzo	SiO ₂
Pirita	FeS ₂
Esfalerita	ZnS
Anglesita	PbSO ₄
Silicato de calcio	Ca _{1,5} SiO _{3,5} - H ₂ O

Las pruebas de lixiviación se realizaron con agitación mecánica de 400 rpm, en un reactor de vidrio de 400 ml de capacidad, con un volumen de solución constante de 250 ml. Las variables analizadas para este trabajo fueron concentración agente oxidante, concentración de ácido sulfúrico, razón sólido líquido y temperatura. Los ensayos se realizaron durante 6 horas, tomando muestras de aproximadamente 6 ml cada cierto intervalo de tiempo, las cuales fueron posteriormente llevadas a análisis de absorción atómica por Zn en solución. Los niveles de las variables estudiadas se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Variables de lixiviación estudiadas.

Variable	Nivel
Concentración de NaNO ₃ , M	0,1 - 0,5 - 1,0 - 1,5
Concentración de H ₂ SO ₄ , M	0,5 - 1,0 - 1,5 - 2,5
Razón S/L	1/50 - 1/25 - 1/12,5
Temperatura, °C	20 - 40 - 60 - 70 - 80

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto de la concentración de nitrato de sodio.

En la Figura 1 se muestra el efecto de la concentración de nitrato de sodio en la disolución de Zn, con las siguientes condiciones: 1,0 M de ácido sulfúrico, razón sólido/líquido de 1/25 y 20°C. Los resultados obtenidos señalan que en las condiciones de trabajo la presencia del agente oxidante no tiene un efecto relevante, pero si se define que con 1,0 M de nitrato de sodio se pueden obtener recuperaciones de zinc aceptables, en torno a 40% en este caso.

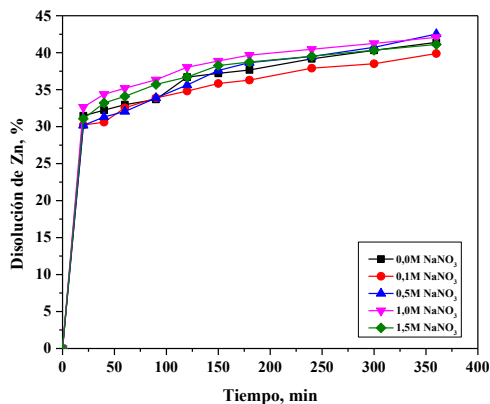
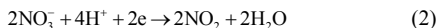
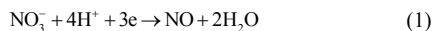


Figura 1. Efecto de la Concentración de Nitrato de Sodio en la Disolución de Zn.

Estos resultados no pueden ser determinantes para poder evaluar el efecto del agente oxidante, debido a que la recuperación con la adición de nitrato y sin la adición de este, son muy similares a 20°C. Posiblemente el oxidante no está surtiendo efecto a dicha temperatura, ya que el ion nitrato (NO_3^-) no se estaría descomponiendo en los gases oxidantes que provocarían el efecto oxidante necesario para obtener la condición termodinámica para la disolución del Zn desde ZnS. La descomposición de ion nitrato estaría dada por las siguientes reacciones:



Como estas reacciones no estarían ocurriendo, se necesitaría una temperatura más elevada para promover la descomposición del ion nitrato y poder observar claramente los efectos del nitrato de sodio.

Efecto de la concentración de ácido sulfúrico.

El efecto de la concentración de ácido sulfúrico sobre la disolución de zinc se estudió para las concentraciones de H_2SO_4 de 0,5; 1,0; 1,5, y 2,5 M a 20°C, en una solución conteniendo 1,0M de NaNO_3 y una razón sólido/líquido de 1/25. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 2.

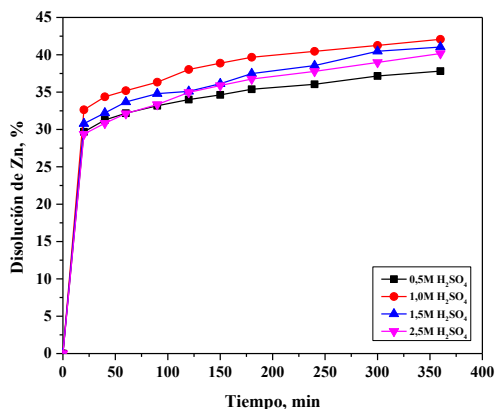


Figura 2. Efecto de la Concentración de Ácido Sulfúrico en la Disolución de Zn.

La mayor recuperación de zinc se obtuvo con 1,0 M de ácido sulfúrico, con un 42,07 %, para 0,5 M se obtiene una recuperación de 37,82%, a 1,5 M un 41,04% y a 2,5 M un 40,17%,

La recuperación de 1 M, 1,5 M y 2,5 M son muy similares, por lo que trabajar sobre 1 M no afectaría en la recuperación de zinc, no obstante, bajo 1 M si pudiera tener repercusiones, debido a que la curva de 0,5 M se mantiene constantemente por debajo y con una diferencia notoria.

Efecto de la razón sólido/líquido.

El efecto de la relación sólido/líquido en la disolución de zinc se estudió para tres diferentes razones sólido/líquido a 20°C en una solución que contenía 1,0 M de H₂SO₄ y 1,0 M de NaNO₃. Como se muestra en la Figura 1, la extracción de zinc aumenta con la disminución en la cantidad de sólidos; esto fue causado por el aumento en el ácido disponible por unidad de sólido. La mejor recuperación de zinc se obtuvo para razón 1/25, donde se logra recuperar un 42,07% de zinc.

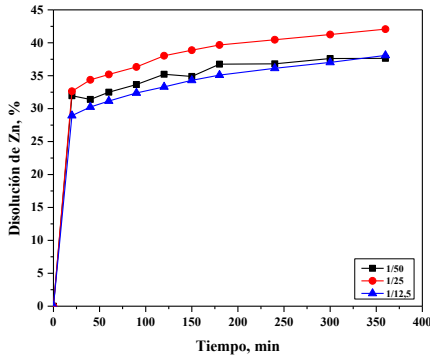


Figura 3. Efecto de la Razón S/L en la Disolución de Zn.

Efecto de la Temperatura.

En la figura 4 se muestra el efecto de la temperatura en la disolución de zinc. Estas experiencias se realizaron bajo las siguientes condiciones experimentales: 1,0 M de NaNO_3 ; 1,0 M de ácido sulfúrico y razón solido/líquido de 1/25.

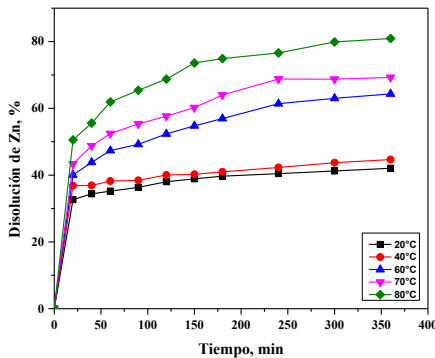
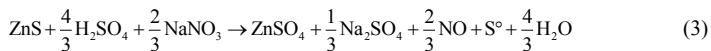


Figura 4. Efecto de la Temperatura en la Disolución de Zn.

Como se puede observar, al aumentar la temperatura del sistema se obtienen recuperaciones bastantes altas, para 20°C se alcanza una recuperación de 42,07%, a 40 grados se alcanza 44,68%, a 60 grados un 64,32%, a 70 grados un 69,26% y a 80 grados se alcanza un 80,93%. La temperatura por sobre los 40°C podría favorecer la

descomposición del ion nitrato a los gases oxidantes que se mostraron en las ecuaciones (1) y (2). Con ello, la disolución del zinc se podría representar por las siguientes reacciones:



Análisis cinético.

Se ajustaron modelos del tipo núcleo recesivo, con y sin formación de producto sólido, pero no se obtuvieron ajustes adecuados que permitieran obtener conclusiones mecanísticas del proceso de disolución del zinc con nitrato de sodio en medio ácido. Entonces, el proceso se dividió en 2 etapas: una primera etapa de hasta 40 minutos de proceso y la segunda etapa desde 40 minutos hasta 6 horas de proceso. Con ello, se obtuvo que para la primera etapa el modelo que mejor se ajusta es el modelo sin formación de producto sólido obteniéndose una energía de activación de 3,65 kcal/mol lo que señala un control difusional en el film. Para la segunda etapa el modelo que mejor se ajustó fue aquel con formación de producto sólido, el cual entregó una energía de activación de 7,6 kcal/mol que implicaría que la etapa mas lenta del proceso es la difusión en capa de producto sólido.

CONCLUSIONES

Se realizaron pruebas de lixiviación de un relave industrial, utilizando nitrato de sodio en medio ácido para disolver el zinc presente. El zinc se encuentra a la forma de esfalerita, ZnS. El nitrato de sodio tiene efecto en la disolución de zinc desde especies sulfuradas cuando se trabaja por sobre los 40°C, la temperatura produce la descomposición del ion nitrato en gases oxidantes que otorgan la condición termodinámica para disolver el zinc. Fue posible obtener recuperaciones de zinc por sobre 60% cuando se trabajó con temperaturas por sobre los 40°C, 1M de H₂SO₄, 1 M de NaNO₃ y razón S/L de 1/25. La mayor recuperación de zinc fue de 80,93% cuando se trabajó con las condiciones anteriores y a 80°C.

El análisis cinético reveló que el proceso de disolución de zinc se llevaría a cabo en 2 etapas, en los primeros 40 minutos la etapa controlante sería la difusión en capa límite mientras que para tiempos

superiores a 40 minutos el proceso estaría controlado por la difusión en la capa de azufre elemental que se forma alrededor de las partículas.

REFERENCIAS

1. B. Wills, J. Finch. "Mineral Processing Technology", Butterworth-Heinemann. 8th edition. 2015.
2. C. Vargas, A. Arancibia, P. Navarro. "Caracterización y estudio de la lixiviación ácida de relaves antiguos provenientes del proceso de flotación de minerales sulfurados de cobre". *Remetallica*. 9, 11-16. 2013.
3. M. Sokic, B. Markovic, V. Matkovic, D. Zivcovic, N. Strbac, J. Stojanovic. "Kinetic and Mechanism of sphalerite leaching by sodium nitrate in sulphuric acid solution". *J. Min. Metall. Sect. B-Metall.* 48(2), 185-195. 2012.
4. M. Sokic, S. Radosavljevic, B. Markovic, V. Matkovic, N. Strbac, Z. Kamberovic, D. Zivcovic. "Influence of chalcopyrite structure on their leaching by sodium nitrate in sulphuric acid". *Metall. Mater. Eng.* 19(1), 53-60. 2014.
5. M. Hasani, S.M.J. Koleini, A. Khodadadi. "Kinetics of Sphalerite leaching by Sodium Nitrate in Sulfuric Acid". *Journal of Mining and Environment*. 7(1), 1-12. 2016.
6. M. Sokic, B. Markovic, D. Zivcovic. "Kinetics of chalcopyrite leaching by sodium nitrate in sulphuric acid". *Hydrometallurgy*. 95, 273-279. 2009.