

PROYECTO DE SUSTITUCIÓN DE REACTIVOS EN IMMSA-ZINC PURIFICACIÓN

JORGE ALFREDO ARELLANO GUTIÉRREZ

Industrial Minera México, S.A. de C.V., Refinería Electrolítica de Zinc, San Luis Potosí, México, (jorge.arellano@mm.gmexico.com)

RESUMEN

En vías de reducir costos y a la vez evitar el uso de materiales que pudieran impactar al medio ambiente, dentro del ámbito de mejora continua de la empresa, se tiene en fase de estudio e implementación a corto plazo el reemplazo de los reactivos externos utilizados en las etapas de purificación de la planta. La primera parte consiste en aprovechar el cobre proveniente de los concentrados de zinc, para producir una solución rica en sulfato de cobre que se dosificaría al proceso, prescindiendo con esto de la compra de este reactivo. La segunda parte consiste en la sustitución del trióxido de arsénico utilizado para eliminar el cobalto del proceso. Esta parte del proyecto radica en la utilización de tartrato de antimonio preparado en la misma planta partiendo de trióxido de antimonio y ácido tartárico, con todos los beneficios inherentes al quedar relegado el uso de arsénico.

ABSTRACT

In order of reducing costs and at the same time avoid the using of environment harmful materials, within the company continuous improvement strategy, it is in study phase and short term implementation, the substitution of the external reagents utilized in the plant purification stages. The first part consists of making use of the copper content in the zinc concentrates, in order to produce a rich copper sulfate solution which would be dosed to the process, discarding the purchase of this reagent. The second part consists in the substitution of the arsenic trioxide utilized in order to remove the cobalt from the process. This part of the project resides in the utilization of antimony tartrate prepared in the same plant parting of antimony trioxide and tartaric acid, with all the inherent benefits upon remaining relegated the use of arsenic.

INTRODUCCION

La Refinería Electrolítica de Zinc de Industrial Minera México, S.A. de C.V. produce zinc afinado a partir de concentrados sulfurosos de zinc.

El tratamiento y transformación del mineral hasta obtener el producto final comprende etapas de procesamiento piro, hidro y electrometalúrgicos, en los cuales se van separando diferentes materiales que se obtienen como subproductos, así como impurezas que es necesario eliminar a fin de obtener un producto de la mas alta calidad con la máxima eficiencia operativa posible.

El proyecto que nos concierne en este momento está precisamente en la parte del proceso encargada de remover las impurezas que se encuentran disueltas en la solución acuosa de zinc antes de ser procesada en las celdas electrolíticas. Con el objeto de reducir costos y también evitar el uso de materiales con cierto grado de riesgo que pudieran afectar al medio ambiente interno y externo de la planta, y considerando el quehacer diario sin perder de vista el mejoramiento continuo implementado en la empresa, estamos desarrollando un proyecto para reemplazar a corto plazo algunos de los reactivos externos utilizados en las etapas de purificación de la planta, con beneficios importantes que darán como resultado una operación más eficiente, de menor costo y con menor grado de riesgo, para seguir por la línea que nos hemos trazado de mejoramiento y optimización de nuestros procesos.

OBJETIVO

Implementar las acciones necesarias para optimizar el proceso de purificación en vías de sustituir los siguientes reactivos:

- a) El uso de sulfato de cobre externo por uno de producción doméstica.
- b) El uso de trióxido de arsénico por tartrato de antimonio preparado en planta.
- c) El uso de polvo de zinc grado PW por polvo de zinc de bajo plomo.

CONSIDERACIONES

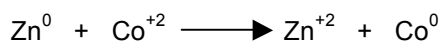
La recuperación de zinc vía electrólisis es un proceso dependiente económicamente de la buena operación de la casa de celdas, y esta operación depende en buena medida de la calidad y pureza del electrolito de zinc. Un electrolito impuro disminuirá el rendimiento energético en la casa de celdas, cualquier impureza remanente actuará como catalizador en favor de la evolución del gas hidrógeno causando caídas importantes en la eficiencia de corriente, además de afectar física y/o químicamente la calidad del zinc catódico. Por lo tanto la purificación de la solución es un paso crítico en el proceso de producción de zinc electrolítico.

La purificación es un proceso complejo que tiene lugar en varias etapas. Un gran número de impurezas es removida en la lixiviación neutra al hidrolizarse el fierro y coprecipitar elementos como arsénico y antimonio. Las impurezas remanentes en solución son removidas en algunas etapas subsecuentes de cementación con polvo de zinc.

La cementación es una reacción heterogénea entre dos metales en donde el metal menos noble, en este caso el zinc, desplaza al ion del metal más noble, los que pueden ser cobre, cadmio ó cobalto, de la solución cuando entran en contacto mutuamente.

De las impurezas encontradas en electrolitos de zinc, el cobalto puede ser particularmente dañino en la electrólisis y debe ser eliminado a los niveles establecidos de control. Durante la cementación, los iones de cobalto se depositan en la superficie de los gránulos del polvo de zinc los cuales son revertidos disolviéndose progresivamente.

De acuerdo a los valores energéticos de la reacción



nos indican que es una reacción espontánea y puede llevarse a cabo completamente sin posibilidad de revertirse. Sin embargo, en la práctica, la cementación de cobalto es muy lenta debido a barreras cinéticas y requiere el uso de activadores para aumentar la velocidad de reacción y hacer el proceso útil. Generalmente se utilizan compuestos de arsénico y antimonio como activadores para efectuar la cementación de cobalto.

Así mismo en la cementación de cadmio se requiere como catalizador la presencia de iones Cu^{++} para poder lograr el grado de eliminación de cadmio establecido como parámetro en el electrolito.

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

La materia prima proveniente de las unidades mineras de la misma compañía, consiste en concentrados de zinc cuyo contenido principal es sulfuro de zinc. Después de someterse a una tostación, el sulfuro de zinc es convertido a óxido de zinc (calcina) el cual se solubiliza rápidamente en soluciones de ácido sulfúrico diluido. La solución de lixiviación se purifica antes de ser enviada a las celdas electrolíticas en donde se recupera el zinc en forma metálica. El zinc catódico es finalmente enviado a hornos de fundición y moldeado en formas comerciales.

En la Figura 1 se muestra el diagrama de flujo general del proceso.

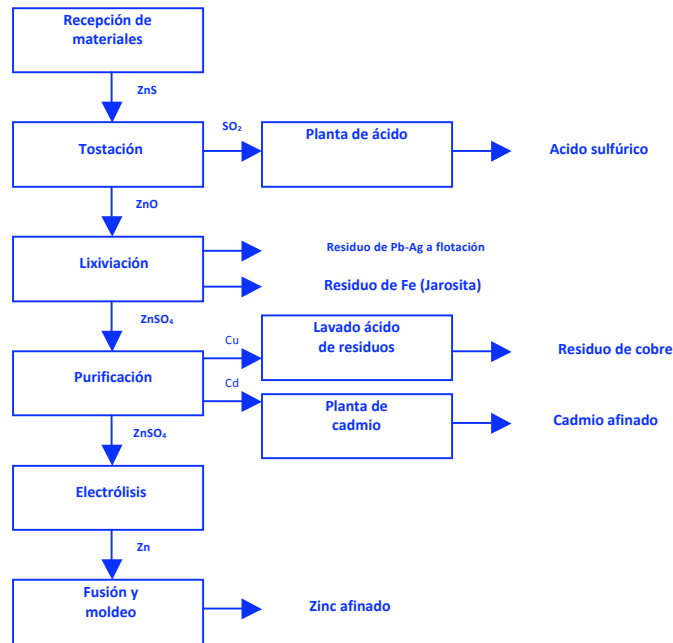


Figura 1.- Diagrama de flujo del proceso de zinc electrolítico

PROCESO DE PURIFICACIÓN

El procesamiento de la solución de zinc en el área de purificación consta de dos etapas principales. La primera es la purificación caliente en donde se elimina cobre y cobalto utilizando como reactivos polvo de zinc y trióxido de arsénico. La dificultad para lograr la remoción de cobalto resalta por la necesidad de contar con esta etapa especialmente en donde el cobalto es removido de la solución a alta temperatura. Como segunda etapa tenemos la purificación fría en donde el cadmio es eliminado utilizando como reactivos polvo de zinc y sulfato de cobre.

Aledañosamente al proceso principal de producción de solución purificada de zinc, contamos con equipo para procesar tanto el cemento de cobre obtenido en la purificación caliente como el cemento de cadmio obtenido en la purificación fría.

En la Figura 2 se muestra el diagrama simplificado de la operación de purificación.

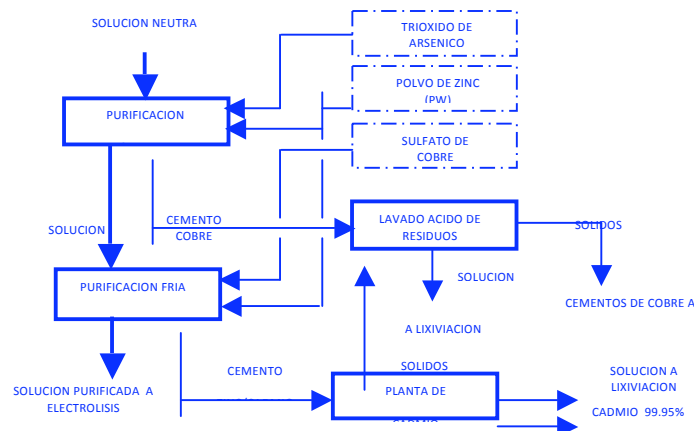


Figura 2.- Diagrama de flujo de Purificación y Tratamiento de Residuos

CAMBIOS DE REACTIVOS EN PURIFICACIÓN

Sustitución de Sulfato de Cobre Externo

En la etapa de purificación fría se consume como reactivo el sulfato de cobre pentahidratado con el objeto de precipitar de la solución impurezas como cadmio y arsénico que afectan el proceso de depositación electrolítica de zinc.

Debido a los altos consumos y costos de este reactivo, se pretende realizar algunas acciones encaminadas a disminuir el costo de su utilización, entre ellas está el producir en la misma planta el sulfato de cobre necesario para autoconsumo.

Proceso de producción de Sulfato de Cobre

La solución neutra impura proveniente del circuito de Lixiviación contiene entre 1 y 1.8 g/l de cobre. Se pretende desviar una pequeña cantidad de esa solución hacia un tanque en el cual se precipite en lotes el cobre por medio de la cantidad estequiométrica necesaria de polvo de zinc. El cobre precipitado como cobre elemental debe decantar en el mismo tanque para luego a través de un filtro prensa enviar la solución decobrizada hacia el tanque que alimenta a la Purificación Caliente.

Como segunda etapa se procederá a lixiviar este cobre adicionando la cantidad necesaria de agua, ácido sulfúrico, oxígeno y vapor hasta disolver la mayor cantidad factible de cobre dando como resultado una solución concentrada de sulfato de cobre que se enviará hacia un filtro prensa para separar el cobre no disuelto y enviar la solución a un tanque de almacenamiento, y de ahí se enviará al tanque actual para dosificación de sulfato de cobre a la etapa de Purificación Fría.

El arreglo de las etapas individuales y el diseño de la instalación en continuo se presentan en los diagramas siguientes.

Paso 1. Etapa de Cementación – Decantación

La solución neutra impura proveniente del circuito de Lixiviación contiene entre 1 y 1.8 g/l de cobre. Se pretende desviar una pequeña cantidad de esa solución hacia un tanque en el cual se precipite en lotes el cobre por medio de la cantidad estequiométrica necesaria de polvo de zinc. El cobre precipitado como cobre elemental debe decantar en el mismo tanque para luego a través de un filtro prensa enviar la solución decobrizada hacia el tanque que alimenta a la Purificación Caliente. Es probable que se requiera realizar dos o más precipitaciones-decantaciones antes de proceder a lixiviar el cobre cementado.

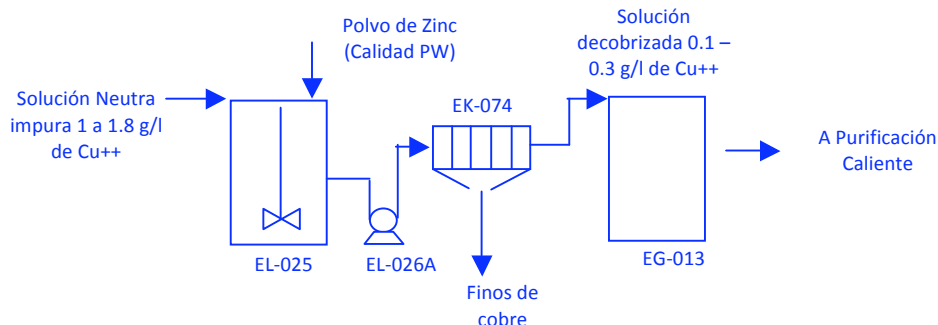


Figura 3.- Diagrama de flujo Etapa Cementación-Decantación

Paso 2. Etapa de Disolución

Como segunda etapa se procederá a lixiviar este cobre adicionando la cantidad necesaria de agua, ácido sulfúrico, o electrolito agotado, oxígeno y vapor hasta disolver la mayor cantidad factible de cobre dando como resultado una solución concentrada de sulfato de cobre que se enviará hacia un filtro prensa para separar el cobre no disuelto y enviar la solución a un tanque de almacenamiento de donde se enviará al tanque actual para dosificación de sulfato de cobre a la etapa de Purificación Fría.

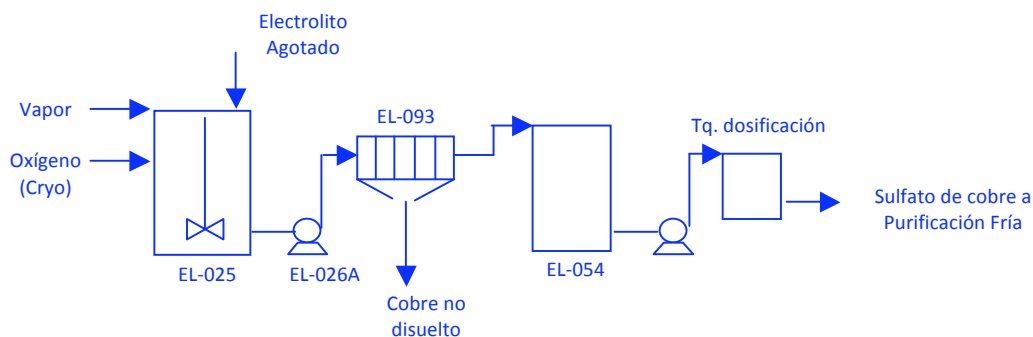


Figura 4.- Diagrama de flujo Etapa Disolución de Cobre

La etapa de cementación de cobre es una parte del proceso ya conocida que no representa ninguna complicación, solo se debe de tener cuidado en calcular correctamente el flujo de solución impura a tratar con la dosificación adecuada de polvo de zinc en relación estequiométrica Zn/Cu.

Para la etapa de disolución de cobre se han realizado algunas pruebas para determinar las condiciones óptimas de reacción.

Los parámetros estudiados para analizar la cinética y encontrar las mejores condiciones de disolución fueron principalmente la temperatura en dos niveles y el agente oxidante entre aire y oxígeno. Con respecto a la agitación, se encontró que utilizando una agitación mínima para mantener el contacto aire/cobre es suficiente para lograr la reacción completa en un tiempo adecuado, sin embargo, es posible optimizar el tiempo de disolución con respecto a la agitación y de ser necesario se hará el estudio pertinente.

RESULTADOS DE PRUEBAS

Se realizó primeramente un decobrizado del cual obtuvimos un cemento con un contenido de cobre de 80.5 % que utilizamos como materia prima para realizar las pruebas de disolución. La extracción de cobre calculada en base a productos oscila entre el 95 y 99% y la reducción en peso del residuo esta en el nivel de 97%. En las tablas posteriores se muestran los resultados experimentales.

Tabla 1. Resultados experimentales para la cementación de cobre.

Cemento de cobre	Cu	Zn	Cd	As	Co	Análisis residuo final		
	%	%	%	%	%	Cu	Zn	Cd
	%	%	%	%	%	%	%	%
	80.52	3.81	0.24	0.07	0	1.79	10.04	0.003

	Aire l/min	O2 l/min	Temp. °C	Análisis solución final					
				Cu	Zn	Cd	As	Co	H+
				g/l	g/l	mg/l	mg/l	mg/l	g/l
Prueba 1		0.9	80-85	20.8	108.0	133	36	2.4	
Prueba 2		0.9	70-75	20.5	93.5	116	21	<1	113
Prueba 3		1.5	80-85	21.2	100.7	119	23	<1	113
Prueba 4		1.5	70-75	19.7	91.1	115	17	<1	104
Prueba 5	3.0		80-85	21.1	97.3	119	23	<1	104
Prueba 6	4.5		80-85	17.3	80.1	99	18	<1	94
Prueba 7	6.0		80-85	17.0	80.5	94	16	<1	86

Arreglo del Circuito en Continuo

El equipo instalado en proceso quedará de acuerdo al arreglo mostrado en la Figura 5.

En este diseño se tiene contemplado el uso de una mezcla de electrolito agotado/solución purificada en la etapa de disolución para evitar el consumo de agua fresca.

Esta etapa es la que se encuentra con mayor avance, de la instalación en campo ya se tiene prácticamente todo el equipo instalado, solo faltan detalles de colocación de tuberías, algunas bombas y limpieza del equipo.

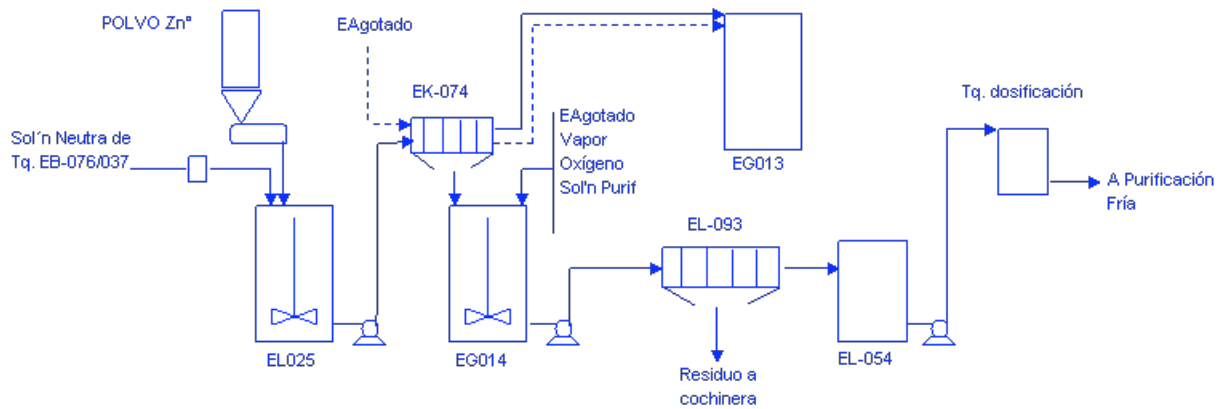


Figura 5. Diagrama de flujo circuito en continuo

Sustitución de trióxido de arsénico por tartrato de antimonio

Esta parte del proyecto va ligada a la implementación de la producción de sulfato de cobre. El uso de arsénico para cementar cobalto presenta un complejo mecanismo que involucra la necesaria presencia de los elementos metálicos Zn, Cu, Pb y As, los que de alguna manera deben estar presentes para que se produzca la reacción de manera efectiva. De estos elementos se tiene que agregar como reactivos el zinc (en polvo a razón de 5 g/l), el plomo (contenido de 0.7% en el polvo de zinc) y el arsénico (como trióxido a razón de 170 ppm), mientras que el cobre entra disuelto en la solución impura de zinc en una concentración de 1.2-1.8 g/l.

Al implementar nuestro sistema de producción de sulfato de cobre vamos a utilizar parte de este cobre disuelto precipitándolo en una etapa previa de cementación, con el riesgo de no dejar suficiente cobre solubilizado para la cementación de cobalto. En vías de minimizar un posible problema por falta de cobre disuelto se tiene contemplado verificar continuamente el nivel de cobre en solución y hacer el ajuste pertinente de la dosificación de polvo de zinc para manejar un mínimo de 0.8 g/l Cu^{++} .

En el caso de utilizar antimonio en sustitución del arsénico, se tiene la ventaja de que el antimonio es mas efectivo con una dosificación en el rango de 10 ppm, solo que a diferencia del arsénico, el antimonio presenta óxidos prácticamente insolubles. La alternativa está en utilizar una sal de antimonio soluble, en este caso se pretende utilizar tartrato de antimonio preparado en planta.

Se han realizado algunas pruebas de preparación del tartrato de antimonio haciendo reaccionar trióxido de antimonio en una solución de ácido tartárico con muy buenos resultados de solubilidad. La siguiente parte de la investigación consiste en elaborar un diseño experimental para encontrar primeramente la relación óptima trióxido de antimonio / ácido tartárico y posteriormente obtener las concentraciones mínimas operativamente aceptables de cobre y plomo.

Sustitución de polvo de zinc PW por polvo de zinc de bajo plomo

Dependiendo de los resultados experimentales en donde se determine el contenido mínimo de plomo requerido en la reacción podríamos definir un nuevo grado de plomo en el polvo de zinc.

De cualquier manera podemos considerar dos alternativas en relación al manejo de plomo. La primera es producir un polvo de zinc con un contenido de plomo menor al actual como se acaba de mencionar, y la segunda es utilizar polvo de zinc grado SHG de alta pureza y hacer la dosificación del plomo por medio de un reactivo externo.

Las pruebas para determinar el contenido mínimo de plomo se harán bajo el contexto de la segunda alternativa utilizando polvo de zinc SHG y óxido de plomo. El diseño experimental se basa en un esquema de tres variables las cuales son cobre, plomo y antimonio. Primeramente fijamos una variable, como se observa en la Figura 6 en donde permanece constante la concentración de plomo y vamos "barriendo" la concentración de las otras dos variables hasta encontrar el punto óptimo de concentración de cobre.

Una vez conocida la concentración de trabajo del cobre hacemos la misma experimentación para la otra variable que es el plomo, permaneciendo constante el cobre como se observa en la Figura 7.

Finalmente cuando ya tenemos las concentraciones de trabajo de las dos primeras variables, hacemos un barrido único con la tercer variable para determinar su concentración mínima de trabajo (Figura 8).

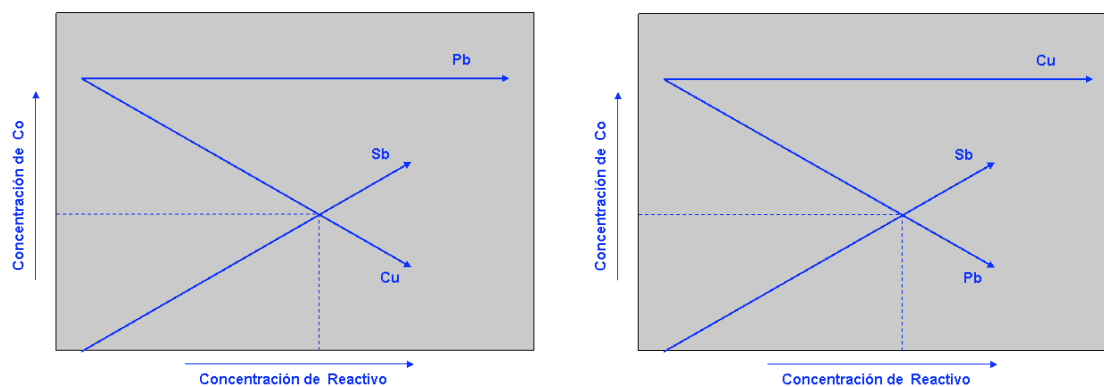


Figura 6. Experimentación para la concentración mínima de Cu Figura 7. Experimentación para la concentración mínima de Pb

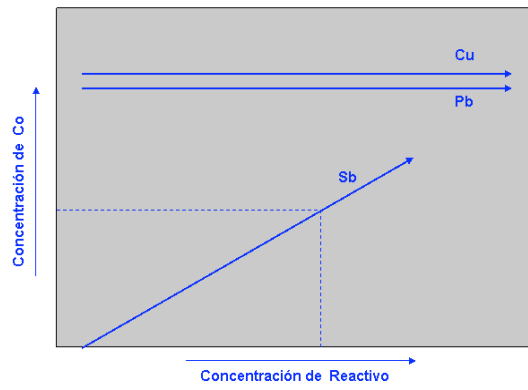


Figura 8. Experimentación para la concentración mínima de Pb

En cuanto se haya realizado toda esta experimentación se probará en continuo a nivel laboratorio para posteriormente ser implementado en el proceso a nivel planta.