

6
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

*PURIFICACION DEL ELECTROLITO DE ZINC
EN UN REACTOR OSCILATORIO*

T E S I S

CIRO ELISEO MARQUEZ HERRERA

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO



MEXICO, D. F.

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA

1987.



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.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

INDICE

	Pág.
Introducción.	5
Objetivos.	7
Capítulo I.- Revisión Bibliográfica.	
a).- Generalidades sobre los procesos pirometalúrgicos para la extracción de zinc.	8
b).- El proceso piro-hidro-electro metalúrgico.	15
c).- Influencia de la concentración y naturaleza de las impurezas en el proceso electrolítico de zinc.	26
d).- Purificación del electrolito de zinc.	47
e).- Alternativas para el proceso de purificación utilizando el principio de cementación.	59
f).- Parámetros que influyen en la velocidad de cementación.	64
Capítulo II.- Desarrollo Experimental.	
a).- Caracterización del material de llegada.	69
b).- Obtención del electrolito.	72
c).- Construcción del reactor oscilatorio.	76
d).- Operación del reactor no continua y determinación de los parámetros óptimos para la eliminación de impurezas, por medio de cementación en un reactor oscilatorio.	78

Capítulo III.- Representación gráfica y <u>discu</u> sión de los resultados.	81
Conclusiones	116
Recomendaciones para trabajos futuros.	119
Bibliografía.	120
Anexo # 1	124

INTRODUCCION

El presente trabajo contribuye a la incorporación de una nueva tecnología en el proceso de electrobeneficio de zinc, especialmente en la etapa de purificación.

Como se sabe la calidad y eficiencia del proceso de deposición del zinc sobre los electrodos de aluminio, que es la etapa final del proceso de electrobeneficio, depende de que tan "puro" es el electrolito que pasará a las celdas electrolíticas donde se lleva a cabo la depositación.

Si bien existen varias alternativas para la purificación del electrolito: cementación, precipitación química, extracción por disolventes y electrólisis con cátodo de lecho fluidizado, la cementación es la más utilizada a nivel industrial, y dentro de ésta se han realizado avances en los últimos años, los cuales tienen por objetivo el disminuir el consumo de zinc en esta etapa, así como también el tiempo de residencia y el uso de agentes "promotores" menos peligrosos que los utilizados en la actualidad.

Una de éstas alternativas la representa la utilización de un reactor oscilatorio, llenado con granalla de zinc como agente reductor en lugar del polvo de zinc, el cual está en etapa de investigación en la República Federal Alemana y que es la base para la realización de éste trabajo.

La estructura del trabajo es la siguiente:

I).- Revisión Bibliográfica; con la cual se intenta comparar los diferentes procesos que se encuentran en operación en la industria y mostrar la influencia dañina de las impurezas en el proceso de electrobeneficio, así como establecer bases que nos sirvan como marco de referencia y comparación con el proceso que se estudia, que es el reactor oscilatorio.

II).- Desarrollo Experimental; se trabajó a partir de un producto de tostación (calcina) proveniente de la Planta de Zinc Electrolítico de la Compañía Industrial Minera México

ubicada en San Luis Potosí, con la cual se obtuvo el electro-
lito "impuro", después de realizar pruebas de laboratorio para
optimizar las condiciones de operación en la etapa de lixiviaci-
ón neutra.

Como una segunda parte se desarrollo el diseño y construc-
ción de un reactor oscilatorio a nivel laboratorio, que pudie-
ra cumplir con las características de capacidad y resistencia
para experimentar dentro de él con el electrolito obtenido en
la etapa anterior.

En una tercera fase se diseñó un dispositivo para al ob-
tención de granalla de zinc, como alternativa al polvo de zinc,
apartir de lingotes de zinc electrolítico.

En la parte final se llevaron acabo los experimentos de
cementación en el reactor oscilatorio con granalla de zinc,
en operación no continua, investigando la influencia de la am-
plitud, frecuencia, temperatura y adición de agentes promoto-
res en la concentración final de impurezas en el electrolito.

III).- Resultados; aquí se presentan los resultados obte-
nidos en las diferentes fases de la investigación de manera
gráfica y tabular así como su discusión.

IV).- Conclusiones; se presentan las primeras conclusio-
nes apartir de los resultados obtenidos, comparándolos de ma-
nera sencilla con los procesos convencionales.

V).- Bibliografía; Se presenta la bibliografía necesaria
sobre la cual se basó el presente trabajo y a la cual pueden
acudir los interesados en el tema.

OBJETIVOS

Los objetivos del presente trabajo fueron los siguientes:

a).- La construcción de un reactor oscilatorio a escala laboratorio, con los materiales existentes y disponibles en el país, así como con las características mencionadas en la referencia bibliográfica.

b).- El poner en marcha el reactor oscilatorio, en una -- primera etapa de manera no continua e investigar el efecto de algunas variables tales como; frecuencia y amplitud de oscilación, así como el efecto de la temperatura y la adición de pro motores, sobre la cementación de Cu, Co y Cd presentes en el - electrolito en una operación de cementación total en un sólo - paso, para obtener así parámetros de operación que sirvan como base a trabajos futuros en el mismo campo de experimentación.

a).- Generalidades sobre los procesos pirometalúrgicos para la extracción de zinc.

Los procesos pirometalúrgicos para la extracción de zinc comprenden un conjunto de operaciones metalúrgicas tales como: tostación, reducción y pirorefinación. Las cuales se llevan a cabo a altas temperaturas y tienen como objetivo la producción de zinc en varios grados de pureza:

Alto grado especial	99.99% Zn
Alto grado	99.90% Zn
Intermedio	99.5 % Zn
Especial para latón	99.0 % Zn
Prime Western	98.0 % Zn

La materia prima de la que se parte para la extracción -- del zinc, comprende los siguientes minerales principales(1):

Blenda o esfalerita	ZnS
Calamina o esmitsonita	ZnCO ₃
Hemimorfita	Zn ₄ Si ₂ O ₇ (OH) ₂ H ₂ O
Cincita	ZnO
Franclinita	(Fe Zn Mn)(Mn Fe) ₂ O ₄

Después de una operación de concentración de dichos minerales éstos pasan por las siguientes operaciones: tostación -- oxidante total, seguida de una reducción y por último una refi nación.

Tostación Oxidante; en esta parte los concentrados de Zn son tostados con el objetivo de reducir el contenido de azufre por oxidación, hasta menos de 2% (2). La alimentación para la tostación consiste en un concentrado de sulfuro de zinc, cuyo contenido promedio es 45-62 % Zn y 28-32 % S. En esta etapa la tostación oxidante debe ser completa ya que una parte de S en el producto de tostación (calcina), disminuye la capacidad de reducción en casi dos terceras partes de Zn.

La tostación se lleva a cabo a temperaturas superiores a los 800°C, la reacción es muy exotérmica:

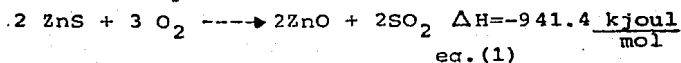


Tabla N°1.- Datos de operación de Hornos de Tostación para Zn.(1)

	Horno de hogar múltiple	Horno de Suspensión	Horno de Lecho Fluidizado	Horno de Banda Sinter
tS / m ² superficie de tostación.	0.08	0.9	7.5	0.7
t conc. / horno hasta	60	350	350	500
Tamaño de partícula mm	1.5	0.1	3	5
Merma en polvos %	13-15	50	50	2 - 3
Humedad permitida %	4-5	4	hasta 10	10
SO ₂ en gases %	5-6	10	10	6
Prod. de Vapor /t de Conc.	0.4	1.0	1.0	--
Area m ² / t concentrado	7	2	3	10
Consumo de combustible aceite) %	1	--	--	4 - 7

La temperatura de encendido esta entre 550-600 °C según el tamaño de partícula, a temperaturas menores de 600°C y en base al equilibrio SO_2/SO_3 se forman sulfatos de zinc básicos ($\text{ZnO} \cdot 2 \text{ZnSO}_4$)

Si el concentrado de zinc es rico en hierro se forman ferritas de zinc ($\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) a temperaturas superiores a los 650 °C (3).

De acuerdo al proceso de tostación y a las altas temperaturas se separa en la fase gaseosa un 95% del Cd; un 75% del Pb y un 100% del Hg (1) presentes, los cuales se recuperan en los polvos.

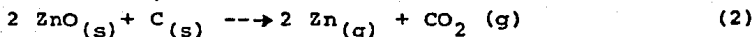
Los equipos utilizados en esta etapa son los siguientes: Horno de hogar múltiple, horno de suspensión, horno de lecho fluidizado y horno de banda sinter.

Los datos de operación de estos equipos de tostación pueden verse en la Tabla N°1.

Reducción; en este paso se distinguen varios procesos, dependiendo como se realice la reducción.

Debido a la alta temperatura de reducción del ZnO con C ($\sim 1300^\circ\text{C}$) y al bajo punto de ebullición del Zinc (907 °C) se requiere de una metodología de trabajo especial, o sea la reducción con el transporte simultáneo del zinc metálico en fase gaseosa hacia un condensador.

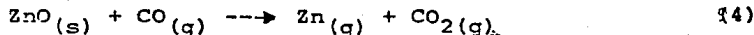
El medio reductor es carbon y debido a que es una reacción sólido-sólido:



la cinética se favorece a altas temperaturas, además de que la reacción de Boudouard:



se desplaza hacia la derecha a temperaturas superiores a 1050 °C, y permite la reducción indirecta:



Con el objeto de que esta reacción no se invierta, es ne-

cesario trabajar con un exceso de C y mantener una temperatura alta, que siempre será mayor que el punto de ebullición del Zn, de esta manera es posible una disminución de la reoxidación -- del zinc en su fase vapor, que se originaría con la inversión -- de la ec. (4), y manteniendo la temperatura alta hasta que los gases pasen dentro del condensador, se restringe la formación de óxido, debido a que a esta temperatura (mayor de 1000 °C) se encuentra arriba de la temperatura de reoxidación del zinc.

Sin embargo aún a pesar de estas precauciones no es posible eliminar completamente la reoxidación de algo de zinc. Dependiendo de la eficiencia del proceso. se puede perder entre 3 y 15 % de zinc metálico producido, como partículas de zinc, cubiertas con óxido, éstas se conocen como "polvo azul" y pueden ser recirculadas a través del proceso de destilación para recuperar el metal que contiene.

Los procesos pirometalúrgicos que reducen el ZnO con C son:

- Proceso Retortas Horizontales.
- Proceso Retortas Verticales
- Proceso Electrotérmico
- Proceso Imperial Smelting (IS)

Las ventajas y desventajas de cada proceso se anotan en seguida:

Proceso de retortas horizontales.

Ventajas.

Se puede trabajar con diferentes tipos de concentrado, en pequeñas unidades de reducción que son fáciles de cambiar.

Desventajas.

Bajo rendimiento térmico
Proceso discontinuo
Mucha mano de obra.
Pérdidas de Zn_(g) por fugas en el condensador o grietas en las retortas.
Vida media corta de las retortas, al reaccionar con óxidos de Fe el material refractario.

Proceso de retortas verticales.

Ventajas.

Carga en forma de Briquets
Proceso continuo
Alto rendimiento de Zn°
Poca mano de obra
Poco combustible
Alta eficiencia térmica, uso de los gases de la retorta para -- precalentamiento
Obtención de zinc relativamente puro (más de 99% Zn)

Proceso Electro-Carbotérmico

Ventajas.

Selección del tamaño de horno
Mejor uso de la energía debido al calentamiento directo de la carga.
Poca superficie para la misma producción.
Poca mano de obra
Se puede trabajar con cargas fundidas.
Extracción simultánea de metales asociados.
Alto rendimiento de Zn (93%) debido a la concentración de los gases de reducción.

Proceso Imperial Smelting.

Ventajas.

Obtención de Zn y Pb simultáneamente.
Ahorro en la flotación selectiva para formar conc. de Pb y Zn.

Desventajas.

Alto costo de las retortas
5% de zinc permanece en las cenizas
Altos costos de mantenimiento.

Desventajas.

Alto consumo de energía eléctrica, solo recomendable para países de energía eléctrica barata.

Desventajas.

Alto consumo de coque
Alto consumo de energía eléctrica para los agitadores del condensador.

Refinación; una vez condensado el zinc impuro proveniente de los diferentes procesos de reducción, éste pasa a una etapa de refinación (piro-refinación), mediante la cual se eliminan impurezas que causan serios problemas en la utilización final del zinc, tales como Pb y Cd que causan corrosión inter-cristalina así como cambios de fase asociados con cambios en el volumen de las piezas fundidas de zinc.

El proceso de refinación se ajusta de acuerdo al uso del zinc y a la pureza requerida. Así por el proceso de fusión segregación del zinc impuro se obtienen 98.5-99.0% de pureza y por el proceso de destilación se obtiene Zn de alta pureza (99.5-99.995 %).

Proceso fusión-segregación.

Se lleva a cabo en un horno de reverbero, a una temperatura un poco superior a la del punto de fusión del Zn, durante un tiempo. En este lapso se separan Pb y Fe debido a su poca solubilidad en Zn y se van al fondo formando capas de diferente densidad. La más profunda es de Pb con algo de Zn, se extrae por succión con una bomba, de tiempo en tiempo y se lleva a una paila para la separación del Zn. La capa superior con contenido de Fe (zinc duro) se separa de acuerdo al contenido de Fe en compuestos de Fe-Zn de difícil fusión o soluciones sólidas (4-8 % de Pb, hasta 6% Fe y el resto de Zn) y se separa en forma viscosa cuando se ha acumulado una buena cantidad con una cuchara agujerada, De 100 kg de Zn impuro, 1 a 2 kg se va a la capa más profunda y 1.5 kg se va como zinc duro.

Proceso de Destilación.

Por medio de la destilación fraccionada y rectificación del Zn impuro se pueden separar casi completamente además del Fe, Pb y Cd, el Sn y el Cu; por el proceso más utilizado actualmente, el New Jersey.

El proceso está basado en la diferencia de los puntos de ebullición de los metales Cd(765°C), Zn(907°C) y Pb(1751°C).

Esta formado de dos columnas de plomo y una de cadmio, los platos son de carburo de silicio.

Los datos de operación son los siguientes:

Rendimiento de Zinc de Alto Grado	96 - 97 %
Contenido de zinc en costras y productos secundarios.	2 - 3 %
Pérdidas de zinc	0.3 - 0.7 %
Consumo de energía	1.7×10^6 kcal/t de Zn de alto grado.

Vida media de los platos en las columnas. 2 - 3 años

b).- Proceso Piro-hidro-electrometalúrgico.

La necesidad de obtener metales de alta pureza a un precio más competitivo ha hecho posible el desarrollo de los procesos electrolíticos para la obtención de metales no ferrosos.

La Tabla N°2 compara la producción mundial aproximada de metal primario producido por electrólisis, con electrolito acuoso.

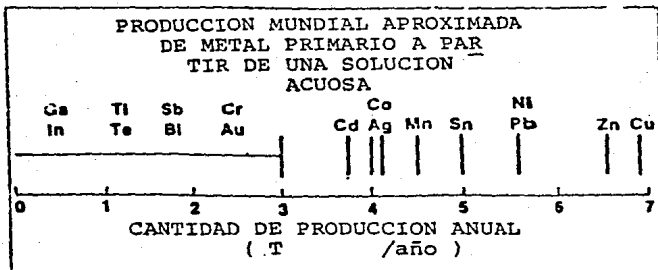


Tabla N°2 Toneladas metricas de metales no ferrosos producidos al año por electrólisis acuosa(1986). (4)

El proceso electrolítico para la obtención de zinc fué desarrollado en 1916 con bases comerciales y es el que en la actualidad produce aproximadamente 80 % del zinc primario y se perfila como el proceso dominante como puede verse en las siguientes tablas:

Tabla N°3 Desarrollo de los procesos para la obtención de Zinc. (5)

Años	Desarrollo de los procesos
1900-1970 *	Retortas horizontales no continuas
1920 al presente	Retortas verticales continuas
1936 al presente	Proceso de reducción continuo electrotérmico.
1950 al presente	Proceso Imperial Smelting
1916 al presente	Producción electrolítica de zinc

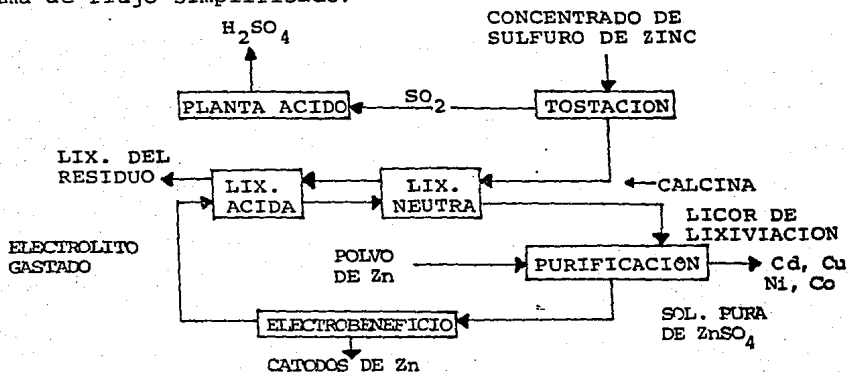
* Esta información corresponde a un artículo estadounidense, que se contradice con la información obtenida en otras fuentes, ya que en la Tabla N°4 se conoce la producción por medio de Retortas horizontales en 1980 y en México, Zincamex cerró en 1985 operando con retortas horizontales.

Tabla N° 3 Comparación de la producción total de zinc, para los diferentes procesos. (6).

Proceso	Porcentaje de la producción total				
	Año	1965	1970	1975	1980
Electrolítico		49	57	70	79
Retortas horizontales		26	14	3	1
Retortas verticales		11	11	8	5
Electrotérmico		8	7	7	6
Imperial Smelting		6	11	12	9

Los cambios en los costos de la energía durante todo este periodo han favorecido al proceso electrolítico sobre las alternativas pirometalúrgicas, teniendo la ventaja adicional de producir zinc de alta pureza (SHG).

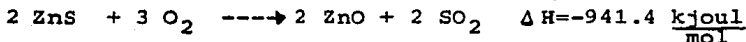
El proceso electrolítico para la obtención del zinc, conocido como electrobeneficio, se observa en el siguiente diagrama de flujo simplificado:



En realidad el proceso completo debe llamarse piro-hidro-electro metalúrgico, ya que involucra estos tres tipos de operaciones, pirometalurgia en lo que se refiere a la tostación, hidrometalurgia en la lixiviación y electrometalurgia en la electrodeposición catódica.

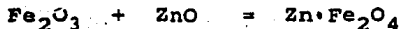
Tostación. La materia prima es un concentrado de flota--ción de sulfuro de zinc, el cual contiene cerca de 50-55% de Zn como sulfuro, este es tostado con aire para dar como producto de tostación una calcina (óxido de zinc), la cual contendrá aproximadamente 65 % de ZnO y menos de 2% de azufre total, en forma de sulfato. La tostación es necesaria debido a que el sulfuro de zinc tiene una solubilidad muy limitada en la solución de lixiviación de ácido sulfúrico diluido utilizada en la siguiente etapa, mientras que tanto el óxido de zinc como el sulfato de zinc contenidos en la calcina son muy solubles en esta solución. El azufre que se óxida para dar dióxido de azufre, se encuentra en los gases de salida y es utilizado para producir ácido sulfúrico como subproducto.

La reacción de tostación es exotérmica:



y por tanto no se requiere combustible adicional. La temperatura de tostación deseada es de aproximadamente 900 °C, a esta temperatura tiene lugar la conversión de sulfuro de zinc a óxido de zinc. Sin embargo, en muchos casos la temperatura de tostación se disminuye hasta 650 °C, debido a que existe una tendencia a que a altas temperaturas se formen ferritas de zinc las cuales son insolubles en ácido sulfúrico diluido(3).

La reacción de formación de ferritas es:



Estos compuestos se obtienen debido al contenido de hierro y son óxidos complejos de composición variable, en los que el hierro se encuentra en solución sólida con el zinc y corresponden a la fórmula; $\text{Zn Fe}_2\text{O}_4$. Cuanto más alto es el contenido

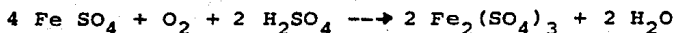
do de hierro (11%), la formación de ferritas comenzará a ser excesiva, sobretudo a temperaturas superiores a 700°C durante el proceso de tostación, (3).

Los equipos utilizados en esta parte del proceso son: Tostados convencional de hogar múltiple, tostador por suspensión y tostador de lecho fluidizado.

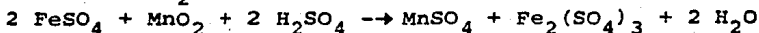
Toda la calcina que sale del tostador se encuentra en forma de aglomerados y por tanto se muele en molinos de bolas para reducir su tamaño a - 100 m y enfriarla, antes de pasar a la siguiente etapa que es la lixiviación.

Lixiviación. La primera operación de lixiviación se conoce como lixiviación neutra, el objetivo de esta es obtener una solución neutra a un $\text{pH} \approx 5.5$. para separar el hierro como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ el cual por adsorción o por reacción química(1), eliminará otras impurezas como por ejemplo, Ge, As.

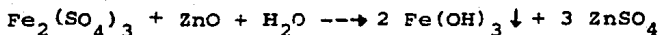
La lixiviación neutra se realiza al introducir el el electrolito agotado proveniente de la casa de celdas y de la solución ácida de la separación del Fe, que contiene por lo general 150-175 g H_2SO_4 / litro ($\text{pH} = -0.15$) y 45-50 g Zn/litro, en tanques tipo "Pachuca" o agitados de manera mecánica; esta solución se neutraliza con un exceso de producto de tostación (calcina), para lo cual es necesario que el hierro bivalente presente en la solución se oxide ya sea por medio de aire (5,1) como lo muestra la reacción:



o por adición de MnO_2 :

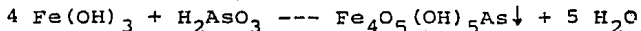


con lo cual se garantiza que bajo condiciones de operación ($\text{pH} = 5$, $\text{Temp.} = 60^\circ\text{C}$), casi todo el hierro en solución se hidroliza y precipita durante la lixiviación como hidróxido férrico:



el hidróxido así formado elimina impurezas tales como germanio,

arsénico y antimonio, lo cual puede ser por un mecanismo de adsorción, coprecipitación o por reacción química (1,8), como se ve en la siguiente reacción para el caso del arsénico:



por medio de esta operación la concentración final de hierro en la solución será de 20 mg/l, que es la máxima permitida.

Las ferritas a las que se hizo mención anteriormente no son solubles bajo las condiciones de operación de la lixiviación neutra (60°C, pH 5.5) y quedan como parte del residuo de dicha lixiviación junto con el exceso de calcina y el hidróxido férrico.

En la actualidad el problema del tratamiento de los residuos de lixiviación para la recuperación del zinc, así como de otros metales, en particular el Pb, Ag y Au, ha llevado a una variedad de alternativas, las cuales pueden verse en la referencia (8).

En general los residuos de lixiviación neutra se llevan a una lixiviación en caliente (90-95°C), en tanques similares a los de la operación anterior, calentados aprovechando el calor sensible de los gases de salida de tostador y adicionando ácido sulfúrico concentrado (130g/l), para descomponer las ferritas y disolver completamente el hierro y el zinc, así como el exceso de calcina el balancear azufre que se pierde en la eliminación del hierro en el paso siguiente. Los residuos de esta lixiviación contienen el Pb y Ag y se mandan a la planta de Pb. Una vez teniendo el hierro en solución como Fe^{3+} se reduce a Fe^{2+} para permitir su precipitación, procurando que este tenga una forma cristalina, que sea un material fácilmente filtrable y por consiguiente de fácil separación de la solución.

Para esto existen en la actualidad tres procesos principales conocidos como el proceso Jarosita, Goetita y Hematita, los cuales pueden verse en las referencias (6,8).

La Tabla N°4 muestra algunos datos sobre las cantidades producidas de cada proceso así como su composición aproximada.

Proceso	Jarosita	Goetita	Hematita
Peso/peso en el concentrado	0.4	0.25	0.18
Fe % en peso	25-28	40-45	58-60
Zn % en peso	4-6	5-8	0.5-1.0
S Total % en peso	10-12	2.5-5	3

Tabla N°4 Composición y cantidades de los residuos de hierro para cada proceso. (6).

Es importante señalar que existe un proceso desarrollado en Canadá (6) conocido como Sherrit Gordon, que evita la formación de ferritas al eliminar el paso de tostación del proceso convencional piro-hidro-electrometalúrgico, llevando una lixiviación ácida a presión, de concentrados de sulfuro de zinc directamente (6), de esta manera se evita el paso de tratamiento de los residuos de lixiviación, lo cual presenta una ventaja sobre el proceso convencional.

La Tabla N°5 presenta las condiciones típicas de lixiviación a presión y sus resultados.

Tabla N°5 Condiciones de lixiviación a presión y sus resultados (6).

Condiciones

Temp. máxima= 154°C; tiempo de retención = 2 horas

Presión parcial de O₂ mínima = 207 kPa (30 psi)

Densidad de Pulpa 20% peso/vol

Solución del electrolito agotado: Zn=59; H₂SO₄=183; Mg=12 g/l

Relación Molar H₂SO₄/ZnS = 1.1

Aditivos; Quebracho; 0.2 g/l

Lignosulfonato de Calcio; 0.1 g/l

Resultados

Extracción; Zn 97%; Cd 98%; Cu 68%; Fe 12%

Conversión de S²⁻ a S⁰; 5-10 %

Licor de lixiviación; Zn 170 g/l; H₂SO₄ 15 g/l; Fe 5 g/l.

La solución obtenida del proceso de lixiviación requiere una severa purificación antes de ser bombeada a la nave de celdas para la electrólisis.

Purificación. Se mencionaran las características generales del proceso y en los siguientes incisos se tratará con más detalle.

El licor de la lixiviación neutra conteniendo cerca de 150-200 g Zn/ l (6) así como cantidades menores de otras impurezas metálicas que comprenden principalmente Cd, Cu, Ni y Co se separan de la solución por cementación con polvo de zinc generalmente en dos etapas. La primera etapa a una temperatura de 50 °C en la que se agrega polvo de zinc eliminándose la mayor parte de cobre, cadmio y níquel. En la segunda etapa también llamada en "caliente" la solución se calienta a una temperatura de 80-85 °C y se adiciona polvo de zinc y en algunos casos trióxido de antimonio o arsénico como catalizadores para la máxima eliminación del cobalto, así como níquel, antimonio y germanio. A menudo es común el uso de una tercera y en ocasiones hasta una cuarta etapa agregando más polvo de zinc o algún otro agente cementante, para una limpieza completa como se observa en la Tabla N°6 que resume las características de los procesos de purificación que se encuentran en operación industrial en el mundo.

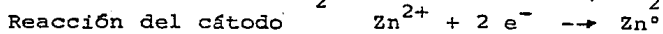
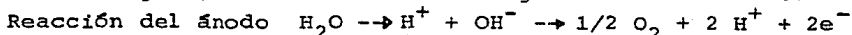
Una vez purificada la solución conteniendo cantidades muy pequeñas de impurezas como se muestra en la Tabla N°9, pasa a la nave de celdas donde el zinc es electrodepositado sobre cátodos de aluminio, utilizando ánodos inertes de plomo.

Electrólisis. En esta etapa es donde se manifiesta más claramente la eficiencia de los métodos de purificación, tanto en los rendimientos de corriente, como en la calidad y pureza del producto final.

En la Tabla N°7 se observan los parámetros principales de operación en el electrobeneficio en algunas plantas.

La reacción electroquímica que se lleva a cabo en el cátodo

do es la depositación del zinc y en el ánodo existe una liberación de oxígeno, como se ve en las siguientes reacciones:



Reacción total $\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}^0 + 1/2 \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
la liberación de oxígeno junto con el contenido de Mn en el electrolito ($\sim 3\text{g/l}$) originan una capa de dióxido de manganeso sobre la superficie anódica por lo que es necesario limpiar los ánodos y evitar así la contaminación de los cátodos.

El ciclo de depositación es en general de 48 horas, debido a que el crecimiento del zinc sobre el cátodo no es uniforme originando una superficie "no pareja" aumentando el área del cátodo dando como resultado un bajo rendimiento de corriente. La temperatura se mantiene entre 30-40°C en el electrolito fluyendo en un circuito cerrado.

En otra sección de la planta los depósitos de zinc sobre el cátodo, son "deshojados" y fundidos en donde tomaran ya su forma final en algún tipo de lingote.

El proceso piro-hidro-electrometalúrgico ha pasado por un desarrollo tecnológico. Los avances en la tostación condujeron a tostadores de lecho fluidizado, siendo estos autógenos, los gases de salida son ricos en SO_2 (10-15% en vol) dando como resultado un alto grado de conversión a ácido sulfúrico en la planta de ácido sulfúrico y una baja emisión de SO_2 en los gases de salida a la atmósfera. El calor generado por esta operación en forma de vapor de proceso se recupera en calderas(6),

En la lixiviación se cuenta ahora con tanques agitados mecánicamente y calentados aprovechando el calor sensible de los gases de salida del tostador, lo cual permite un mejor balance de calor del proceso completo. En lo que se refiere a los procesos para el tratamiento de los residuos se han logrado buenos resultados en lo que corresponde a las características del hierro precipitado (forma cristalina y facilidad de filtrado),

porcentaje de eliminación y contenido de zinc en los residuos como se observa en la Tabla N° 4 y en las referencias (6,8,9) para los procesos goetita, hematita y jarosita.

Los métodos de purificación de los licores de lixiviación neutra han tenido pocos cambios en los últimos años, estos se discutirán posteriormente.

En la nave de celdas las mejoras se han realizado en la mecanización y automatización del manejo de los cátodos (10) Esto ha llevado a un gran disminución de los requerimientos de manejo en la nave de celdas y también ha hecho posible el uso de grandes cátodos, reduciendo así el número de celdas y por lo tanto el tamaño de la nave de celdas requerida para una producción dada (10).

Por lo tanto las modernas plantas de zinc son altamente eficientes, técnicamente refinadas y de producción unitaria, pudiéndose obtener un alto grado de automatización incorporando métodos modernos de control, automatización e instrumentación representando ventajas considerables respecto a los procesos pirometalúrgicos.

Tabla n° 6

TABLA COMPARATIVA DE LOS DIFERENTES PROCESOS CONVENCIONALES DE PURIFICACION PARA LA SOLUCION DE LIXIVIACION NEUTRA DE ZINC.

COMPANIA	ETAPAS	1a.				2a				3a				4a			CONSUMO		
		E.E.	C.	T	t	E.E.	C.	T	t	E.E.	C.	T	t	P. Zn	As	Sb			
1.- Jersey Miniere Zinc Company (Clarksville Tennessee, USA). (11)	1	Cu, Cd	P. Zn	fría	—	Ni, Co Ge de Sb ₂ O ₃ más.	P. Zn	90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
2.- Canadian Electrolytic Zinc Limited (Canada). (12)	3	Cu, Cd	P. Zn	70-75	2h	Co	P. Zn Sb ₂ O ₃	90-95	4h	limpieza final	P. Zn	—	45min	—	—	—	7408T/a 6.7% cat.	2510kg/a	
3.- Kukkola Zinc Plant (Finland). (13)	3	Cu, Cd	P. Zn	—	—	Ni, Co	P. Zn As ₂ O ₃	—	—	Cd. Reactor de lecho fluidizado con Zinc	—	—	—	—	—	—	32kg/TZn	1.9kg/TZn	
4.- American Zinc Company (Illinois, USA). (19)	3	Co	P. Zn As ₂ O ₃	95	4-5h	Cd, Co	P. Zn CuSO ₄ Sb ₂ O ₃	85	3-4h	Cd, limpieza final P. Zn mínimo	—	—	—	—	—	—	70kg/TZn	125g/TZn	
5.- The Salen Plant of S.A. Vieille Montagne (Belgica). (14)	3	Cu	Charra rra. Zn	—	—	Co	P. Zn Sb ₂ O ₃	75	—	Cd	P. Zn Sb ₂ O ₃	60	—	Co, Ni P. Zn, Sb ₂ O ₃	—	—	35.4kg/TZn	0.70kg/TZn	
6.- Akita Electrolytic Zinc -- Plant (Japon). (15)	4	Cu	P. Zn	70	40min	Cu, Co	P. Zn Cd, Ni As ₂ O ₃ Sb	75	—	Cd, limpieza final P. Zn	—	—	70	Cd	P. Zn	65	50kg/TZn	20min	
7.- Det Norske Zinkkompany A/S (Eitrhein, Odda, Norway). (16)	3	Cu, Co Ni, Cd As, Sb	P. Zn CuSO ₄	—	—	Cd, As Sb	P. Zn CuSO ₄	—	—	Cd, As Sb	P. Zn CuSO ₄	—	—	—	—	—	—	—	
8.- Electrolytic Zinc Plant of (Ruhr-Zink GMBH (Alemania). (17)	2	Cu, Co Ni	P. Zn CuSO ₄ As ₂ O ₃	95	2h	—	CuSO ₄	—	—	—	—	—	—	—	—	—	29kg/TZn	—	
9.- Porto Marghera Electrolytic Zinc Plant (Italia). (18)	3	Cd	P. Zn CuSO ₄	—	—	Co, Fe	P. Zn nitroso- naptal- mol, C activado	—	—	Cd, Ge Sb	CuSO ₄	—	—	—	—	—	—	—	
10.- National Zinc Company (USA). (21)	3	Cu, Cd	P. Zn	fría	—	Co	P. Zn Sb ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50kg/TZn	—	
11.- Metallurgie Hoboken-Overpelt's (Belgica) (7)	2	Cu, Cd Ni, Ta	P. Zn	50	—	Co, Ni Ge, Sb	P. Zn Sb ₂ O ₃	80-85	—	—	—	—	—	—	—	—	400T/mes.	—	
12.- Industrial Minera México (22)	3	Cu,	P. Zn CuSO ₄	65	—	Co, As	P. Zn As ₂ O ₃	Caliente	—	Cd	P. Zn	Fría	—	—	—	—	—	—	

E.E. = Elemento eliminado

C. = Cementante

T. = Temperatura °C

t. = Tiempo

P. Zn = Polvo de zinc

COMPANIA	Anodos	Catodos	Tamaño (m ²)	Distancia entre A y C (mm)	Voltaje (v)	Densidad de Corriente (A/m ²)	Eficiencia %	Ciclo de deposición (h)
1.- Jersey Miniere Zinc Company (Clarksville Tennessee, USA). (11)	49	48	2.6	—	—	375	—	48
2.- Planta de Zinc Kokkola (Finlandia). (13)	28	27	—	76	—	807	89	48
3.- American Zinc Company (Illinois, USA). (19)	45	44	2.6	90	3.3	350	90	48
4.- The Balen Plant of S.A. Vieille Montagne (Bélgica). (14)	24	23	1.35	36.5	3.55	490	89	48
5.- Akita Electrolytic Zinc -- Plant (Japon). (15)	29	28	1.2	80	—	600	—	—
6.- Det Norske Zinkkompany A/S (Eitrheim, Odde, Norway). (16)	41	40	—	—	—	500	91	24/38
7.- Porto Marghera Electrolytic Zinc Plant (Italia). (18)	45	44	2.6	90	—	600	92	48
8.- National Zinc Company (USA). (21)	45	44	2.6	90	3.3	450	90	48
9.- Metallurgie Hoboken-Overpelt's Bélgica). (7)	45	44	1.8	—	3.5	375	90	48
10.- Industrial Minera México (Planta de zinc electrolítico) (22)	45	44	1.7	76	3.2	430	87	—

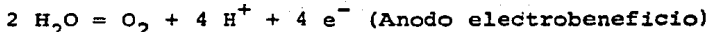
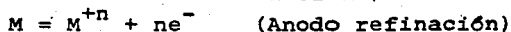
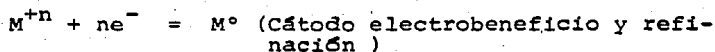
Tabla N°7 Comparación de los parámetros de operación en la casa (nave) de celdas de algunas plantas.

c).- Influencia de la concentración y naturaleza de las impurezas en el proceso electrolítico de zinc.

Cuando se habla de los procesos electrolíticos para la obtención de metales no ferrosos, de un proceso de reducción de un metal que se encuentra en alguna solución acuosa de sus sales, se pueden diferenciar dos tipos de operaciones:

1° . La electro-refinación separa selectivamente impurezas que se encuentran en el metal después de la fusión, al aplicar un voltaje específico a los electrodos (Cu, Ni), las impurezas más nobles (con un potencial estándar más positivo que el metal base, se precipitan al contacto con el electrolito permaneciendo no disueltas en los lodos anódicos, las impurezas menos nobles se disuelven y permanecen en el electrolito porque el potencial aplicado es insuficiente para la reducción.

2° . El electrobeneficio se emplea para reducir los iones que fueron puestos en solución en una operación de lixiviación, a su estado metálico, se diferencia de la electro-refinación en la reacción que sucede en el ánodo, ya que en el cátodo se realiza la misma operación de la electro-refinación como lo muestran las siguientes reacciones:



El electrobeneficio de zinc corresponde al segundo tipo de operación y se sabe que termodinámicamente este proceso no es posible, debido a que el potencial estándar de reducción del zinc se encuentra situado abajo del de H_2 como se ve en la Tabla N° 8 .

Entonces, ¿qué es lo que hace posible la depositación de zinc a altos rendimientos de corriente a escala industrial?

El sobrepotencial de hidrógeno es lo que hace posible tal proceso.

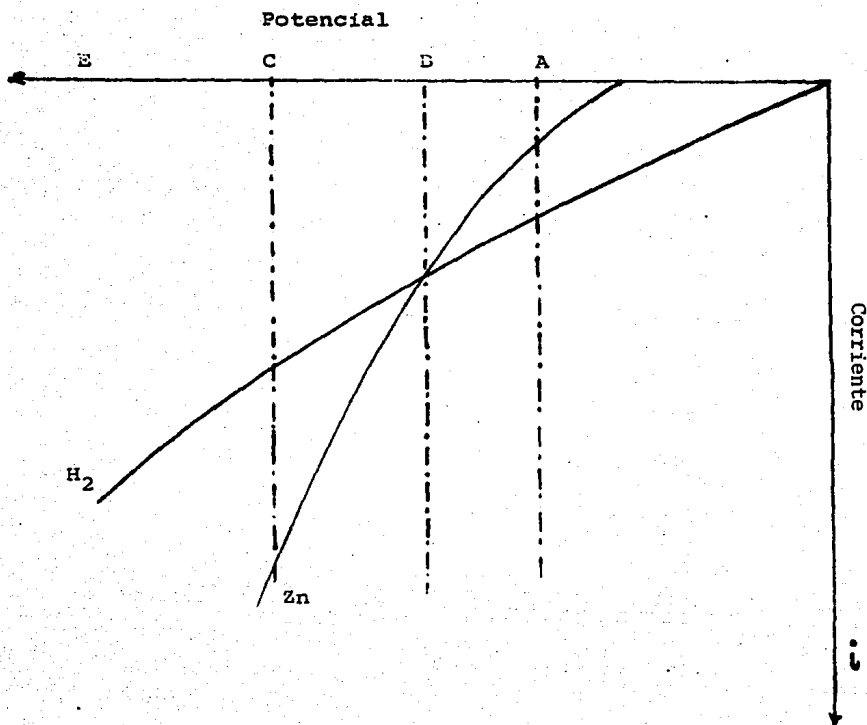


Figura N°1 Representación esquemática simplificada en un diagrama corriente-potencial, para las curvas de polarización de Zn y de H_2 , se muestra como a una baja densidad de corriente, hay principalmente una evolución de H_2 ; en el punto B donde las curvas se intersectan la eficiencia de corriente será de 0.5 para Zn y 0.5 para H_2 , en el punto C hay principalmente una de posición de zinc. (26)

Sólo la aplicación de un potencial extra diferente al potencial estandar del zinc (-0.76 V) hace posible que éste se deposite catódicamente y puede verse de manera esquemática en la figura N°1. Este es uno de los parámetros más importantes a controlar dentro del electrobeneficio de zinc ya que de otra manera utilizamos energía para desprender hidrógeno y no para depositar zinc.

Si bien el proceso completo esta compuesto de varias etapas (4):

- Transporte dentro de la solución de iones hidratados hacia el cátodo;

- Movimiento a través de una pequeña capa de de reacción o capa de difusión acuosa, hacia el electrodo (control difusional).

- Pérdida de las aguas de hidratación (solvatación);

- Flujo de electrones hacia el sitio de la reacción;

- Transferencia de carga o electrones para formar un átomo adsorbido metálico o especies químicas intermedias (control químico);

- Difusión en la superficie hacia el sitio de crecimiento;

- Incorporación dentro de una red cristalina;

para que todas se lleven acabo de la mejor forma es necesario un estricto control de las impurezas dentro del baño electrolítico, ya que estas pueden ocasionar diferentes problemas aún si se encuentran en cantidades tan pequeñas como partes por millón (mg/l).

Los efectos de las impurezas sobre el proceso electrolítico de zinc pueden ser clasificadas de acuerdo a sus efectos generales en la celda, como impurezas catódicas, impurezas anódicas e impurezas benéficas (35).

Las impurezas catódicas tienen grandes efectos sobre la eficiencia de depositación del zinc y su eliminación o control es uno de los mayores problemas en la electrólisis. Cuando una sal metálica esta presente en una solución ácida y se

pasa una corriente a través de la solución puede ser que el metal se deposite o que se desprenda hidrógeno. Cuando el voltaje de descomposición de la sal presente se encuentra arriba que el del agua, comunmente el H_2 se desprende. Esto no es verdad en el caso del Zn, Pb o Cd, debido al alto sobrepotencial de hidrógeno de estos metales. En el caso del Zn, el voltaje de descomposición del $ZnSO_4$ es de 2.35 V (37) y el del H_2SO_4 sobre una superficie de Zn de 2.4, por tanto el zinc se depositará en el cátodo con mayor preferencia que el H_2 , a menos que debido a la presencia de ciertas impurezas disminuya el sobrepotencial de hidrógeno sobre el Zn abajo del voltaje de descomposición de H_2SO_4 . Así cualquier impureza la cual disminuya el sobrepotencial de hidrógeno sobre zinc, hasta el punto en que se desprenda hidrógeno, si se pone en contacto con la superficie de zinc durante la electrólisis hara que el H_2 se desprenda sobre la superficie de la impureza, y el zinc será redissuelto. Las impurezas catódicas pueden ser adicionalmente clasificadas de acuerdo a sus efectos sobre la electrólisis.

El primer grupo incluye metales cuyos sulfatos se descomponen a un voltaje más alto que el sulfato de zinc. Los elementos comunes a este grupo son: Al, Na, K, Mg, Mn. Estos no tienen efecto en la electrólisis en lo que a las reacciones en el cátodo concierne. El segundo grupo incluye los metales cuyo sobrepotencial de hidrógeno es lo bastante alto como para no causar una redisolución del zinc, pero cuyo voltaje de descomposición es menor que el del zinc, los elementos comunes a este grupo son Pb y Cd, estos no tienen efectos negativos sobre la eficiencia de descomposición del zinc y en algunos casos actúan de manera benéfica, sin embargo se depositan junto con el zinc causando un producto impuro. El tercer grupo incluye a los metales que tienen un sobrepotencial de hidrógeno menor que el del zinc pero cuyo potencial de descomposición se encuentra arriba que el del H_2SO_4 , los elementos comunes a este

grupo son Fe, Ni y Co. Estos metales son dañinos para la elec
trólisis, pero comunmente no contaminan el depósito de zinc,
son solubles en ácido y consumen energía debido a que están
siendo oxidados y reducidos de manera cíclica, y tienen efec-
tos dañinos cuando se encuentran acompañados por otras impure-
zas. El cuarto grupo incluye a los metales cuyo potencial de
descomposición de sulfato está debajo del de H_2SO_4 y su sobre-
potencial de hidrógeno es aún más bajo, causando la redisolu-
ción del zinc, el Cu, As, Ge y Sb se encuentran en este grupo,
son depositados con el zinc y forman puntos de bajo potencial
de hidrógeno donde el H_2 se desprende a expensas del zinc, es-
te grupo es el más perjudicial de las impurezas. (37).

Las impurezas anódicas incluyen a todos los aniones ex-
cepto a los sulfatos, los iones comunes a este grupo son; man-
ganato, permanganato, cloruro, perclorato y fluoruro. Sus e-
fectos sobre la electrólisis no son críticos como los de las
impurezas metálicas, pero en general tienen un efecto distin-
to sobre la corrosión que se presenta en la celda de deposita-
ción de zinc. Algunos de ellos incrementan la corrosión (clo-
ro, fluor, nitratos) y otros (permanganato) ayudan a prevenir-
la. Los aniones que incrementan la corrosión de los ánodos de
plomo causan un aumento en la cantidad de plomo depositado jun-
to con el zinc. Los iones que aumentan la corrosión en el cá-
todo de aluminio causan que el depósito de zinc se adhiera
fuertemente a la placa, esto se conoce como "sticking" (adhe-
rencia), y puede llegar a ser tan fuerte que el depósito de
zinc solo puede ser separado por disolución con ácido.

Las impurezas benéficas incluyen a todos los agentes llama-
dos aditivos. Algunas de estas impurezas no son benéficas
cuando se usan en una solución pura de $ZnSO_4$, estas son utili-
zadas para prevenir los efectos nocivos de otro cierto tipo
de impurezas, la adición de cola por ejemplo es benéfica y
origina un depósito terso y firme de zinc. Por otra parte el
manganeso presente se acumula sobre el ánodo y tiende a prote-
gerlo de la corrosión (37).

La influencia en particular de cada elemento es la si-
guiente:

Antimonio.- Disminuye el sobrepotencial tanto para la deposición del zinc como para el desprendimiento de hidrógeno sobre aluminio. Para bajas densidades de corriente, tiende a aumentar la reacción de reducción de hidrógeno o causa que el zinc depositado se redisuuelva disminuyendo la eficiencia de corriente. En la gráfica N°1 se ve que al aumentar la concentración de Sb de 10 a 80 ppm la eficiencia de corriente disminuye de 95 a 75 % y al aumentar el contenido de H_2SO_4 de 100 a 150 g/l el efecto es menor. De la gráfica N°2 para un tiempo dado la eficiencia disminuye hasta 50% al aumentar la conc. de Sb de 0.006 a 0.176 ppm, con respecto a la temperatura a una concentración fija la eficiencia de corriente no se ve críticamente afectada en un rango de 32 a 44°C como se muestra en la gráfica N°3. (31,34).

Arsénico.- La presencia de este es buen indicio de que el Sb se encuentra presente, para un tiempo de 8 h de deposición disminuye la eficiencia de 97 hasta 80 % si aumentamos la concentración de arsénico de 0.2 hasta 4.8 ppm, como se observa en la gráfica N°5 (34), pero para una concentración dada si esta es mayor de 3 ppm la temperatura en un rango de 32-44°C tiene un gran efecto sobre la eficiencia de corriente, ver gráfica N°6 (34), si se tiene una concentración de H_2SO_4 entre 100 y 120 g/l la disminución de la eficiencia de corriente es aparentemente lineal como puede verse en la gráfica N°4 (31).

Cobalto. Debido a que el potencial para la reducción de hidrógeno sobre cobalto es mayor que el del zinc, es más fácil reducir hidrógeno sobre cobalto. Las diferencias de potencial localizadas pueden llevar a cambio en la rugosidad de la superficie. La formación de celdas galvánicas localizadas, donde el cobalto actúa como cátodo y el zinc como ánodo local lleva a la disolución completa del depósito de zinc (32). Cuando se encuentra acompañado por germanio su efecto es mayor (37). Su influencia sobre la eficiencia de corriente es mayor

si tenemos una concentración de H_2SO_4 de 150 g/l, a medida que aumentamos la concentración de cobalto de 8 a 20 ppm, la eficiencia de corriente disminuye hasta 40%, gráfica N°7 (31), pero para un tiempo de depositación de 11 horas puede disminuir hasta 20% al aumentar la concentración de Co de 0.26 hasta 1,6 ppm ver gráfica N°8 (34), para una concentración dada, por ejemplo 1 ppm, de la gráfica N°9 (34), se ve que hay una disminución de la eficiencia de corriente desde 77% hasta un 50 % si aumentamos la temperatura de 32 a 44°C.

Germanio.- Disminuye la eficiencia de corriente, pero en menor proporción que el antimonio Gráfica N°13 (31), influye sobre la orientación y morfología de los depósitos obtenidos, ver figura N°2, al adicionar cola en una cantidad de 13mg/l se ha encontrado que mejora la eficiencia de corriente (32). El modelo sobre su mecanismo de acción es similar al del cobalto, la formación de celdas galvánicas locales sobre la superficie del electrodo, aumenta la reducción de hidrógeno y la disolución del zinc conforme se incrementa el tiempo, alterando el proceso neto de depositación catódica, como se ve en las gráficas 11 y 12 (31).

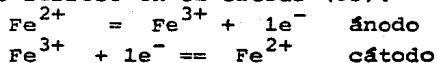
Níquel.- Tiene el mismo efecto que el cobalto. Cuando su concentración es menor de 0.0001 g/l no influye sobre la eficiencia de corriente. Cualquier cantidad superior a 0.0005 g/l es perjudicial. El níquel causa la redisolución del zinc y puede encontrarse en el metal depositado originando una morfología tipo basal como se muestra en la figura N°2, y su efecto sobre la eficiencia de corriente se puede ver en la gráfica N°14 (35).

Cobre.- En cantidades de alrededor de 10 mg/l no altera la eficiencia de corriente pero a baja acidéz y una mayor concentración de cobre produce una rápida redisolución del depósito (37). Para 100 mg/l de Cu en una solución 3 N de H_2SO_4 , después de 280 minutos de depositación su efecto es marcado pues disminuye la eficiencia de corriente de 80 a 10% como se ve en la gráfica N°14 (35).

Cadmio.- No tiene influencia sobre la eficiencia y el depósito cuando esta presente en cantidades que no exceden 0.5g/l, pero al estar presentes otras impurezas tales como antimonio y cola su comportamiento varia. Si hay una concentración de Sb en electrolito de 0.05 ppm el sobrepotencial disminuye más que si tenemos 0.01 ppm de Sb, al aumentar la concentración de Cd entre 10 y 50 ppm, gráfica N°15 (36), la cola elimina el efecto del Sb ya que al tener 15 mg/l de cola aumenta el sobrepotencial hasta 140 mV para 0.01 ppm de Sb y hasta 110mV para 0.05 ppm de Sb en el mismo rango de concentración de Cd (10-50 ppm), como se ve en la gráfica N°15 (36).

Plomo.- Como el cadmio se deposita junto con el zinc durante la electrólisis. El sulfato de plomo es prácticamente insoluble en la solución de sulfato de zinc (37). La fuente de plomo en el zinc se debe a la corrosión de los ánodos y de los recubrimientos de las celdas.

Hierro.- En cantidades de 0.02 a 0.04 g/l no tiene efectos notables sobre la eficiencia de corriente, arriba de esta cantidad el hierro comienza a causar problemas. El hierro ferroso se oxida en el ánodo a hierro férrico, el cual a su vez es reducido a hierro ferroso en el cátodo (35):



Esta reacción consume energía y por este camino afecta la eficiencia de corriente. Grandes cantidades de hierro (> 50 ppm) especialmente cuando otras impurezas están presentes causan deficiencias sobre el grado y características del zinc depositado. La presencia de hierro en la solución generalmente es una indicación de que el hierro fué incompletamente precipitado en la lixiviación neutra y sirve como una advertencia de que las impurezas eliminadas por el hierro se encuentran presentes (37).

Manganeso.- Es clasificado como una impureza dañina, no tiene gran influencia sobre el rendimiento de corriente a menos --

que se encuentre en cantidades superiores a 3 g/l (37). Cantidades mayores de manganeso causan que los depósitos de zinc sean rugosos, esponjosos y produce estructuras dendríticas. El manganeso se deposita en los ánodos durante la electrólisis, la reacción es parcialmente una reacción de depositación eléctrica y parcialmente de precipitación química (37), el sulfato de manganeso es parcialmente oxidado en el ánodo a ácido permangánico el cual a su vez reacciona lentamente con más sulfato de manganeso para formar MnO_2 hidratado. Esta reacción es prácticamente irreversible y el MnO_2 precipitado permanece en la celda. Parte del MnO_2 se adhiere al ánodo y parte cae al fondo de la celda como lodo, la cantidad que se adhiere al ánodo depende de la temperatura y acidéz del electrolito. La presencia de otras impurezas tales como Fe o Cu influyen en la depositación del MnO_2 sobre el ánodo. La acción local es dañina porque forma grandes agujeros en el depósito de zinc.

Cloro.- En cantidades menores de 100 mg/l no tiene efecto sobre el rendimiento de corriente sin embargo incrementa la corrosión de los ánodos de plomo. Los cloruros son fácilmente oxidables en el ánodo para formar ácido perclórico. Cantidades mayores de 150 ppm (mg/l) de cloro pueden causar una adherencia muy fuerte del depósito de zinc, si el concentrado lleva plata el contenido de cloro en el electrolito sera insuficiente para causar perjuicio (37).

Fluor.- Se ha reconocido que causa adherencia del depósito al cátodo. Cualquier impureza o adición que cause corrosión en el ánodo causa también adherencia, un método para contrarrestar éste efecto es prevenir la corrosión (37), varias ceras parafinas, gomas y líquidos se han usado para prevenir este efecto.

Nitratos.- Cuando se encuentran presentes en el electrolito tienen el mismo efecto en los que los cloruros. La corrosión de plomo se incrementa, así como la cantidad de plomo codepo-

sitado con el zinc (37) al estar presentes los nitratos.
Na, K, Mg, Al, y Ca.- Cuando estan presentes en cantidades normales no tienen generalmente efecto sobre la eficiencia de corriente o sobre el caracter físico del depósito de zinc (37).

En resumen la reducción simultánea de impurezas en el cátodo causa tres problemas importantes: 1.- Disminución de la eficiencia de corriente. 2.- Contaminación del producto y 3.- Alteración de la morfología (25), ver figura N°2. Adicionalmente hacen que cambie la estructura cristalina del zinc depositado haciendolo poroso y dificultando su manejo durante el "deshojado" de los cátodos de aluminio sobre los cuales crecen.

Se puede resumir la información del efecto y cantidades de impurezas permisibles en la tabla N°9.

Tabla No. 8 (30) Serie Electromotriz

a) Serie Electromotriz de cationes. a 25°C y a=1 mol/l.

Li/Li ⁺	-3,01,	Cr/Cr ²⁺	-0,86	Cu/Cu ²⁺	+0,34
Rb/Rb ⁺	-2,98	Zn/Zn ²⁺	-0,763	Co/Co ³⁺	+0,4
Cs/Cs ⁺	-2,92	Cr/Cr ³⁺	-0,71	Ru/Ru ²⁺	+0,45
K/K ⁺	-2,92	Ga/Ga ³⁺	-0,52	Cu/Cu ⁺	+0,52
Ba/Ba ²⁺	-2,92	Ga/Ga ²⁺	-0,45	Te/Te ⁴⁺	+0,56
Sr/Sr ²⁺	-2,89	Fe/Fe ²⁺	-0,44	Po/Po ³⁺	+0,56
Ca/Ca ²⁺	-2,84	Cd/Cd ²⁺	-0,402	Rh/Rh ²⁺	+0,6
Na/Na ⁺	-2,713	In/In ³⁺	-0,34	Po/Po ²⁺	+0,65
La/La ³⁺	-2,4	Tl/Tl ⁺	-0,335	Os/Os ²⁺	+0,7
Mg/Mg ²⁺	-2,38	Co/Co ²⁺	-0,27	Rh/Rh ³⁺	+0,7
Y/Y ³⁺	-2,1	In/In ⁺	-0,25	Tl/Tl ³⁺	+0,71
Th/Th ⁴⁺	-2,06	Ni/Ni ²⁺	-0,23	Hg ₂ /Hg ₂ ²⁺	+0,798
Sc/Sc ³⁺	-2,0	Mo/Mo ³⁺	-0,2	Ag/Ag ⁺	+0,799
Ti/Ti ²⁺	-1,75	Sn/Sn ²⁺	-0,140	Pb/Pb ⁴⁺	+0,80
Be/Be ²⁺	-1,70	Pb/Pb ²⁺	-0,126	Pd/Pd ²⁺	+0,83
U/U ³⁺	-1,7	Fe/Fe ³⁺	-0,036	Hg/Hg ²⁺	+0,854
Al/Al ³⁺	-1,66	D ₂ /2D ⁺	-0,003	Ir/Ir ³⁺	+1,0
V/V ²⁺	-1,5	H ₂ /2H ⁺	0,00	Pt/Pt ²⁺	+1,2
U/U ⁴⁺	-1,4	Bi/Bi ³⁺	+ 0,2	Au/Au ³⁺	+1,42
Nb/Nb ³⁺	-1,1	Sb/Sb ³⁺	+ 0,24	Ce/Ce ³⁺	+1,68
Mn/Mn ³⁺	-1,05	As/As ³⁺	+ 0,3	Au/Au ⁺	+1,7

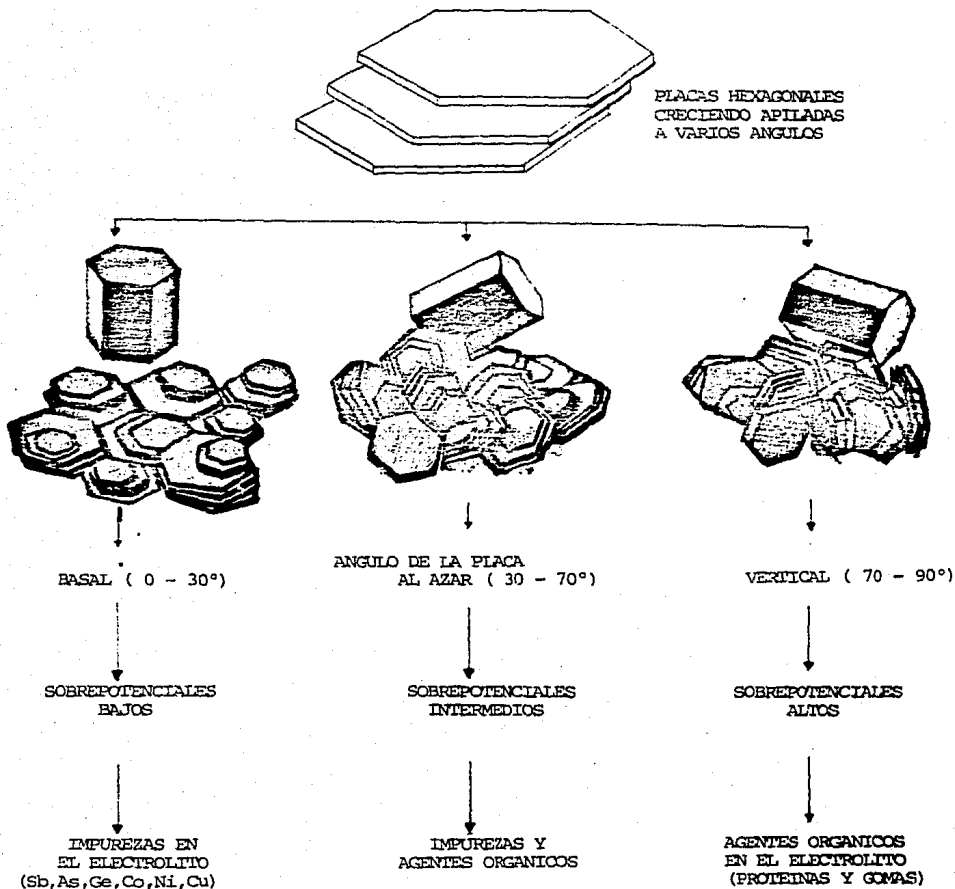
b) Serie Electromotriz de aniones

Te^{2-}/Te	-0,92	$2\text{J}^-/\text{J}_2(\text{fest})$	+0,536	$\text{ClO}_2^-/\text{ClO}_2(\text{g})$	+1,15
$\text{Te}_2^{2-}/2\text{Te}$	-0,84	$2\text{J}^-/\text{J}_2(\text{Los.})$	+0,62	$2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2(\text{g})$	+1,358
Se^{2-}/Se	-0,78	$2\text{CNS}^-/(\text{CNS})_2$	+0,77	$2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2(\text{Los.})$	+1,40
S^{2-}/S	-0,51	$2\text{Br}^-/\text{Br}_2(\text{fl})$	+1,066	OH^-/OH	+1,4
$4\text{OH}^-/\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$	-0,401	$2\text{Br}^-/\text{Br}_2(\text{g})$	+1,08	$2\text{F}^-/\text{F}_2(\text{g})$	+2,85
Re^-/Re	-0,4	$2\text{Br}^-/\text{Br}_2(\text{Los.})$	=1,09		

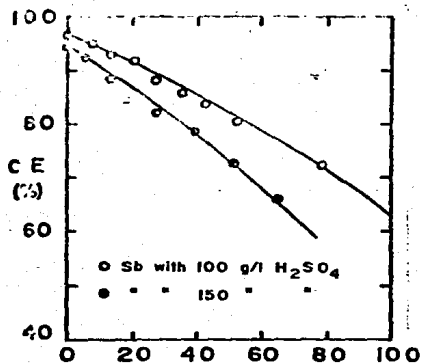
c) Serie Electromotriz Redox

$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-} / \text{Co}(\text{CN})_4^{3-}$	-0,83	$\text{Mo}^{5+} / \text{Mo}^{6+}$	+0,53
$\text{Sm}^{2+} / \text{Sm}^{3+}$	-0,8	$3\text{J} / \text{J}_3^-$	+0,535
$\text{Ga}^{2+} / \text{Ga}^{3+}$	-0,65	$\text{MnO}_4^{2-} / \text{MnO}_4^-$	+0,54
$2\text{S}^{2-} / \text{S}_2^{2-}$	-0,51	$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-} / [\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$	+0,73
$\text{In}^{2+} / \text{In}^{3+}$	-0,45	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	+0,783
$\text{Eu}^{2+} / \text{Eu}^{3+}$	-0,43	$\text{OsCl}_6^{3-} / \text{OsCl}_6^{2-}$	+0,85
$\text{Cr}^{2+} / \text{Cr}^{3+}$	-0,41	$\text{Hg}_2^{2+} / 2\text{Hg}^{2+}$	+0,906
$\text{WCl}_5^{2-} / \text{WCl}_5^-$	-0,4	$\text{IrCl}_6^{3-} / \text{IrCl}_6^{2-}$	+1,02
$\text{Tl}^{2+} / \text{Tl}^{3+}$	-0,37	$3\text{Br}^- / \text{Br}_3^-$	+1,05
$\text{In}^+ / \text{In}^{2+}$	-0,35	$[\text{Fe}^{2+} \text{-o-Phenanthrolin}]$	
$\text{Mo}^{3+}(\text{grun}) / \text{Mo}^{3+}$	-0,25	$[\text{Fe}^{3+} \text{-o-Phenanthrolin}]$	+1,14
$\text{V}^{2+} / \text{V}^{3+}$	-0,255	$[\text{Fe}^{2+} \text{Nitrophenanthrolin}]$	
$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-} / \text{Mn}(\text{CN})_6^{3-}$	-0,22	$[\text{Fe}^{3+} \text{Nitrophenanthrolin}]$	+1,25
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} / [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	+0,1	$\text{Tl}^+ / \text{Tl}^{3+}$	+1,28
$\text{Mo}^{3+}(\text{rot}) / \text{Mo}^{5+}$	+0,11	$\text{Au}^+ / \text{Au}^{3+}$	+1,29
$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}^{4+}$	+0,15	$\text{Ce}^{3+} / \text{Ce}^{4+}(\text{en}), 1 \text{ vol. H}_2\text{SO}_4$	+1,44
$\text{Cu}^+ / \text{Cu}^{2+}$	+0,159	$\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{2+}$	+1,51
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	+0,36	$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}^{4+}$	+1,69
$\text{U}^{4+} / \text{U}^{6+}$	+0,4	$\text{Co}^{2+} / \text{Co}^{3+}$	+1,842

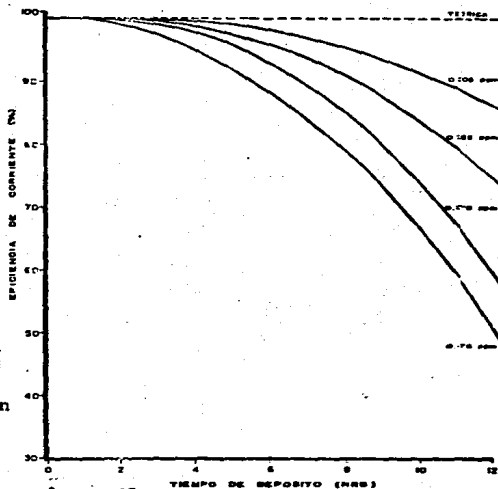
Figura N° 2 MORFOLOGIA DE LOS DEPOSITOS DE ZINC (25)



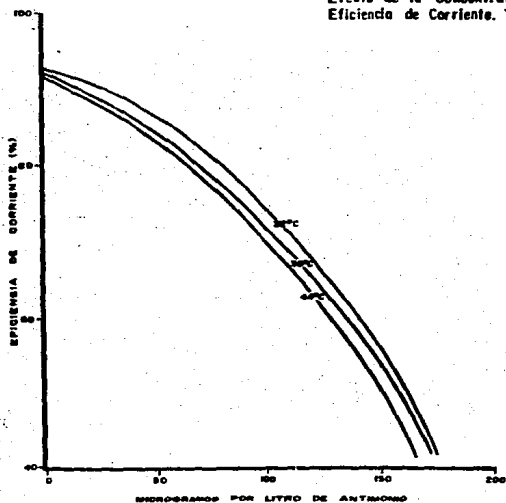
Modelo esquemático del proceso de crecimiento que ocurre durante la deposición de zinc a partir de electrolitos de sulfato de zinc. El ángulo predominante con el sustrato, al cual las placas hexagonales de zinc crecen, está gobernado por los efectos de las impurezas presentes en la solución bajo condiciones normales de electrobeneficio. Los sobrepotenciales catódicos miden este efecto.



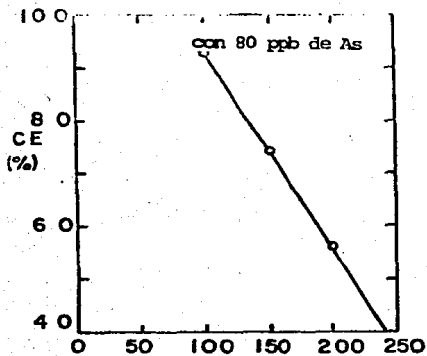
Gráfica N°1. CONC. DE IMP. (ppb)
 Eficiencia de corriente V.S. concentración
 de Antimonio para electrolitos preparados
 65g/lZn, varias conc. de ácido, T=45°C,
 densidad de corriente 40mA/cm². (31)



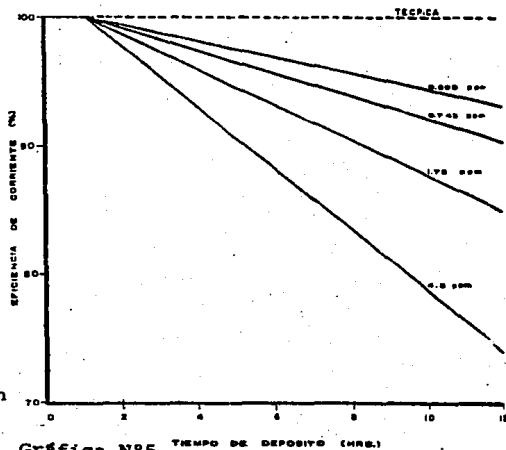
Gráfica N°2
 Efecto de la Concentración de Antimonio Sobre la
 Eficiencia de Corriente. Temperatura de 38°C (34)



Gráfica N°3; Efecto de Temperatura y Antimonio Sobre la
 Eficiencia de Corriente (34)

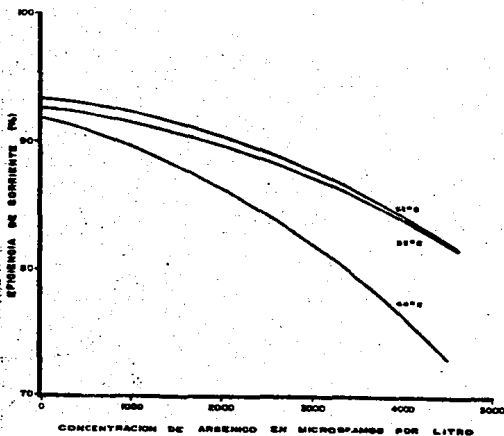


Gráfica N°4. (g/l) H_2SO_4 .
Eficiencia de corriente V.S. concentración
de ácido para electrolitos preparados,
65g/l Zn y 80ppb As, $T=45^\circ$ y densidad de
corriente 40mA/cm². (31)



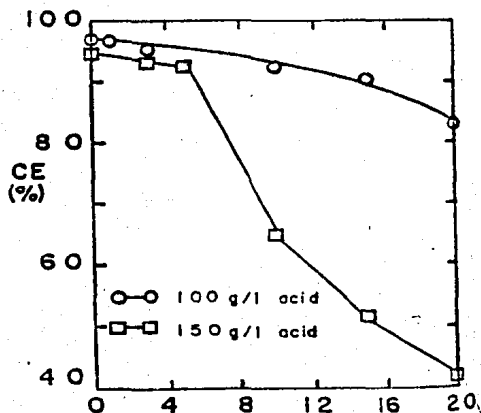
Gráfica N°5

Efecto de la Concentración de Arsenico Sobre la
Eficiencia de Corriente. (34)
Temperatura de $44^\circ C$

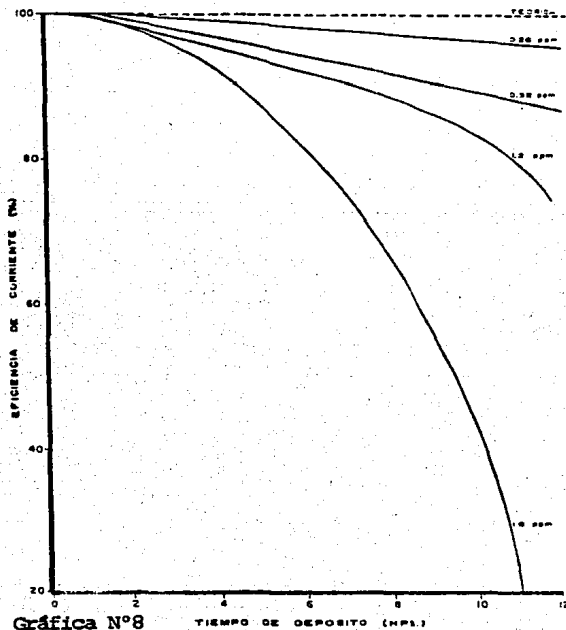


Gráfica N°6

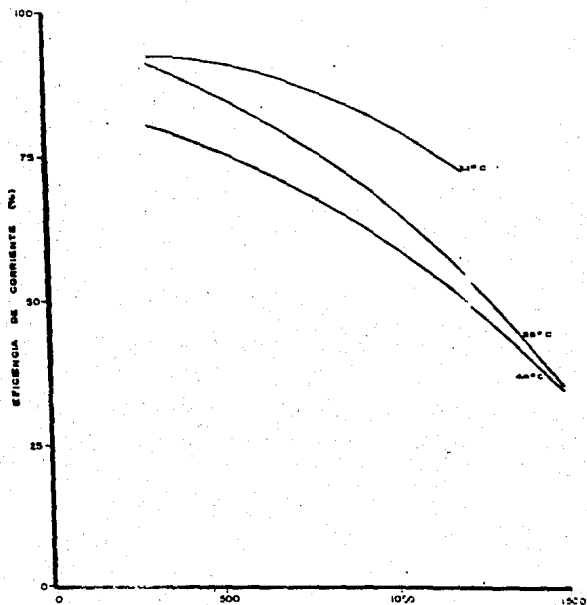
Efecto de Temperatura y Arsenico Sobre la
Eficiencia de Corriente (34)



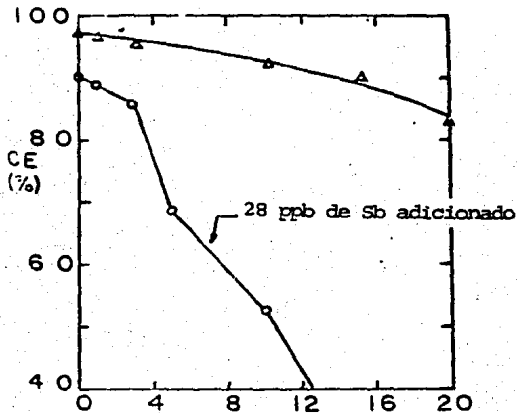
Gráfica N°7 (mg/l) Cobalt
 Eficiencia de corriente v.s. concentración de Cobalto, para electrolitos preparados 65g/l Zn, varias conc. de ácido, T=45°C y densidad de corriente 40mA/cm². (31)



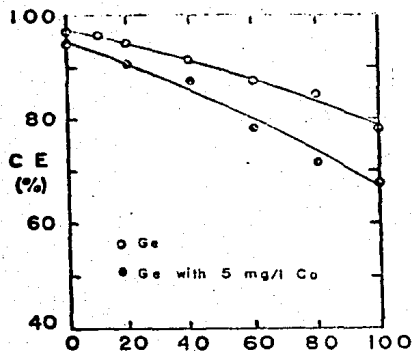
Gráfica N°8
 Efecto de la Concentración de Cobalto Sobre la Eficiencia de Corriente. Temperatura de 38°C (34)



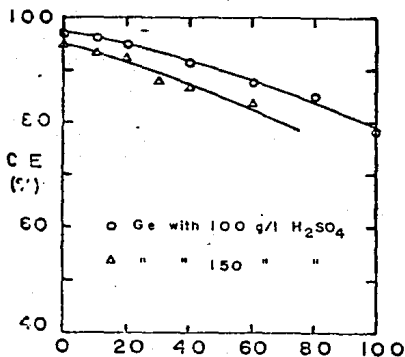
Gráfica N°9 MICROGRAMOS POR LITRO DE COBALTO
Efecto de Temperatura y Cobalto Sobre la
Eficiencia de Corriente (34)



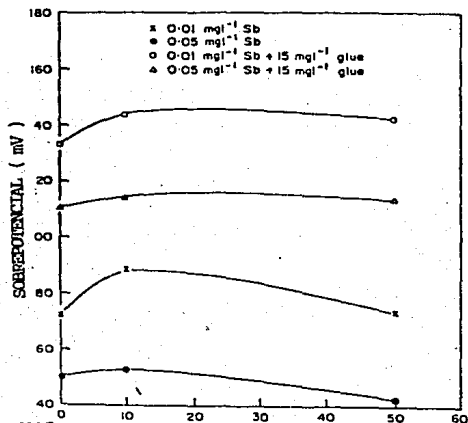
Gráfica N°10 (mg/l) Cobalt
Eficiencia de corriente v.s. concentración
de Cobalto para electrolitos preparados
65g/l Zn y 100 g/l H₂SO₄, sin y con 28ppb
de Sb. T=45° y densidad de corriente 40mA/cm².



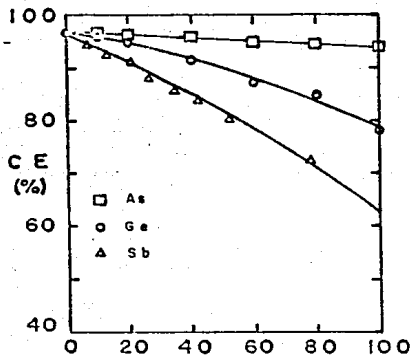
Gráfica N°11 CONC. DE IMP. (ppb)
 Eficiencia de corriente v.s. conc. de Ge para electrolitos preparados, 65g/12n, 100 g/l H₂SO₄, sin y con 5mg/l Co, T=45°C. — densidad de corriente 40mA/cm². (31)



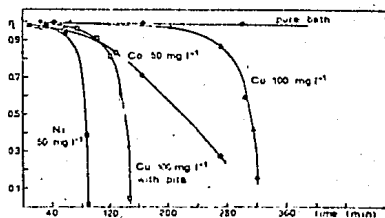
Gráfica N°12
 Eficiencia de corriente v.s. conc. de Ge para electrolitos preparados 65g/12n, varias conc. de ácido, T=45°C densidad de corriente 40mA/cm². (31)



Gráfica N°15
 CADMIO EN EL ELECTROLITO DE ZINC (mg/l)
 Efecto del Cadmio presente en el electrolito de Zinc, sobre el sobrepotencial de deposición del Zinc. (36)

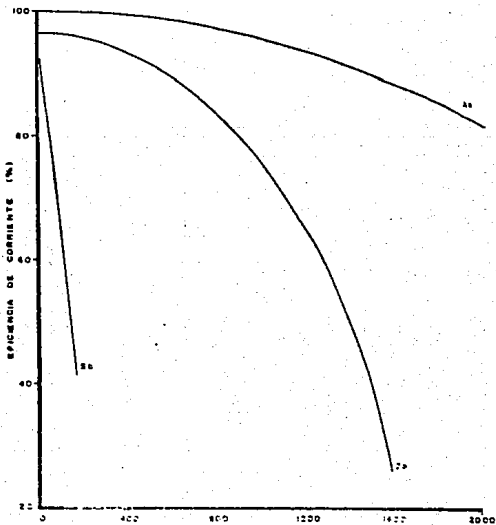


Gráfica N°13 CONC. DE IMP. (ppb)
 Comparación de la eficiencia de corriente con la conc. de varias impurezas para electrolitos preparados conteniendo 65 g/l Zn , 100g/l H₂SO₄, T=45°C y densidad de corriente 40mA/cm². (31)



Eficiencia de corriente v.s. tiempo para una solución pura y con adición de impurezas. Conteniendo 3N H₂SO₄, 60mA/cm² y T=40°C. (35)

Gráfica N°14



Gráfica N°16
 (34) Comparación de los Efectos del Arsenio, Cobalto y Arsénico

Tabla N° 9 Resumen de cantidades máx. permitidas y efectos de las impurezas. (1)

ELEMENTO	INFLUENCIA	RESULTADOS EN		CONC. EN EL ELECTROLITO	
		CATODO DE ZINC	ANODO DE PLOMO	(mg/l) NORMAL	MAX. PERMITIDA
Fe	Insignificante.	ninguno	ninguno	20	50
Co	Muy dañina	provoca aparición de poros	reduce la disolución del plomo	0.5	3
Ni	Muy dañina	disolución del zinc	ninguno	0.5	3
As	Perjudicial	disolución del zinc	ninguno	0.2	1
Sb	Muy perjudicial	esponjoso, negro y re disolución del zinc	ninguno	0.2	0.5
Ge	Dañina	Disolución del zinc en los lugares donde se encuentra presente	ninguno	0.02	0.05
Cu	Perjudicial	oscurece, disolución de Zn	ninguno	0.5	1
Cd	Ninguna	reduce el grado de pureza	ninguno	0.5	10
Pb	Ninguna	Reduce el grado de pureza	ninguno	0.5	2
Mn	Ninguna	Provoca poros debido a pedruzcos de MnO ₂ flotantes	se cubre con MnO ₂	3000	10000

d).- Purificación del electrolito de zinc.

Como se vió en el inciso anterior la buena calidad y eficiencia del proceso electrolítico depende de la concentración y naturaleza de las impurezas en la solución que pasará a la nave de celdas donde el zinc será electrodepositado. Considerando lo anterior es obvia la importancia que tiene el paso subsecuente a la lixiviación neutra, o sea la purificación.

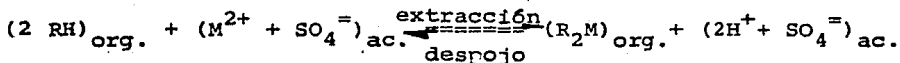
En la purificación del licor de la lixiviación neutra existen cuatro alternativas principales: precipitación química, depositación electroquímica, intercambio iónico líquido (extracción por disolventes) y cementación. También es posible una combinación de estas.

Las tres primeras alternativas se trataran de manera general debido a su importancia secundaria, mientras que la cementación se tratara con más detalle por ser la más utilizada.

La precipitación química de impurezas se utiliza para elementos como Ni y Co. La precipitación de estos elementos es cuantitativa con reactivos de precipitación orgánicos, bajo la formación de compuestos complejos, así la precipitación del níquel se lleva acabo con dimetilglioxima y la del cobalto con alfa-nitro-beta-naftol, pero ambos reactivos son muy caros y solo es posible utilizarlos cuando las impurezas en la solución se encuentran a una concentración muy baja (23).

La depositación electroquímica con electrodos de cátodo de lecho fluidizado, es un método que se encuentra en su fase experimental para la separación de impurezas del electrolito de zinc. La ventaja que presenta este método es la utilización de un cátodo tridimensional (pequeñas bolitas conductoras), con lo que se puede trabajar con pequeñas densidades de corriente catódicas, debido a la gran superficie presente, sobre todo para el Cu, el cual se puede separar hasta dejar una concentración de pocos mg/l (39). Para el caso de Co, Ni y Cd existe la interrogante sobre su comportamiento para saber si es posible obtener una concentración final menor de 1 mg/l.

El método de intercambio iónico líquido (extracción por disolventes); consiste en la extracción selectiva de impurezas utilizando reactivos orgánicos (hidroxi-oximas) (27a). Esta operación se realiza por etapas. El "extractor" (agente quelatante) que se encuentra en un disolvente orgánico inmiscible en agua (generalmente keroseno) se pone en contacto dentro de un equipo mezclador con la solución acuosa que contiene el metal a extraer. Después la dispersión así formada pasa a un espesador para separar las fases. La fase orgánica que contiene el metal se transfiere a una sección de "despojo" en donde los valores metálicos se "despojan" (reextraen) pasando de la fase orgánica a una solución acuosa para un tratamiento subsecuente y la fase orgánica se recircula a la sección de extracción, de acuerdo a la siguiente reacción:



de donde se puede observar que uno de los parámetros que controlan la reacción es el contenido de ácido en la fase acuosa, de aquí que los reactivos comerciales por ejemplo de la serie LIX se diferencien por el pH bajo el cual pueden extraer.

Existe una selectividad determinada para elementos tales como el Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} en función del pH (40). La desventaja que presenta este método es el alto costo de los reactivos, sin embargo se ha desarrollado últimamente (27) la técnica de membrana líquida, que permite que la extracción y reextracción o despojo se lleven a cabo en una sola etapa, reduciendo así de manera significativa la cantidad relativa de fase orgánica necesaria para la extracción posibilitando el uso de "extractores" altamente selectivos y caros (27), tales como el LIX 51 que muestra una alta selectividad para la extracción de metales como Cd, Co y Ni que se encuentran a una muy baja concentración en los licores de lixiviación neutra (27), pero aún hay preguntas al respecto.

Cementación; de gran importancia a nivel industrial es la limpieza de la solución por medio de cementación con polvo

de zinc. Esto es posible debido a los siguiente: el zinc es frente a sus impurezas más negativo electroquímicamente (ver Tabla N°3) y por tanto podrá reducir fácilmente a los elementos presentes como impurezas, alcanzando de manera sencilla la concentración límite deseada para la reacción de cementación. Por otra parte por la adición de polvo de zinc, éste no se va a contaminar con otro tipo de impurezas indeseables, el zinc que pasa a la solución se recircula, teniendo además la posibilidad de alcanzar una separación de las impurezas por medio de un proceso en varias etapas dando lugar a que, por ejemplo, se obtenga cadmioelectrolítico muy puro como subproducto.

Muchos de los procesos de purificación desarrollados a nivel industrial durante los 70's están basados en el uso de polvo de zinc, variación de temperatura, con la adición de "promotores" (antimonio o arsénico), para eliminar cobalto y otros elementos trazas, los procesos más comunes usan trióxido de arsénico y/o trióxido de antimonio para este propósito pero traen problemas de contaminación ambiental y seguridad. Dichos procesos han sido puestos en práctica siguiendo varios métodos, entre los cuales se tratan los que en la actualidad tienen mayor aplicación y se dividen en "Proceso A" y "Proceso B".

Los que corresponden al "proceso A", incluyen dos etapas con un paso intermedio y final de filtrado. La primera etapa se caracteriza por la adición de polvo de zinc, trióxido de arsénico y en algunos casos CuSO_4 , a una solución calentada a una temperatura entre 50 y 95 °C, como se observa en la Tabla N°6 y en las figuras N°'s 3, 4, 6 y 7, que corresponden a los diagramas de flujo de las plantas; Jersey Miniere Zinc Company, National Zinc Company, Metallurgie Hoboken-Overpelt's y Electrolytic Zinc Plan Ruhr-Zink GmbH respectivamente; en algunas se utiliza antimonio en lugar de arsénico, como trióxido de antimonio en la segunda etapa y/o CuSO_4 para cementar las impurezas que aún permanecen en el electrolito.

El "proceso B" incluye tres etapas con fases intermedia y final de filtrado. En la primera etapa se cementan el Cu y Cd adicionando polvo de zinc a la solución que puede estar fría o caliente. La segunda etapa es caliente generalmente y sirve para eliminar Co y Ni, utilizando polvo de zinc grado SHG con adición de antimonio y CuSO_4 . La tercera etapa es de limpieza final y sólo se agrega polvo de zinc para cementar por completo todo el cadmio y en ocasiones todo el cobalto. Observando la tabla N°6 y las figuras 5, 8, 8a, 9a, 11 y 12 que corresponden a los diagramas de flujo de las plantas Canadian Electrolytic Zinc Plant, American Zinc Company, Porto Marghera Electrolytic Zinc Plant, Balen Plant, Norske Zinkkompany e Industrial Minera México respectivamente.

En algunas plantas se utiliza ocasionalmente una cuarta etapa como en la planta Akita Electrolytic Zinc Plant de Japón figura N°9.

Los consumos de zinc se pueden comparar para algunas plantas en la Tabla N°6 y como caso especial la planta de Kokkola Zinc en Finlandia, figura N°10 utiliza una tercera etapa con reactores de cátodo de lecho fluidizado (13).

Como se observa en las figuras mencionadas la característica principal es la utilización de tanques con agitación mecánica de gran volumen, seguidos de accesorios como espesadores y filtros (prensa y de vacío) los cuales ocupan mayor espacio dentro de la planta y aumentan el costo de las instalaciones.

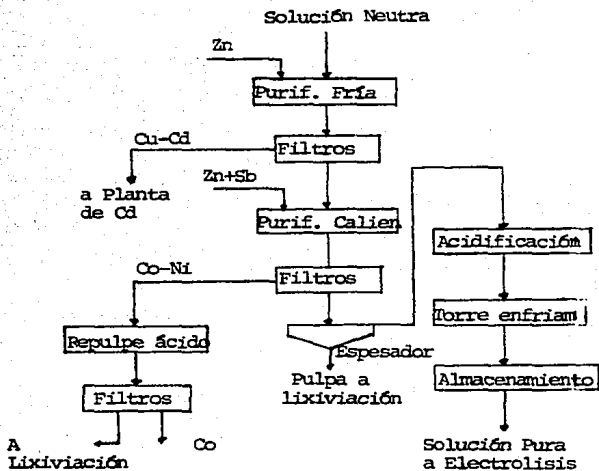


Fig. N ° 3 NATIONAL ZINC COMPANY (21)

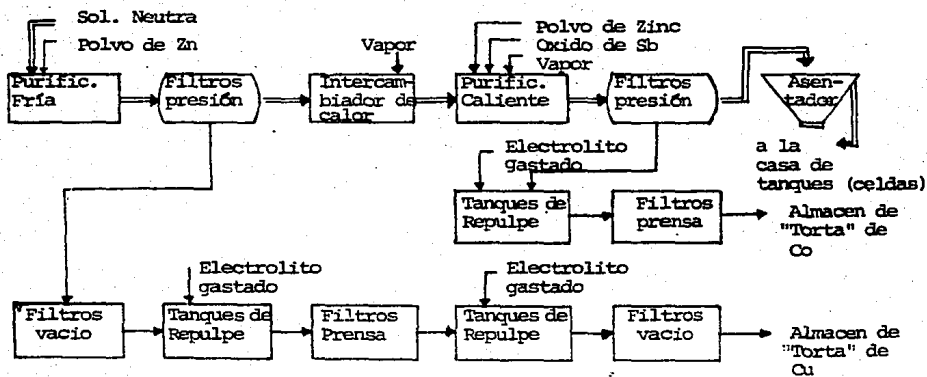


Fig. N° 4 JERSEY MINIERE ZINC COMPANY (11)

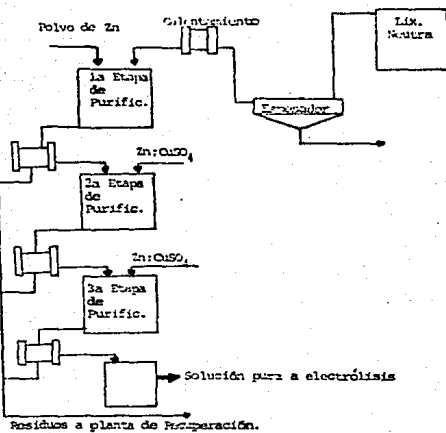


Fig. N° 5
ELECTROLYTIC ZINC PLANT DET NORSKE ZINKKOMPANI (16)

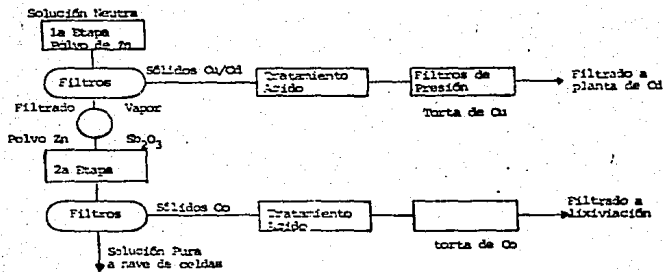


Fig. N° 6 METALLURGIE HARBEN-ÖVERFELTUS
(7)

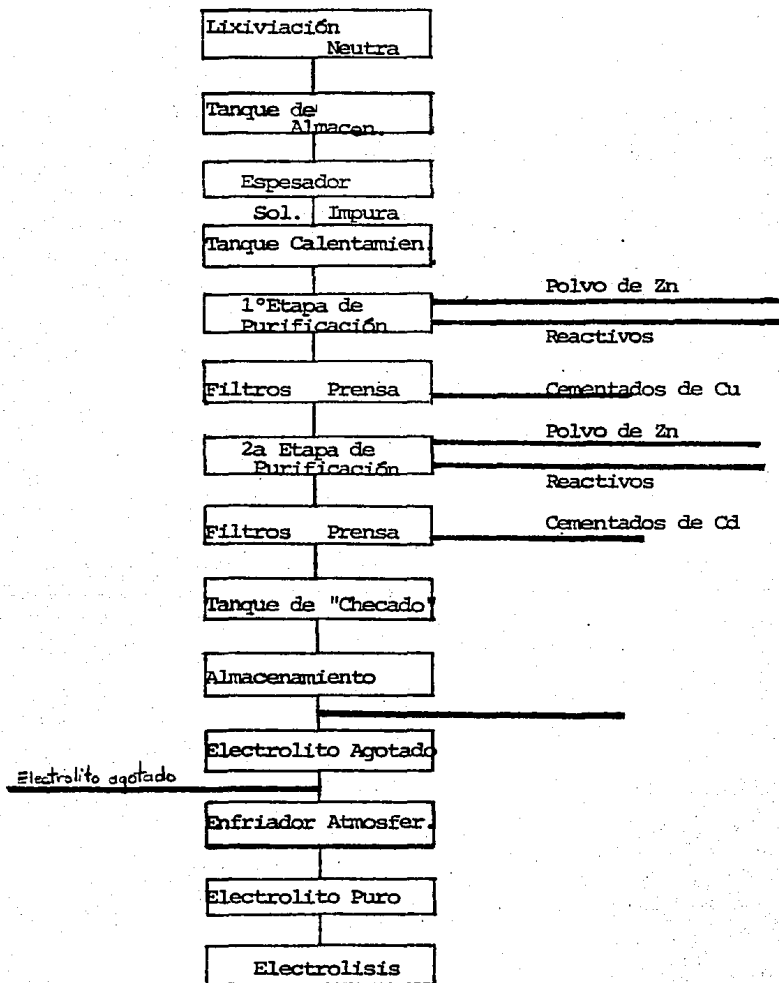
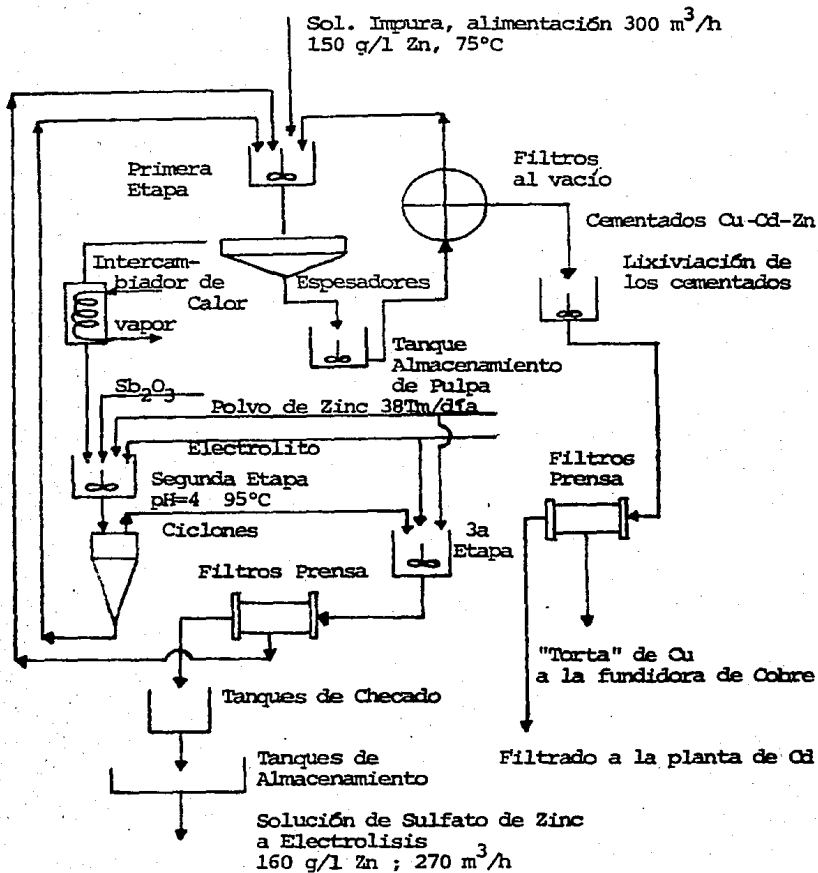


Fig. N° 7 ELECTROLYTIC ZINC PLANT RUHR-ZINK GMBH (10)

Fig. N° 8 CANADIAN ELECTROLYTIC ZINC (12)



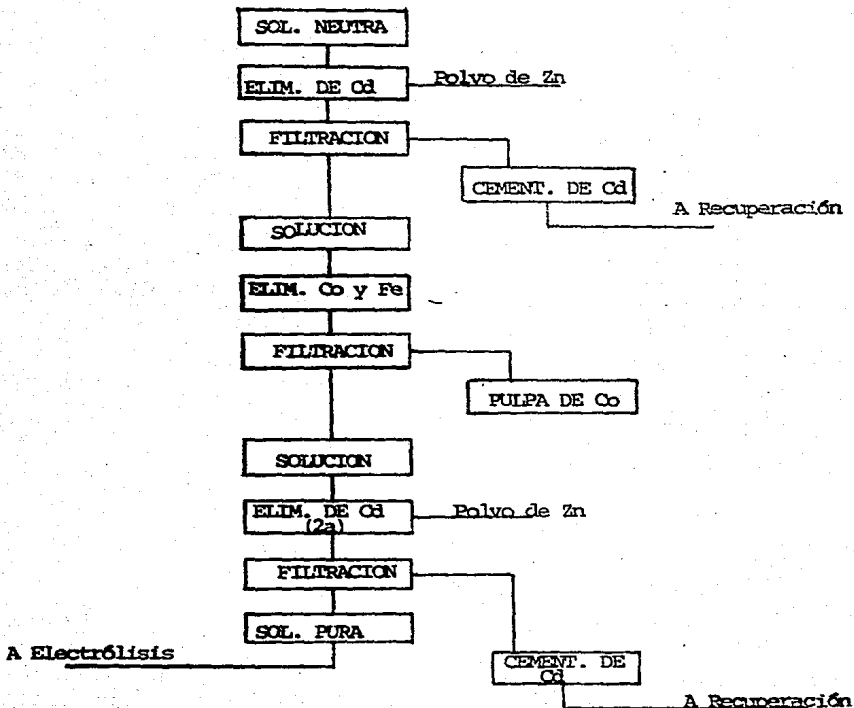


Fig. N° 8a PORTO MARGHERA ELECTROLYTIC ZINC PLANT (18)

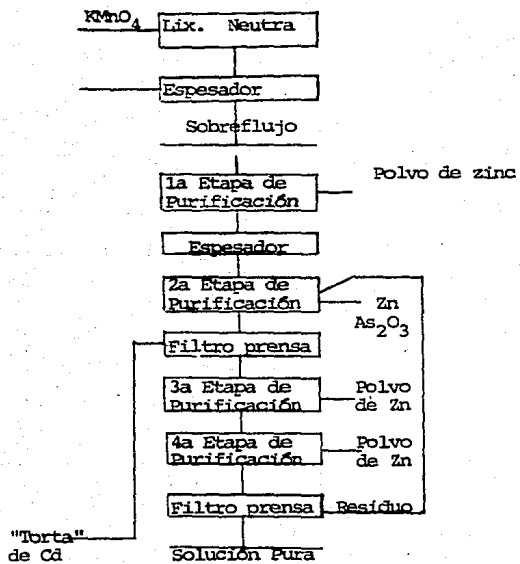


Fig. N° (11)

AKITA ELECTROLYTIC
ZINC PLANT OF MITSUBISHI
(13)

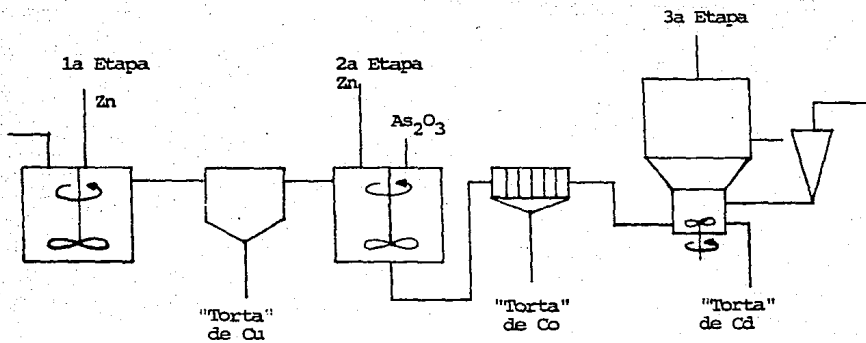


Fig. N° 10 KOKKOLA ZINC PLANT (13)

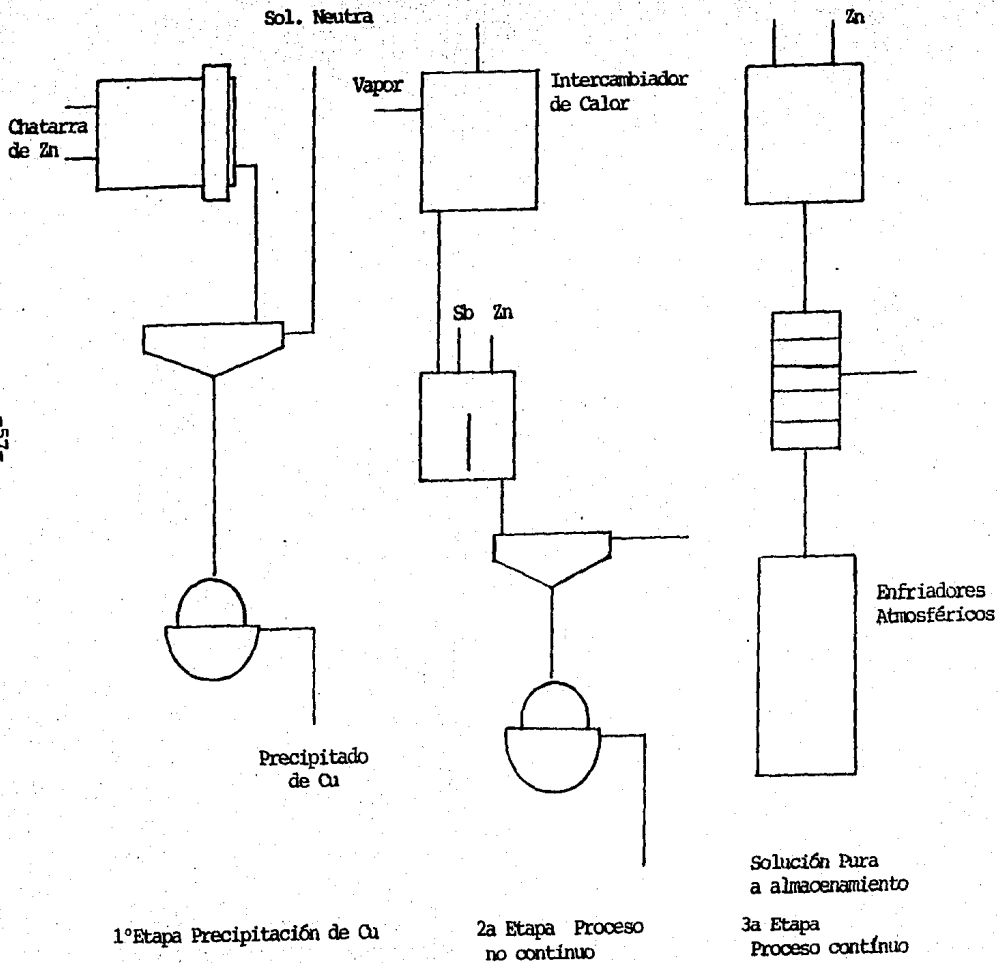


FIG. Nº 9 a BALEN PLANT OF S.A. VERTIL-CONTINGNE

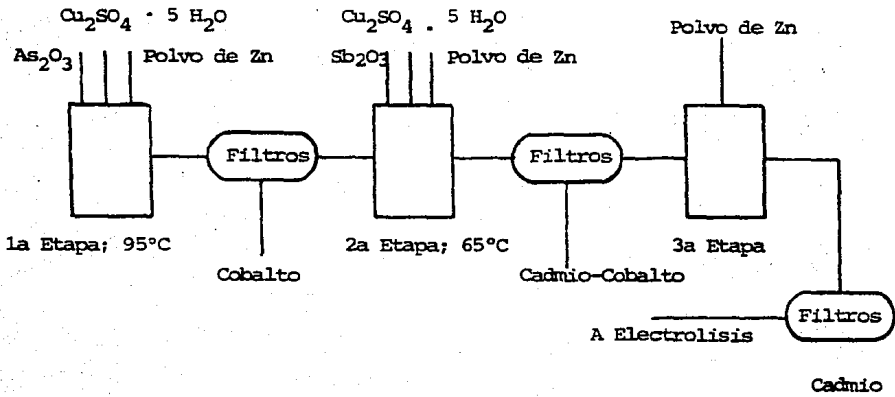


Fig. N° 11 AMERICAN ZINC COMPANY (19)

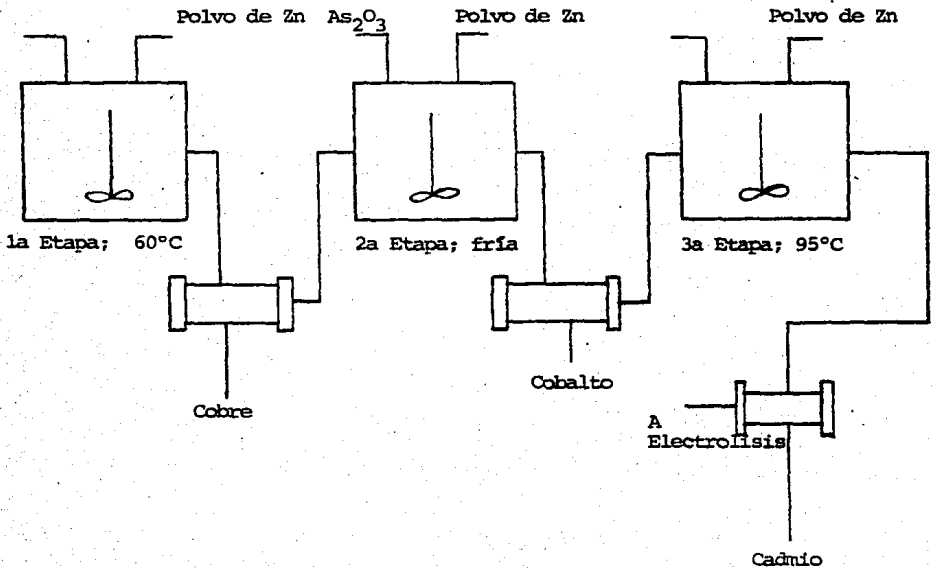


Fig. N° 12 INDUSTRIAL MINERA MEXICO (22)

e).- Alternativa para el proceso de purificación utilizando el principio de cementación.

Si bien se han mencionado las ventajas de la cementación con polvo de zinc existen también las siguientes desventajas: Altos costos de inversión de la planta de refinación de los cuales en gran parte corresponden a la producción de zinc. En teoría se requieren de 0.5 a 1.5 % de la producción de Zn para la cementación , pero en la práctica este valor es de 4 a 8 %. Esto se debe a que si bien el polvo de zinc tiene una gran superficie con respecto al volumen de la solución, las partículas son inactivas y por su gran superficie se oxidan y pasivan fácilmente lo que hace necesario lavarlas con H_2SO_4 diluido, también las partículas se cubren con el cementado llegando inclusive a detener la reacción de cementación, además de esta manera se extrae zinc metálico rodeado por el cementado.

En los últimos años se han desarrollado nuevas técnicas para la purificación de la solución neutra basandose aún en el proceso de cementación, pero modificandolo considerablemente, tal es el caso de los reactores de lecho fluidizado, que se utilizan ya en algunas plantas del mundo como es el caso de la planta de zinc de Kokkola Finlandia (1.º), donde este proceso se utiliza ya de manera industrial y en Italia (2.º), donde se han realizado estudios también sobre su posibilidad de utilización industrial.

En esencia el reactor de lecho fluidizado consiste en una parte inferior cilíndrica conectada con una parte superior cónica la cual termina en una sección cilíndrica alargada. La solución que contiene el zinc y el polvo de zinc son alimentadas en conjunto; a través de una tobera en la parte cilíndrica inferior , la solución es entonces bombeada con una bomba centrífuga, mientras que el polvo de zinc, junto con los cementados recirculados se adicionan continuamente a través de una tobera final inclinada que se encuentra junto con una pequeña caja en forma de embudo instalada en nivel más alto que el sobreflujo de el reactor.

En la parte inferior del cono el lecho fluidizado se mantiene en suspensión por la corriente de la solución que fluye hacia arriba. La concentración de sólidos del lecho fluidizado esta en el rango de 200-400 g/l de acuerdo al tipo particular de las partículas depositadas.

Las partículas depositadas se descargan del lecho fluidizado a través de una tobera lateral, por una "temporized pinch valve". El ciclo de descarga se ajusta por un balance de masa del proceso o de manera que se mantenga en el lecho fluidizado una carga constante. El sobreflujo de solución purificada fluye continuamente desde la parte superior del reactor y contiene por lo general una cantidad pequeña de sólidos atrapados variando de acuerdo a la reactividad del lecho fluidizado; por lo cual se pueden utilizar hidrociclones para separar los sólidos o simplemente con espesadores. El flujo inferior de los espesadores (descarga) o hidrociclones se recircula al reactor junto con polvo de zinc nuevo, los resultados obtenidos con este proceso se pueden comparar con los de la practica común en tanques agitados mecánicamente notandose ventajas considerables tanto en el consumo de energía (vapor) de 50-60 % así como en el consumo de polvo de zinc en un 22-50% (13,22).

Con el objetivo de disminuir la cantidad de zinc, así como el tiempo y agentes contaminantes utilizados para el proceso industrial de cementación se ha desarrollado en los últimos años de la década de los 70's un proceso que en la actualidad se encuentra aún a nivel de planta piloto en Alemania Federal y Canada llamado "Purificación del electrolito de zinc en un reactor oscilatorio".

El proceso de cementación en un reactor oscilatorio se basa en lo siguiente:

-Proporcionar una frecuencia y una amplitud a las granallas de zinc que se encuentran dentro del reactor y que se utilizan como medio cementante en lugar de polvo de zinc, permitiendo de esta manera que la superficie de la granalla se libere del

cementado y del óxido de zinc, debido a la agitación de baja amplitud y alta frecuencia que produce colisiones entre las partículas, quedando libre para reacciones subsecuentes.

M. Esna-Ashari et.al. (28) realizaron experimentos en un reactor oscilatorio el cual se puede calentar a la temperatura deseada así como también puede seleccionarse libremente la frecuencia y la amplitud.

El reactor se compone de dos tubos uno arriba del otro contruidos de un plástico resistente, en la dirección longitudinal se encuentra un impulsor que produce el movimiento oscilatorio, al final de cada uno de los tubos se encuentra un disco regulador el cual retiene la salida de las granallas y permite la salida de la solución purificada así como de los cementados. Las granallas utilizadas tienen un tamaño aproximado de 8-15 mm. La forma de operación es la siguiente: la solución no purificada llega a los tanques de alimentación donde se calienta a la temperatura de experimentación y finalmente se introduce en el tubo reactor, al cual se le adiciona granalla de zinc por otra parte y al mismo tiempo, la solución que sale del reactor con el cementado pasa a un recipiente intermedio con el objeto de bombear esa solución a los filtros prensa.

Bajo las condiciones experimentadas por Esna-Ashari (28), dentro del reactor se logra una eliminación de las impurezas Cu, Co, Cd y Ni a niveles comparables con el proceso común en tanques con agitación mecánica y con polvo de zinc, pero en un tiempo mucho menor, en aproximadamente 3 minutos con un consumo de granalla de 3 g/l y una temperatura de 90 °C, la amplitud varió entre 1.5 y 4 mm y la frecuencia entre 1000 y 1500 min⁻¹.

El proceso tiene como ventajas decisivas en comparación con el proceso convencional con polvo de zinc las siguientes:

- Aumento de la velocidad de reacción.
- Disminución del consumo de zinc.
- Sustitución del polvo de zinc por granalla de zinc.
- Poca contaminación ya que utiliza antimonio en lugar de arsénico, además de producir emisiones pequeñas.
- Residuos no contaminantes.

-Higiene en el lugar de trabajo. (26).

En la figura número 13 se puede ver un esquema simplificado del reactor oscilatorio.

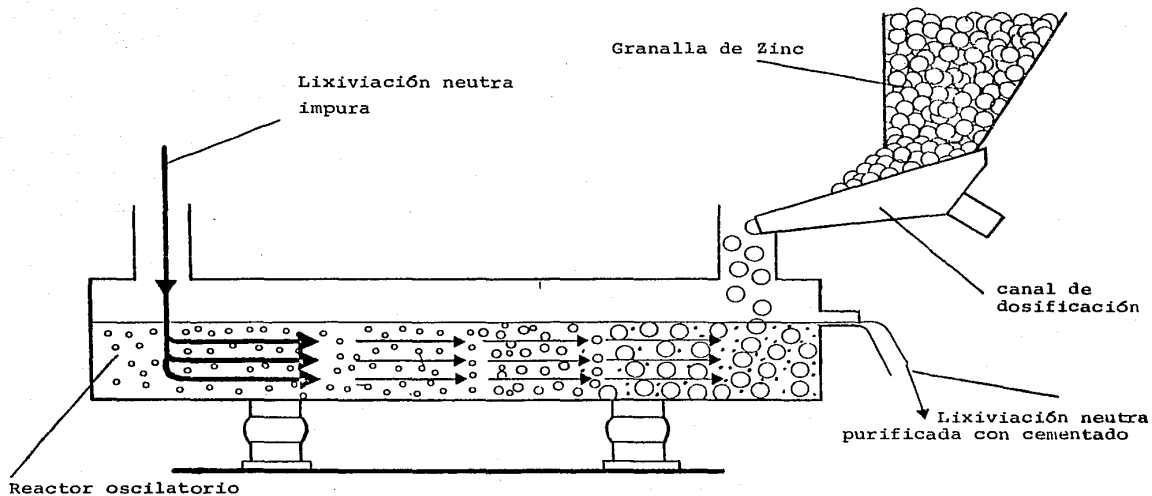
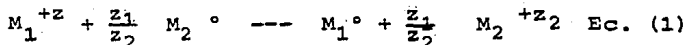


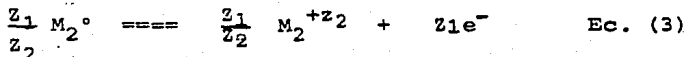
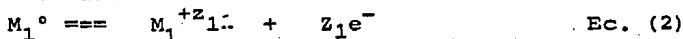
Fig. No. 13 Reactor oscilatorio en operación continúa para la purificación de la lixiviación neutra. (28)

f).- Parámetros que influyen en la velocidad de cementación.

En principio la cementación puede clasificarse como una reacción electroquímica heterogénea. La cinética de las reacciones electroquímicas tales como la cementación, no solo involucran la energía de activación asociada con el proceso químico sino también una energía de activación asociada con el proceso de transferencia de carga, éste último efecto es debido a que un portador de carga (ión metálico o electrón) se transporta a través de un gradiente de potencial eléctrico interfacial desarrollado por el sistema. De esta forma la reacción completa de cementación es una reacción catódica neta con respecto al metal noble M_1 y anódica con respecto al medio reductor o cementante M_2 :



esta reacción puede ser representada por las reacciones de las dos medias celdas:



Ahora cada una de las reacciones de media celda, ecuaciones 2 y 3 puede ser considerada como una reacción separada tanto en la dirección "a la derecha", como en la dirección "a la izquierda". Pero para este tipo de medias celdas la cantidad reaccionada y la velocidad de consumo de M_2 (medio reductor) para un caso ideal debe relacionarse con la cantidad reaccionada y la velocidad de producción de M_1 y por la estequiometría de la reacción:

$$\frac{dn M_1}{dt} = \frac{z_1}{z_2} \frac{dn M_2}{dt} \quad \text{Ec. (4)}$$

donde:

nM_2, nM_1 = número de moles de ión metálico;

t = tiempo

$Z_1, Z_2 = \text{edo. de oxidación}$

A partir de un estudio electroquímico de la cementación utilizando los diagramas de Evans (29), se ha demostrado de manera muy clara que la reacción de cementación es controlada por una reacción de transferencia de masa en la superficie.

El criterio que permite conocer si la reacción está controlada por reacción electroquímica está dado por la intersección de las curvas anódica y catódica en la región de Tafel en un diagrama de Evans. En un diagrama idealizado de este tipo como el de la Figura N°14, puede calcularse el punto en el cual hay un cambio para el control de la velocidad por trans-

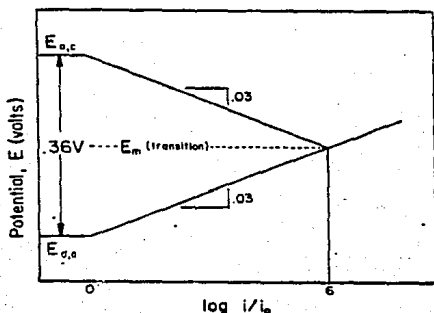


Fig. N°14. Diagrama de Evans Idealizado mostrando la transición para un control por transferencia de masa a un control por reacción electroquímica. (27)

ferencia de masa o por reacción electroquímica.

De estos estudios se puede establecer una excelente regla práctica:

Si ; $\Delta E^\circ < 0.06 \text{ V}$ hay control electroquímico
 y si ; $\Delta E^\circ > 0.36 \text{ V}$ hay control por transferencia de masa.

Cuando estos valores se calculan para sistemas de cementación se ve que la mayor parte de ellos tienen una diferencia en sus potenciales de electrodo estándar mayor que 0.36 V, son controlados por un proceso de transferencia de masa, como los indican los resultados presentados en la siguiente tabla:

Datos para sistemas de cementación selectos. (27)

Sistemas	E ₀ , V	Energ. de Activ. kcal/mol	Cte. de vel. cm/seg
Ag ⁺ /Zn (CN)	0.95	5.5	5.5 x 10 ⁻²
Ag ⁺ /Zn	1.56	2.0-6.0	2.6-5.2 x 10 ⁻²
Cd ⁺² /Zn	0.36	4.0-4.7	0.54-1.1 x 10 ⁻²
Cu ⁺² /Zn	1.10	3.1	1.6-2.1 x 10 ⁻²
Pb ⁺² /Zn	0.64	---	0.64 x 10 ⁻²

Del análisis de las reacciones de cementación en terminos de los diagramas de Evans, solo en pocos sistemas la cinética de cementación deberá ser controlada por un mecanismo de reacción electroquímico, por ejemplo: Ni²⁺/Fe y Pb²⁺/Fe.

Se puede establecer a partir de los datos cinéticos que las reacciones de cementación obedecen a una ley de velocidad de reacción de primer orden de la siguiente forma:

$$\frac{dC_1}{dt} = \frac{k' A C_A}{V} \quad \text{Ec. (5)}$$

y se espera un control por transferencia de masa, donde el termino de la izquierda representa el cementado producido por unidad de tiempo; k' la constante de velocidad de reacción, C_A la concentración del material A al tiempo t, A el área del medio reductor y V el volumen de la solución.

Otra forma de expresar la velocidad de la reacción es la siguiente;

$$V = k_{\max} e^{\frac{-E_{\text{activ.}}}{RT}} C_A \quad \text{Ec. (6)}$$

donde:

V = Velocidad de reacción

k_{max} = Cte. de vel. máxima

E_{activ} = Energía de activación

C_A = Concentración inicial

Los parámetros que influyen en la velocidad de cementación son:

-Incremento de la concentración inicial C_A

La ecuación para la cementación de iones metálicos más nobles electroquímicamente que el zinc es la siguiente:



Esta reacción es de primer orden si la concentración inicial del zinc y con esta superficie permanecen constantes. Esto es válido para la cementación con granalla de zinc en el reactor oscilatorio (23).

Para este caso específico en operaciones continuas de cementación en un reactor oscilatorio se obtiene un estado estacionario de distribución de las partículas de granalla de zinc, y la superficie del zinc toma un valor máximo.

El consumo de zinc se debe a la cementación, y también a la disminución de tamaño debida a la fricción entre las granallas, que al alcanzar un tamaño muy pequeño salen del reactor junto con el cementado, mientras que la concentración de las impurezas disminuye notablemente a la entrada de la solución, y a la salida se observan solo bajas concentraciones de impurezas, a lo largo del reactor las partículas finas son retenidas por un efecto filtrante de la granalla, incrementándose así la superficie total del zinc, lo cual para los procesos de cementación es muy deseable.

Para el caso de la cementación con polvo de zinc sucede lo contrario, debido a que la concentración de polvo de zinc disminuye debido a la cementación y a la disolución química, de esta manera la velocidad de cementación es influida por la concentración del polvo de zinc y de las impurezas, para lo cual se desarrolla sobre todo una reacción de segundo orden, siendo esta diferencia en el orden de reacción una razón por la cual se obtiene una alta velocidad de reacción en un reactor oscilatorio para cementación.

Otro factor importante relacionado con esta alta velocidad de cementación es la relación de superficie de zinc a concentración referido al volumen de la solución, la llamada

relación A/V que se expresa por la siguiente ecuación:

$$-\frac{dC_A}{dt} = K' \frac{A}{V} C_A \quad \text{Ec. (5)}$$

De aquí se ve que debido al golpeteo y fricción en el reactor oscilatorio la superficie de la granalla siempre esta libre del cementado (21), esto significa que la relación A/V permanece constante, cosa que no sucede al utilizar polvo de Zn.

Disminución de la Energía de activación.

Otra posibilidad de incrementar la velocidad de reacción, consiste en disminuir la energía de activación, ya que esta se encuentra en el exponente de la ec. 5. La energía de activación puede disminuir al eliminar las dificultades como son; sobrepotenciales de difusión y cristalización en la interfase metal-electrolito. En el reactor oscilatorio aparecen fuerzas de fricción y golpeteo que influyen en el transporte de masa de los reactivos y reactantes en la interfase.

Incremento de la temperatura.

Este parámetro no es específico para el reactor oscilatorio, ya que también en la cementación con polvo de zinc, la velocidad de cementación se incrementa con el aumento de la temperatura.

Capitulo II.- Desarrollo Experimental.

- a).- Caracterización del material de llegada.
- b).- Obtención del electrolito.
- c).- Construcción del Reactor Oscilatorio.
- d).- Operación del reactor no continua y determinación de los parámetros óptimos para - la eliminación de impurezas por medio de cementación en un reactor oscilatorio.

a).- Caracterización del material de llegada.

Se trabaja con un producto de tostación (calcina), proveniente de la planta de Zinc Electrolítico de la Compañía Industrial Minera México de San Luis Potosí.

El material presenta un color rojizo muy oscuro en forma de polvo.

El peso del material es de 150 kg y fué homogenizado y cuarteado por el método llamado "coneo" hasta obtener una muestra representativa de alrededor de 3 kg a la cual se le realizó un análisis de cribas, después de éste se encontró que solo el 22% se encuentra entre las mallas 200 325, pero para la operación de lixiviación es necesario que el material se encuentre entre las mallas 200 325 por lo cual se practicó una molienda obteniéndose los resultados mostrados en la Tabla N°9a.

Se realizó después, a una muestra representativa un análisis químico utilizando la técnica de espectrofotometría de absorción atómica para conocer la composición del material de llegada, la marcha utilizada para el análisis puede verse en el anexo N°1. El aparato utilizado fué un Espectrofotómetro de Absorción Atómica de la Marca Varian modelo 1475.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla N°9c.

Se determinó el % de humedad de la muestra, manteniéndola durante 8 horas en una estufa a una temperatura de 130-140 °C, calculando el % de humedad por pérdida de peso como sigue:

$$\frac{P_i - P_f}{P_i} \times 100 = \% \text{ de humedad}$$

donde:

P_i = Peso inicial de la muestra, (g).

P_f = Peso final de la muestra, (g).

dandonos como resultado:

$$P_i = 10.0204$$

$$P_f = 9.5232$$

$$10.0204 - 9.5232 \times 100 = 4.972 \%$$

$$\text{Humedad} = 4.972 \%$$

Tabla N°9a Análisis de cribas de la calcina.

Antes de molienda			
Malla #	Peso (g)	% (+)	% Acumulado (+)
+40	215.6	21.56	21.56
-40+80	184.9	18.49	40.55
-80+100	183.4	18.34	58.39
-100+150	199.1	19.91	78.30
-150+200	131.3	13.13	91.43
-200+250	64.6	6.46	97.89
-250+325	15.4	1.54	99.43
-325	6.3	0.63	100.06
Después de la molienda			
Malla #	peso (g)	% (+)	% Acumulado (+)
+40	7.1	0.71	0.71
-40+80	21.0	2.10	2.81
-80+100	60.1	6.01	8.82
-100+150	80.3	8.03	16.85
-150+200	61.1	6.11	22.96
-200+250	148.6	14.86	37.82
-250+325	200.5	20.05	57.87
-325	421.5	42.15	100.02

Tabla N°9c Análisis químico de la calcina.

Elemento	Contenido %	factor óxido	% como óxido
Zn ⁺⁺	47.5	1.244	ZnO 59.09
Cu ⁺⁺	1.08	1.251	CuO 1.351
Cd ⁺⁺	0.325	1.142	CdO 0.371
Co ⁺⁺	0.150	1.271	CoO 0.190
Pb ⁺⁺	1.450	1.077	PbO 1.581
Ag ⁺	196 ppm	2.148	Ag ₂ O 196 ppm
Fe ^{total}	9.6	-----	-----
As ⁺⁺⁺	0.070	2.640	As ₂ O ₃ 0.184
Sb ⁺⁺⁺	0.210	2.394	Sb ₂ O ₃ 0.502

La determinación de azufre se llevo a cabo en un determinador carbono-azufre, pesandose varias muestras de las obtenidas apartir del muestreo, dando los siguientes resultados:

Peso de Muestra	% S en muestra
0.1683 g	2.4493
0.1742 g	2.5342
0.1525 g	2.2183
0.1670 g	2.4294

% de azufre en la calcina = 2.4078 %

b).- Obtención del electrolito.

- Lixiviación Neutra,

En esta etapa se probaron diferentes densidades de pulpa (120,, 140 g/l) así como diferentes concentraciones de ácido sulfúrico (150, 100 g/l), variando el tiempo de agitación (5, 10, 20, 30 y 45 minutos) a una temperatura constante de 60 ± 2 °C, con el objetivo de obtener un pH cercano a un valor de 5-5.5 en la solución filtrada.

Se tomo como base de calculo un litro de solución, utilizando agitadores de propelas marca Heidolph y un baño térmico marca Colora Messtechnik, con objeto de mantener la temperatura deseada para la experimentación.

Se utilizó ácido sulfúrico del la marca J.T. Baker con - una pureza del 98.4% y densidad de 1.84 g/ml.

Las concentraciones de ácido experimentadas fueron las siguientes:

150 g/l

140 g/l

100 g/l

La preparación del ácido se realizó de la siguiente manera:

Calculos.:

$$\frac{(\text{Conc. deseada}) \text{ g}}{(\text{Pureza}) \times (\text{densidad}) \text{ g/ml}} = \text{ml}$$

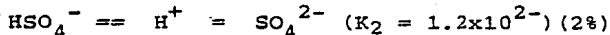
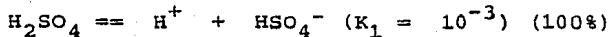
de esta manera obtenemos los mililitros necesarios para obtener cada una de las concentraciones 150, 140, 100 g/l, que hay que tomar con un pipeta del ácido sulfúrico concentrado, los cuales se disolveran con mucho cuidado en un matríz aforado - de un litro conteniendo agua destilada, enfriando como se necesite y aforando hasta la marca con agua destilada.

$$\frac{150 \text{ g}}{0.984 \times 1.84 \text{ g/ml}} = 82.84 \text{ ml}$$

$$\frac{100 \text{ g}}{0.984 \times 1.84 \text{ g/ml}} = 55.23 \text{ ml}$$

Calculo del pH para cada conc_entración.

Debido a que el ácido sulfúrico no se ióniza completamen-
te (), tiene dos cosntantes de ionización, como sigue:



las cuales deben ser tomadas en cuenta para el calculo del pH.

De lo anterior tenemos que:

$$1 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 1.02 \text{ mol de H}^+ ;$$

por tanto $\frac{150\text{g/l}}{98} \rightleftharpoons 1.53 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4 ; 98 = \text{peso mol del H}_2\text{SO}_4$

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

$$1.53 \text{ " " --- " X}$$

$$X = 1.560 \text{ mol de H}^+$$

si; $\text{pH} = -\log \text{H}^+$

$$\text{pH} = -\log 1.56 = -0.193$$

Los calculos son similares para las otras dos concentra-
ciones obteniendose:

$$150\text{g/l de H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{pH} = -0.193$$

$$100\text{g/l de H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{pH} = -0.017$$

Las densidades de pulpa probadas fueron las siguientes:

120 g/l de calcina

140 g/l de calcina

Estas fueron tomadas de acuerdo a los datos reportados en la
bibliografía (8).

El desarrollo fué el siguiente después de la preparación
del ácido, se agrega la calcina previamente pesada, al reactor
de lixiviación, inmediatamente después se agrega el ácido, ac-
cionando el mecanismo de agiatación , tomando éste tiempo como

tiempo cero y emepezando a medir el tēmpo a partir de éste. En cada caso se detenfa el agitador y se esperaba un minuto para asentamiento y se tomaba una alicuota de 25 ml cada 5, 10, 20, 30 y 45 minutos. Esta solución se filtraba y se dejaba enfriar para después medir el pH con un pHmetro marca Corning modelo 125.

Los resultado de esta operación pueden verse en la Tabla N°10 y en las gráfica 17, 18 y 19.

De esta primera etapa de experimentación se obtiene la densidad de pulpa, la concentración de ácido y tiempo que producen un pH cercano a 5.

Tomando estos primeros parámetros de lixiviación óptimos se realiza un análisis químico para obtener la concentración de hierro presente en la solución y se muestra en la Tabla N° 11 y la Gráfica N°21.

De acuerdo a la información obtenida obtenida (9) se sabe que el agregar un oxidante como el MnO_2 ayuda a disminuir la concentración de hierro en la solución neutra, por lo cual se experimento con una adición de MnO_2 para observar su influencia en la concentración de hierro y tratar de obtener una concentración entre 5-30 ppm ya que una concentración superior ocasiona una baja en la eficiencia de corriente en la electrólisis.

Para este efecto se adicionó 0.3 g de MnO_2 a la calcina para las condiciones óptimas obtenidas en la etapa anterior.

Suefecto es favorable y cae dentro de los datos reportados en la literatura como puede verse en la Tabla N°12 y la gráfica 20 que compara los resultados entre lixiviación con y sin adición de MnO_2 , bajo las mismas condiciones de agitación, densidad de pulpa y concentración de ácido, así como temperatura.

Bajo estas condiciones se prepararon 35 litros de licor de lixiviación neutra, los cuales se utilizaron en la etapa de purificación en el reactor oscilatorio.

Para esta operación también se relizo un análisis de los elementos Cu, Co y Cd por la técnica de absorción atómica el cual se muestra en la Tabla N°9b.

Los problemas que se presentaron en esta etapa, se encontraron en la filtración del residuo de lixiviación neutra ya que se presentaban muy viscosos y difíciles de filtrar, la filtración era muy lenta, para resolver este problema se utilizó un filtro de poro abierto y filtración al vacío. Otro problema era que la solución filtrada presentaba un precipitado de $Zn(OH)_2$ debido al enfriamiento e hidrólisis de la solución, el cual se redisolvió acidificando un poco la solución con ácido sulfúrico diluido.

Todos los análisis químicos de esta etapa se llevaron acabo utilizando la técnica de absorción atómica en un aparato Varian modelo 1475.

Tabla N°9b.

Análisis químico del licor de lixiviación Neutra.
De nsidad de pulpa 120 g/l; conc. de H_2SO_4 100 g/l
Temperatura 60 °C.

Tiempo (min)	Cu	Co (mg/l)	Cd
5	490	6	300
10	640	4.2	330
20	490	8	350
30	410	8	450
45	230	6.3	230

c).- Construcción del Reactor Oscilatorio.

Para construir el reactor oscilatorio se tomaron en cuenta las características propuestas en la bibliografía, (23), (28), en cuanto a tamaño y forma.

Se utilizó, como cuerpo del reactor, un tubo de un material plástico resistente a la corrosión por ácidos a alta temperatura (100 °C), y de resistencia mecánica a la abrasión y al impacto, las dimensiones para este primer reactor de utilización en laboratorio fueron las siguientes: 55cm de largo y 10cm de diámetro, cerrado por sus extremos.

Como mecanismo de movimiento se eligió uno tipo viela, haciendo uso de un motor de 1/4 de HP, marca Siemens, adaptando otro mecanismo que nos permitiera cambiar la amplitud y -- frecuencia de movimiento del reactor como se necesitara.

El reactor se llenó a un 80% de su volumen con granalla de zinc, producida en el laboratorio de fundición del Dpto. de Metalurgia de la Fac. de Química, a partir de lingotes de Zinc electrolítico, obteniéndose un tamaño de partícula de 5-15 mm de diámetro.

En la parte superior del reactor se encuentra un orificio de entrada para la solución y la granalla y por la parte inferior, en el otro extremo, un orificio con una malla de plástico que permite la salida de la solución purificada y del cemento pero no de la granalla de zinc.

El peso total de la granalla dentro del reactor fue en su inicio 9.43 g.

Un esquema del reactor utilizado se muestra en la figura nº 15 .

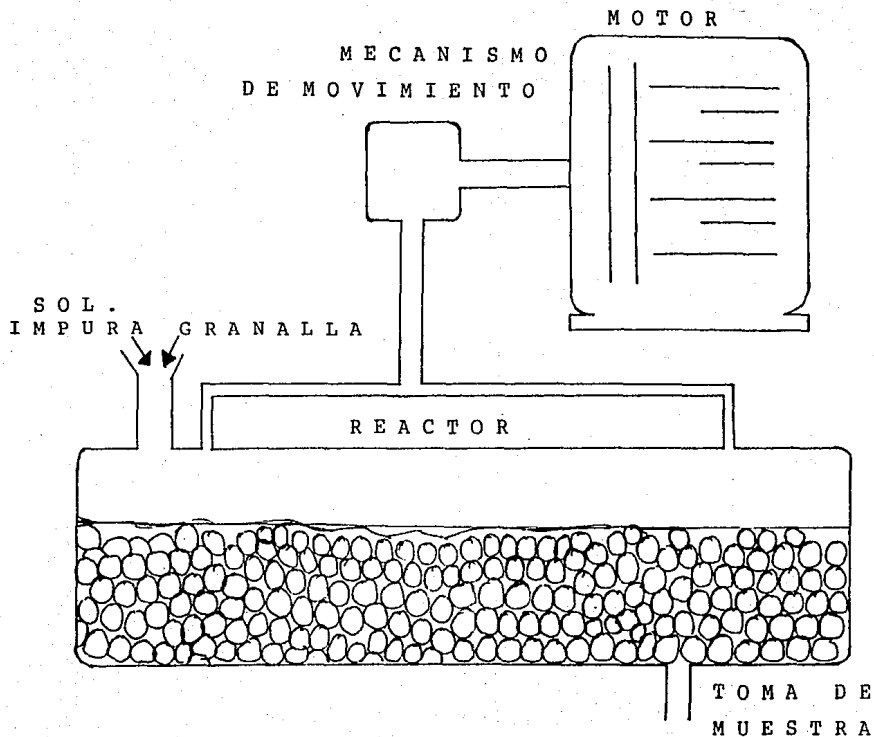


Figura N°15 Representación esquemática de la construcción del experimento.

-77-

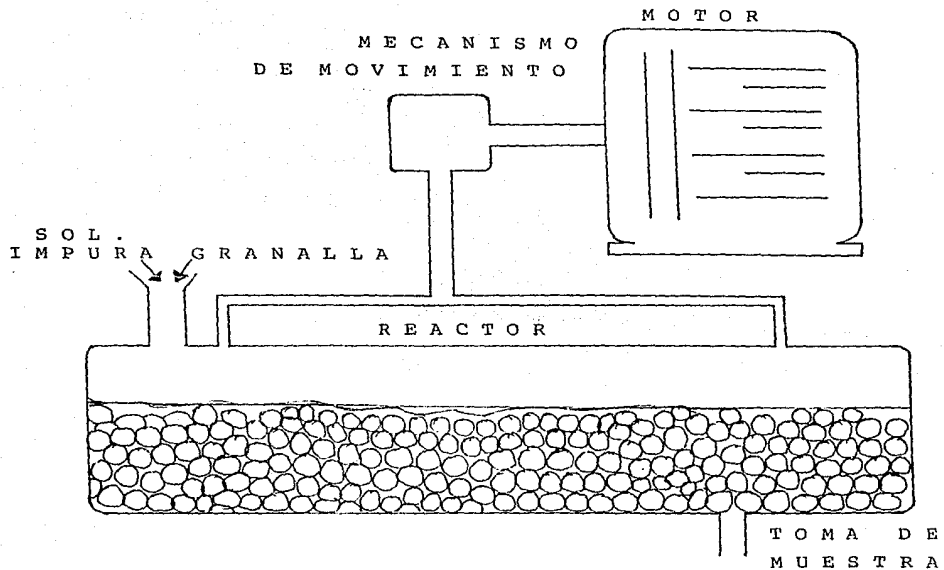


Figura N°15 Representación esquemática de la construcción del experimento.

d).- Operación del reactor no continúa y determinación de los parámetros óptimos para la eliminación de impurezas por medio de cementación en un reactor oscilatorio.

El reactor se llenó hasta un volumen de 80% con granalla de zinc.

Antes de iniciar los experimentos se corrieron pruebas para el funcionamiento del reactor en cuanto a velocidad de giro y amplitud.

De igual manera antes de comenzar con la experimentación se lavó la granalla de zinc con una solución de ácido sulfúrico diluido (5%), para disolver la posible capa de óxido formada en la superficie y dejar ésta libre para las reacciones de cementación.

El llenado del reactor con solución electrolítica impura es de aproximadamente 2 litros por experimento.

Los experimentos se desarrollaron de manera discontinua, llenado cada vez con solución "fresca", se tomo como tiempo -- "cero", el momento de llenar el reactor con la solución y accionar inmediatamente el mecanismo de vibración, tomando muestras cada minuto con el reactor en movimiento.

--Influencia de la frecuencia en la cementación.

Se ensayaron tres diferentes frecuencias 1750 rpm, 1200 rpm y 800 rpm, para una amplitud fija 7mm a una temperatura de 20°C, sin adicionar algun otro agente químico. En cada experimento se lleno el reactor con solución "fresca" y se "purgaba" al cambiar de condiciones para asegurarnos que la solución anterior había sido desalojada. Se tomaban las muestras con el reactor en movimiento cada minuto, en frascos separados con un volumen aproximado de 30ml. A partir de éstas se preparaban para leer la cantidad de Cu, Co, Cd por la técnica de absorción atómica, como se indica en el anexo N°1. Los resultados pueden verse en la tabla N° 13 y gráficas 22, 23 y 24.

-Influencia de la amplitud en la cementación.

Para este efecto se ensayaron tres diferentes amplitudes 3, 5, 7 mm a una frecuencia fija de 1200 rpm, temperatura de 20 °C y sin adición de algún otro agente químico. El procedimiento experimental es el mismo que en el caso anterior y los resultados se encuentran en la tabla N°14 y en las gráficas 25, 26 y 27.

-Influencia de la temperatura en la cementación.

En esta operación se ensayaron tres temperaturas 20, 60 y 90 °C, para lo cual la solución se calentaba aparte, en una parrilla grande en vasos de precipitado de 1 litro, se dejaba un margen de sobrecalentamiento de 5°C, se media, e inmediatamente se introducía al reactor, iniciándose la operación y to mando muestras de igual manera que en los casos anteriores. En las tabla N° 15 y gráficas 28, 29 y 30 se ve el efecto de la temperatura sobre la cementación de Cu, Co y Cd con granalla de zinc en un reactor oscilatorio.

Una vez obtenida la temperatura óptima, se procedio, a partir de los estudios reportados en la literatura (26), a realizar una cementación total de las impurezas con adición de un agente "promotor" ó "catalizador", como comunmente son conocidos, en este caso se escogió el trióxido de antimonio por ser menos contaminante y peligroso que el trióxido de arsénico. Las concentraciones utilizadas fueron 10 y 20 mg de trióxido de antimonio por litro de solución, y se compararon con los resultados obtenidos sin adición de trióxido de antimonio.

Los resultados de esta operación se muestran en la tabla N° 16 y las gráfica 31.

Los problemas presentados en esta etapa del experimento corresponden al cuidado de mantener las temperaturas adecuadas para la experimentación, así como un control sobre el manejo del agente 'Catalizador' para evitar contaminación.

- Consumo de granalla en el experimento de cementación en un reactor oscilatorio.

Como se hizo mención en un inicio se cargo al reactor con granalla de zinc, la cual no fué retirada sino hasta completar todos los experimentos, el volumen total de solución tratada fué de 24 litros, por diferencia de peso de granalla se obtiene el consumo total.

Capitulo III.- Representación gráfica y discusión
de los resultados.

Representación Gráfica y Discusión de los Resultados.

a).- En las gráficas 17, 18 y 19 se representa la variación del pH en función del tiempo para diferentes densidades de pulpa y concentraciones de H_2SO_4 , las líneas punteadas en la parte superior muestran el rango de pH que es necesario para alcanzar la hidrólisis del hierro (neutralización).

En la gráfica N°17 se representa el resultado de lixiviación neutra para una densidad de pulpa de 120 g/l y 150 g H_2SO_4 /l (pH = -0.193) a una temperatura aproximada de 60°C, se observa que practicamente es imposible obtener un pH entre 4.5 y 5.5. El valor de pH alcanza un valor apenas cercano a 1 después de 10 minutos de agitación y se mantiene constante en el resto del tiempo de experimentación. Esto se puede explicar debido a que la densidad de pulpa de 120 g/l es insuficiente para neutralizar el ácido sulfúrico ya que este pasa de un pH de -0.193 a solo un pH de 1.

Con objeto de alcanzar el pH de 5.5 es necesario incrementar la densidad de pulpa o bajar la concentración de H_2SO_4 .

En la gráfica N°18 se representa el resultado de la lixiviación neutra para una densidad de pulpa de 140 g/l manteniendo la misma concentración de H_2SO_4 (150 g/l), este incremento representa un 17% de la densidad de pulpa, pero aún así se observó que después de 5 minutos de lixiviación se tiene un valor de pH de 1 a 1.2 el cual permanece constante en los tiempos de experimentación sucesivos. Como podría esperarse el seguir aumentando la densidad de pulpa puede hacer que el valor de pH aumente hasta el valor de interes pero esto nos lleva a limitaciones; al aumentar la densidad de pulpa la propela no alcanza a agitar completamente y una parte de la calcina se queda "pegada" en la pared del reactor de agitación, lo cual nos lleva a una disminución de la eficiencia de lixiviación entendida ésta

como la cantidad de zinc puesta en solución en razón de la cantidad de zinc contenida en la calcina.

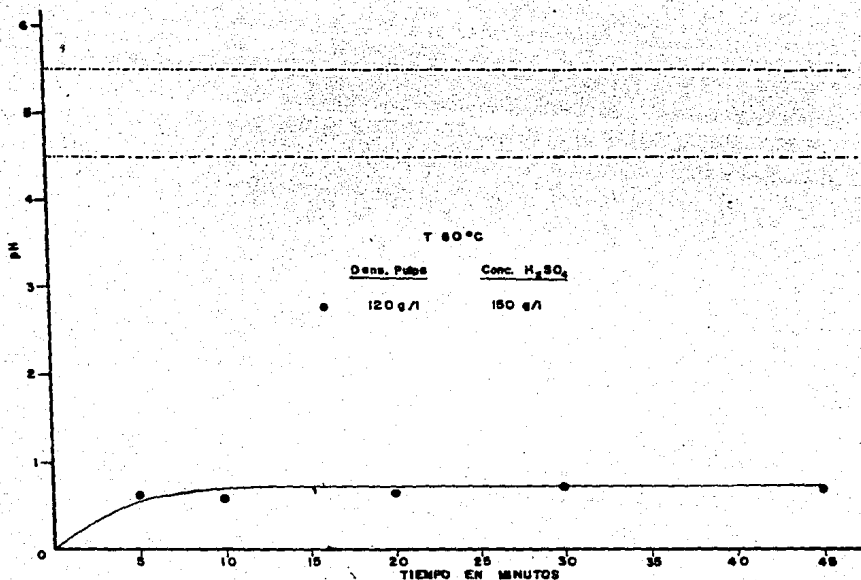
En la Gráfica N°19 se lixivió una pulpa de 120 g/l con una disminución en la concentración de ácido sulfúrico hasta 100 g/l (pH = -0.017) se observa que el producto de tostación neutraliza esta acidez alcanzando un pH de 5.5 constante después de 20 minutos de agitación.

En base a estos resultados las condiciones óptimas para la lixiviación neutra de la calcina son:

Densidad de pulpa	:	120 g/l
Conc. de ácido	:	100 g H_2SO_4 /l
Tiempo de agitación	:	20 minutos
Temperatura	:	60 °C

Tabla N°10 Experimentos realizados en la etapa de lixiviación neutra.

Densidad de pulpa (g/l)	H ₂ SO ₄ (g/l)	Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)	pH
120	150	5	60	0.63
		10	58	0.60
		20	63	0.66
		30	60	0.69
		45	63	0.70
140	150	5	60	0.97
		10	60	0.97
		20	60	0.96
		30	60	0.98
		45	60	1.00
120	100	5	60	4.06
		10	58	5.17
		20	65	5.33
		30	60	5.35
		45	60	5.37



Gráfica N°17. Variación del pH en función del tiempo para las condiciones arriba mencionadas en la etapa de lixiviación neutra

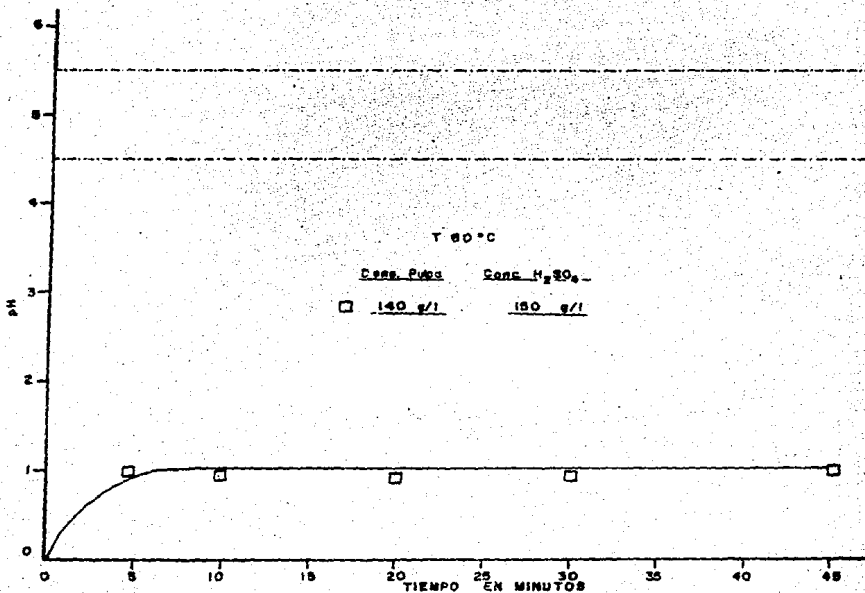
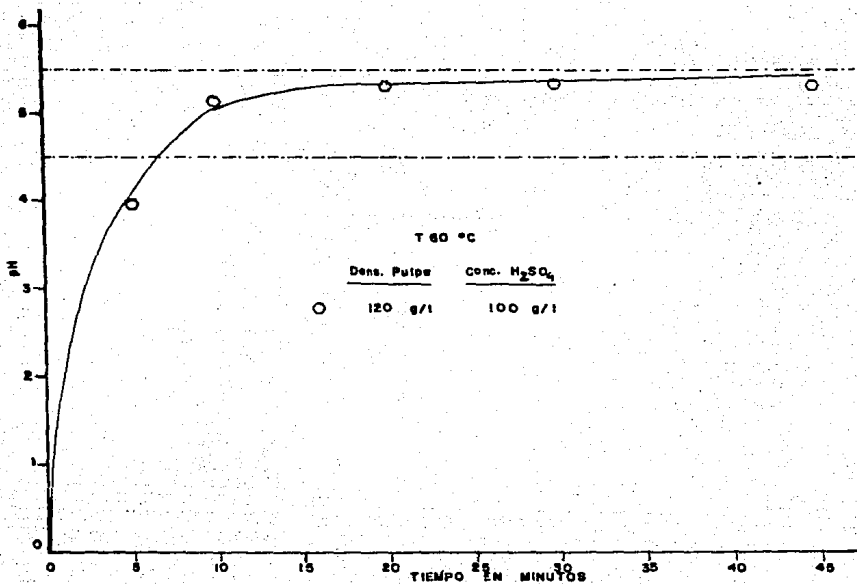


Gráfico N° 18. Variación del pH en función del tiempo para 140 g/l de densidad de pulpa; 150 g de H₂SO₄/l y T= 60°C, en la etapa de lixiviación neutrá.



Gráfica N°19. Variación del pH en función del tiempo para 120 g/l de densidad de pulpa: 100 g de H₂SO₄/l y T= 60°C en la etapa de lixiviación neutra.

b).- La gráfica N°20 representa la variación de pH en función del tiempo de agitación bajo las condiciones óptimas de lixiviación neutra y la influencia de la adición de MnO_2 (0.3 g/l).

Comparando esta gráfica con la N°19 se observa una ligera disminución del valor de pH, lo cual contradice lo esperado o sea que la adición de MnO_2 debería consumir más ácido para formar sulfato de manganeso y con esto aumentar el valor de pH. Sin embargo la influencia de esta adición no es considerable en la variación del pH.

La Gráfica N°21 representa la variación de la concentración de hierro en mg/l en solución en función del tiempo de agitación con y sin adición de MnO_2 . En la parte inferior de la gráfica la línea discontinua señala el nivel máximo de hierro permitido. Se observa que para una lixiviación bajo las condiciones señaladas sin adición de MnO_2 el contenido de hierro se disminuye desde 70.000 ppm (7%) hasta 120 ppm en 10 minutos de agitación. Esto se debe a que el oxígeno del aire oxida por efecto de la agitación al Fe^{2+} a Fe^{3+} .

Con objeto de asegurar la disminución de la concentración de hierro abajo de su nivel máximo permitido (30 ppm), se adiciona 0.3 g MnO_2 / l observandose que después de 13 minutos de agitación se cruza el nivel máximo permisible de Fe en solución manteniéndose abajo de este nivel hasta los 45 minutos de agitación.

En la Tabla N°12 se representa la concentración de zinc para los dos tipos de operación observandose que la variación se debe a errores de análisis químico. También se muestra la concentración de Fe en la solución con y sin adición de MnO_2 , observandose que la concentración de Fe obtenida a un tiempo cualquiera pero constante, con adición de MnO_2 disminuye en un factor de 5 con respecto a la operación sin adición.

Como consecuencia de éstos resultados, los parámetros óptimos para la lixiviación neutra del producto de tostación

son:

Densidad de pulpa : 120 g/l
Conc. de ácido : 100 g/l
Adición de MnO_2 : 0.3 g/l
Tiempo de agitación: 20 minutos
Temperatura : 60 °C

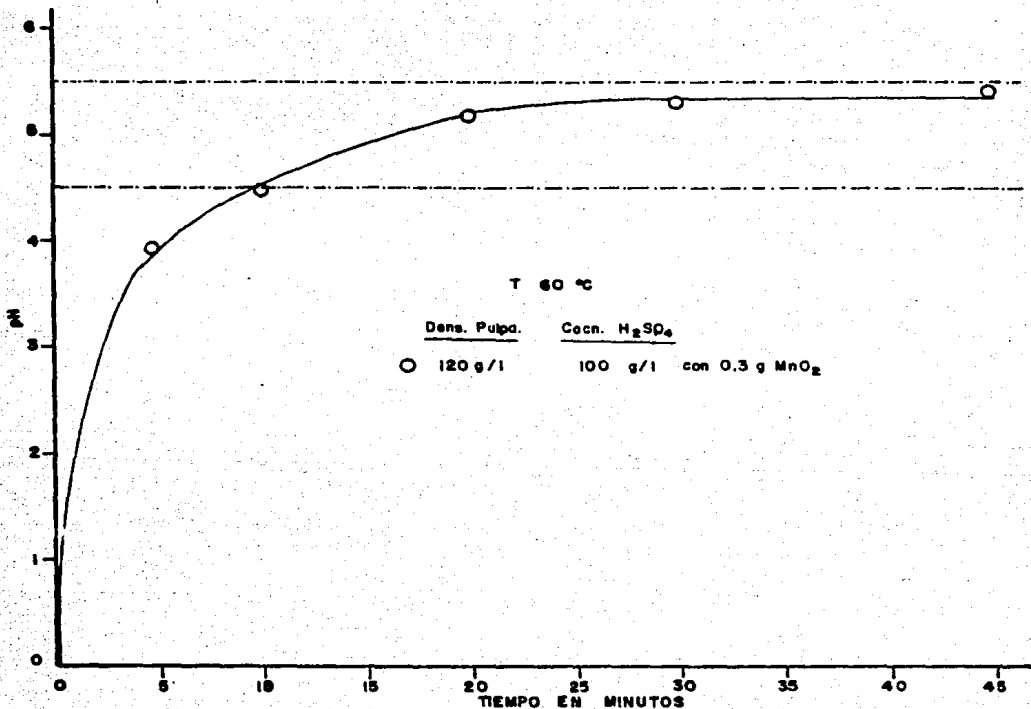
Tabla N°11 Concentración de zinc y hierro en el licor de lixiviación neutra, para 120 g/l de densidad de pulpa, 100 g/l de H_2SO_4 , temperatura 60°C.

Tiempo de agitación (minutos)	Zn (g/l)	Fe (mg/l)
5	45	400
10	53	100
20	53	100
30	47	150
45	36	150

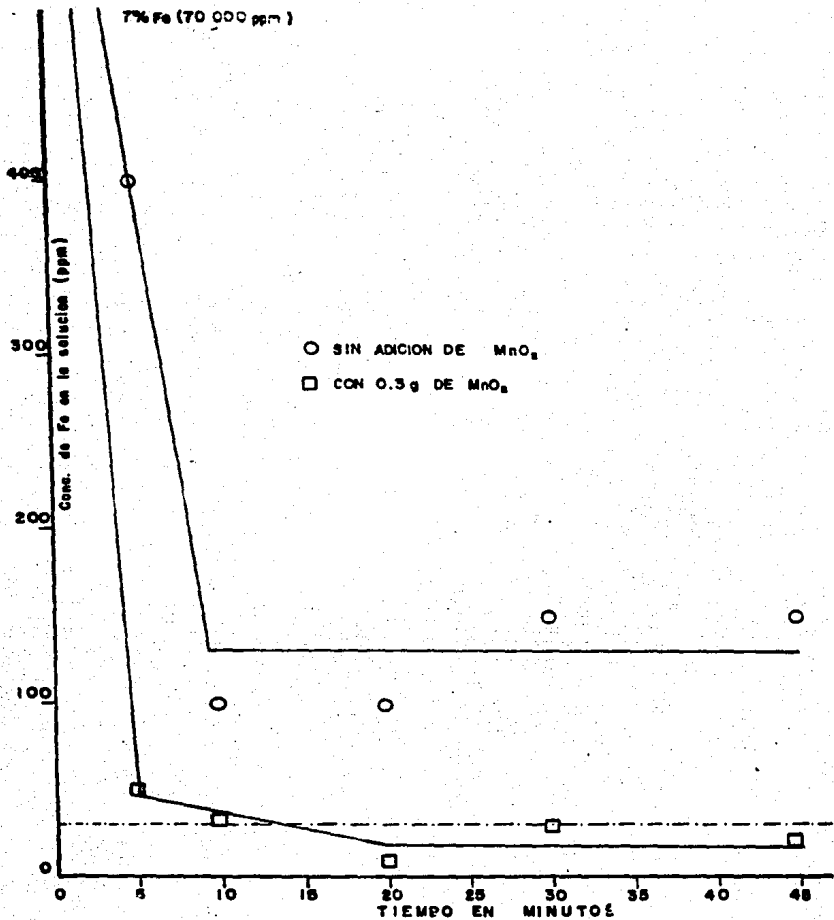
Tabla N°12 Comparación de la concentración de zinc y hierro en el licor de lixiviación neutra, para 120 g/l de densidad de pulpa, 100 g/l de H_2SO_4 , T = 60°C, con adición de 0.3 g/l de MnO_2 y sin adición.

Tiempo de agit. (minutos)	Zn (g/l)		Fe (mg/l)	
	Sin MnO_2	Con MnO_2	Sin MnO_2	Con MnO_2
5	45	47	400	50
10	53	52	100	34
20	53	53	100	10
30	47	48	150	30
45	36	40	150	20

* Nivel máximo permitido de Fe en el electrolito 30 mg/l.



Gráfica N°20. Variación del pH en función del tiempo con adición de 0.3 g de MnO₂/l para las condiciones arriba mencionadas, en la etapa de lixiviación neutra.



Gráfica N°21. Comparación de la variación de la concentración de Fe en el electrolito, en función del tiempo, bajo condiciones de lixiviación óptimas, con y sin adición de MnO_2 .

c).- Influencia de la frecuencia en la vel. de reacción.

En la Tabla N°13 se observan los parámetros representados en las gráficas 22, 23 y 24, en las cuales se muestra la variación de la concentración de Cu, Co y Cd en función del tiempo para tres diferentes frecuencias (800, 1200 y 1750 rpm) a una amplitud constante de 7 mm respectivamente. En todos estos experimentos la cementación se realizó con granalla de zinc en reactor oscilatorio, en operación no continua y no selectiva con relación a las impurezas a una temperatura constante de 20 °C sin adición de agente químico.

Gráfica N°22 . En esta gráfica se representa la variación de la concentración de Cu en función del tiempo para tres diferentes frecuencias (800, 1200 y 1750 rpm) a una amplitud constante de 7 mm. La concentración inicial de Cu es de 490 ppm y se observa que para las frecuencias de 800 y 1200 se tiene una trayectoria similar alcanzando a los dos minutos una concentración de 10 ppm de Cu y permaneciendo constante durante el resto del tiempo de cementación. Para el caso de la frecuencia de 1750 rpm se alcanza una concentración de 10 ppm a los cuatro minutos y una concentración de 3 ppm después de un tiempo de reacción de 6 minutos. Como era de esperarse a una mayor frecuencia tenemos la menor concentración de Cu en el electrolito pero no así la mayor rapidez de cementación. Esto es posible aclararse por la influencia de la presencia de las impurezas Co y Cd en la solución impura.

Los valores obtenidos de concentración final de Cu para cualquiera de las frecuencias están todavía por arriba del nivel máximo permisible de Cu en la solución purificada (1ppm).

Gráfica N°23. En esta gráfica se representa la variación de la concentración de Co en el electrolito en función del tiempo para tres diferentes frecuencias (800, 1200 y 1750 rpm) y una amplitud constante de 7 mm. La concentración inicial de Co fue de 8 ppm la cual alcanza su valor mínimo (3 ppm) después de dos minutos de reacción, permaneciendo constante este valor

durante el tiempo de experimentación, que fué de 6 minutos, en el rango de frecuencias utilizadas.

Las curvas tienen una trayectoria muy similar con lo cual se desprende que la frecuencia en el rango de 800-1750 rpm, no tiene influencia en la velocidad de cementación. La concentración de Co obtenida está en el límite máximo permisible de concentración de Co en el electrolito que es de 0.5-3 ppm a una temperatura de 20 °C.

Gráfica N° 24. En esta gráfica se representa la variación de la concentración de Cd en el electrolito en función del tiempo para tres diferentes frecuencias (800, 1200 y 1750 rpm). La concentración de Cd es de 350 ppm y alcanza un valor promedio de 15 ppm después de tres minutos de reacción permaneciendo hasta los seis minutos el mismo valor constante. Los valores obtenidos están muy cercanos a la concentración máxima permisible (10 ppm) de Cd en electrolito. La trayectoria de las curvas para las tres frecuencias es similar.

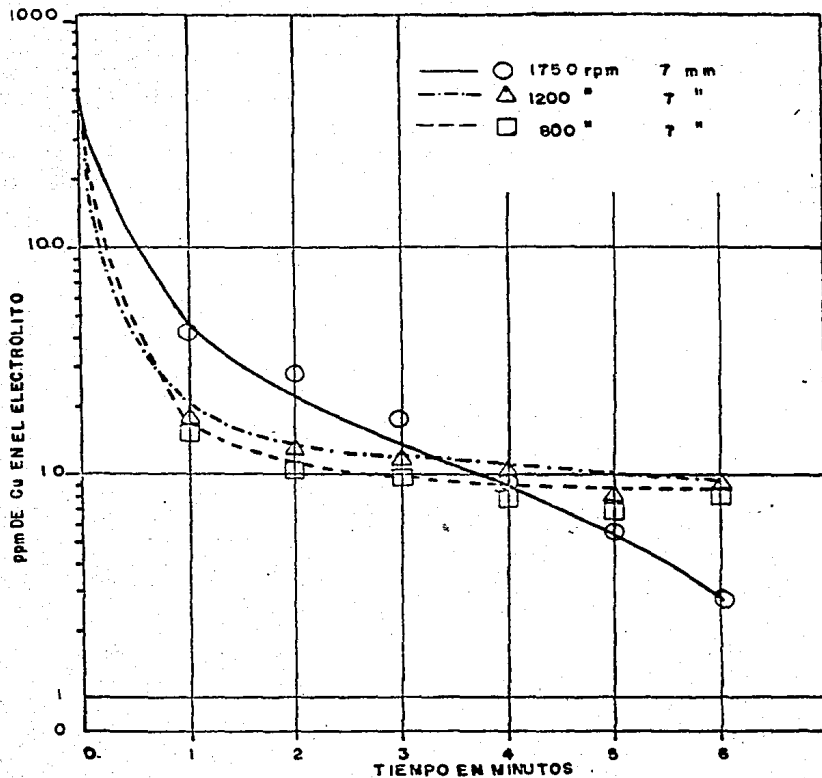
Para las condiciones de operación ya mencionadas para la obtención de las gráficas 22, 23 y 24, se observa que la concentración de impurezas en el electrolito purificado para los tres elementos Cu, Co y Cd se encuentra arriba de la concentración máxima permisible para la electrólisis.

Para el caso del cobre en el rango de frecuencias de 800-1200 rpm y después de dos minutos de reacción se presenta una diferencia entre la concentración máxima permisible y la concentración de cobre en la solución de un valor de 10 ppm. Para el caso de la frecuencia de 1750 rpm se tiene la misma diferencia a un tiempo de cuatro minutos, reduciéndose a un valor de 3 ppm después de seis minutos. La diferencia entre la concentración máxima permisible y el valor mínimo obtenido en la solución para cadmio, fué del orden de 5 ppm para el intervalo de frecuencias de 800-1750 rpm.

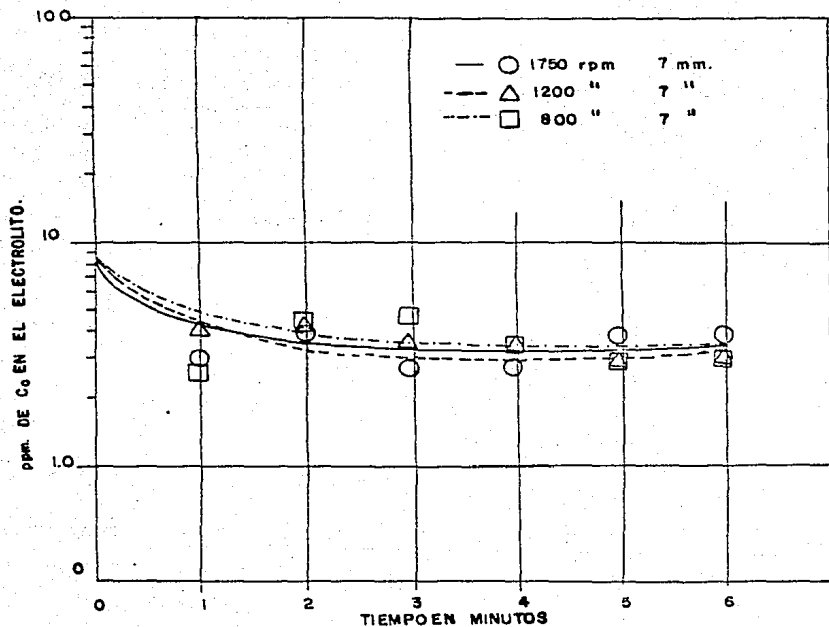
Por último la menor diferencia obtenida después de la cementación corresponde al Co con un valor de 2.5 ppm en todo el rango

Tabla N°13 Influencia de la frecuencia en la concentración final de Co, Cu y Cd en la solución purificada, en función del tiempo, para una amplitud fija de 7 mm a una T= 20 °C, sin adición de algún agente químico extra.

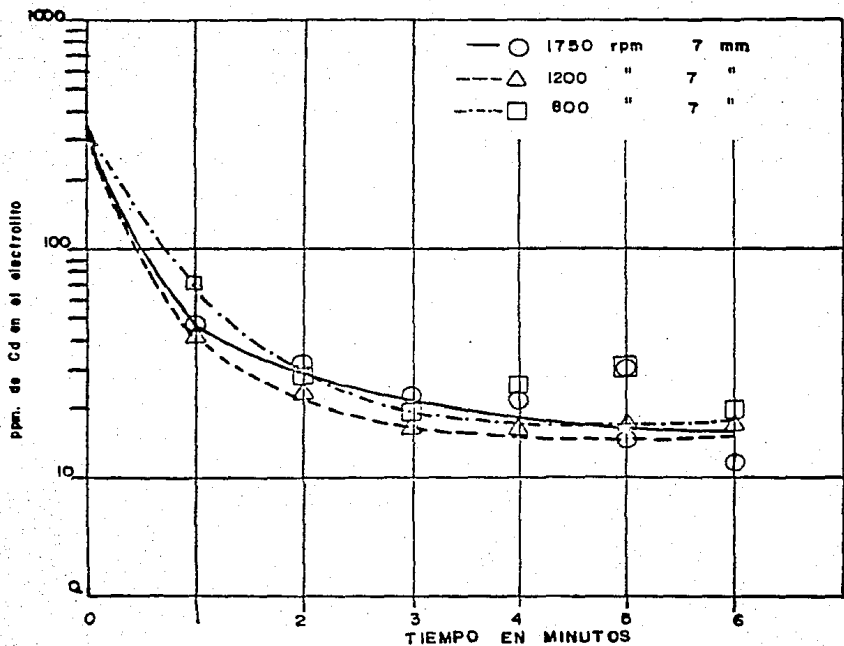
Frecuencia (rpm)	Tiempo (min)	Cu (mg/l)	Co (mg/l)	Cd (mg/l)
1700	1	42.0	3.0	46.2
	2	28.0	4.0	32.0
	3	18.2	2.8	22.8
	4	9.2	2.8	20.4
	5	5.6	4.0	14.2
	6	2.8	4.0	11.8
1200	1	18.2	4.0	42.6
	2	13.0	4.2	23.0
	3	11.8	3.6	16.0
	4	10.2	2.8	16.6
	5	8.0	3.0	17.8
	6	9.0	3.2	17.2
800	1	16.0	2.6	74.0
	2	10.6	4.4	27.0
	3	10.0	4.8	19.4
	4	8.0	3.6	25.2
	5	7.0	3.0	30.0
	6	8.2	3.0	19.8



Gráfica N°22. Variación de la concentración de Cu en el electrolito, en función del tiempo, para tres diferentes frecuencias de oscilación en el reactor oscilatorio a T = 20°C y una amplitud constante de 7 mm, sin adición de agente químico.



Gráfica N°23. Variación de la concentración de Co en el electrolito, en función del tiempo, para tres diferentes frecuencias de oscilación del reactor oscilatorio a $T=20^{\circ}\text{C}$, y una amplitud constante de 7 mm, sin adición de agente químico.



Gráfica N°24. Variación de la concentración de Cd en el electrolito, en función del tiempo, para tres diferentes frecuencias de oscilación del reactor oscilatorio a T=20°C y una amplitud constante de 7 mm, sin adición de agente químico.

de frecuencias experimentadas. También se observa que la influencia de las frecuencias en el intervalo de 800-1750 rpm no es significativa en la velocidad de cementación después de dos minutos de operación; con la excepción de la frecuencia de 1750 rpm para el Cu. Sin embargo de la literatura (23) se conoce que para la utilización de frecuencias elevadas el consumo de granalla de zinc se incrementa, debido a la elevada fricción entre las granallas. Por lo que se seleccionó como frecuencias óptima el valor de 1200 rpm.

d).- Influencia de la amplitud en la vel. de cementación.

Una vez seleccionado el parámetro óptimo de frecuencia 1200 rpm. se muestra el comportamiento de la cementación en función de la amplitud de oscilación y el tiempo de reacción, para las mismas tres impurezas (Cu, Co y Cd), en el intervalo de 3-7 mm sin adición de algún agente químico extra, en operación de cementación no selectiva a una temperatura constante de 20 °C.

En la Tabla N°14 se encuentran las concentraciones de Cu, Co y Cd obtenidas después de la cementación en un lapso de 6 minutos para tres diferentes amplitudes 3, 5 y 7 mm a la frecuencia óptima.

Gráfica N°25. En esta se representa la variación de la concentración de Cu en función del tiempo para tres diferentes amplitudes 3, 5 y 7 mm, para una frecuencia constante de 1200 rpm. Partiendo de una concentración de 490 ppm de Cu se llega después de 2 minutos a un valor constante de 11 ppm para todas las curvas en el intervalo 3-7 mm de amplitud. La trayectoria de las tres curvas es similar y coincide con los valores obtenidos para el ensayo de frecuencias de la Gráfica N°22.

Gráfica N°26. Se representa la variación de la concentración de Co en el electrolito después de la cementación en función del tiempo, en el intervalo de amplitud ya mencionado pa

ra el cobre y una frecuencia constante de 1200 rpm. Se observa que después de dos minutos de cementación se alcanzó una concentración de Co de 4.5 ppm, partiendo de 8 ppm, permaneciendo esta concentración hasta los seis minutos de experimentación. El comportamiento en el intervalo de 3-5 mm de amplitud es similar para las tres curvas. Los valores de concentración de Co obtenidos se encuentran 1.5 ppm arriba del nivel máximo permitido (3 ppm).

Gráfica N°27. Se representa la variación de la concentración de Cd en electrolito después de la cementación en un intervalo de amplitud de 3-7 mm a una frecuencia constante de 1200 rpm, en función del tiempo.

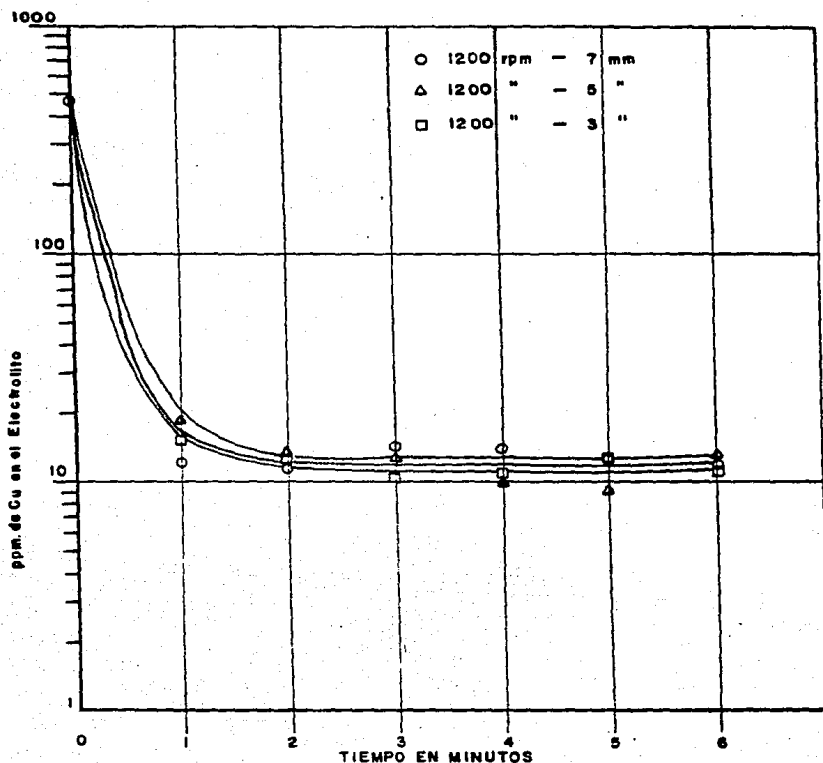
A un tiempo cualquiera pero constante se observa que; en el intervalo de 3-5 mm de amplitud se tiene una menor concentración de Cd, la velocidad de reacción de cementación no se ve influenciada ni por la amplitud ni por la frecuencia en los intervalos experimentados después de un tiempo de tres minutos.

Al comparar la Gráfica N°27 con la 24 se observan valores de concentración entre 10-30 ppm de Cd en electrolito después de la cementación para la máxima amplitud (7 mm) en el intervalo de frecuencias de 800-1750 rpm; mientras que en la gráfica 27 la variación de la amplitud es de 3-7 mm y una frecuencia constante de 1200 rpm da por resultado una mayor concentración de Cd, entre 20-50 ppm. Podría decirse que la frecuencia conduce a una mayor velocidad en la cementación comparada con la amplitud, debido posiblemente a que la frecuencia esta relacionada de manera directa con la energía proporcionada al sistema y la amplitud solo con la intensidad de la oscilación.

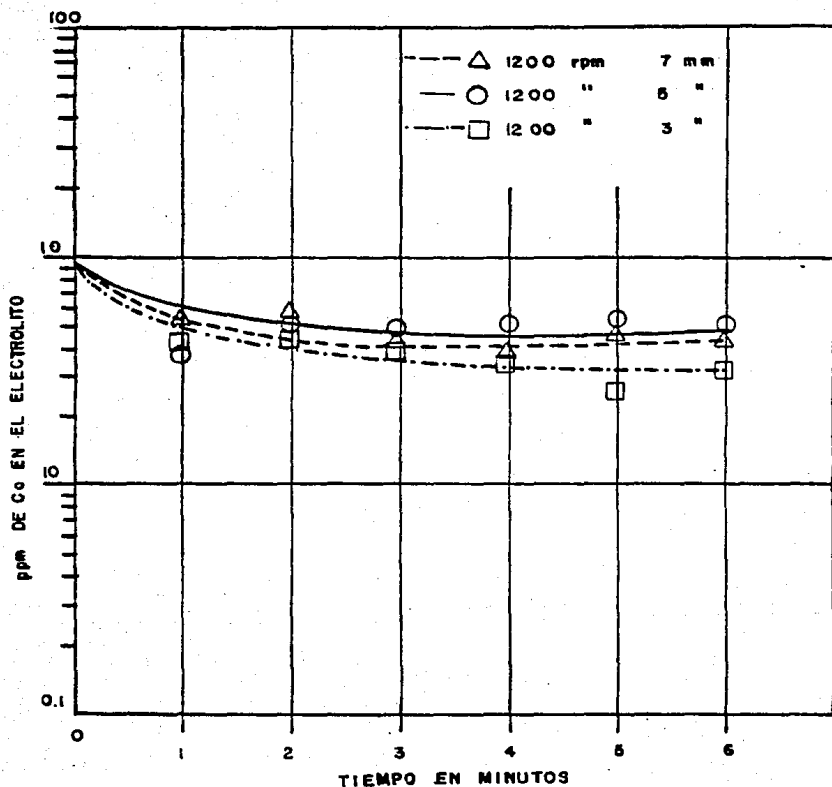
Por lo anterior se selecciona la amplitud de 5 mm como idónea.

Tabla N° 14 Influencia de la amplitud en la concentración final de Co, Cu y Cd en la solución purificada, en función del tiempo, para una frecuencia fija 1200 rpm a una T = 20 °C, sin adición de algún agente químico extra.

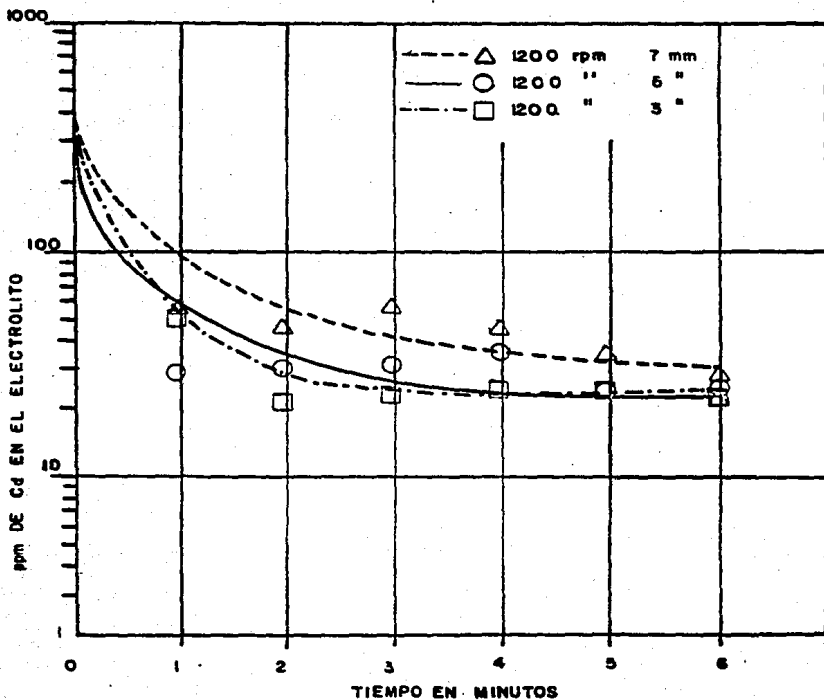
Amplitud (mm)	tiempo (min)	Cu (mg/l)	Co (mg/l)	Cd (mg/l)
7	1	12.4	4.0	55.8
	2	12.2	6.0	46.6
	3	14.6	4.6	60.4
	4	14.4	4.0	46.4
	5	13.0	4.6	36.6
	6	12.0	4.6	29.0
5	1	18.8	5.6	30.6
	2	13.6	4.8	32.0
	3	13.6	5.0	33.6
	4	10.2	5.4	38.4
	5	9.6	5.6	25.6
	6	14.6	4.8	23.6
3	1	16.6	4.2	55.4
	2	13.2	5.2	22.8
	3	10.4	4.4	24.6
	4	10.6	3.8	27.2
	5	13.0	2.6	25.0
	6	11.6	3.4	24.6



Gráfica N°25. Variación de la concentración de Cu en el electrolito en función del tiempo para tres diferentes amplitudes de oscilación del reactor oscilatorio a $T = 20^{\circ}\text{C}$ y una frecuencia constante de 1200 rpm, sin adición de agente químico.



Gráfica N°26. Variación de la concentración de Co en el electrolito en función del tiempo, para tres diferentes amplitudes de oscilación del reactor oscilatorio a una T= 20°C y una frecuencia constante de 1200 rpm, sin adición de agente químico .



Gráfica N°27. Variación de la concentración de Cd en el electrolito en función del tiempo, para tres diferentes amplitudes de oscilación del reactor oscilatorio a una T= 20°C y una frecuencia constante de 1200 rpm, sin adición de agente químico.

e).- Efecto de la temperatura en la vel. de cementación.

Después de que se han seleccionado los parámetros óptimos de frecuencia y amplitud, 1200 rpm y 5 mm , respectivamente, se investiga el comportamiento de la cementación en función de la temperatura y tiempo de reacción para Cu, Co y Cd sin adición de algún agente químico extra.

En la Tabla N°15 se observan los parámetros representados en las gráficas 28, 29 y 30, en las cuales se muestra la variación de la concentración de Cu, Co y Cd en función del tiempo para tres diferentes temperaturas (20, 60 y 90 °C) a amplitud y frecuencia constantes, en operación no continua, cementación total y sin adición de algún agente químico.

La gráfica N°28 representa la variación de la concentración de Cu en función del tiempo para tres diferentes temperaturas (20, 60 y 90 °C). La concentración inicial de Cu fué de 490 ppm y se observa que para las temperaturas de 20 y 60 °C las trayectorias son similares hasta los cuatro minutos de operación lograndose valores de concentración de Cu 10 y 8 ppm respectivamente. En el caso de la temperatura de 20 °C, la concentración de Cu se mantiene constante en 10 ppm hasta el final del experimento y para la temperatura de 60 °C la concentración final disminuye hasta alcanzar un valor de 3 ppm de Cu después de 6 minutos de reacción. Ambos valores finales de concentración de Cu se encuentran por arriba del nivel máximo permisible (1 ppm) de cobre en el electrolito purificado. Sin embargo para la temperatura de 90 °C después del primer minuto de operación la concentración de Cu en el electrolito se ha disminuido hasta un valor de cero, manteniéndose éste hasta el final del experimento. Con esta operación se alcanzan valores abajo de la concentración máxima permisible de Cu en el electrolito (1 ppm).

Este efecto era de esperarse puesto que como se ve de la ecuación N°6:

$$V = k \max e^{-\frac{E \text{ activ.}}{R T}} C_A \quad \text{ec. (6)}$$

la temperatura se encuentra como divisor en el termino de la exponencial que tiene signo negativo y por tanto cualquier aumento en la temperatura dará por resultado la disminución de ese termino lo que se traduce en un valor mayor de la exponencial y al encontrarse como factor en la ec. 6, aumenta el valor de la velocidad de reacción.

La gráfica N°29 representa la variación de la concentración de Co en función del tiempo de reacción en el intervalo de temperaturas de 20-90 °C. Partiendo de una concentración inicial de Co en el electrolito no purificado de 8 ppm, se observa que para una temperatura de cementación de 60 °C después de dos minutos de tiempo de reacción se logra una concentración de Co en electrolito de aproximadamente- 3.5 ppm, la cual permanece constante durante los cuatro minutos de operación restantes. En comparación con la experimentación a 20°C solo representa una diferencia de 1- 1.5 ppm en la concentración final obtenida después de la cementación. Para una temperatura de cementación de 90 °C se obtiene después de dos minutos de experimentación la concentración de Co en el electrolito se mantiene en un nivel de tres ppm hasta el final del tiempo de experimentación. El perfil de las tres curvas es similar, solo se ve ligeramente desplazado hacia abajo al aumentar la temperatura. Los valores de concentración de Co obtenidos para las tres temperaturas se encuentran 2.5 ppm para el caso de la temperatura de 20 °C; 1 ppm arriba para una temperatura de 60 °C del nivel máximo permisible en el electrolito (3 ppm), sin embargo para 90 °C se obtienen concentraciones en el límite es decir 3 ppm de Co en el electrolito. Comparando esta gráfica con la gráfica N°26 se observa que los valores obtenidos en la gráfica N°29 se encuentran en el intervalo de 1.5-2 ppm de diferencia con respecto a los valores de la gráfica N°26, lo cual era de esperarse, aunque si

bien el argumento es similar al de la cementación del cobre se nota que este efecto es menos marcado para la cementación del Co.

La gráfica N°30 representa la variación de la concentración de Cd en el electrolito en función del tiempo para tres diferentes temperaturas (20, 60 y 90 °C) de cementación en el reactor oscilatorio.

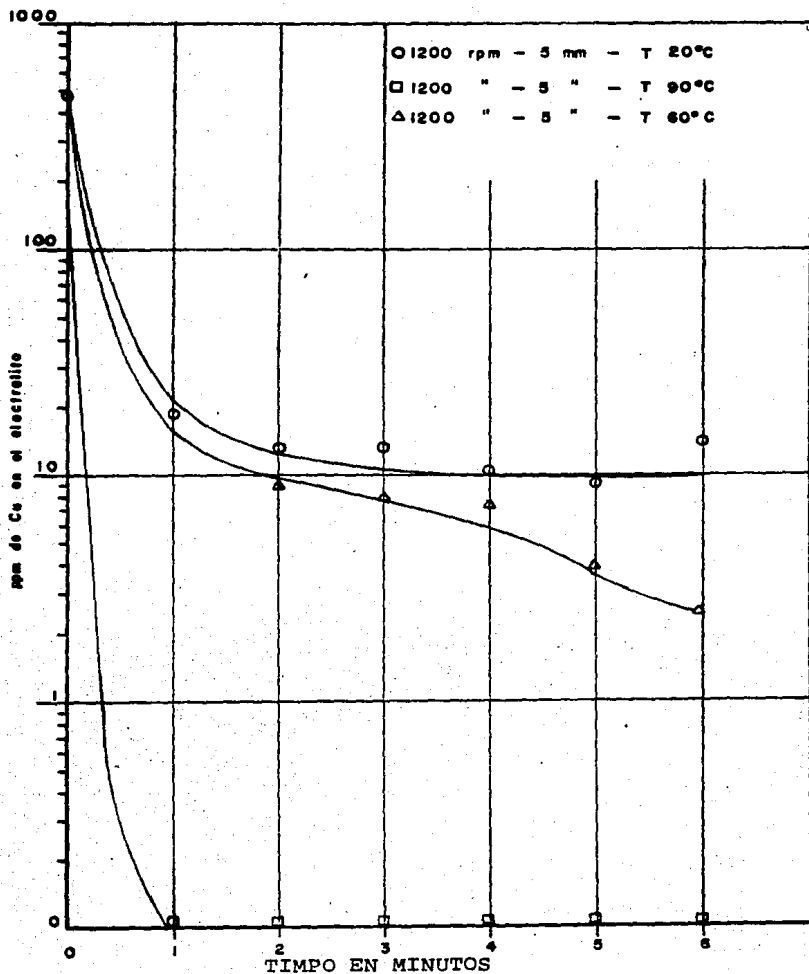
La concentración inicial de cadmio fué de 350 ppm. Se observa que para la temperatura de 20 °C, después de 2 minutos de operación, se ha logrado bajar la concentración de Cd hasta aproximadamente 35 ppm disminuyendo este valor hasta 25 ppm a los 4 minutos, manteniéndose constante hasta el final del experimento, sin embargo al aumentar la temperatura de cementación hasta 60 °C en el mismo tiempo de operación (2 min.) se tiene una concentración de cadmio de aproximadamente 17 ppm obteniéndose a los seis minutos de operación una concentración final de cadmio en el electrolito de aproximadamente 9 ppm, valor que se encuentra abajo del valor máximo permisible de Cd en el electrolito (10 ppm). Para 90 °C se observa que a los tres minutos de operación se tiene aproximadamente la misma concentración de Cd que al utilizar una temperatura de 60 °C sin embargo ésta concentración, para la temperatura de 90°C sigue decreciendo hasta tener a los 6 minutos de experimentación un valor aproximado de 4 ppm.

Los valores obtenidos de concentración de cadmio en el electrolito después de la cementación, son aceptables después de los 3 y 4 minutos de operación para las temperaturas de 90 y 60 °C respectivamente debido a que se encuentran por debajo del valor de concentración de Cd máximo permisible en el electrolito purificado (10ppm).

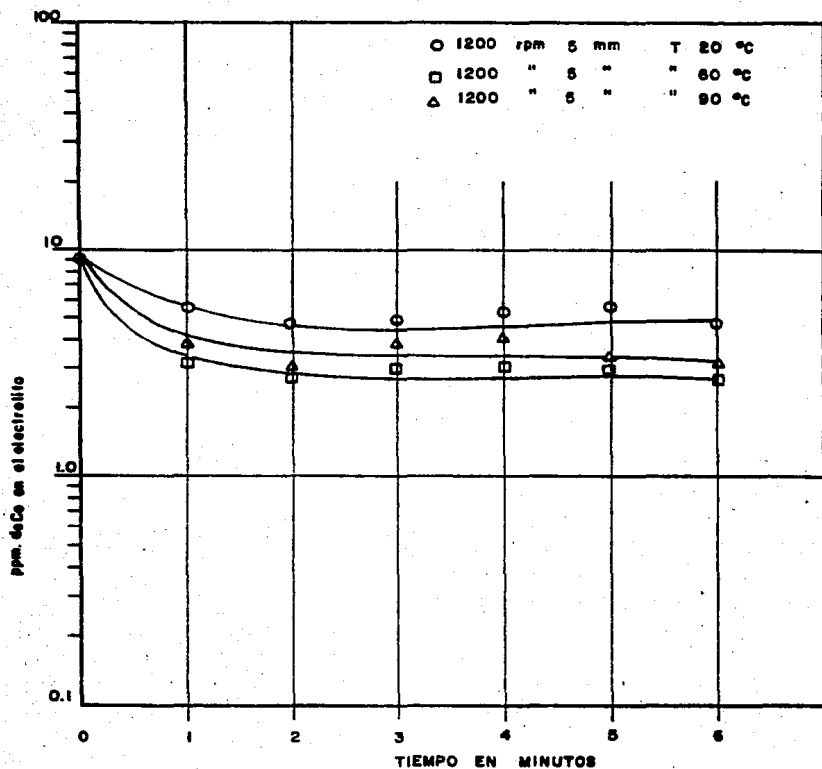
El argumento para explicar éste efecto es similar, como se dijo para el cobre, en el caso del Cd y Co, y es congruente que la cementación con granalla de zinc en un reactor oscilatorio siga el comportamiento propuesto en la ecuación 6 de la

Tabla N°15 Influencia de la temperatura en la concentración final de Co, Cu y Cd en la solución purificada, en función del tiempo, para una frecuencia de 1200 rpm y una amplitud de 5 mm, sin adición de algún agente químico extra.

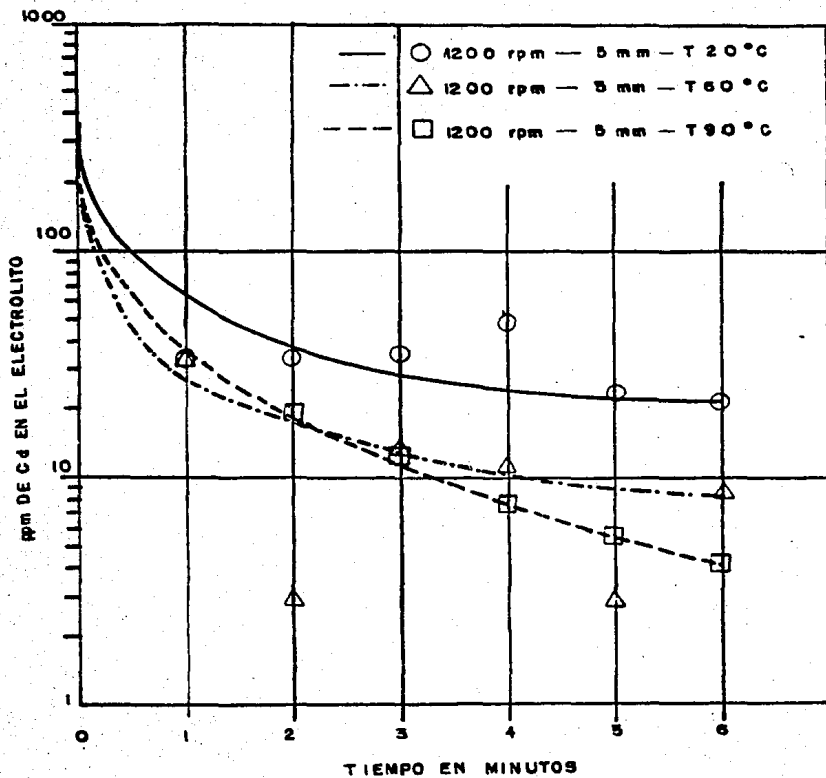
Temperatura (°C)	tiempo (min)	Cu (mg/l)	Co (mg/l)	Cd (mg/l)
20	1	18.8	5.6	30.6
	2	13.6	4.8	32.0
	3	13.6	5.0	33.6
	4	10.2	5.4	38.4
	5	9.6	5.6	25.6
	6	14.4	4.8	23.2
60	1	----	4.0	31.6
	2	9.2	3.0	38.0
	3	8.0	4.0	13.6
	4	7.6	4.2	11.2
	5	4.0	3.4	3.6
	6	2.6	3.0	8.8
90	1	0	3.4	34.0
	2	0	2.8	21.2
	3	0	3.0	13.6
	4	0	3.2	7.6
	5	0	3.0	5.0
	6	0	2.8	4.4



Gráfica N° 28. Variación de la concentración de Cu en el electrolito en función del tiempo, para tres temperaturas de operación en el reactor oscilatorio a 1200 rpm de frecuencia y 5 mm de amplitud, sin adición de agente químico.



Gráfica N°29 Variación de la concentración de Co en el electrolito en función del tiempo, para tres temperaturas de operación en el reactor oscilatorio a 1200 rpm. de frecuencia y 5 mm de amplitu, sin adición de agente químico.



Gráfica N°30. Variación de la concentración de Cd en el electrolito en función del tiempo, para tres temperaturas de operación en el reactor oscilatorio a 1200 rpm de frecuencia y 5 mm de amplitud, sin adición de agente químico .

página N° 105 , donde al aumentar la temperatura aumenta la velocidad de cementación. Si bien ésto no es privativo de la cementación en un reactor oscilatorio puesto que también ocurre en la cementación con polvo de zinc, se tienen tiempos de operación de seis minutos para el reactor oscilatorio, en comparación con 180 minutos aproximadamente (3 horas) para los procesos convencionales con polvo de zinc, como se ve en la tabla N°6, lo cual representa 30 veces menos en tiempo para la cementación.

A partir de la discusión anterior se tiene a 90 °C la temperatura óptima para la cementación, con granalla de zinc en un reactor oscilatorio, de Cu, Co y Cd puesto que como se observo en el caso del Cu y Cd se tienen valores finales de concentración abajo del límite máximo permisible y para el Co se encuentra en el límite.

f). _ Efecto de la adición de Sb_2O_3 (grado técnico).

En esta etapa se tienen ya los parámetros óptimos para disminuir la concentración de Cu y Cd en electrolito a niveles aceptables, en una operación no continua de cementación con granalla de zinc en un reactor oscilatorio; 1200 rpm de frecuencia, 5 mm de amplitud y 90 °C de temperatura. Ahora se estudia el efecto que tiene la adición de un promotor en la eliminación de Co, en una operación de cementación total, para las condiciones óptimas de operación ya mencionadas.

Se ensayaron dos adiciones de Sb_2O_3 grado técnico 10 y 20 mg de Sb_2O_3 /l de acuerdo a lo reportado en la literatura (28), por considerar a este compuesto menos peligroso que el As_2O_3 .

En la Tabla N°16 se tabulan los resultados de esta operación, representados en la gráfica N°31, en los cuales se muestra la variación de la concentración final de Cu, Cd, Co y Sb en la solución purificada, en función del tiempo de reacción para las condiciones óptimas.

En la gráfica N°31 se representa la variación de la concentración de Co y Cd en la solución purificada en función del tiempo de reacción al adicionar 10 y 20 mg de Sb_2O_3 /l. La con

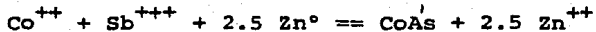
centración de Cu ya no se grafica puesto que ya no aparece en el electrolito después del primer minuto de operación como se observa en la Tabla N°16, para cualquiera de las concentraciones de Sb_2O_3 .

La concentración inicial de Co es de 8 ppm, alcanzándose una concentración de 3 ppm después de adicionar 10 mg de Sb_2O_3 /l y un minuto de reacción. Después de 6 minutos este valor se disminuye hasta alcanzar la concentración de 0.6 ppm. Esta cantidad se encuentra abajo del nivel máximo permisible de Co en electrolito (3 ppm). Sin embargo al adicionar 20 mg de Sb_2O_3 /l se observa una trayectoria similar para la curva anterior pero desplazada hacia abajo, Para cualquier tiempo de reacción pero constante la concentración de Co es menor para el caso de la adición de 20 mg de Sb_2O_3 /l, el valor final alcanzado después de 6 minutos es la mitad del alcanzado al adicionar 10 mg de Sb_2O_3 /l.

En la misma gráfica, en el caso del cadmio, se parte de una concentración de 350 ppm, con adición de 10 y 20 mg de Sb_2O_3 /l, bajo las condiciones óptimas encontradas de frecuencia, amplitud y temperatura. Para la adición de 10 mg de Sb_2O_3 por litro se observa un valor de concentración de 10 ppm después de 3 minutos, mientras que al adicionar 20 mg de Sb_2O_3 /l se alcanzó un valor menor (8 ppm) tan solo en dos minutos. Sin embargo a los seis minutos de experimentación se observa una coincidencia aproximada de las tres curvas, cuya variación entre ellas es de 5 a 7 ppm de Cd.

La adición de Sb_2O_3 no tiene un efecto tan marcado para la cementación de Cd como en el caso del Co.

El efecto benéfico de la adición de Sb_2O_3 en la cementación de Co se puede explicar debido a la formación de un compuesto del Co con el antimonio que permite su rápida eliminación hasta valores aceptables para la electrolisis del zinc. La reacción propuesta en la literatura (13) es la siguiente:

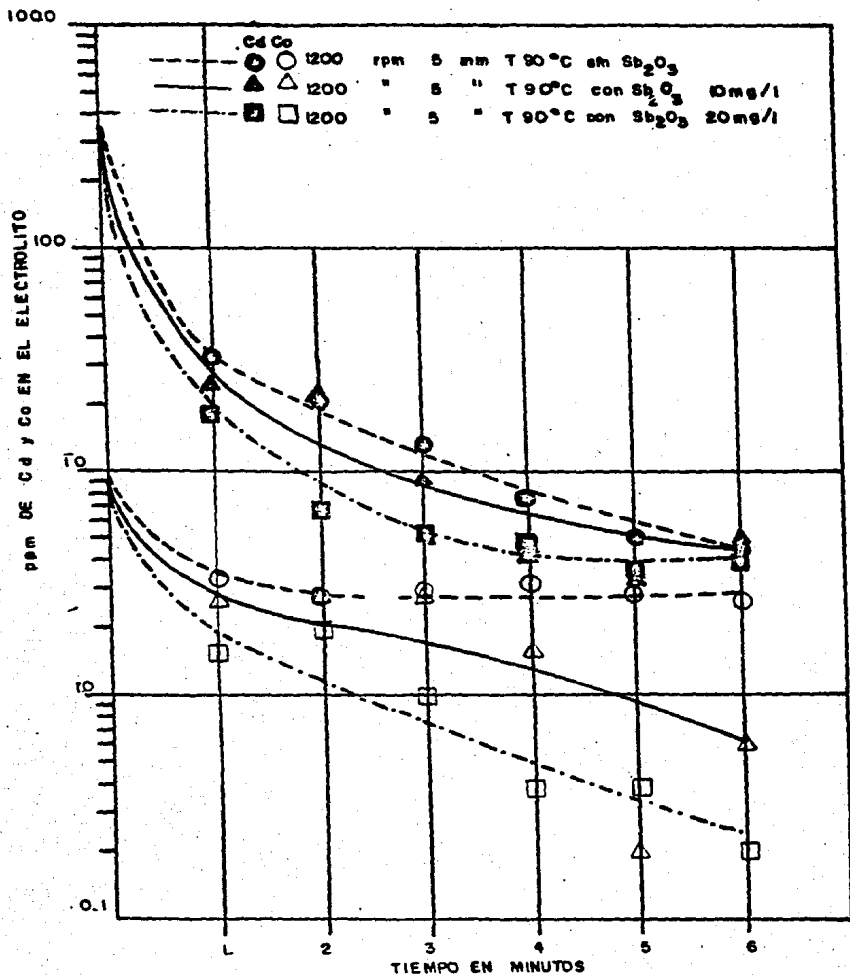


y va de acuerdo con los valores obtenidos bajo las condiciones de experimentación investigadas.

De la Tabla N°16 se observa que la concentración de Sb en el electrolito con adición de Sb_2O_3 , comparada con la operación sin adición, se encuentra muy cercana. Prácticamente no se aumento la concentración de antimonio por este efecto, resultando valores de concentración de Sb dentro del intervalo máximo permisible (0.2-0.5 ppm) para la electrólisis del Zn, aspecto muy favorable debido a que se evita la utilización de As_2O_3 , que lleva un riesgo de contaminación mayor que el uso de Sb_2O_3 en la operación de cementación, obteniéndose mejores condiciones de trabajo y seguridad en ésta etapa.

Tabla N°16. Influencia del antimonio en la concentración final de Cu, Co y Cd en la solución purificada en función del tiempo para 1200 rpm de frecuencia, 5 mm de amplitud, $t = 90^{\circ}\text{C}$ sin adiciones y con adición de 10 mg de Sb_2O_3 y 20 mg de Sb_2O_3 .

Concentración de Sb (mg/l)	Tiempo (min)	Cu	Co (mg/l)	Cd	Sb
0	1	0	3.4	34.0	0.200
	2	0	2.8	21.2	0.275
	3	0	3.0	13.6	0.011
	4	0	3.2	7.6	0.125
	5	0	3.0	5.0	0.100
	6	0	-2.8	4.4	0.200
10	1	0	2.8	26.0	0.150
	2	0	2.8	23.0	0.150
	3	0	3.0	9.8	0.125
	4	0	1.6	4.4	0.375
	5	0	0.2	3.0	0.011
	6	0	0.6	5.0	0.011
20	1	0	1.6	18.8	0.450
	2	0	2.0	7.0	0.011
	3	0	1.0	5.4	0.425
	4	0	0.4	4.6	0.250
	5	0	0.4	3.6	0.450
	6	0	0.2	4.6	0.325



Gráfica N° 31. Influencia del antimonio, en la concentración final de Cd y Co en el electrolito en función del tiempo para 1200 rpm de frecuencia, 5 mm de amplitud, T= 90°C sin adiciones y con adición de 10 mg de Sb_2O_3 /l y 20 mg de Sb_2O_3 /l.

CONCLUSIONES

Las condiciones óptimas para una cementación total en el reactor oscilatorio en operación no continua, son las siguientes:

Amplitud de oscilación	: 5 mm
Frecuencia de oscilación	: 1200 rpm
Temperatura del electro-lito	: 90 °C
Adición de trióxido de antimonio	: 20 mg/l
Consumo de granalla de Zn	: 5.8 g/l de solución
Tiempo de operación	: 3-6 minutos.

De acuerdo a los resultados anteriores, se observa que en la cementación de Cu, Co y Cd con granalla de zinc, en un reactor oscilatorio, la frecuencia tiene un efecto marcado durante los tres primeros minutos de operación, aumentando la velocidad de cementación con respecto al proceso convencional con polvo de zinc.

Con respecto a la amplitud, se observa que en el intervalo experimentado la amplitud no tiene un efecto tan marcado sobre la cementación de las impurezas mencionadas, probablemente debido a que la amplitud se encuentra relacionada sólo con la intensidad de la oscilación, mientras que la frecuencia se encuentra directamente relacionada con la energía proporcionada al sistema.

Al estudiar el efecto de la temperatura sobre la cementación en el reactor oscilatorio a frecuencia y amplitud fijas, se tiene por resultado un aumento en la velocidad de reacción, así como una mayor disminución de las impurezas en el electro-lito en la medida en que se aumenta la temperatura, lograndose, a una temperatura de 90°C para el caso de Cd y Cu, valores de concentraciones finales por abajo del máximo permisible, comparables con los del proceso convencional con polvo de zinc en tanques agitados.

En el reactor oscilatorio la operación de eliminación de las impurezas se realiza en un tiempo aproximado de tres minutos en comparación con 180 minutos (3 horas) aproximadamente para el proceso convencional por etapas, utilizando polvo de zinc, lo cual representa 30 veces menos tiempo para la cementación.

De los resultados obtenidos al utilizar Sb_2O_3 grado técnico, se muestra que a una temperatura de $90^\circ C$, en el intervalo de concentraciones experimentadas, se producen después del primer minuto de experimentación, valores de concentración de Co en electrolito por abajo del valor máximo permisible disminuyéndose hasta valores comparables con los obtenidos al utilizar polvo de zinc y As_2O_3 como promotor, con la ventaja del uso del Sb_2O_3 que es menos peligroso que el arsénico, a un tiempo de operación mucho menor (6 min) con las mismas posibilidades y menor contaminación, así como más seguridad en esta etapa del proceso.

Las concentraciones finales de Cu, Co, Cd y Sb obtenidas en éste trabajo son las siguientes:

Cu	:	0.1 ppm
Co	:	0.2 ppm
Cd	:	4.6 ppm
Sb	:	0.3-0.4 ppm

El consumo de granalla de zinc para el experimento completo, después de tratar 24 litros de solución fué de 5.38 g de granalla de zinc /l aproximadamente. Aunque no es posible realizar un balance de materia completo con respecto al zinc, debido a que se utilizó una operación no continua y parcial sólo para la etapa de purificación, el valor promedio obtenido es comparable con los datos reportados en la literatura (24) 8-10 g de Zn/l y es ligeramente menor a éste. Con lo cual se obtiene una ventaja sobre el proceso convencional. Este consumo de zinc puede ser disminuido aún más al utilizar una operación continua como se menciona en la literatura. (28).

Por lo tanto la cementación con granalla de zinc en el reactor oscilatorio es un proceso que tiene posibilidades de utilización a nivel industrial y que presenta como ventajas sobre el proceso convencional, las siguientes:

- Disminución del tiempo de operación.
- Utilización de un agente "promotor" menos contaminante dando por resultado mayor seguridad y menor contaminación en esta etapa del proceso.
- Disminución del consumo de zinc.
- Uso de un equipo más sencillo, con la consecuente disminución de espacio utilizado en la planta.

Recomendación para trabajos futuros.

- 1.- Utilización del reactor oscilatorio en operación continua.
- 2.- Duplicar el volumen del reactor ó utilizar dos tubos reactores.
- 3.- Realizar un análisis del tipo de cementado obtenido, estructura, composición, etc.
- 4.- Conectar un sistema que incorpore el reactor oscilatorio junto con una celda electrolítica, así como con accesorios (filtros, hidrociclones), para ver cual es la influencia de la solución purificada en el reactor sobre las características del zinc depositado y sobre las variables del proceso de deposición, para establecer un balance de masa del zinc consumido.
- 5.- Utilización no de un electrolito preparado en el laboratorio, sino de un electrolito industrial.
- 6.- Posibilidad de utilizar el reactor oscilatorio en otros sistemas de cementación, (Cu, Ag, Au).

BIBLIOGRAFIA

- 1).- Ornelas T. J. : Verhalten eines nach dem Wirbelsichtverfahren gewonnenen Zinkblende-Röstkonzentrates bei der electrolytischen Zinkgewinnung nach dem Giessche Verfahren. Studium-Arbeit. Universität Clausthal (1980) R.F.A.
- 2).- C.B. Gill: Nonferrous Extractive Metallurgy. John WILEY & Sons, Inc. USA, (1980), pag. 211-217, 221-234, 249-254.
- 3).- Krüger J. Püllenbergr R.: Überlegungen zum Eisenproblem bei der hydrometallurgischen Zinkgewinnung. Erzmetall, 34 (1981) pag. 380-387.
- 4).- T.N. Andersen, R.C. Kerby, T.J. O'Keefe.: Control Techniques for industrial Electrodeposition from Aqueous Solutions. Journal of Metals 37. (1985) N°1 , pag.36-43.
- 5).- A.R. Burkin.: Topics in non-ferrous Extractive Metallurgy Blackuell Scientific Publications London (1980) pag.104-130.
- 6).- C.A. Sutherland: Process Evolution in the Zinc and Lead - Industries Journal of Metals. 37. (1985) N°8. pag.46.
- 7).- E.Van Den Neste.: Metallurgie Hoboken-Overpelt's Zinc --- Electrowinning Plant CIM Bulletin. (1977) August. pag. - 173-185.
- 8).- G. Contreras.: Estudio de los Parametros para la precipitación del Fierro de Soluciones que Seran Tratadas en el Proceso Piro-Hidro-Electrometalurgico del Zinc. Tesis (1986) Fac. Química. UNAM.
- 9).- A.R. Gordon. R.W. Pickering.: Improved Leaching Technologies in the Electrolytic Zinc Industry . Met. Trans.- B. vol. 6B. March. (1975) pag. 43-52.
- 10).- R.N. Honey. R.H. Watson.: Cominco's New Zinc Electrolytic and Melting Plant at Trail, B.C. J. Met. 37 (1985). August. pag. 47-50.
- 11).- L. Painter.: The Electrolytic Zinc Plant of Jersey Miniere Zinc Company at Clarksville, Tennessee. Lead-Zinc-Tin '80, TMS-AIME World Symposium on Metallurgy & Environmental Control. USA, (1980), pag.124-143.

- 12).- B. Rodier: The Canadian Electrolytic Zinc Sulphate Solution Purification Process and Operating Practice --- A Case Study, Lead-Zinc-Tin '80, TMS-AIME, World Symposium on Metallurgy & Environmental Control. USA, (1980), pág. 144-156.
- 13).- S. Fugleberg, A. Jarvinen and V. Sipila: Solution Purification at The Kokkola Zinc Plant. Lead-Zinc-Tin '80, TMS -AIME, World Symposium on Metallurgy & Environmental Control. USA. (1980), pág. 157-171.
- 14).- J.A.Andre, R.J. Delaux: Production of the Electrolytic Zinc at the Balen Plant of S. A. Vieille-Montagne. AIME World Symposium of Mining & Metallurgy, Lead & Zinc, (Volume II, Extractive Metallurgy of Lead & Zinc), USA, (1970), pág. 178-197.
- 15).- E. Moriyama, Y. Yamamoto: Akita Electrolytic Zinc Plant and Residue Treatment of Mitsubishi Metal Mining Company Ltd. AIME World Symposium of Mining & Metallurgy, Lead & Zinc, (Volume II, Extractive Metallurgy of Lead & Zinc), USA, (1970), pág. 198-22.
- 16).- G. Steintveit: Electrolytic Zinc Plant and Residue Recovery, Det Norske Zinkkompany. AIME World Symposium of Mining & Metallurgy, Lead & Zinc, (Volume II, Extractive Metallurgy of Lead & Zinc), USA, (1970), pág. 223-246.
H.R. Wuthrich, A von Ropenack: The Electrolytic Zinc Plant of Ruhr-Zink, GMBH. AIME World Symposium of Mining & Metallurgy, Lead & Zinc, (Volume II, Extractive Metallurgy of Lead & Zinc), USA, (1970). pág. 247-268.
- 17).- T. De Michelis, F. Gnesotto: The Porto Marghera Electrolytic Zinc Plant of Monteponi e Montevecchio. AIME World Symposium of Mining & Metallurgy, Lead & Zinc, (Volume II, Extractive Metallurgy of Lead & Zinc), USA, (1970), pag. 269-307).
- 18).- O.H. Banes, R.K. Carpenter, C.E. Páden: Electrolytic --

Zinc Plant of American Zinc Company. AIME World Symposium of Mining & Metallurgy, Lead & Zinc, (Volume II, Extractive Metallurgy of Lead & Zinc), USA, (1970), pág. 308-328.

- 20).- M.S. Blaser, T. O'Keefe.: Screening Desing Test for Cobalt Cementation of Zinc Electrolyte. Met. Transactions B Vol 14 B, December, (1983), pág. 645-655.
- 21).- R.R. Knobler, T.I. Moore, R.L. Capps.: The Ney Zinc Electrolysis and Residue Treatment Plant of The National Zinc Company. Erzmetall, 32 (1979) 3, pág. 109-158.
- 22).- Gutiérrez A.: Comunicación personal, Planta de Zinc Electrolítico, San Luis Potosí, México.
- 23).- M. Esna-Ashari, R. Nissen.: Einsatz des Schwingsreaktor in der Zinklaugen reinigung. Erzmetall 31 (1978) pág. 170-175.
- 24).- A. Pescetelli, S. Cammi.: Zinc Electrolyte Purification by Fluidized Bed Reactors. Reffinatioverfahren in der Metallurgie, Internationales Symposium, Hamburg (1983), pág. 173-186.
- 25).- M. Götere, M. Gülbas, R. Kammel.: Einfluss von electrolytverunreinigungen auf das haftungsverhalten von electrolyticzink. Erzmetall 37 (1984), 6, pag. 289-297.
- 26).- G. Milazzo.: Electrochemistry. Elsevier Publishing Company. New York, (1963), p. 247.
- 27).- D. Melzner. et. al.: Selective Extraction of Metals by the Liquid Membrane Technique. Hydrometallurgy, Vol. 13 N°2 (1984), pág. 105-124.
- 28).- M. Esna-Ashari, et. al.: Zinklaugenreinigung im Schwingreaktor, Erzmetall 33 (1980), pág. 84 y sig.
- 29).- H.Y. Sohn. M.E. Wadsworth (Editors): Rate Processes of Extractive Metallurgy. Plenum Press, N.Y. (1979), pág. 197-243.

- 30).- F. Pawlek. Metallhüttenkunde; Walter de Gruyter. Berlin, New York (1983) pág. 105-109.
- 31).- D.R. Foshacht.T.J. O'Keefe.: The efect of certain impurities and their Interactions on Zinc Electrowinning. Met. Trans. B Vol 14 B (1983) pág. 645-655.
- 32).- D.R. Fosnacht, R.C.Kerby.T.J. O'Keefe.: Evaluation of -- Zinc Sulphate electrolytes containing certain impuri--- ties and additives by cyclic voltammetry. J. of Applied Electrochemistry 10 (1980), pág. 495-504.
- 33).- B.A. Lamping, T.J. O'Keefe.: Evaluation of Zinc Sulphate Electrolytes by Cyclic Voltammetry and Electron Microscopy. Met. Trans. B Vol 7B (1976), pág. 551-558.
- 34).- A. Gutierrez. et. al.: Efecto de Impurezas en la Electrolysis del Zinc. XVI Convención Nacional de la Asocia--- ción de Ingenieros de Minas Metalurgistas y Geologos de México. Mazatlan, Sin. México. (1985).
- 35).- M. Maja. N. Penazzi, R. Fratesi, G. Raventi.: Zinc Electrocrystallization from Impurity Containing Baths. J. - Electrochem. Soc. Vol. 129, N°12 (1983), pág. 2695-2700.
- 36).- D.J. Mackinnon, J.H. Brannen, R.C. Kerby.: The Effect of Cadmium on Zinc Deposit Estructures obtained from high purity industrial acid sulphate electrolyte. J. of A--- pplied Electrochemistry, 9 (1979) pág. 71-79.
- 37).- D.M. Liddell.: Handbook of Nonferrous Metallurgy, Part II Recovery of the Metals. Mc. Graw-Hill Com. N.Y. (1945), pág. 423-427.
- 38).- E. Rolia, J.E. Dutrizac.: The determination of free acid in Zinc Processing Solutions. Canadian Metallurgical -- Quarterly, Vol. 23, N°2 (1984), pág. 159-167.
- 39).- Raats Ch. M.S. et al.: Wierbelbettelektrolyse zur Entfernung von Metallen aus verbunnten Lösungen. Erzmetall 30 (1977), pág. 365-369.
- 40).- Kordosky. A. Editor.: The chemistry of metals recovery using LIX reagents. USA. (1978).

ANEXO # 1

Técnica de preparación de las muestras, para su lectura de concentración por medio de espectrofotometría de absorción atómica.

Elementos a analizar, Cu, Cd, Co, Ni, Sb, Ag, As, Fe, - Pb y Zn.

En el caso de muestras sólidas, se pesa 0.1 g de muestra secada en estufa a 130 °C durante tres horas, se pasa a un vaso de precipitados y se agregan 10 ml de HNO₃ concentrado con un calentamiento suave, agregando después 0.1 g de Clorato de potasio, como agente oxidante calentando suavemente hasta sequedad. Agregamos HCl concentrado y nuevamente calentamos hasta sequedad. Como parte final agregamos 10 ml de HCl 1:1 para llevar las sales a solución, después de hecha esta operación pasamos la solución a un matríz aforado de 100 ml y aforamos hasta la marca con agua destilada. Esta nos sirve como solución base para el análisis de todos los elementos arriba mencionados, realizando si se requiere diluciones a partir de ésta.

En caso de muestras líquidas, (licores de lixiviación, solución purificada), se toma una alícuota de 10 ml, la cual se pasa a un vaso de precipitados, después se calienta suavemente hasta llevarla a sequedad, se recupera con 10 ml de HNO₃ 1:1, llevandola de nuevo a sequedad y recuperandola con 5ml de HNO₃ 1:1 y 5ml de HCl 1:1, llevando ésto a un matríz aforado de 100 ml y aforando hasta la marca con agua destilada.

Las condiciones de operación del aparato de absorción atómica, son las siguientes*:

Elemento	Corriente Lámpara	Slit	Tipo Flama	Long. Onda	Soporte	Combustible
Ag	3.5 mA	0.5 nm	oxidante	328.1 nm	aire	acetileno
Cu	3.5 "	0.5 "	"	324.7 "	"	"
Cd	3.5 "	0.5 "	"	228.8 "	"	"
Co	7.0	0.2 "	"	240.7 "	"	"
Ni	3.5 "	0.2 "	"	232.0 "	"	"
Sb	10 "	0.2 "	"	217.6 "	"	"
As	-----	1.0 "	"	193.7 "	Óxido nitroso	"
Fe	5.0 "	0.2 "	"	248.3 "	aire	"
Pb	-----	1.0 "	"	217.0 "	"	"
Zn	5.0 "	1.0 "	"	213.9 "	"	"

Analytical Methods for Flame Spectroscopy, Varian, Australia, (1979).