



11

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**OBTENCIÓN DE CLORURO FERROSO
MEDIANTE DESPOJO GALVÁNICO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA

LUIS SOTO CASTRO



MÉXICO, D.F.



2002

**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

Paginación

Discontinua

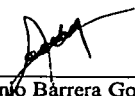
Jurado asignado:

Presidente **M. en C. Natalia Elvira de la Torre Aceves**
Vocal **Dra. Rosa Elva Rivera Santillán**
Secretario **Dr. José Antonio Barrera Godínez**
1er. Suplente **I.Q. Martín Rivera Toledo**
2do. Suplente **I.Q.M. José Luis García Villalobos**

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 212, Edificio D Facultad de Química, Ciudad Universitaria

Asesor



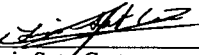
Dr. José Antonio Barrera Godínez

Supervisor Técnico



M. en C. Arturo Ortega Rodríguez

Sustentante



Luis Soto Castro

*A mis padres Enrique y Elisa
Por toda la confianza, apoyo y cariño que
me han brindado en toda mi vida, a ellos con amor*

A mis hermanos Marisa, Esther, Gabriela y Enrique.

*A mis amigos Noé Israel Figueroa García
y Carlos A. Suárez Roa*

*A mis compañeros de generación: Verónica
Martínez, José Jorge Ruiz, Lázaro Alejandro
López, Jorge Sergio Téllez, Carlos González,
Edgar Orofre, Ventura Becerril y Arturo
Chong.*

*A mis compañeros de primer semestre:
Paola A. Quintero Reyes, Alejandro Colín,
Wilson Maya, Cecilia, Chay, Teresa y Rosaura*

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. José Antonio Barrera Godínez, porque sin su apoyo y esfuerzo no hubiera sido posible la realización de este trabajo.

A la Dra. Rosa Elva Rivera Santillán por su valiosa ayuda en la realización de este trabajo.

A la M. en C. Natalia Elvira de la Torre Aceves por su apoyo y cooperación a lo largo de todos mis estudios profesionales.

Al M. en C. Arturo Ortega Rodríguez por su colaboración en el desarrollo de este trabajo.

A José Enrique Hingosa Patiño y Pedro Cabrera Juárez del taller de Manufactura Mecánica por su asesoramiento y fabricación de partes diversas del equipo utilizado.

Al I. Q. M. Ciro Márquez, Cesar Angeles y Lilia Longinos por las facilidades para realizar los análisis químicos necesarios.

A todos los profesores que de alguna u otra forma intervinieron en mi formación académica.

A todos ellos gracias.

RESUMEN

La presencia de hierro tanto en las materias primas como en los residuos de la industria hidrometalúrgica del zinc, aluminio y otros metales es un problema permanente ya que reduce la eficiencia en la electrodeposición [1], por lo que se tiene que eliminar mediante la precipitación como jarosita, goethita o hematita [2]. En estos procesos se elimina al hierro eficazmente, los residuos contienen impurezas que se pueden disolver al almacenarlos en tiraderos, presas, etc., lo que llega a perjudicar severamente el medio ambiente [3]. El despojo galvánico es una alternativa viable para la eliminación del hierro de soluciones acuosas. Aunque dicho proceso solo ha sido evaluado en laboratorio, de resultados anteriores se ha demostrado su validez para la continuidad de su investigación [4].

El despojo galvánico consiste en aprovechar el potencial electroquímico de una aleación o metal puro en forma sólida para reducir a un metal noble contenido en fase orgánica, y así ser recuperado como un depósito sobre la misma superficie del reductor o como ion en una solución despojante.

En este trabajo se proyecta construir un dispositivo de flujo continuo para el despojo galvánico, y demostrar que el despojo galvánico es un proceso que se puede utilizar para evitar la producción de jarosita. El Fe (III) se elimina de una disolución de sulfato de zinc con alto nivel de impurezas mediante la extracción con ácido di(2etil-hexil) fosfórico (DEHPA), una vez en fase orgánica, el Fe (III) se reduce a Fe (II) usando granalla de zinc como reductor y se despoja simultáneamente en una disolución de ácido clorhídrico. Bajo estas condiciones el zinc se mantiene en fase orgánica, mientras que el hierro se transfiere a la fase acuosa para lograr producir una disolución saturada de cloruro ferroso.

CONTENIDO

SECCIÓN		PÁGINA
	Lista de Tablas	IV
	Lista de Figuras	V
	Lista de Símbolos	VI
1	INTRODUCCIÓN	
1.1	EL PROBLEMA DEL HIERRO EN LA HIDROMETALURGIA DEL ZINC	1
1.2	EL PROCESO DE DESPOJO GALVÁNICO	2
1.3	OBJETIVO	4
2	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	
2.1	HIDROMETALURGIA DEL ZINC	5
2.2	PROCESOS DE SEPARACIÓN DE HIERRO	7
2.3	EXTRACCIÓN POR SOLVENTES	14
2.4	DESPOJO GALVÁNICO	19
3	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	
3.1	REACTIVOS	26
3.2	DESCRIPCIÓN DEL DISPOSITIVO	26
3.3	PRUEBAS PRELIMINARES	31
3.4	PRUEBAS DEFINITIVAS	32
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
4.1	EXPERIMENTOS CON GRANALLA DE ZINC COMO REDUCTOR	34
4.2	EXPERIMENTO CON ACERO COMO REDUCTOR	41

5	CONCLUSIONES	45
6	BIBLIOGRAFÍA	46

LISTA DE TABLAS

TABLA		PÁGINA
3.1	Condiciones de los componentes del dispositivo	31
4.1	Concentraciones de hierro en el experimento con granalla de zinc	35
4.2	Porcentajes de extracción para el hierro y zinc	35
4.3	Índices de separación y estequiométrico	35
4.4	Concentraciones de hierro y zinc en el experimento con granalla de zinc y segundo reactor	40
4.5	Porcentajes de extracción para hierro y zinc con el segundo reactor	40
4.6	Índices de separación y estequiométrico	41
4.7	Concentraciones de hierro y zinc en el experimento con alambre de acero	41
4.8	Porcentajes de extracción e índice estequiométrico para el experimento con alambre de acero como reductor	42

LISTA DE FIGURAS

FIGURA		PÁGINA
1.1	Estructura del ácido di(2-etil hexil) fosfórico	3
2.1	Diagrama de flujo del proceso de producción electrolítica de zinc	6
2.2	Diagrama de flujo del proceso de precipitación de jarosita	9
2.3	Diagrama de flujo del proceso de precipitación de goethita	11
2.4	Diagrama de flujo para el proceso de precipitación directa de hematita	13
2.5	Porcentaje de extracción de varios metales	15
2.6	Proceso hidrometalúrgico usando extracción por solventes para la recuperación de metales de sus minerales	18
2.7	Límite de balance para el despojo galvánico	22
3.1	Diagrama de flujo del despojo galvánico	27
3.2	Diagrama del reactor de cargado. El flujo de salida de las soluciones acuosa y orgánica está controlado por la altura del vórtice	28
3.3	Diagrama del reactor de despojo galvánico simultaneo (1), donde las fases se mezclan por acción del agitador (3) y se derraman al asentador (2) donde son separadas. Todo el reactor se calienta a 40 C por el baño termoestático (4)	29
3.4	Diagrama del dispositivo experimental	31
4.1	Concentración de hierro en A ₁₂ a través del tiempo	36
4.2	Índice estequiométrico a través del tiempo en el experimento con granalla de zinc como reductor	38
4.3	Índice de separación a través del tiempo en el experimento con granalla de zinc como reductor	39
4.4	Concentración de hierro a través del tiempo	43

LISTA DE SÍMBOLOS

$[A]_{org}$	Concentración de A en fase orgánica
$[A]_{aq}$	Concentración de A en fase acuosa
D_i	Relación de distribución de soluto i
A	Flujo de fase acuosa
O	Flujo de fase orgánica
IE	Índice estequiométrico
$m_{Zn\text{ consumido}}$	Flujo másico de zinc consumido
$m_{Zn\text{ sal}}$	Flujo másico de zinc saliendo
$m_{Zn\text{ ent}}$	Flujo másico de zinc entrando
$C_i^{X,Y}$	Concentración de i en la fase X en flujo Y
CE	Coefficiente estequiométrico
IS	Índice de separación
R_i^X	Relación entre el contenido del componente i en la fase X y el contenido del mismo componente en ambas fases a la salida
m_i^X	Masa del componente i en la fase X
m_T	Masa total de i en ambas fases a la salida
r	Rapidez de despojo
W	Masa de reductor
v	Área superficial unitaria del reductor en cm^2/g
A_1	Flujo de electrolito de zinc impuro
A_3	Flujo de electrolito de zinc purificado

- O₂ Flujo de fase orgánica despojada de hierro
- O₄ Flujo de fase orgánica cargada de hierro
- A₁₀ Flujo de fase acuosa a la salida del reactor de despojo
- A₉ Flujo de fase acuosa recirculada al reactor de despojo
- A₁₁ Flujo de ácido clorhídrico
- A₁₂ Flujo de solución de cloruro ferroso producida

1 INTRODUCCIÓN

1.1 EL PROBLEMA DEL HIERRO EN LA HIDROMETALURGIA DEL ZINC

El hierro es una impureza común en los procesos hidrometalúrgicos de obtención de cobre, aluminio, uranio, zinc y otros metales [1]. Una vez que el mineral de zinc es oxidado y lixiviado se obtiene un licor impuro de donde se extrae el zinc electrolíticamente [2]. Dicho licor contiene de 30 a 150 g/L de Zn y de 1 a 10 g/L de Fe en medio ácido, debido a que se tiene en una concentración del 8% de zinc en la blenda, además de impurezas valiosas como cobre, níquel, arsénico, cadmio, cobalto, germanio y bismuto en concentraciones menores a 10 ppm [3]. El hierro debe ser eliminado del electrolito dado que disminuye la eficiencia de corriente durante la electrólisis. Para su eliminación se han utilizado diversas técnicas, como la precipitación de hidróxido de hierro, de jarosita, de hematita y de goethita [2]. El proceso de precipitación de jarosita es el de mayor importancia y tiene como desventaja la producción de precipitados dañinos para el medio ambiente ya que contienen impurezas como arsénico, cadmio y plomo clasificados como desechos tóxicos difíciles de reciclar o procesar y con bajo valor económico, e inclusive se deben que disponer en sitios especiales para su almacenamiento. La precipitación directa de hematita ha sido una opción viable pero tiene un alto costo de producción, siendo \$20.00 (US) más cara que la precipitación de jarosita debido al equipamiento necesario. Los residuos conteniendo jarosita son tirados al mar y su efecto no ha sido cuantificado. Debido a las restricciones y regulaciones ambientales cada vez más estrictas, el costo de la eliminación de los desechos aumenta constantemente. Debido a lo anterior, es importante encontrar alternativas amigables con el medio ambiente obteniendo un producto utilizable o

valioso a través de tecnologías de fácil instrumentación a los procesos hidrometalúrgicos existentes.

1.2 EL PROCESO DE DESPOJO GALVÁNICO

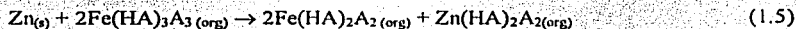
El uso de la extracción por disolventes se ha extendido ampliamente en el sector de la metalurgia extractiva y crecido en diversas direcciones [5]. Se han desarrollado nuevos extractantes y métodos de tratamiento innovadores para materias primas y residuos generados durante el procesamiento de metales.

El despojo galvánico es una técnica moderna basada en la extracción por disolventes para la eliminación de hierro de soluciones del proceso hidrometalúrgico del zinc, que consta básicamente de una etapa de cargado de la fase orgánica y una de despojo, siendo en ésta última donde se lleva a cabo una reacción electroquímica en fase orgánica que controla el proceso y favorece la transferencia de masa entre las fases acuosa y orgánica. El hierro se obtiene como una disolución concentrada de una sal de hierro (II). Para la reducción electroquímica de hierro puede utilizarse un reductor sólido metálico como chatarra de hierro o granalla de zinc.

El proceso de despojo puede realizarse de dos maneras diferentes: a) de manera separada, donde la reacción de reducción y la transferencia de masa entre las fases se realizan por separado y b) simultáneo, donde la reacción de reducción y el despojo a la fase acuosa ocurren en un mismo reactor.

En trabajos previos se ha estudiado el despojo galvánico utilizando una disolución de ácido sulfúrico para la obtención de sulfato de hierro [3,4], las reacciones son revisadas en el capítulo siguiente, el sulfato de hierro, aunque tiene aplicaciones industriales, cuenta con un mercado demasiado pequeño por lo que su producción a gran escala no es económicamente viable.

donde se asume que HA representa al DEHPA y que $\text{Fe}(\text{HA})_3\text{A}_3(\text{org})$ es la especie que se forma durante el cargado, así sumando las reacciones (1.3) y (1.4) se tiene la reacción neta probable de despojo galvánico en fase orgánica:



la reacción de intercambio entre ambas fases, siendo ácido clorhídrico la disolución despojante podría ser:



Todas las reacciones anteriores son para el caso en que se utilice granalla de zinc como reductor, en el caso del uso de chatarra de hierro las reacciones de intercambio entre las fases serán similares.

La reacción probable de despojo galvánico es:



1.3 OBJETIVO

Se demostrará que la producción de cloruro ferroso es posible mediante la técnica de despojo galvánico como una alternativa a los procesos existentes para la eliminación de hierro de electrolitos de zinc.

2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

2.1 HIDROMETALURGIA DEL ZINC

El zinc puede ser depositado electrolíticamente de soluciones acuosas y sales fundidas. Sin embargo, en la industria solamente se han utilizado ampliamente electrolitos acuosos (soluciones de sulfato de zinc en ácido sulfúrico diluido). Otros procesos propuestos como la producción electrolítica de polvo de zinc no han tenido importancia industrial. La producción electrolítica de zinc (electrobeneficio) a partir de soluciones de sulfato de zinc en ácido sulfúrico ha sido desarrollada en las últimas décadas. Aproximadamente el 80% de la producción mundial total en nuestros tiempos se obtiene por este proceso, sin embargo existe un gran número de problemas que deben ser resueltos hoy en día, principalmente en la preparación de electrolitos puros.

Como en el proceso pirometalúrgico, la electrólisis industrial de zinc utiliza materiales oxidados como materia prima. La más importante es el calcinado de zinc proveniente del tostado de la blenda. Para asegurar una rápida disolución del calcinado, el proceso de tostación usado debe conservar el tamaño de partícula fino del concentrado obtenido por flotación. El óxido de zinc comercial puede ser usado directamente y solo debe ser tratado previamente si contiene impurezas que tengan un efecto dañino a la electrólisis. El óxido obtenido por tostado debe ser molido para mejorar la solubilidad. Cuando se utilizan las materias primas típicas, el proceso electrolítico de obtención de zinc consiste en las siguientes etapas (figura 2.1):

- a) Tostación
- b) Lixiviación
- c) Purificación del licor
- d) Electrólisis
- e) Fundición.

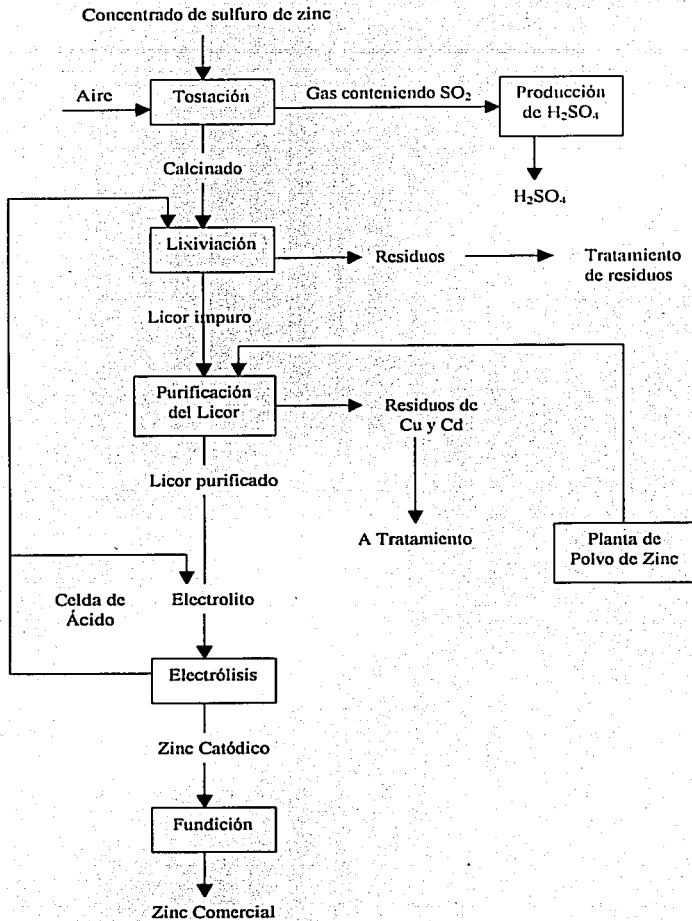


Figura 2.1. Diagrama de flujo del proceso de producción electrolítica de zinc.

El mayor problema que se encuentra en la lixiviación y en la purificación del licor es la separación del zinc y el hierro. En procesos recientes, la lixiviación con grandes

concentraciones de ácido ha sido desechada. De esta forma, el calcinado y el ácido (electrolito agotado) son añadidos simultáneamente a tanques de lixiviación, la cantidad de ácido debe ser la exacta requerida para disolver el óxido de zinc. Se pueden obtener altas disoluciones de zinc solamente con concentrados con contenido menor o igual al 3% Fe. El hierro en concentraciones mayores es disuelto en la misma extensión que el zinc. En los procesos de precipitación de hierro, los residuos sólidos obtenidos contienen alrededor de 20% Zn y 30% Fe. De cualquier manera, como resultado de la tostación, parte del zinc en el calcinado se encuentra en forma de ferrita de zinc ($ZnFe_2O_4$), la cual solo puede ser disuelta a altas concentraciones de ácido (50-150 g H_2SO_4/L). La máxima disolución del zinc y otras impurezas valiosas como cobre y cadmio requieren el uso de concentraciones altas de ácido en el proceso de lixiviación. Por lo que la disolución casi completa del contenido del hierro en la blenda de zinc no se puede evitar. Como el hierro interfiere con el proceso de electrólisis, aun a bajas concentraciones, este debe ser precipitado de la disolución de sulfato de zinc obtenida.

2.2 PROCESOS DE SEPARACIÓN DE HIERRO.

2.2.1 Precipitación de hidróxido de hierro

La precipitación de hierro como hidróxido ha sido sustituida casi en su totalidad por tener una disolución pobre de zinc (85-88%). Generalmente el proceso se lleva a cabo en dos etapas.

La fracción de óxido de zinc se disuelve fácilmente mediante una lixiviación en una mezcla de disolución ácida de alta concentración (150-200 g H_2SO_4/L) y una disolución ácida producida por la precipitación del zinc (50 g H_2SO_4/L). En esta etapa del proceso se debe asegurar que las impurezas como el hierro, arsénico, antimonio y germanio sean retenidas en los residuos sólidos. Posteriormente se lleva a cabo una separación de los

sólidos dando como resultado un licor impuro el cual se alimenta a la etapa de purificación y el residuo sólido rico en zinc se lleva a una segunda etapa de lixiviación en caliente. Una separación líquido sólido posterior produce un residuo sólido con un contenido de 5% de zinc y una disolución de zinc conteniendo 80 g/L de zinc junto con el hierro y otras impurezas como arsénico, antimonio germanio níquel y cobalto.

Después de la oxidación del ion Fe (II) a Fe(III) en la disolución obtenida en la segunda lixiviación, el hierro se precipita como hidróxido por la adición de calcinado de zinc. La precipitación comienza a pH de 2.6 y continua hasta por arriba de 5.0. Esto produce una disolución con hierro residual de 10-20 mg/L. Debido a que la precipitación del hierro causa que el arsénico, germanio y zinc sean coprecipitados por adsorción, en este proceso la disolución de zinc no es satisfactoria.

2.2.2 Precipitación de jarosita

En el proceso de precipitación de jarosita se precipita un compuesto de Fe (III) del tipo $X[Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]$. Añadiendo un metal alcalino o iones amonio, X puede ser los cationes H_3O^+ , Na^+ , K^+ o NH_4^+ . El proceso fue desarrollado de manera independiente entre 1960 y 1965 en varias plantas de zinc alrededor del mundo.

Las ventajas de los precipitados de jarosita sobre el hidróxido de hierro son las siguientes:

- a) Son casi insolubles en ácido sulfúrico
- b) Tienen alto contenido de hierro, por lo que la cantidad de precipitado es menor
- c) Tienen mejores propiedades para la filtración.

De cualquier manera, los precipitados de jarosita no absorben las impurezas efectivamente, así que el efecto total del proceso de purificación no es eficiente.

Los cationes necesarios para la precipitación son añadidos al licor en forma de sulfatos.

En la práctica usualmente se utiliza sulfato de amonio que precipita jarosita de amonio.

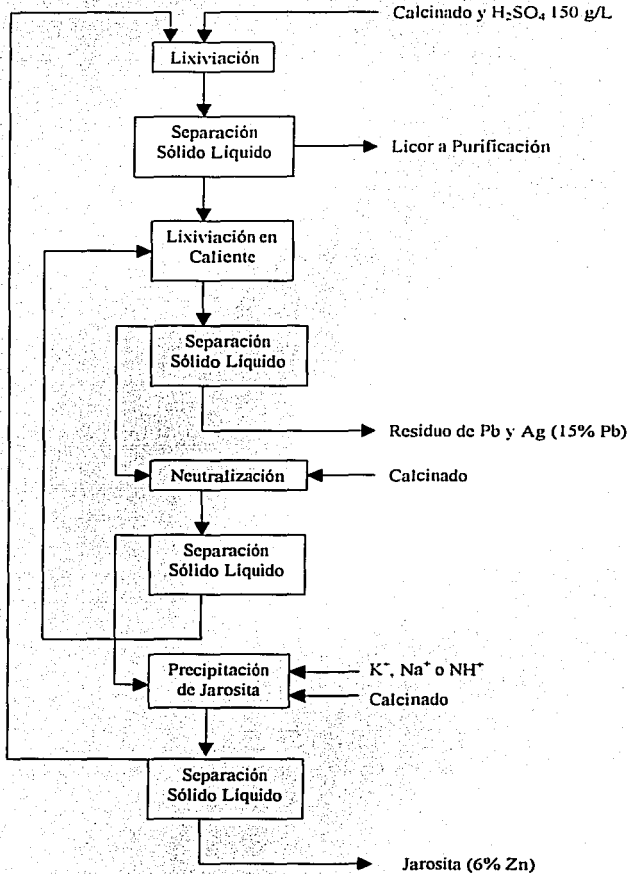
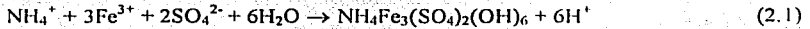


Figura 2.2. Diagrama de flujo del proceso de precipitación de jarosita

La semirreacción para la formación de jarosita con sulfato de amonio es



El diagrama de flujo del proceso de la jarosita es mostrado en la figura 2.2.

La precipitación de la jarosita comienza a $\text{pH} < 1$ y es completada a $\text{pH} = 1.5$. La formación de la jarosita y su precipitación es un proceso dependiente de la temperatura. Existen dos métodos industrialmente, la primera opera a temperatura por arriba de los 180°C y con una concentración de ácido relativamente alta (60-90 g H_2SO_4) resultando un alta rapidez de reacción, la segunda a temperaturas cercanas a 95°C y concentraciones bajas de ácido (5-10 g/L). El método a baja temperatura es el más usado por el bajo costo del equipamiento. La jarosita teóricamente contiene 37% de hierro y 13% de azufre como sulfato. En la práctica estos valores no son alcanzados debido a que el calcinado añadido para el control de pH no se disuelve completamente y añade impurezas a los residuos sólidos. Por esta razón, se lleva a cabo una lixiviación adicional, dando contenidos de zinc del 4-6% en el residuo. La disolución del zinc alcanza un 96-98% por el proceso de la jarosita. Mundialmente, la precipitación de la jarosita ha sustituido al proceso del hidróxido de hierro. Sin embargo, existen problemas causados por el hecho de que la jarosita contiene pequeñas cantidades de zinc soluble y debe ser depositado en sitios especiales para desechos.

2.2.3 Precipitación de la goethita

Como se muestra en el diagrama de flujo (figura 2.3), las primeras etapas del proceso de precipitación de la goethita son las mismas que en el proceso de precipitación de la jarosita. La disolución proveniente de una primera lixiviación en caliente se trata con concentrado de zinc. El zinc se disuelve reduciendo el hierro a su estado divalente y se precipita azufre elemental, así otros compuestos que no sean goethita no son precipitados al

final del proceso. El exceso de concentrado de zinc y el azufre elemental son reciclados al proceso de tostación.

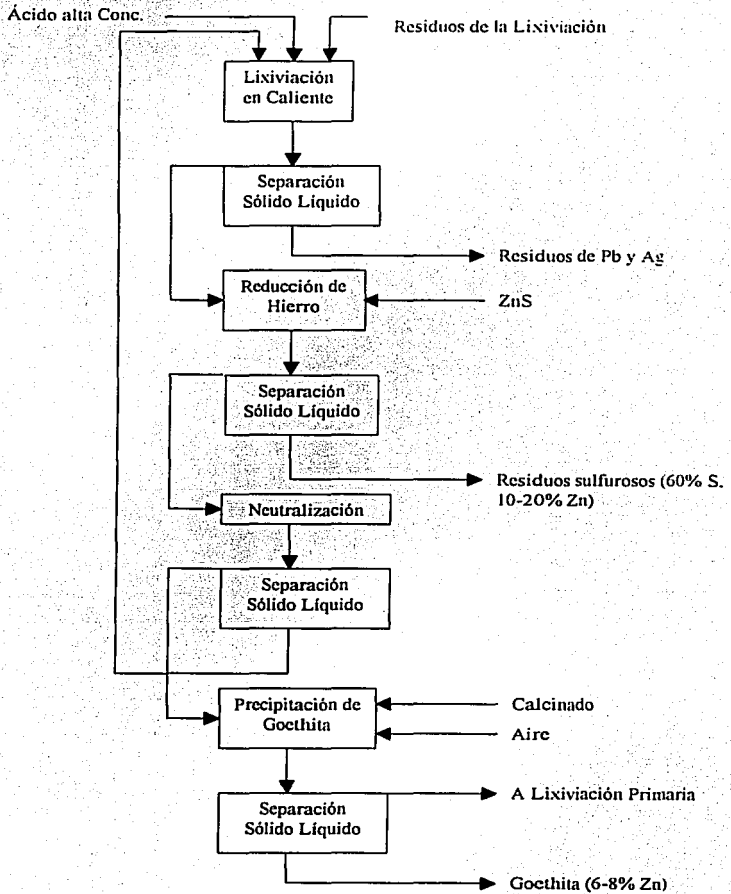


Figura 2.3. Diagrama de flujo del proceso de precipitación de la goethita

Alimentando oxígeno de una manera controlada precipita la goethita, FeO(OH) , a un pH de 2-3.5 y a una temperatura de 70-90 °C.

La ventaja de la precipitación de la goethita es que la cantidad de residuo que se produce es considerablemente menor a la obtenida por la precipitación de la jarosita. De cualquier manera la disolución de zinc es comparable al proceso de la jarosita, la disolución de cobre es baja (80% en lugar del 90%) y la de la plata es mayor (96% en lugar del 90%). La goethita producida, la cual contiene de 40-45% de hierro, siempre tiene pequeñas cantidades de sulfatos básicos, puede ser usada en el proceso de alto horno.

2.2.4 Precipitación directa de hematita

El proceso de la hematita fue desarrollado para que los residuos de la producción de zinc que contengan el hierro, sean obtenidos a costos moderados y sin problemas ecológicos. Éste difiere de otros procesos en que los residuos son sujetos a una lixiviación reductiva donde el agente reductor es mineral concentrado de zinc en exceso. El hierro III se reduce y el S^{2-} oxidado a azufre elemental. Los sólidos insolubles y el licor se calienta en autoclaves, causando que el azufre se funda y moje el exceso de blenda de zinc formando así pequeños pellets. Estos son enfriados, clasificados y alimentados al proceso de tostación donde se separa un residuo de plomo y plata de la disolución, el cual se manda a la planta de fundición. El licor se neutraliza con calcinado y el precipitado resultante es reciclado a la etapa de lixiviación reductiva. El cobre se precipita de la disolución de zinc y hierro por la adición de zinc (cementación), la disolución resultante se neutraliza con carbonato de calcio. Finalmente durante la etapa más importante del proceso, el tratamiento a presión en una autoclave a 200 °C con una presión de oxígeno de 10-15 bar, el hierro precipita como hematita (Fe_2O_3), la cual puede ser usada en la metalurgia del hierro. La disolución de zinc es reciclada a la etapa de lixiviación.

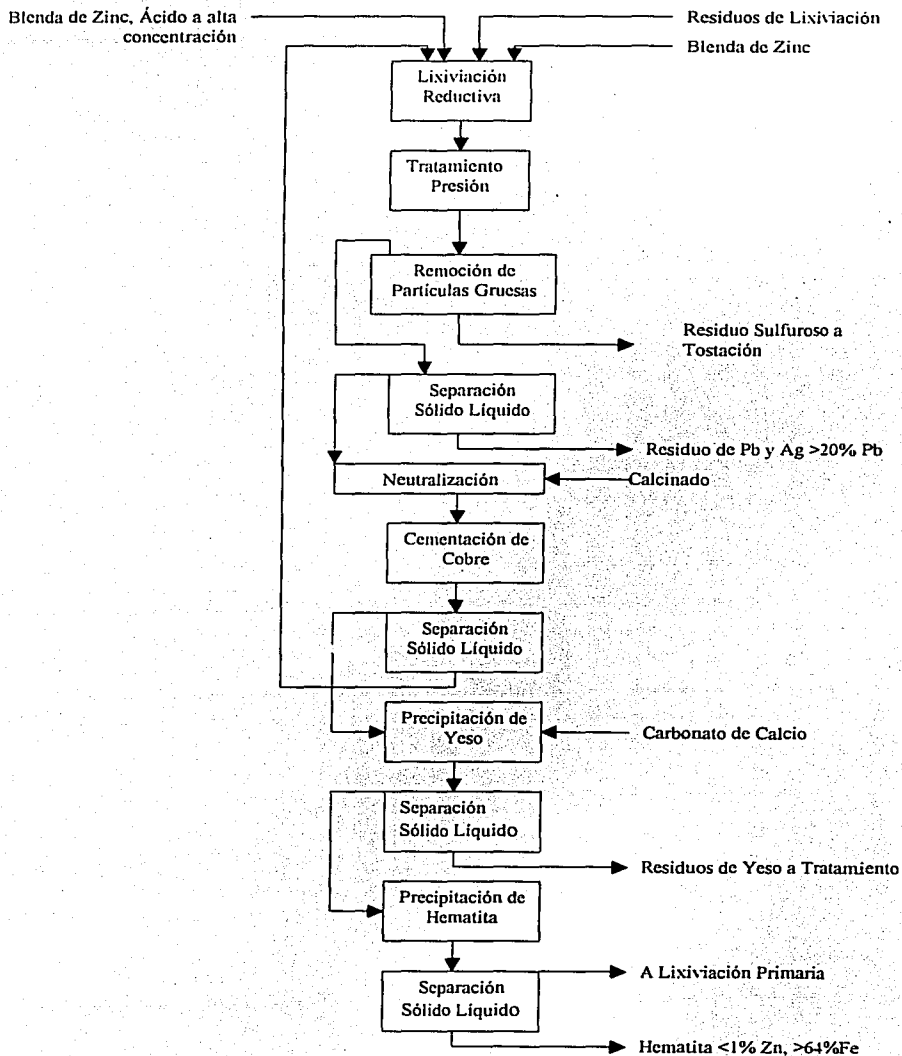


Figura 2.4. Diagrama de flujo para el proceso de precipitación directa de hematita

El yeso precipitado es desecado y puede ser usado como material en la industria de la construcción. La disolución de zinc y otros metales valiosos es comparable con los procesos de la jarosita y la goethita. Como el hierro es producido en la forma de un producto útil, no es necesario un espacio para su depositación, sin embargo, el alto costo y la complejidad de la tecnología necesaria restringen ampliamente el uso del proceso.

2.3 EXTRACCIÓN POR DISOLVENTES

La extracción por disolventes se usa en varias industrias químicas para producir compuestos químicos puros, productos farmacéuticos, biomédicos, orgánicos y metálicos, en la química analítica, purificación de residuos y también en investigación.

La extracción por disolventes involucra la distribución de un soluto entre dos fases líquidas inmiscibles en contacto una con otra. Un soluto A, el cual se disuelve inicialmente en solo uno de los dos líquidos, eventualmente se distribuye entre las dos fases. Cuando esta distribución alcanza el equilibrio, el soluto se encuentra en la fase acuosa en la concentración $[A]_{aq}$ y a la concentración $[A]_{org}$ en la fase orgánica. La relación de distribución del soluto

$$D = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}} \quad (2.2)$$

se define como “la relación entre la concentración analítica total de la sustancia en la fase orgánica y la concentración analítica total en la fase acuosa, usualmente medida al equilibrio”. Si un segundo soluto, B, está presente, la relación de distribución para los varios solutos puede ser indicada como D_A , D_B , y así sucesivamente. Si D_B es diferente de D_A , A y B pueden ser separados uno del otro por extracción por disolventes (en una o varias etapas).

Los solutos tienen diferentes solubilidades en diferentes disolventes debido a las variaciones de la fuerza de interacción entre las moléculas de soluto y las de disolvente. Así, en un sistema con dos disolventes inmiscibles o parcialmente miscibles, los diferentes solutos se distribuirán entre los diferentes disolventes. Esta es la base de la técnica de extracción por disolventes. Esta distribución se ilustra en la figura 2.5, donde se muestra el porcentaje de extracción en una disolución de DEHPA en keroseno de diferentes metales, el cual se obtiene cuando una muestra de acero inoxidable se disuelve en una disolución acuosa de ácido clorhídrico y se carga a la fase orgánica. El Mo, Zn y Fe(III) son extraídos fácilmente a concentraciones bajas de cloruro, y Cu, Co, Fe(II) y Mn a concentraciones intermedias, mientras que aun a altas concentraciones de cloruro el Cr y el Ni no son extraídos.

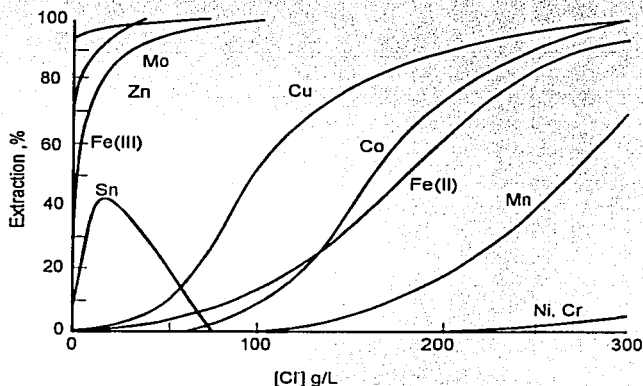


Figura 2.5. Porcentaje de extracción de varios metales.

La cinética de la extracción por disolventes está en función de la cinética de las reacciones químicas que ocurren en el sistema y la rapidez de difusión de las especies. Dado que ocurren cambios químicos drásticos en un catión metálico en una disolución

acuosa y en el extractante en la fase orgánica durante la extracción, la rapidez de reacción es más lenta en comparación con la rapidez de difusión, la cinética del proceso dependerá de la rapidez de las reacciones químicas más lentas.

En la mayoría de los procesos de extracción por disolventes de interés práctico, ambas fases orgánica y acuosa, son mezcladas eficientemente, por lo que el transporte de masa desde el seno de las fases a una región cercana a la intercara, puede ser considerado como instantáneo y la difusión en el seno de las fases puede ser despreciada. Sin embargo, la difusión puede tener una influencia apreciable en la cinética de extracción por disolventes. Por ejemplo, aun cuando ambas fases son agitadas vigorosamente, es posible describir la difusión interfacial asumiendo que existen dos pequeñas capas estancadas de espesor finito localizadas en ambos lados acuoso y orgánico de la intercara. Este modelo, es muy útil para describir la cinética de extracción cuando es controlada por difusión ocurriendo en la proximidad de la intercara.

2.3.1 Extracción por disolventes en la hidrometalurgia

El uso de la extracción por disolventes como una operación unitaria en la hidrometalurgia se ha extendido para una gran variedad de metales, aun cuando existen una amplia gama de materias primas, incluyendo minerales de baja ley, escorias, residuos y disoluciones acuosas diluidas. Esta tecnología desarrollada en los años 40 para la extracción de uranio de sus minerales y posteriormente para la recuperación de uranio y plutonio de los residuos de reactores nucleares, sigue siendo una técnica importante en nuestros días. El desarrollo de esta técnica, ha llevado a la aplicación en la extracción y recuperación de otros metales valiosos y la separación de elementos como tierras raras, zirconio y hafnio, niobio y tantalio que solo pueden ser separados en operaciones tipo "batch" con varios pasos de recirculación para obtener la pureza deseada. Gradualmente, la

extracción por disolventes se había aplicado a la recuperación de metales menos valiosos pero importantes, metales como cobalto y níquel, pero su uso se vió confinado a operaciones a pequeña escala.

Fue solamente después del desarrollo de reactivos ácidos selectivos en los años 60's que la extracción líquido-líquido fue aplicable comercialmente como operación unitaria en la hidrometalurgia y fue posible completarla con un proceso alternativo como la cementación. La extracción líquido-líquido es ahora una alternativa económica a la extracción pirometalúrgica, principalmente cuando el beneficio del mineral provee un concentrado difícil de fundir. La ruta alternativa hidrometalúrgica (figura 2.6), incluye la lixiviación del mineral que provee un licor que, después de la separación sólido-líquido necesaria, puede ser alimentado al circuito de extracción.

La extracción líquido-líquido ha sido usada por muchos años como una técnica de concentración en la química analítica; consecuentemente, es lógico que el uso de este tipo de compuestos orgánicos se haya empleado para el desarrollo de reactivos industriales. De cualquier manera, existen varios criterios que hay que tomar en cuenta para la instrumentación y requerimientos particulares de la hidrometalurgia:

1. La capacidad para transferir selectivamente el metal deseado a través de la intercara acuosa-orgánica en ambas direcciones.
2. La capacidad de reacción entre el ion metálico y el extractante.
3. La habilidad de la mezcla extractante-disolvente para funcionar eficientemente con la alimentación propuesta y la disolución despojante en términos de rapidez de operación y estabilidad.
4. La habilidad del extractante para actuar con máxima seguridad en la planta, con el personal y el medio ambiente a un costo mínimo.

5. La habilidad del proceso para interactuar con otras operaciones unitarias tanto antes (lixiviación) como después (beneficio) de la operación unitaria.

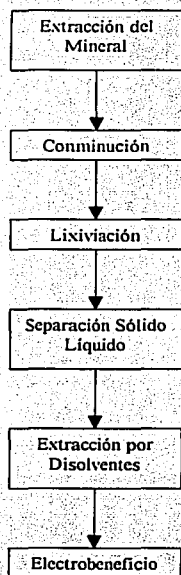


Figura 2.6. Proceso hidrometalúrgico usando extracción por disolventes para la recuperación de metales de sus minerales

2.3.2 Teoría de la extracción de metales.

Normalmente, las sales de metales se encuentran como especies hidratadas en fase acuosa, y así, son incompatibles con los disolventes orgánicos no polares usados en la extracción por disolventes. Así que para llevar a cabo una extracción, las especies deben ser modificadas para volverlas hidrofóbicas con procedimientos como (1) reacción del catión metálico con aniones para producir complejos neutros, (2) formación de un par iónico, y (3) sustitución de las moléculas de agua de hidratación por reactivos orgánicos solvatantes.

2.4 DESPOJO GALVÁNICO.

Recientemente se ha desarrollado el despojo galvánico que es esencialmente un proceso electroquímico, para proveer una tecnología alternativa para el despojo de cationes de disolventes orgánicos convencionales. Investigaciones previas han demostrado que metales sólidos son agentes reductores eficientes a pesar de la relativamente pobre conductividad eléctrica de los disolventes orgánicos. Así, el proceso involucra la presencia de tres diferentes fases, una sólida y dos líquidas para despojo galvánico simultáneo; y una fase orgánica y una sólida para despojo separado. El despojo químico ha sido usado en el proceso de extracción por disolventes, el despojo galvánico podría ser usado como un proceso de separación donde la separación convencional no es efectiva o económicamente viable. Las áreas donde hay una gran oportunidad de uso para el despojo galvánico son donde se involucra el tratamiento de residuos. El hecho de que el hierro es un elemento muy abundante y difícil de separar brinda un gran campo de acción para este proceso. Estudios anteriores han demostrado que varios parámetros como el contenido de agua, presión parcial de oxígeno y la temperatura tienen efectos significativos en la eficiencia del proceso de despojo separado.

El despojo galvánico ha proveído un proceso efectivo para la remoción de iones férricos de disoluciones orgánicas de DEHPA en pruebas a pequeña y escala semicomercial. En este proceso, un metal sólido reductor, como zinc o hierro, es usado para reducir Fe^{3+} a Fe^{2+} ; siendo la disolución del reductor la reacción anódica. La reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} es considerada como la reacción catódica.

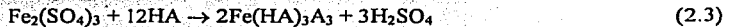
Se ha demostrado que el despojo galvánico simultáneo provee una eficiencia mayor para la remoción del hierro. De cualquier manera, las dificultades inherentes en el mezclado

y la separación de las tres fases –orgánico, acuoso y reductor- en el proceso simultáneo, favorecen al diseño de despojo separado.

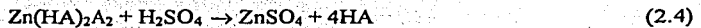
Los parámetros más dominantes parecen ser el contenido de oxígeno, la concentración de agua, temperatura, área superficial del reactor, pH de la disolución despojante y la relación A/O en la etapa de despojo separado. Anteriormente, estos parámetros han sido estudiados en el despojo galvánico con ácido sulfúrico como disolución despojante y DEHPA como disolución de extracción, las reacciones propuestas que toman lugar en este proceso son las siguientes:

Operación de cargado:

1. Cargado de hierro:



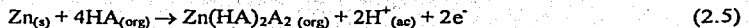
2. Despojo de zinc:



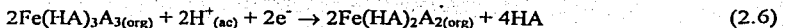
Operación de Despojo

1. Reducción de hierro:

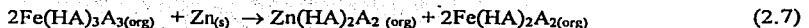
a) Reacción anódica:



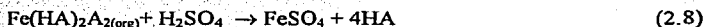
b) Reacción catódica:



Global:

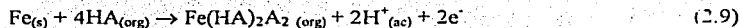


2. Despojo de hierro

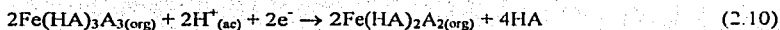


Dichos estudios han revelado que ambos modos de despojo, separado y simultáneo, pueden ser aplicados para remover hierro a niveles inferiores a las 80 ppm, además de que el hierro puede ser usado como reductor y los porcentajes deseados de despojo de hierro pueden ser alcanzados con la adición de 20 a 50 g/L de reductor. Las reacciones en el despojo propuestas para el uso de hierro como reductor son:

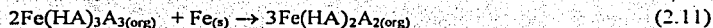
a) Anódica:



b) Catódica:



Global:



Se ha encontrado que las bajas temperaturas (40-50 °C) incrementan el porcentaje de remoción de hierro, así como relaciones A/O altas (2 a 2.5) y pH bajo (0.4). Además de que el proceso de despojo galvánico es fuertemente dependiente del área de reacción del reductor.

2.4.1 Variables dependientes de proceso

El proceso de despojo galvánico tiene muchas variables dependientes, como el índice estequiométrico y de separación, además de la rapidez del proceso.

2.4.1.1 El índice estequiométrico

El índice estequiométrico se define como la relación que existe entre la cantidad de reductor consumido en el proceso y la cantidad estequiométrica requerida,

$$IE = \frac{\text{Masa de reductor consumido}}{\text{Masa de reductor necesaria}} \quad (2.12)$$

el cual da una idea de la eficiencia de la reacción. Cuando el proceso de despojo consuma una cantidad de reductor cercana a la necesaria estequiométricamente, el proceso será más eficiente que cuando se consuma una cantidad mucho mayor a la necesaria, es decir, el despojo será más eficiente cuando el índice estequiométrico se aproxime a la unidad.

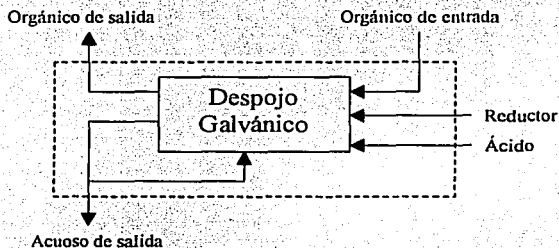


Figura 2.7. Límite de balance para el despojo galvánico

En el caso del proceso continuo con recirculación de disolución despojante, la cantidad de reductor consumido se calcula con base en el balance de masa ilustrado en la figura 2.7, para el caso de que se utilice zinc metálico, la cantidad de reductor consumido será

$$m_{Zn \text{ consumido}} = m_{Zn \text{ sal}} - m_{Zn \text{ ent}} \quad (2.13)$$

donde la masa de zinc a la salida, $m_{Zn \text{ sal}}$, es

$$m_{Zn \text{ sal}} = C_{Zn}^{\text{org sal}} O + C_{Zn}^{\text{acu sal}} A \quad (2.14)$$

donde $C_{Zn}^{org\ sal}$ es la concentración de zinc en el flujo de orgánico de salida, O es el gasto de orgánico, $C_{Zn}^{ac\ sal}$ es la concentración de zinc en el flujo de acuoso de salida y A es el gasto de acuoso a la salida; la masa de zinc que entra, $m_{Zn\ ent}$, se calcula como

$$m_{Zn\ ent} = C_{Zn}^{org\ ent} O \quad (2.15)$$

donde $C_{Zn}^{org\ ent}$ es la concentración de zinc en el flujo de orgánico de entrada y O es el gasto de orgánico de entrada. Sustituyendo las ecuaciones (2.14) y (2.15) en la ecuación (2.13) se tiene

$$m_{Zn\ consumido} = (C_{Zn}^{org\ sal} - C_{Zn}^{org\ ent}) O + C_{Zn}^{ac\ sal} A \quad (2.16)$$

La masa de reductor necesaria, $m_{Zn\ ent}$, está en función de la cantidad de hierro despojado, $m_{Fe\ desp}$, es decir

$$m_{Zn\ ent} = m_{Fe\ desp} CE \quad (2.17)$$

donde CE es el cociente estequiométrico de la reacción (2.7) que indica que por cada dos moles de hierro a reducir es necesaria una mol de zinc, es decir

$$CE = \frac{65.38\text{ g Zn}}{(2)(55.93\text{ g Fe})} = 0.58448 \quad (2.18)$$

y la masa de hierro despojado es la diferencia del contenido de hierro entre las corrientes orgánicas de entrada y salida,

$$m_{Fe\ desp} = (C_{Fe}^{org\ sal} - C_{Fe}^{org\ ent}) O \quad (2.19)$$

sustituyendo las ecuaciones (2.18) y (2.19) en la ecuación (2.17) y a su vez sustituyendo esta resultante y la (2.16) en la ecuación (2.12) se tiene que

$$IE = \frac{(C_{Zn}^{org\ sal} - C_{Zn}^{org\ ent}) O + C_{Zn}^{ac\ sal} A}{0.58448(C_{Fe}^{org\ sal} - C_{Fe}^{org\ ent}) O} \quad (2.20)$$

como se mencionó la ecuación (2.20) es para el caso de que se utilice zinc metálico como reductor, para el caso de hierro metálico como reductor, el IE se desarrolla de manera similar, dando como resultado

$$IE = \frac{(C_{Fe}^{org\ sal} - C_{Fe}^{org\ met})O + C_{Fe}^{ac\ sal}A}{0.5(C_{Fe}^{org\ sal} - C_{Fe}^{org\ met})O} \quad (2.21)$$

2.4.1.2 El índice de separación

De igual forma que el índice estequiométrico, el índice de separación, IS , nos indica la eficiencia del proceso en la separación de los diferentes componentes es sus diferentes corrientes a flujo continuo y está definido como

$$IS = \sqrt{\frac{R_{Fe}^{ac} R_{Zn}^{org}}{R_{Fe}^{org} R_{Zn}^{ac}}} \quad (2.22)$$

donde R_i^X es la relación entre el contenido del componente i en la fase X y el contenido del mismo componente en ambas fases a la salida, es decir,

$$R_i^X = \frac{m_i^X}{m_{Ti}} \quad (2.23)$$

donde m_i^X es la masa del componente i en la fase X y m_{Ti} es la masa total de i en ambas fases a la salida, así que para el sistema mostrado en la figura 2.7, las relaciones son de la forma

$$R_{Fe}^{ac} = \frac{C_{Fe}^{ac\ sal} A}{C_{Fe}^{ac\ sal} A + C_{Fe}^{org\ sal} O} \quad (2.24)$$

$$R_{Fe}^{org} = \frac{C_{Fe}^{org\ sal} O}{C_{Fe}^{ac\ sal} A + C_{Fe}^{org\ sal} O} \quad (2.25)$$

$$R_{Zn}^{ac} = \frac{C_{Zn}^{ac\ sal} A}{C_{Zn}^{ac\ sal} A + C_{Zn}^{org\ sal} O} \quad (2.26)$$

$$R_{Zn}^{org} = \frac{C_{Zn}^{org\ sal} O}{C_{Zn}^{ac\ sal} A + C_{Zn}^{org\ sal} O} \quad (2.27)$$

y sustituyendo las ecuaciones (2.24) a la (2.27) en la (2.22) se tiene

$$IS = \sqrt{\frac{C_{Fe}^{ac\ sal} C_{Zn}^{org\ sal}}{C_{Fe}^{org\ sal} C_{Zn}^{ac\ sal}}} \quad (2.28)$$

para el caso de que se utilice zinc metálico como reductor. Cuando se utiliza hierro como reductor, no se aplica el IS ya que únicamente se tiene hierro en disolución.

2.4.1.3 Rapidez de despojo

Debido a que el proceso de despojo galvánico es controlado por la reacción de reducción de hierro(1), es necesario conocer la rapidez con la cual ésta se realiza en la fase orgánica. Como una aproximación macroscópica de este parámetro se tiene una relación de la cantidad de hierro reducido con el área total del reductor.

$$r = \frac{(C_{Fe}^{org\ sal} - C_{Fe}^{ac\ sal}) O}{Wv} \quad (2.29)$$

donde W es la masa del reductor y v es el área superficial unitaria del reductor en cm^2/g .

3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

3.1 REACTIVOS

Para llevar a cabo la experimentación se utilizaron los siguientes reactivos:

- Disolución de sulfato de zinc y hierro proveniente de la lixiviación de zinc.
- Agua desionizada.
- Ácido clorhídrico al 36.8-38%.
- Ácido di(2-etil hexil) fosfórico (DEHPA).
- Disolvente orgánico SX-11 de Mining Chemicals Co.
- Granalla de zinc y alambre de acero.
- Disolución buffer de referencia, pH 4 y 7.

Se prepararon las siguientes disoluciones:

- HCl 1M, 140 y 176 g/L
- DEHPA al 30% en volumen en disolvente orgánico.

3.2 DESCRIPCIÓN DEL DISPOSITIVO

3.2.1 Diagrama de flujo

En la figura 3.1 se muestra el diagrama de flujo del sistema de despojo galvánico simultáneo, el cual consta principalmente de dos etapas: la primera, la carga de hierro de la disolución acuosa A_1 que contiene sulfato de zinc y sulfato férrico como impureza, a la disolución orgánica O_2 proveniente del despojo. En esta etapa se obtiene una disolución acuosa A_3 con un menor contenido de hierro y una disolución orgánica O_4 cargada del mismo. En la segunda etapa, O_4 es mezclada con granalla metálica que reduce al hierro en fase orgánica, y disolución acuosa de ácido clorhídrico que despoja el hierro a la fase acuosa, ambos procesos suceden simultáneamente. En esta etapa se obtiene la disolución

acuosa A_{10} que contiene cloruro ferroso, la cual es retroalimentada al despojo para su concentración (A_9), cuando es necesario, se alimenta la disolución de ácido clorhídrico A_{11} y simultáneamente se retira A_{12} , una vez despojada del hierro, O_2 es llevada nuevamente al cargado. La experimentación fue realizada en flujo continuo.

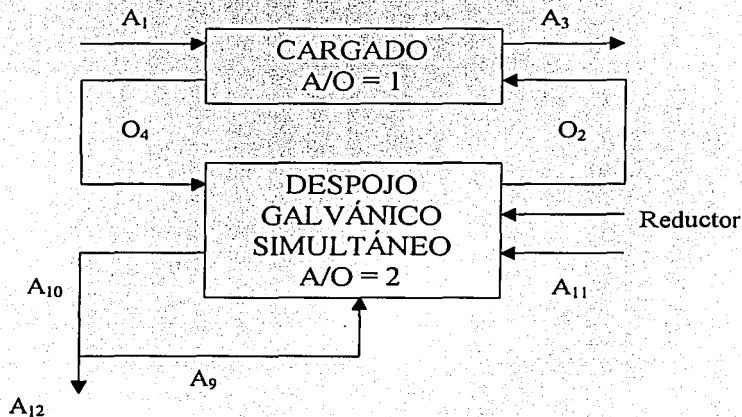


Figura 3.1. Diagrama de flujo del despojo galvánico.

3.2.2 Partes y Equipo

El dispositivo consta de dos reactores, el de cargado de hierro (figura 3.2) donde se mezclan las disoluciones A_1 y O_2 por medio de una propela, para el cargado de hierro a fase orgánica; y el reactor de despojo galvánico simultáneo (figura 3.3), el cual tiene en la parte central un recinto donde ocurren las reacciones de reducción y despojo, ambas fases se mezclan mediante una propela y un disco de plástico.

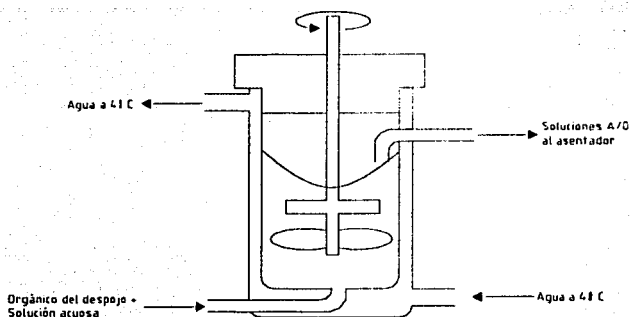


Figura 3.2. Diagrama del reactor de cargado. El flujo de salida de las soluciones acuosa y orgánica esta controlado por la altura del vórtice.

Las disoluciones son trasladadas por cuatro bombas peristálticas Cole-Parmer: dos modelo WZ1R057 de 6 a 600 rpm (bomba No. 2 y 3 de la figura 3.4), una alimenta el HCl y retira A_{12} , otra recircula la disolución acuosa A_9 del despojo; una bomba modelo 7553-20 de 6 a 600 rpm que traslada las disoluciones del reactor de cargado al asentador (bomba No. 1); una bomba modelo 7520-50 de 1 a 100 rpm (bomba No. 4) que alimenta A_1 y O_2 al reactor de cargado, extrae A_3 del asentador y alimenta O_4 al despojo galvánico. La bomba No. 1 utiliza una cabeza Masterflex modelo 7016, la No. 2 utiliza una cabeza modelo 7013 al igual que la bomba No. 3 que utiliza dos cabezas y la No. 4 que utiliza cuatro cabezas del mismo modelo. Para las cabezas modelo 7013 se utilizó manguera Masterflex L/S 13 modelo 6402 de diámetro interior de 0.8 mm, para la cabeza 7016 se utilizó manguera L/S 16 con diámetro interior de 3.1 mm.

Las fases acuosa y orgánica son mezcladas por dos agitadores mecánicos Heindolph modelo "Caframo". La bomba 3 es accionada por un controlador D.E.K. modelo F 123. El

pH es medido por un electrodo Cole-Parmer en un receptáculo de Celorón a la salida del despojo y registrado por el controlador. Se utilizó un tanque de nitrógeno y un baño termoestático para mantener los dos reactores, el asentador y el receptáculo de medición de pH a una temperatura de 40 °C.

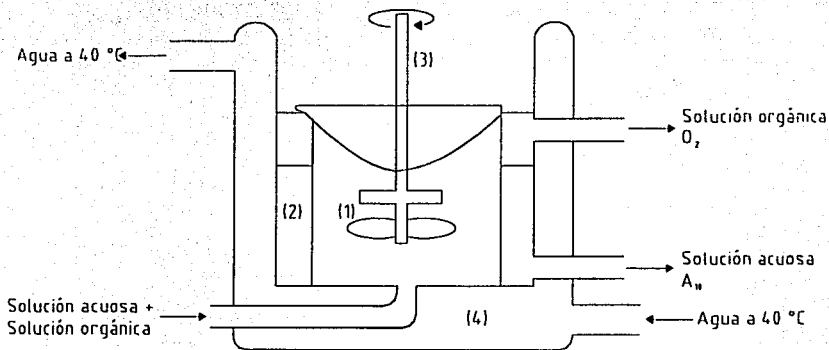


Figura 3.3. Diagrama del reactor de despojo galvánico simultáneo (1), donde las fases se mezclan por acción del agitador (3) y se derraman al asentador (2) donde se separan. Todo el reactor se calienta a 40 °C por el baño termoestático (4).

3.2.3 Descripción de funcionamiento del sistema

En la figura 3.4 se presenta un diagrama simplificado del dispositivo experimental construido en el Laboratorio 212 del Edificio D de la Facultad de Química.

Como se muestra en la figura 3.1, una disolución que contiene sulfatos de zinc, hierro y otras impurezas (A_1) es alimentada junta con una disolución de ácido di(2-etil-hexil) fosfórico (DEHPA) al 30% en volumen en disolvente orgánico SX-11 proveniente del

despojo galvánico (O_2) al reactor de cargado (figura 3.2) a una razón de 2 mL/min cada una.

Se elimina al hierro, además de enriquecer la disolución con Zn disuelto en fase orgánica por el despojo si es el caso. La relación de volúmenes de disolución acuosa-orgánica A/O en el reactor es de 1, con un volumen total de 100 mL y es agitado a 1530 rpm.

Ambas disoluciones son trasladadas a un asentador con relación A/O = 1 donde son separadas. El flujo está controlado por la altura del vórtice de acuerdo con el diseño del reactor (figura 3.2), el volumen total del asentador es de 300 mL. La fase acuosa es retirada como producto con un contenido inferior de hierro (A_1) a una razón de 2 mL/min. La fase orgánica se alimenta al reactor de despojo galvánico (O_4) con flujo de 2 mL/min donde el hierro se reduce con granalla de zinc o con granalla de hierro y se despoja con la disolución de ácido clorhídrico simultáneamente, es decir, en el mismo reactor. La relación A/O en el reactor de despojo es igual a 2 y el volumen total es de 120 mL. Las disoluciones se derraman al asentador (figura 3.3) con la misma relación A/O y volumen total de 150 mL para ser separadas, la fase orgánica se recircula al cargado (O_2) mientras que la fase acuosa se recircula al reactor de despojo (A_2) a razón de 4 mL/min, después de medir el pH de A_{10} que está controlado por una bomba que alimenta ácido clorhídrico en la entrada (A_4), de ser necesario, el controlador arranca la bomba para alimentar ácido, simultáneamente se retira disolución de cloruro ferroso como producto (A_{12}), para así mantener el volumen de la fase acuosa constante.

Adicionalmente se inyecta nitrógeno gaseoso al reactor de despojo a través de la corriente donde se mezclan las soluciones acuosa y orgánica, a una presión de 40 psi necesaria para desplazar el aire contenido en el reactor para obtener condiciones reductoras

y así evitar la oxidación del ion ferroso a férrico en fase acuosa. Los dos reactores, el electrodo y el asentador están mantenidos a una temperatura de 40 °C por el baño termostático. Las soluciones se mezclan a 820 rpm.

	Reactor de Despojo	Reactor de Cargado	Acentador de Despojo	Acentador de Cargado
Volumen Total (mL)	120	100	150	300
Volumen de Acuoso (mL)	40	50	50	150
Volumen de Orgánico (mL)	80	50	100	150
A/O	2	1	1	2
RPM	820	1530	No aplica	No aplica

Tabla 3.1. Condiciones de los componentes del dispositivo.

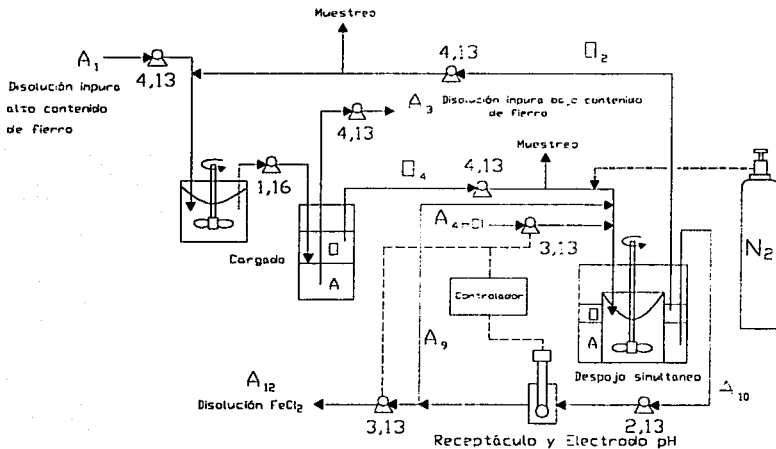


Figura 3.4. Diagrama del dispositivo experimental

3.3 PRUEBAS PRELIMINARES

Para la experimentación, se contaba previamente con los reactores de cargado y despojo, bombas peristálticas, agitadores, soportes y propelas, por lo que se procedió a fabricar el receptáculo para la medición del pH a partir de un cilindro de Celorón y

utilizando las dimensiones del electrodo para ajustar el receptáculo al dispositivo de despojo galvánico.

Una vez construido el receptáculo se procedió a montar el dispositivo tomando en cuenta la colocación de los reactores y del controlador para la localización de las bombas, una vez colocados todos los equipos, se conectaron al baño termostático y además se colocaron las mangueras correspondientes a cada equipo.

Ya que se conectó el dispositivo en su totalidad se realizaron pruebas preliminares con agua simple a fin de medir los volúmenes de los reactores y asentadores una vez alcanzado el equilibrio dinámico, es decir, al observar que los niveles no cambian. Se comprobó que no existieran fugas en el sistema. Posteriormente se realizaron pruebas con agua simple y disolvente SX-11 para comprobar la eficiencia de mezclado y separación de ambas fases en los reactores de cargado y despojo. También se calibraron las bombas para obtener los flujos necesarios.

3.4 PRUEBAS DEFINITIVAS

Se programó el controlador con la modalidad de "Control Proporcional" con un tiempo de 1:00 min y $\text{pH}=1.2$, es decir, el controlador mide el pH cada ciclo de 1 min y de acuerdo con la diferencia con el pH programado enciende la bomba dosificadora de ácido una fracción de tiempo determinado por el controlador.

Para arrancar el proceso se prepararon las siguientes disoluciones: 1 L de HCl 1 M, 1 L de 140 g/L de HCl y 2 L de DEPHA AL 30% en volumen, se llenó el reactor de cargado con la disolución de DEPHA y el licor al igual que el asentador, el reactor de despojo se llenó con HCl 1M y DEPHA, también se introdujo el reductor que consistió de 80 g de granalla de zinc la cual se lavó, decapó, laminó y cortó con una superficie aproximada de 1 cm^2 . Al arrancar el dispositivo se observó la formación de grumos en el asentador del

cargado, por lo cual se diluyó el licor con agua desionizada 1:1, pero la formación de grumos continuaba, entonces se diluyó 1:1 ahora con una disolución de "electrolito agotado" el cual contenía 150 $\mu\text{g/L}$ de H_2SO_4 para obtener un pH en el licor menor a 0.5 y evitar por fin los grumos en el asentador ya que estos tapaban las tuberías.

Una vez solucionado el problema se empezó a contabilizar el tiempo de proceso hasta alcanzar 50 h, tomando muestras de las corrientes A_1 , A_3 , A_{12} , O_1 y O_2 a 20, 30, 40 y 50 h. Cada vez que el dispositivo se detenía, para volverlo a arrancar era necesario que el electrodo fuera calibrado, primero a pH 4 y posteriormente a pH 7 con disolución buffer de referencia. Para poder contabilizar el consumo de reductor se cambió la granalla por otra de forma esférica con diámetro promedio de 1.7125 mm y se añadió 162.85 g para obtener un área de reducción aproximada de 300 cm^2 . Aunque cada vez que se detenía el dispositivo el pH aumentaba, el controlador lo disminuía y mantenía en 1.2 cuando el proceso se iniciaba de nuevo.

Debido a que el reactor de despojo se fracturo había filtraciones del agua de calentamiento, por lo que se procedió a cambiar el reactor por uno nuevo. Se volvió a contabilizar el tiempo de proceso para tomar muestras a los tiempos de 4.5, 5.5 y 15 h. Posteriormente se sustituyó la granalla de zinc por granalla de hierro, para esto se cortaron secciones de alambre de acero al carbón de 3 mm de largo por 1.5 mm de diámetro, se agregaron 200 g al reactor, se tomaron muestras a los tiempos de 30, 38, 46 y 53 h de las corrientes A_1 , A_3 , A_{12} , O_1 y O_2 . En esta etapa no se contó con un buen control del pH, el cual al principio del proceso varió desde 2.1 hasta cero y finalizó en 0.8.

Las muestras acuosas se diluyeron 1:1000 en agua desionizada y se analizaron por la técnica de absorción atómica, al igual que las muestras orgánicas que se diluyeron en xileno.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los resultados obtenidos en los experimentos fueron las concentraciones de hierro y zinc en la fase acuosa a la entrada y a la salida del cargado, A_1 y A_3 respectivamente, en la fase orgánica de entrada del cargado (salida del despojo) O_2 , en la fase orgánica a la salida del cargado (entrada del despojo) O_4 y en la disolución despojante A_{12} , todos estos a diferentes tiempos y usando granalla de zinc y alambre de acero como reductor. En la tabla 4.1 se presentan las concentraciones de hierro y zinc para los experimentos con granalla de zinc como reductor en las corrientes A_1 , A_3 , A_{12} , O_4 y O_2 . Con dichos resultados se calcularon el porcentaje de hierro despojado, el porcentaje de hierro cargado, el índice estequiométrico, el índice de separación y la rapidez de reducción del hierro.

4.1 EXPERIMENTOS CON GRANALLA DE ZINC COMO REDUCTOR.

Como se muestra en la tabla 4.2, para el experimento realizado con granalla de zinc, se puede ver que al tiempo de 20 h se tiene un cargado de hierro en el orgánico mayor del 65%, mientras que se despoja el 93% de hierro del orgánico y la concentración de A_{12} se eleva hasta 60.72 g/L de hierro (tabla 4.1), mientras que hay un incremento de casi 9 g/L de Zn en la disolución acuosa lo que representa un 96.35% de zinc despojado de la disolución orgánica, y un cargado en el orgánico de 4 g/L o sea un 99.34% de cargado de zinc en el despojo a un pH de 1.3, por lo que se puede ver que el proceso de eliminación de hierro es posible realizarlo y al mismo tiempo es posible enriquecer el licor con zinc. En comparación con el despojo con ácido sulfúrico, se obtienen resultados similares.

La tabla 4.3 muestra el índice estequiométrico (IE) del experimento con granalla de zinc como reductor, este parámetro es la relación del reductor consumido y el necesario estequioméricamente. Se puede observar que al tiempo de 20 h se tiene un IE alrededor de

la unidad, lo que indica que el proceso es eficiente ya que hay un consumo real de reductor muy cercano al consumo necesario.

Tiempo (h)	A ₁ (g/L)		A ₃ (g/L)		A ₁₂ (g/L)		O ₂ (g/L)		O ₃ (g/L)	
	Fe	Zn	Fe	Zn	Fe	Zn	Fe	Zn	Fe	Zn
20:00	6.81	78.79	2.34	87.89	60.72	1.56	0.5304	4.90539	7.72395	0.17892
30:00	6.29	72.15	3.61	79.90	84.70	0.91	5.6355	0.64113	7.72395	0.2982
40:00	6.34	72.2	4.10	81.85	128.95	0.94	6.9235	2.56452	8.7516	0.34293
50:00	3.85	44.18	0.92	89.54	127.27	0.56	1.09395	8.50012	7.0941	0.49203

Tabla 4.1 Concentraciones de hierro y zinc en el experimento con granalla de zinc

Tiempo (h)	%Fe cargado	%Fe despojado	%Zn despojado en el cargado	%Zn cargado en el despojo
20:00	65.64	93.13	96.35	99.34
30:00	42.61	27.04	53.48	95.75
40:00	35.33	20.89	86.62	98.50
50:00	76.10	84.58	94.21	99.85

Tabla 4.2. Porcentajes de extracción para el hierro y zinc

Tiempo (h)	Índice estequiométrico	Índice de Separación	pH
20:00	1.13	18.97	1.3
30:00	0.30	3.25	1.2
40:00	2.11	7.14	2.0
50:00	2.28	42.02	2.8

Tabla 4.3. Índices de separación y estequiométrico.

Así mismo, en la tabla 4.3 se muestra el índice de separación (*IS*), se puede observar que al tiempo de 20 h, se tiene un *IS* de 18.97, lo cual nos indica que se tiene una buena separación entre el hierro y el zinc en sus diferentes corrientes.

Se puede observar que al término de 50 h de proceso, se tiene resultados semejantes ya que se obtuvo incremento en el porcentaje de cargado de hierro hasta un 76%, al igual que el despojo que se eleva hasta un 84%, mientras que la concentración de hierro en A₁₂ se mantiene casi constante con respecto a la anterior. En el cargado hay una ganancia de casi

40 g/L de zinc debido a que hay un incremento de casi 8 g/L de zinc en la fase orgánica, es decir, un despojo de 94.21% de Zn en el cargado, además de un cargado de zinc en el despojo de 99.85%. El pH en este momento fue de 2.8. El IE es de 2.28 por lo que se tiene un consumo de reductor doblemente mayor al necesario, pero en comparación con otros resultados es de la magnitud común para este tipo de experimentos. En cuanto al IS se observa en la tabla 4.3, al tiempo final la separación de hierro y zinc es la máxima, de 42.02, ya que se logra un alto cargado de hierro donde se disminuye la concentración en fase acuosa de 7.0941 hasta 1.09395 g/L y se logra un cargado de zinc de 8 g/L en la fase orgánica mientras que la concentración de zinc en fase acuosa disminuye y aumenta la de hierro.

En el reactor de despojo a los tiempos de 20 y 50 horas se alcanzaron las condiciones reductoras suficientes para que el ion ferroso ya despojado no se oxidara a ion férrico y manteniéndose así en la fase acuosa.

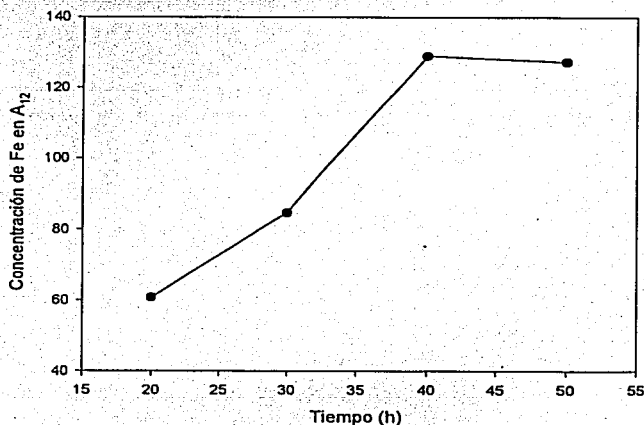


Figura 4.1. Concentración de hierro en A₁₂ a través del tiempo

4.1.1. Influencia de condiciones de operación no reductoras

Para el tiempo de 30 h, se observó que hubo un cargado deficiente de hierro, de solo un 42.6%, además de un despojo de solo un 27%, los bajos porcentajes de extracción de hierro se deben a que en la fase orgánica sufrió una acumulación de hierro, como se puede observar que O_4 que entra al despojo con una concentración de 7.72 g/L de hierro y sale con una alta concentración de 5.64 g/L, siendo esta un contenido demasiado alto para entrar al cargado. La eficiencia del despojo en ese momento fue muy baja, lo que se ve reflejado en el IE que es menor a la unidad, con lo que se concluye que la reacción de reducción



no se lleva a cabo y se tiene el IS menor a todas las pruebas.

El cargado de zinc en la fase orgánica se realizó en un 95.75 %, pero solamente se despojó en un 53.5%, lo anterior también afectó al cargado de hierro ya que no se eliminó el zinc en su totalidad e impide la solubilidad del hierro en la fase orgánica y posiblemente la reacción (2.7).

Para el tiempo de 40 h se tiene resultados semejantes a los de 30 h, con respecto a los porcentajes de cargado y despojo fueron aún más bajos, de 35.3 y 20.9% respectivamente, sin embargo la concentración en la disolución despojante ascendió hasta 128.95 g/L de hierro al igual que el IE y el IS.

El cargado de zinc aumentó hasta un 98.49% y el despojo a 86.6%, por lo que la transferencia de zinc entre la fases no se ve afectada por la ausencia de condiciones tanto reductoras como la transferencia de hierro.

El deterioro de las condiciones reductoras observadas en los tiempos de 30 y 40 h, posiblemente se debe a la falta de un flujo de nitrógeno suficiente para desplazar tanto al

oxígeno disuelto en la disolución acuosa y al oxígeno gaseoso contenido en el reactor de despojo. La presencia de oxígeno provoca que el ion ferroso se oxide a ion férrico, esta especie tiene una solubilidad menor por lo que interfiere en el despojo, o en casos extremos que el hierro se vuelva a cargar a la fase orgánica.

La figura 4.1 muestra la concentración de hierro conforme al tiempo, no obstante que en los tiempos de 30 y 40 h se tiene un decremento de la eficiencia de despojo, la concentración de hierro en la disolución despojante aumenta conforme el tiempo avanza.

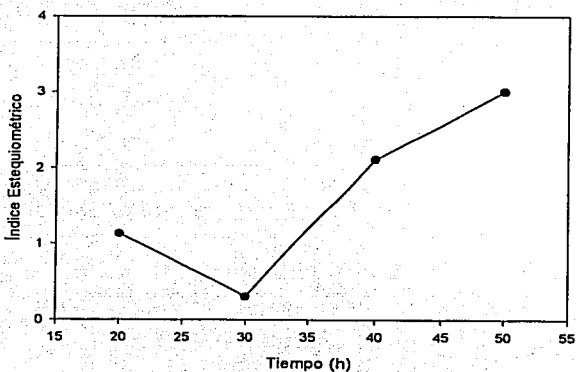


Figura 4.2. Índice estequiométrico a través del tiempo en el experimento con granalla de zinc como reductor

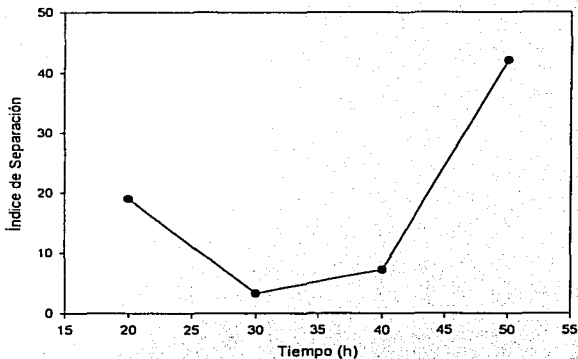


Figura 4.3. Índice de separación a través del tiempo en el experimento con granalla de zinc como reductor

Para cuantificar la velocidad de reducción del hierro, como se mencionó en los procedimientos experimentales, se añadió al reactor 162.85 g de granalla de zinc con un diámetro conocido teniendo un área de $1.84 \text{ cm}^2/\text{g}$, al tiempo de 40 h se obtuvo una reducción de $1.2187 \cdot 10^{-5} \text{ g min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, lo anterior se puede considerar una rapidez baja ya que solo se tiene un 20.8% de hierro despojado, mientras que al tiempo de 50 h aunque la masa de la granalla disminuye hasta 126.5 g se tiene un despojo del 80% del hierro, por lo que la rapidez de reducción aumenta a $5.1483 \cdot 10^{-5} \text{ g min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$.

4.1.2 Cambio de reactor de despojo galvánico.

Posteriormente se cambió el reactor de despojo ya que el anterior presentó grietas en el fondo debido a las cuales se filtraba el agua del baño termoestático, por lo que también se tuvo que cambiar la disolución despojante. Las dimensiones del reactor se muestran en la

figura 4.4. En la tabla 4.4 se presentan las concentraciones de hierro y zinc que se obtuvieron al cabo de 4.5, 5.5 y 15 horas de operación con el reactor nuevo.

Tiempo (h)	A ₁ (g/L)		A ₃ (g/L)		A ₁₂ (g/L)		O ₂ (g/L)		O ₄ (g/L)	
	Fe	Zn	Fe	Zn	Fe	Zn	Fe	Zn	Fe	Zn
4:30	6.33	72.62	1.25	76.89	35.10	34.31	3.9117	5.655089	9.48	0.73059
5:30	6.33	72.62	1.34	76.14	39.70	32.9	5.73495	5.84472	8.52	0.55167
15:00	6.33	72.62	1.81	74.03	119.10	26.79	5.53605	10.961625	10.4754	1.95321

Tabla 4.4. Concentraciones de hierro y zinc en el experimento con granalla de zinc y segundo reactor.

Se puede observar que la concentración de hierro en la disolución despojante A₁₂ aumenta con mayor rapidez que con el reactor anterior, ya que en este caso en tan solo 15 h la concentración de hierro aumentó hasta 119.10 g/L mientras que esa concentración fue superada hasta las 40 h con el reactor anterior. También se obtuvo una mayor disolución de zinc, ya que se tiene una concentración inicial de 34.31 g/L pero se carga a mayor rapidez ya que disminuye hasta 26.79 g/L.

Aun cuando se tienen altas concentraciones de hierro en el orgánico O₂, se tienen altos porcentajes de cargado (tabla 4.5) y los porcentajes de despojo son mejorados en relación que las pruebas a 30 y 40 h con el reactor anterior pero inferiores a los de 20 y 50 h. En general los porcentajes tanto de cargado y despojo de zinc para este experimento, son ligeramente inferiores que en el experimento anterior.

Tiempo (h)	% Fe Cargado	%Fe Despojado	%Zn cargado en el despojo	%Zn despojando en el cargado
4:30	80.3	58.7	77.8	87.1
5:30	78.8	32.7	81.0	90.6
15:00	71.4	47.2	93.3	82.2

Tabla 4.5. Porcentajes de extracción para hierro y zinc con el segundo reactor

El IE, por lo general, es mayor que en los experimentos anteriores y el IS es menor (tabla 4.6), con lo anterior se puede observar que las condiciones de operación son más reductoras que en los experimentos a 30 y 40 h con el reactor anterior, pero a costa de un mayor consumo de reductor y una separación menor; además que se tiene una rapidez de concentración mayor pero una disminución en la efectividad de extracción de zinc.

Tiempo (h)	Índice estequiométrico	Índice de separación	pH
4:30	2.59	1.22	2.1
5:30	3.19	1.11	2.1
15:00	3.41	2.97	0.2

Tabla 4.6. Índices de separación y estequiométrico

4.2 EXPERIMENTOS CON ACERO COMO REDUCTOR.

Con el propósito de evaluar el despojo usando hierro como reductor, al tiempo de 25 h sustituyó la granalla de zinc por alambre recortado de acero. Se mantuvo la misma disolución despojante del reactor de despojo pero se cambió la fase orgánica en todo el dispositivo para eliminar por completo el zinc en disolución. En la tabla 4.7 se muestran las concentraciones de hierro y zinc a través del tiempo, ya que se contó para este experimento con la misma disolución despojante, el tiempo se cuantificó como una continuación del experimento anterior.

Tiempo (h)	A ₁ (g/L)		A ₃ (g/L)		A ₁₂ (g/L)		O ₂ (g/L)		O ₄ (g/L)	
	Fe	Zn	Fe	Zn	Fe	Zn	Fe	Zn	Fe	Zn
30:00	5.64	66.51	3.32	74.26	180.03	4.04	8.22	0.29678	13.22	3.93624
38:30	5.64	66.51	8.99	71.74	157.85	0.32	14.32	0.26483	10.7	0.28187
46:30	5.95	70.03	6.14	78.49	135.51	0.29	8.71	0.34577	9.84	0.20674
53:30	5.95	70.03	6.79	76.61	224.40	0.20	10.37	0.2059	10.44	0.213

Tabla 4.7. Concentraciones de hierro y zinc en el experimento con alambre de acero

Tiempo (h)	%Fe cargado	%Fe despojado	Índice estequiométrico	pH
30:00	41.1	37.8	5.2	0
38:30	-59.4	-33.8	0.97	0.7
46:30	-24	11.15	5.44	0.8
53:30	-37.2	0.67	84.1	0.8

Tabla 4.8 Porcentajes de extracción e índice estequiométrico para el experimento con alambre de acero como reductor

Para este experimento, se observó una disminución en tanto en el cargado de hierro como en el despojo, lo que se ve reflejado en los porcentajes de extracción, que en una primera instancia, a las 30 h, disminuyen a 41.1% el cargado y 37.8% de despojo (tabla 4.6), aun cuando la concentración aumento hasta 180 g/L de hierro y el IE se incrementa a 5.2, con lo cual se percibe que el aumento de concentración se debe más que nada a la disolución del alambre de acero que se utilizó como reductor, por lo que el proceso de separación de hierro de las soluciones disminuye.

4.2.1. Influencia de condiciones de operación no reductoras

A continuación, las condiciones de operación se volvieron oxidantes, ya que se tienen un porcentaje de cargado y despojo de hierro negativos (al tiempo de 38:30 h, tabla 4.6), es decir, la concentración de hierro en la fase acuosa del cargado aumenta de 5.64 a 8.99 g/L, en la fase orgánica la concentración de hierro es mayor a la salida del despojo que en la entrada y disminuye en la disolución despojante A₁₂ a 157.85 g/L. Respecto a lo anterior, indica que el proceso se llevó a cabo de manera inversa, es decir, que el hierro se transfirió de la disolución despojante a la fase orgánica y de la fase orgánica a la fase acuosa de la disolución al grado de inhibir la disolución del alambre de acero, lo que se ve reflejado en un IE menor a la unidad (tabla 4.6 a 38.30 h).

Al tenerse concentraciones elevadas de cloruro férrico y una mayor cantidad de sólidos, la densidad en el reactor se incrementó, la hidrodinámica se vió afectada y el flujo

de nitrógeno se vió disminuido. Este hecho no fue notado y por lo tanto no se corrigió y así se obtuvieron condiciones oxidantes en el sistema.

Mediante el aumento en el flujo de nitrógeno, se logran reducir las condiciones oxidantes, pero aun así la cantidad de hierro despojado es baja y se obtiene un bajo porcentaje de despojo y un alto consumo de reductor como se muestra en la tabla 4.6 a 46: y 53:30 h.

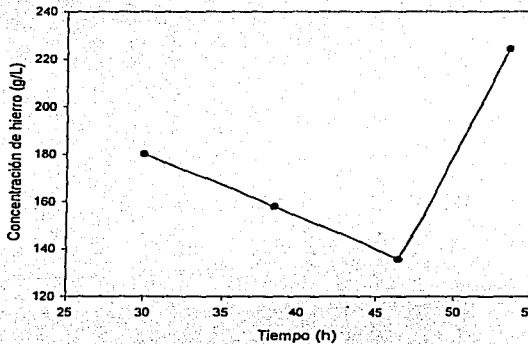


Figura 4.4. Concentración de hierro a través del tiempo

Comparando ambos experimentos, se puede observar que aunque la rapidez de reducción del hierro con alambre de acero como reductor es menor que con granalla de zinc, sin embargo la concentración de hierro crece con mayor rapidez en el segundo experimento que en el primero, por ejemplo, en el experimento con granalla de zinc se alcanza una concentración de 128.95 g/L de hierro en 40 h, mientras que en el experimento con alambre de acero se alcanza una concentración de 180 g/L en 30 h. En general, los índices estequiométricos para el primer experimento son menores que para el segundo, por lo que se sugiere que el uso de granalla de zinc es más eficiente que el uso de alambre de

acero, ya que hay un menor consumo de reductor y una mayor reducción del hierro y menor disolución del reductor en la fase acuosa.

5 CONCLUSIONES

- Es posible la producción de cloruro ferroso mediante la técnica del despojo galvánico obteniéndose así una disolución concentrada de esta sal.
- El despojo galvánico representa una alternativa viable para la eliminación de hierro de los electrolitos de zinc.
- La utilización de chatarra de hierro en el despojo galvánico produce en una rapidez de concentración mayor aunque con alto consumo de reductor y baja eficiencia, mientras que el uso de granalla de zinc da lugar en una alta eficiencia y bajo consumo de reductor pero con en una rapidez menor.
- Las condiciones de flujo de nitrógeno en el reactor de despojo deben de ser controladas para lograr una atmosfera libre de oxígeno y obtener un ambiente reductor optimizando el proceso y aumentar la eficiencia.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] José Antonio Barrera Godínez, Arturo Ortega Rodríguez, Bernardo Hernández Morales, Alberto Ingalls Cruz, Carlos Suárez Roa y Luis Soto Castro. *Estudio del despojo galvánico para la posible sustitución del proceso de la jarosita en la obtención hidrometalúrgica del zinc*. XI Congreso Internacional de Metalurgia. Universidad de Sonora. pp 179-185, 2001.
- [2] Günter G. Graf. *Zinc*. Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol. A28 pp 509-530 1996.
- [3] Antonio Barrera Godínez and T.J. O'Keefe. *A continuous flow evaluation of the galvanic stripping process*. Sep. Sci. 34 (12) pp 2395-2405. 2000.
- [4] J. A. Barrera G., J. Sun, T. J. O'Keefe, A. Ortega R., J. B. Hernández M. and A. Ingalls C. *Galvanic Stripping: Review of an emerging technology for iron removal*. Manuscrito enviado para publicación 2000.
- [5] Jan Rydberg, Claude Musikas and Gregory R. Choppin. *Principles and Practices of Solvent Extraction*. Marcel Dekker, Inc. U.S.A. 1992.
- [6] Hiroshi Malima, Toshio Izaki and Sumiko Sanuki. *Reductive stripping of Fe(III)-Loaded D2EHPA with the aqueous solutions containing sulfur dioxide*. Met. Trans. B vol. 16B pp 187-194. 1986.
- [7] M. Broul, J. Nyult and O. Söhrel. *Densities of aqueous solutions of inorganic substances*. Physics and Scientific Data V. 22
- [8] M. Broul, J. Nyult and O. Söhrel. *Solubility in inorganic two-component systems*. Physics and Scientific Data V. 6

- [9] Stevenson, Edwardj. Extractive metallurgy recent advances. Noyes Data Corporation U.S.A. 1977 pp 226-262.
- [10] Pehlke, RobertD. Unit processes of extractive metallurgy. Elsevier U.S.A. 1982 pp 194-195.
- [11] Newton, Joseph. Extractive metallurgy. John Wiley & Sons Inc. U.S.A. 1959 pp 427-429.