



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**EFFECTO DEL TIPO DE REDUCTOR EN
EL DESPOJO GALVÁNICO DEL HIERRO
EN LA HIDROMETALURGIA DEL ZINC**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

PRESENTA

JOSÉ GABRIEL MÁRQUEZ LÓPEZ

MÉXICO, D.F.

2012





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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: José Antonio Barrera Godínez

VOCAL : Profesor: Antonio Huerta Cerdán

SECRETARIA: Profesora: Rosa Elva Rivera Santillán

1er. SUPLENTE: Profesor: Francisco Javier Rodríguez Gómez

2do. SUPLENTE: Profesor: Juan Manuel De la Rosa Canales

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 212 Metalurgia Extractiva, Edificio D
Departamento de Ingeniería Metalúrgica
Facultad de Química, UNAM

Dr. José Antonio Barrera Godínez

Tutor de tesis

José Gabriel Márquez López

Sustentante

RESUMEN

La presencia del hierro en los concentrados de zinc ha sido un problema constante en la mayoría de los procesos hidrometalúrgicos del zinc. Los concentrados de zinc alrededor del mundo contienen 53 % de zinc en promedio y alrededor de 7.3 a 9.2 % de hierro. Mediante el despojo galvánico es posible eliminar el hierro de las corrientes de los procesos hidrometalúrgicos de extracción de zinc, produciéndose una solución saturada de este contaminante en vez de un precipitado peligroso como la jarosita o la goetita. El presente trabajo tuvo el objetivo de determinar el efecto del uso individual de dos reductores, el zinc y el acero, en el despojo galvánico. Para alcanzar tal objetivo, la metodología de trabajo consistió en operar un dispositivo de extracción y despojo, cada uno en una etapa, a flujo continuo utilizando cada uno de los reductores individualmente y midiendo la respuesta del proceso para finalmente comparar el desempeño de los reductores. Los parámetros de desempeño del proceso mostraron que el zinc es un reductor más eficiente que el acero. Asimismo se encontró que cuando se utiliza zinc como reductor, se despoja el doble de hierro por la misma área superficial de reductor, por minuto, es decir que su velocidad de despojo fue el doble. Por último, con el zinc como reductor, los porcentajes de extracción y de despojo fueron aproximadamente el doble con respecto al acero.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	2
2. HIPÓTESIS Y OBJETIVO	6
3. REVISIÓN DE LA LITERATURA	8
3.1 Hidrometalurgia del zinc	8
3.2 Extracción por solventes	14
3.3 Despojo galvánico	16
3.3.1 Uso del zinc como reductor	17
3.3.2 Uso del acero como reductor	19
3.4 Índice estequiométrico.....	20
4. METODOLOGÍA DE TRABAJO.....	22
4.1 Sustancias.....	22
4.2 Soluciones.....	23
4.3 Equipo y materiales.....	23
4.4 Sistema experimental.....	24
4.5 Procedimiento experimental.....	26
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	33
5.1 Acero como reductor	33
5.1.1 Acidez del despojo en función del tiempo	33
5.1.2 Flujo de ácido clorhídrico en función del tiempo	35
5.1.3 Consumo de reductor en función del tiempo.....	37
5.2 Zinc como reductor.....	38
5.2.1 Acidez del despojo en función del tiempo	38
5.2.2 Flujo de ácido clorhídrico en función del tiempo	41
5.2.3 Consumo de reductor en función del tiempo.....	42
6. CONCLUSIONES.....	54
7. BIBLIOGRAFÍA.....	56
APÉNDICE	57

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de flujo del proceso hidrometalúrgico del zinc.....	15
Figura 2. Diagrama del sistema del proceso de despojo galvánico.	25
Figura 3. Gráfica de pH versus el tiempo de operación (h) de la prueba usando acero como reductor.	33
Figura 4. Gráfica de flujo de A12 y de HCl (mL/h) versus el tiempo de operación (h) para la prueba usando acero como reductor.....	36
Figura 5. Gráfica de consumo de reductor de acero (g/h) versus el tiempo de operación (h).	37
Figura 6. Gráfica de pH versus el tiempo de operación (h) de la prueba usando zinc como reductor.	39
Figura 7. Gráfica de flujo de la corriente A12 y del HCl (mL/h) versus el tiempo de operación (h) de la prueba usando zinc como reductor.	41
Figura 8. Gráfica de consumo de reductor de zinc (g/h) versus el tiempo de operación (h).	42
Figura 9a. Fotografía del acero utilizado como reductor en el proceso de despojo galvánico antes del arranque del sistema, tomada a 37X por MEB.	50
Figura 9b. Fotografía del acero al finalizar la prueba de despojo galvánico, tomada a 37X por MEB.	50
Figura 10. Fotografía del acero al finalizar la prueba de despojo galvánico, tomada a 1500X por MEB.	50
Figura 11a. Fotografía del zinc utilizado como reductor en el proceso de despojo galvánico antes del arranque del sistema, tomada a 43X por MEB.	51
Figura 11b. Fotografía del zinc al finalizar la prueba de despojo galvánico, tomada a 43X por MEB.	51
Figura 12. Fotografía del zinc al terminar la prueba de despojo galvánico, tomada a 2700X por MEB.	51

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones experimentales usadas con el zinc y el acero como reductores en el proceso de despojo galvánico.....	31
Tabla 2. Concentraciones de zinc y de hierro en las diferentes corrientes de acuosos y orgánicos del sistema, para ambos reductores, zinc y acero.....	43
Tabla 3. Parámetros de desempeño del proceso para los reductores de zinc y de acero.....	46



CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN



1. INTRODUCCIÓN

Generalmente la purificación de metales juega un papel importante en la hidrometalurgia, debido a que es muy difícil el excluir las impurezas por lixiviación selectiva. El hierro es una impureza en los procesos hidrometalúrgicos del zinc, cobre, aluminio y otros metales; se encuentra disuelto en las menas, concentrados y en los residuos, por lo que su presencia ha sido un problema a lo largo de la historia de estas industrias. Los iones ferrosos y férricos son especies químicas típicamente existentes en las soluciones de lixiviación, y la eliminación de estos iones es muy importante desde un punto de vista industrial y económico. Una gran cantidad de hierro se elimina como desperdicio en la industria hidrometalúrgica de los metales no ferrosos, especialmente en las plantas de zinc.

La presencia del hierro en los concentrados de zinc ha sido un problema constante en la mayoría de los procesos hidrometalúrgicos del zinc. Los concentrados de zinc alrededor del mundo contienen 53 % de zinc en promedio y alrededor de 7.3 a 9.2 % de hierro. Aproximadamente 6 millones de toneladas de zinc por año (85 % del total de la producción de zinc) son producidas en el mundo por procesos electrolíticos a partir de menas; de aquí como equivalente, cerca de un millón de toneladas de hierro por año que deben eliminarse sólo en la industria del zinc. El electrolito impuro del zinc, contiene de 30 a 150 g/L de zinc y de 1 a 10 g/L de hierro, en medio ácido, con presencia de impurezas metálicas (Cu, Ni, As, etc.) y SO_4^{2-} y HSO_4^- como aniones.

Actualmente, el hierro se elimina del licor de lixiviación mediante la precipitación de jarosita o goetita. Estos residuos contienen cantidades significativas de compuestos de hierro, zinc, azufre, plomo, cadmio, manganeso, etc. La presencia de sustancias tóxicas hacen peligrosos estos residuos por lo que su disposición es un problema serio, debido a que la acción bacteriana o del medio ambiente libera elementos tóxicos en forma soluble que a la larga contaminan el subsuelo, la vegetación, el agua subterránea y la vida acuática, esto como consecuencia del manejo inapropiado de dichos residuos peligrosos. Dependiendo de las condiciones locales y de la legislación ambiental que prevalezca, se espera que los procesos de jarosita y goetita tendrán que ser eventualmente discontinuados en el futuro. Los nuevos y existentes procesos tendrán que modificarse con lo cual el hierro se deberá recuperar como subproducto o, por lo menos será eliminado de una manera sustentable y económicamente factible, es decir, tener una alta recuperación del Zn en un costo de producción aceptable, en un ambiente sano y seguro.

Una alternativa a los procesos mencionados, es el proceso del despojo galvánico, el cual es una técnica moderna apta para remover el hierro de las soluciones hidrometalúrgicas del zinc. El despojo galvánico es una variante de la extracción por solventes, ya que también incluye una etapa de cargado de la fase orgánica. Pero, a diferencia de una extracción por solventes convencional, en la etapa del despojo, se incluye una reacción electroquímica, en este caso, para la reducción del ion férrico a ferroso, misma que se puede llevar a cabo con hierro (chatarra de acero) o con zinc metálico como reductor. Dicha reacción suele controlar el proceso, obteniéndose cloruro de hierro. La sal de hierro que se obtiene es susceptible de piroconvertirse a un óxido de hierro mediante una reacción endotérmica con agua y aire, produciendo óxido de hierro útil

para la industria siderúrgica. Lo anterior, hace al proceso ecológicamente más aceptable para remover el hierro del licor de la lixiviación del calcinado.

De aquí que es importante conocer las mejores condiciones de operación del proceso, como el pH de la solución de despojo, la temperatura de trabajo, la relación Acuoso/Orgánico (A/O), el tipo de reductor, entre otros; esto para obtener una alta recuperación del hierro a un costo económicamente aceptable.



CAPÍTULO 2

HIPÓTESIS Y OBJETIVO



2A. HIPÓTESIS

El despojo galvánico del hierro tendrá un mejor desempeño con el zinc como reductor que con el acero. Entendiéndose por mejor desempeño una elevada recuperación de hierro, un menor índice estequiométrico y una mayor velocidad de despojo.

2B. OBJETIVO

Determinar el efecto del uso individual del zinc y del acero como reductores en el despojo galvánico, utilizado para recuperar el hierro de un electrolito impuro (sintético) del proceso hidrometalúrgico del zinc, a partir de un sistema de extracción y despojo a flujo continuo, cada uno en una etapa, a condiciones constantes y controladas.



CAPÍTULO 3
REVISIÓN DE LA LITERATURA



3. REVISIÓN DE LA LITERATURA

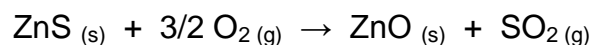
3.1 Hidrometalurgia del zinc

Al comienzo de la producción de zinc metálico (1743 en Europa) se usaron las calaminas ($4\text{ZnO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para la obtención del metal. Sólo era precisa una calcinación para descomponer el silicato hidratado, y dejar así un silicato activado del que el óxido de zinc era reducido con carbón.

Agotados los yacimientos de calamina, hubo que recurrir a la blenda siendo necesario desarrollar un tratamiento adecuado para su tostación. El descubrimiento de la flotación puso en disposición de tratamiento, cantidades importantes de blenda y hoy se puede decir que, casi la totalidad de la producción mundial de zinc se obtiene a partir de sulfuros concentrados por flotación.

En la fase de tostación, se pretende someter el concentrado a una tostación oxidante de modo que el contenido metálico de la mena pueda ser recuperado fácilmente. Esta conversión de la blenda en óxido se exige tanto para la vía pirometalúrgica como para la hidrometalúrgica, puesto que el sulfuro no se ataca con facilidad por ácidos o bases y, además, es inerte a la reducción con carbón.

La reacción básica es la siguiente:



La tostación debe efectuarse por encima de los 700 °C, en aire y con agitación continua.

Si el hierro está en forma sustitucional en la blenda, la formación de ferrita de zinc, $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, es inmediata y completa, ya que se sabe que cuando se calientan los óxidos de zinc y de hierro a cierta temperatura, se produce dicho compuesto. Incluso si el hierro está como pirita, a la temperatura de tostación de 900 °C, se fija el 90 % del hierro como ferrita.

El $\text{ZnO}_{(s)}$ obtenido, conocido como tostado o calcina, es enviado a la siguiente fase de producción: lixiviación.

Mediante la lixiviación se disuelve el tostado de la blenda, el óxido de zinc, en una disolución diluida de ácido sulfúrico (100-150 g/L); esta concentración de ácido sólo permite disolver el ZnO , quedando las ferritas formadas en la tostación, $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, sin reaccionar.

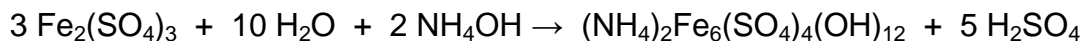
Para mejorar la recuperación del zinc y evitar así pérdidas de metal, se efectúa la lixiviación ácida en caliente (90-95 °C) durante 2-4 horas. Bajo estas condiciones no sólo se disuelve el zinc sino también el hierro asociado a la ferrita de zinc (franklinita), obteniéndose una solución rica en zinc que contiene entre 15-30 g/L de hierro (principalmente en forma férrica) que deber ser eliminado de la misma.

La lixiviación se realiza simultáneamente a la oxidación y la neutralización de forma que se pueda precipitar el hierro con el que coprecipitan impurezas como el As, Sb y Ge.

También se coprecipitan sílice coloidal e hidróxido de aluminio. Esta precipitación de Fe^{3+} se efectúa actualmente haciendo uso de las precipitaciones jarosítica, goetítica o hematítica.

La Compañía Asturiana de Zinc S. A. (1964), junto con dos compañías extranjeras, una noruega: Norzinc (Det Norske Zinkkompany, 1965) y otra australiana: Electrolytic Zinc Company of Australasia (Electrolytic Zinc Company of Australasia, 1965), demostraron que el hierro podía ser precipitado como jarosita, un compuesto sintético cristalino cuya fórmula es $M_2Fe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$ en donde M puede ser Pb, Na, K, NH_4 , etc., añadiendo NH_4^+ o Na^+ a la disolución, ajustando el pH a 1.5 y fijando la temperatura a 90 °C. El resto del hierro se puede precipitar a pH de 3.5 por neutralización. La jarosita tiene la ventaja de separarse muy bien de la disolución. Con este método se puede permitir la lixiviación de más hierro, a la vez que se recupera el zinc de las ferritas aumentando así, la recuperación del mineral.

La reacción de precipitación de jarosita es la siguiente:



El control de pH, que tiende a bajar como resultado de la formación de ácido sulfúrico, se hace por adición de calcina, es decir, de óxido de zinc. Una vez que ha precipitado la jarosita, controlando así el nivel de hierro en disolución, ésta se evacúa de los espesadores y se filtra, procediéndose a su depósito en lugares acondicionados para evitar todo tipo de contaminación, tanto ácida como metálica. El hierro residual de esta precipitación jarosítica, que suele quedar en forma ferrosa, se reoxida y neutraliza aparte para su eliminación o bien se envía a la lixiviación neutra. Después de la lixiviación neutra el licor se separa, para purificarle de otros metales.

Hoy día, la precipitación jarosítica genera cantidades importantes de ácido sulfúrico, pero esto no es un problema ya que las plantas metalúrgicas son muy excedentarias en este producto que, por otra parte, ingresa parcialmente como sulfato en el tostado.

Más importante, es el problema de volumen del residuo que se produce. Las alternativas son fundamentalmente dos: o se descompone la jarosita para su reciclado o se promueve un procedimiento distinto de precipitación de hierro.

En Balen (Bélgica) la compañía Vieille Montagne S. A. (Société de la Vieille Montagne, 1968), desarrolló otro método para la precipitación del hierro de la disolución según el cual el hierro procedente del ataque ácido de las ferritas se reduce al estado ferroso por adición de concentrado de blenda y la disolución se reoxida por medio de aire u oxígeno, a 95 °C y pH 4, precipitando el mineral sintético goetita (FeOOH). Las reacciones son las siguientes:



Al igual que en el caso de la precipitación jarosítica, es preciso controlar el pH lo que se consigue adicionando tostado. El producto precipitado, la goetita, sedimenta con facilidad en los espesadores por lo que también permite una fácil separación.

El proceso de separación goetítica está perfectamente desarrollado a nivel industrial aunque no ha tenido una implantación tan amplia como el proceso de la jarosita. Sin embargo, tiene claras ventajas en cuanto a volumen de residuos pues de acuerdo con la fórmula de ambos precipitados, la goetita contiene casi el doble de hierro que la jarosita.

No obstante, los dos productos contienen pequeñas cantidades de zinc (menos de 1 %) y contenidos variables en metales pesados, por lo que su disposición debe de ser controlada.

Por otro lado, la compañía japonesa Dowa M. instaló en Arika, Japón, otro método dirigido a un mejor control medioambiental, la precipitación hematítica, utilizada también por la compañía Ruhr-Zink en Datteln (Alemania). La planta japonesa propuso un tratamiento de lixiviación del residuo procedente de la etapa de lixiviación neutra, a una temperatura de 100 °C, utilizando un autoclave en el que se introduce dióxido de azufre, a una presión de dos atmósferas, para disolver la mayoría de los metales: hierro, zinc, cadmio, etc. De la disolución se precipitan los metales más nobles, como el cobre, con sulfuro de hidrógeno. La disolución se neutraliza con cal, para eliminar sulfato como yeso, y a pH 5 se precipitan los metales presentes incluyendo el germanio y el arsénico. Posteriormente, en un autoclave de titanio, se procede a la oxidación con gas oxígeno, a alta temperatura (200 °C) y presión parcial de oxígeno de alrededor de 800 kPa, precipitando un mineral artificial de hierro, la hematita. Este precipitado tiene mayor concentración de hierro, llegando al 70 %.

Después de la neutralización y precipitación del hierro (en forma de jarosita, goetita o hematita) se efectúa una purificación de la disolución con objeto de eliminar algunos elementos presentes en la misma. Dicha eliminación se realiza con la adición de zinc en polvo. Por medio de esta adición se precipitan el Cu, el Co y el Cd, y se reduce el contenido de Sb y Ge a niveles aceptables. Esto es posible debido a la cementación de los mencionados metales por el zinc, que es menos noble que ellos. En la práctica, a 90 °C y

pH 4, el primero en precipitar es el Co; después se precipitan Cu, Ni, As y Sb. En un paso posterior, con más adición de zinc, se precipitan Cd, Tl y Ge, lo que se produce a pH 3 y 70-80 °C. Parece ser que el As activa el zinc en polvo aumentando su selectividad y eficacia. Por ello se adiciona a veces, en forma de óxido; su peligrosidad hizo que se cambiara por Sb y entonces las condiciones varían ligeramente: a 65-75 °C, se precipitan Cu, Ni y Co junto con algo de Cd. Se filtra y la disolución se trata con más zinc en polvo para precipitar el resto de Cd y los otros metales. En ciertas plantas, la precipitación de metales se hace, primero en frío, obteniéndose Cd y Cu, y luego en caliente, a 90 °C, precipitándose Co y Ge mediante adición de polvo de zinc en presencia de Sb.

Con concentrados de blenda con mayor contenido de algunos de estos metales, ciertas plantas, han tenido que desarrollar métodos de precipitación especiales, así como prácticas para la precipitación selectiva de metales, como el cadmio, a una determinada temperatura y previa precipitación de los demás metales.

Una vez purificada la disolución, ésta se pasa a la instalación de electrólisis para la recuperación metálica. La disolución pasa a las cubas de electrólisis, que son rectangulares, de hormigón y recubiertas de plomo o PVC, constituidas por cátodos de aluminio y ánodos de plomo aleado con plata (1 %) para reducir su corrosión y, por tanto, la contaminación del zinc con plomo. Hoy día, la superficie catódica ha aumentado a más del doble con lo que se ha aumentado mucho la productividad de las plantas. Los cátodos procedentes de la electrólisis no son una forma comercial usual de venta de zinc, por ello es preciso fundirlos.

La fusión se lleva a cabo en hornos de inducción de baja frecuencia, de hasta 1800 KW. El metal fundido se alimenta a máquinas de colada con distintos formatos de lingote para la venta, una vez que se ha preparado bien la correspondiente aleación o bien el metal puro.

La Figura 1 que se muestra en la página 15, resume el proceso hidrometalúrgico del zinc anteriormente descrito.

3.2 Extracción por solventes

La extracción por solventes es posible debido a que ciertos reactivos químicos orgánicos tienen un alto grado de afinidad selectiva con determinados iones metálicos, con los que forman compuestos organometálicos. Por esta razón, la principal aplicación de la extracción por solventes en hidrometalurgia es en la separación selectiva de metales.

La purificación hidrometalúrgica mediante extracción consiste generalmente en extraer selectivamente un metal del lixiviado, traspasándolo a un disolvente orgánico. De esta manera los demás metales permanecen en el lixiviado, a la vez que se concentra el metal deseado en un volumen menor de disolvente, ahora de naturaleza orgánica.

Esta disolución orgánica es después sometida a un proceso de reextracción, generalmente con ácidos muy fuertes, y así el disolvente orgánico se regenera para ser reutilizado.

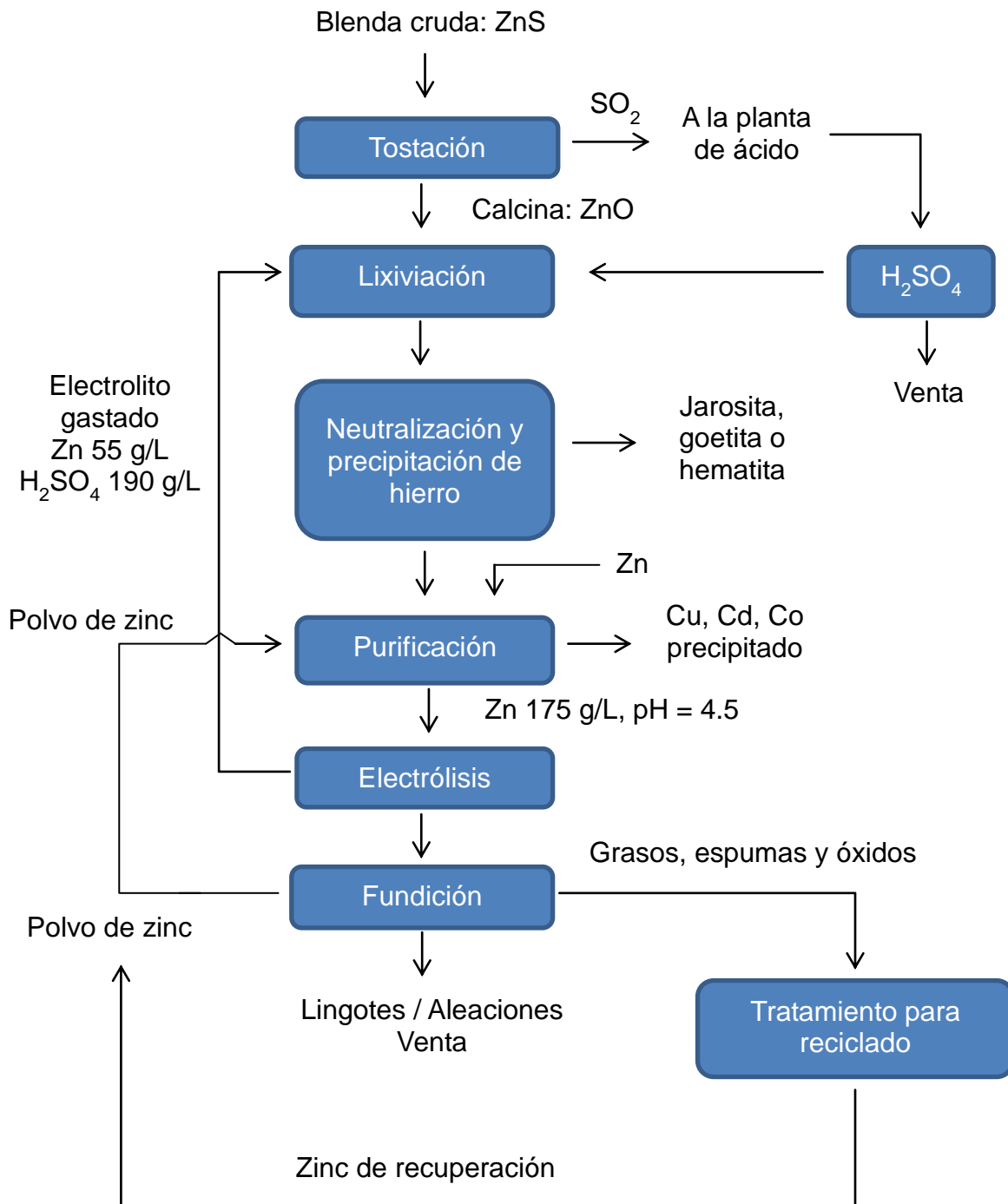


Figura 1. Diagrama de flujo del proceso hidrometalúrgico del zinc.

El problema de la extracción por solventes para el hierro con D2EHPA es que el despojo del Fe(III) de la fase orgánica es posible sólo con disoluciones con acidez muy elevada, alrededor de 6 M para el caso del ácido clorhídrico. No obstante, la especie Fe(II) se despoja de la fase orgánica con mucha mayor facilidad siendo necesarias disoluciones con pH alrededor de 1.5, es decir, 0.03 M. Es así, que en caso de los electrolitos de zinc impuros es necesario reducir el ion férrico a ferroso con el objeto de facilitar su extracción. Con el despojo galvánico es posible reducir el ion Fe(III) a Fe(II) en la fase orgánica, mediante un reductor metálico ya sea zinc o hierro.

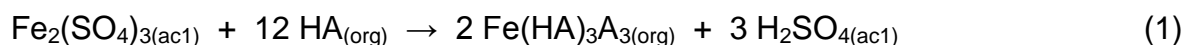
3.3 Despojo galvánico

El despojo galvánico es un proceso similar al de extracción por solventes, en el cual la etapa de despojo incluye, además de la transferencia de masa entre las fases orgánica y acuosa, una reacción redox que favorece y, comúnmente, controla el despojo. Cuando la reacción redox ocurre simultáneamente con la de despojo, se dice que es un despojo galvánico simultáneo. Por el contrario, cuando la reacción redox y la de despojo se realizan en etapas o reactores distintos, se denomina despojo galvánico separado. Es importante mencionar que cuando se da el despojo galvánico separado, la reducción ocurre dentro de la fase orgánica. Este proceso implica el uso de un metal sólido que proporcione una fuerza impulsora electroquímica o galvánica para alterar el estado de oxidación o, en general, para modificar el equilibrio del sistema, permitiendo la reducción de iones metálicos y así facilitando su despojo. Mediante el despojo galvánico es posible eliminar el hierro de las corrientes de los procesos hidrometalúrgicos de extracción de

zinc, produciéndose una solución saturada de este contaminante en vez de un precipitado peligroso como la jarosita.

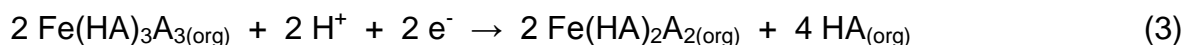
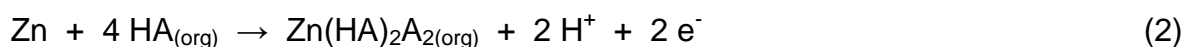
3.3.1 Uso del zinc como reductor

Durante el cargado o extracción, el hierro se transfiere del electrolito de zinc impuro al orgánico formándose el complejo $\text{Fe}(\text{HA})_3\text{A}_{3(\text{org})}$.

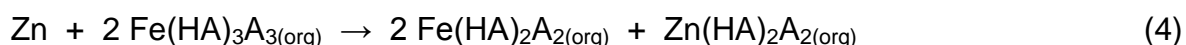


Donde HA representa al ácido orgánico (D2EHPA) usado como extractante.

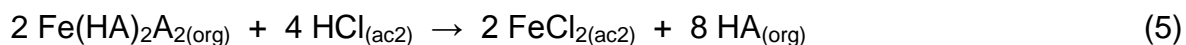
Para el despojo del hierro contenido en el orgánico, se requiere la reducción del hierro y luego su transferencia a la fase acuosa. La reacción electroquímica de la reducción del ion férrico se puede llevar a cabo con hierro (chatarra de acero) o con zinc metálico. Se han postulado las semirreacciones anódica y catódica para la reducción, con zinc, respectivamente como:



Así, la probable reacción electroquímica de reducción durante el despojo galvánico es:



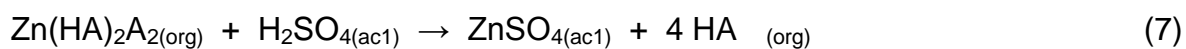
Para completar el despojo se requiere también de una reacción de intercambio entre las fases. Siendo el ácido clorhídrico el ácido despojante, la reacción es:



Sumando las reacciones 4 y 5 se obtiene la reacción global del despojo galvánico:



Durante el cargado de hierro, ocurre el despojo del zinc por medio de una reacción similar a la (1):



Por lo que sumando esta reacción (7), la (1) y la (6) se tiene la reacción global del proceso de carga-despojo:



Como se aprecia en las reacciones, los equilibrios son fuertemente dependientes del pH tal como ocurre en los procesos convencionales de extracción por solventes en los que se usa un extractante ácido.

Una vez que el hierro ha sido reducido, es posible despojarlo a una disolución diluida de ácido clorhídrico ya sea por separado o simultáneamente. Una ventaja del despojo galvánico es que puede llevarse a cabo mediante un sistema de flujo continuo con recirculación de la fase orgánica y la disolución despojante, obteniendo una disolución de cloruro ferroso.

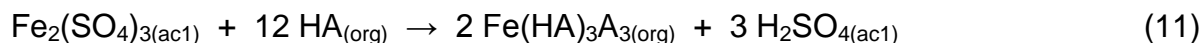
Se especula que existe una reacción parásita, no deseada, durante el despojo del hierro:



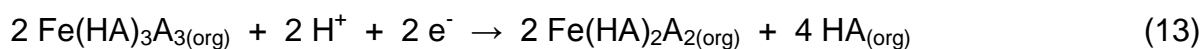
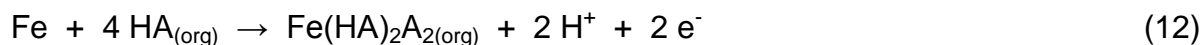
Estas reacciones explican cómo el zinc es consumido y transferido a la fase orgánica (a pH = 1.5).

3.3.2 Uso del acero como reductor

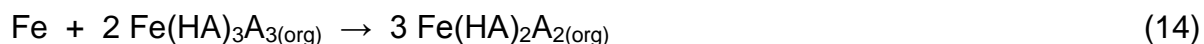
A continuación se describen las reacciones que, con el hierro (acero) como reductor, se llevan a cabo. Durante el cargado o extracción se tiene la misma reacción que con el zinc:



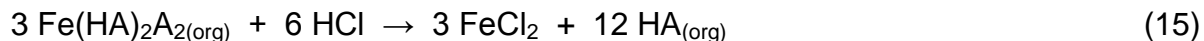
De manera similar, se han postulado las semirreacciones anódica y catódica para la reducción, con hierro, respectivamente como:



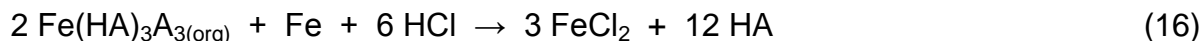
Así, la probable reacción electroquímica del despojo galvánico es:



La reacción de intercambio entre las fases, teniendo también al ácido clorhídrico como el ácido despojante, es:



Sumando las reacciones (14) y (15) se obtiene la reacción neta del despojo galvánico:



Por lo que sumando las reacciones (11) y (16) se obtiene la reacción global del proceso carga-despojo cuando se utiliza hierro como reductor:



Por último, la reacción parásita que puede ocurrir cuando el hierro se pone en contacto con ácido clorhídrico:



3.4 Índice estequiométrico

El índice estequiométrico se define como la cantidad de reductor consumido dividida entre la cantidad estequiométrica requerida según la cantidad de hierro eliminado. Este índice indica la eficiencia en el uso del reductor. Un índice de 1.0 indica que el total del reductor se utiliza para reducir al hierro. Un índice de 2.0 indica que se ha consumido el doble del reductor, el requerido para reducir el hierro y otro tanto siendo consumido por otra reacción, como por ejemplo la (9) y la (18).



CAPÍTULO 4

METODOLOGÍA DE TRABAJO



4. METODOLOGÍA DE TRABAJO

La metodología consistió en operar un dispositivo de extracción y despojo a flujo continuo (Figura 2) utilizando cada uno de los reductores individualmente y midiendo la respuesta del proceso mediante el pH de despojo, el flujo de ácido clorhídrico al despojo y el consumo de reductor, para finalmente comparar el desempeño de los reductores.

4.1 Sustancias

1. Sulfato férrico, n-Hidrato, polvo, CAS No. 10028-22-5, marca J. T. Baker, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ con 74.7 % de pureza.
2. Sulfato de zinc, 7-Hidrato, cristal, CAS No. 7446-20-0, marca J. T. Baker, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ con 100.5 % de pureza.
3. Ácido sulfúrico, marca J. T. Baker, CAS No. 7664-93-9, H_2SO_4 concentrado de 96.6 % en peso de pureza y una densidad de 1.86 g/mL.
4. Agua destilada.
5. Disolvente orgánico comercial SX-11 proporcionado por la empresa Mining Chemicals Company, a division of Phillips Company.
6. Nitrógeno gaseoso marca Infra, grado industrial, UN 1066.
7. Alambre de acero recocido para construcción de bajo carbono.
8. Alambre de zinc de alta pureza.
9. Extractante D2EHPA ($\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{P}$, ácido di(2-etil hexil) fosfórico) con 95 % en peso de pureza y una densidad de 0.9758 g/mL, marca Rhodia y donado por Rhodia.

4.2 Soluciones

1. Disolución de HCl 2 M, la cual se preparó con 82.6 mL de HCl concentrado de 37.2 % en peso de pureza y una densidad de 1.188 g/mL, aforando a 500 mL. Esta solución se denomina más adelante como A11.
2. Disolución de extractante 1M, la cual se preparó con 347.8 mL de extractante D2EHPA ($C_{16}H_{35}O_4P$, ácido di(2-etil hexil) fosfórico) con 95 % en peso de pureza y una densidad de 0.9758 g/mL, aforando a 1 L con solvente SX-11. Esta solución se denominará como O2 y O4.
3. Electrolito de zinc impurificado con hierro, el cual se preparó con 355.4 g de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ con 100.5 % de pureza, 38.4 g de $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ con 74.7 % de pureza y con 55 mL de H_2SO_4 concentrado de 96.6 % en peso de pureza y una densidad de 1.86 g/mL, aforando a 1 L. Con esta disolución se llenó el reactor y el asentador de cargado y se denominará como A1 y A3.
4. Disolución inicial de despojo, que se preparó con una relación de 1:10 de HCl 2 M con agua destilada. Con esta solución se llenaron el reactor y el asentador de despojo.

4.3 Equipo y materiales

1. Cinco bombas modelo Masterflex, marca Cole Parmer Instrument Company.
2. Dos reactores agitados de distintos volúmenes (250 y 1000 mL) con enchaquetado marca Chemglass.

3. Dos vasos de precipitados con enchaquetado de distintos volúmenes (500 y 1000 mL) marca Chemglass.
4. Electrodo de pH.
5. Controlador de pH marca Eutech Instruments.
6. Mangueras modelo Masterflex, marca Cole Parmer Instrument Company, números 13 y 16.
7. Calefactor eléctrico ambiental.
8. Termómetro de mercurio.
9. Baño termostático con recirculación.
10. Agitadores mecánicos modelo Caframo, marca Heidolph.

4.4 Sistema experimental

Se armó un sistema experimental que permite la extracción y el despojo, cada uno en una etapa, a flujo continuo, el cual se muestra en el diagrama de la Figura 2, pág. 25. Este sistema contiene un control de la temperatura para todo el proceso en un valor constante, en este caso 40 °C. También hay que decir, dado que las bombas están calibradas, mantienen un flujo constante en todas las corrientes del proceso. Los agitadores mecánicos permiten aplicar una velocidad constante igual, tanto en la extracción como en el despojo. Finalmente, el controlador de pH permite controlar el pH de despojo, en este caso se fijó en 1.5. Las disoluciones que se alimentan al proceso tienen una concentración conocida y constante. El nitrógeno se utilizó para prevenir la entrada de aire al reactor de despojo y así mantener condiciones reductoras en el mismo.

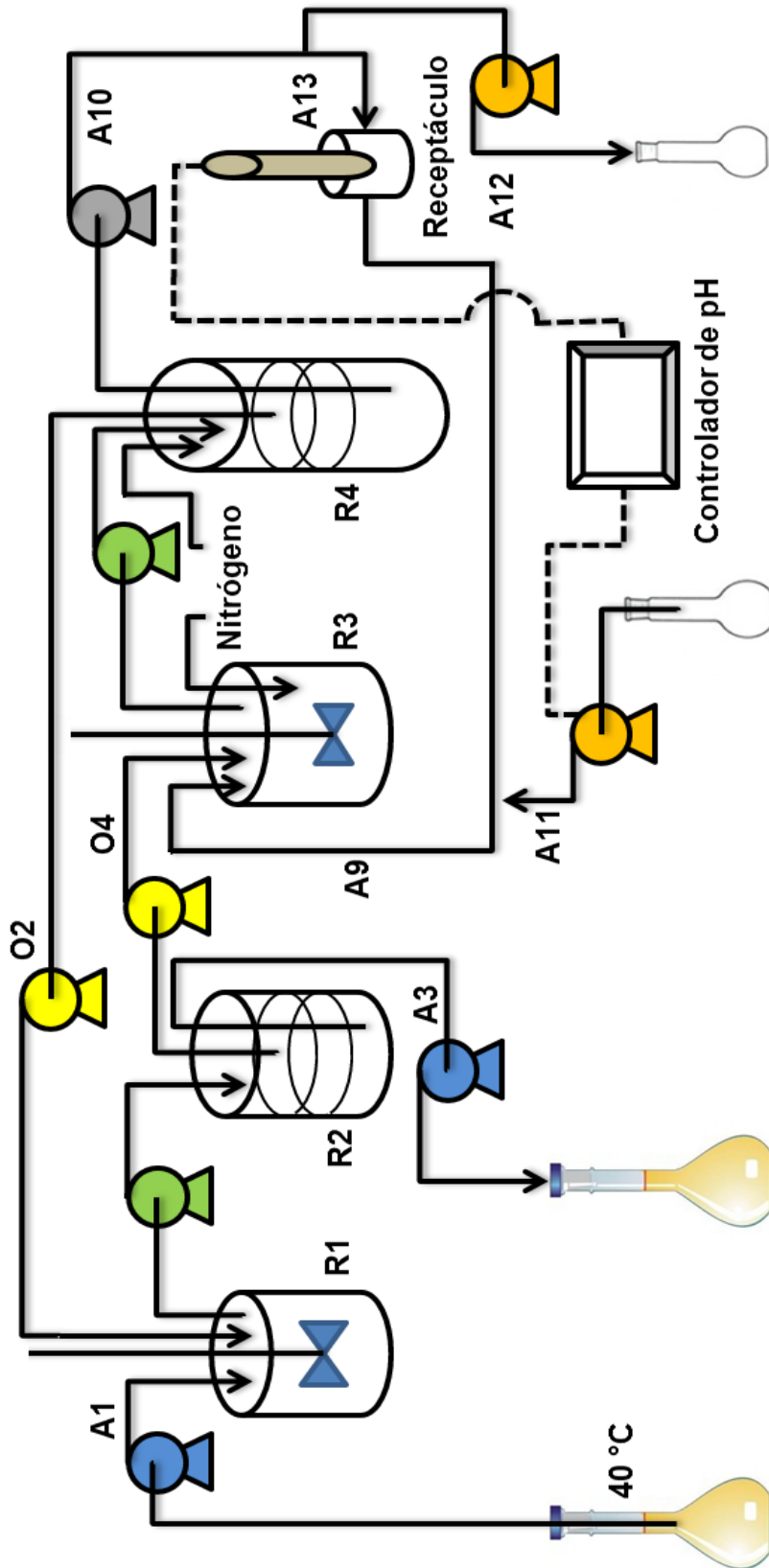


Figura 2. Diagrama del sistema del proceso de despojo galvánico en donde R1 es el reactor de extracción, R2 el asentador de extracción, R3 el reactor de despojo y R4 el asentador de despojo. A1, A3, A9, A10, A11, A12, A13 son flujos de acuoso y O2, O4 son flujos de orgánico.

A continuación se describen las condiciones iniciales de arranque:

- a. R1, Reactor de extracción, 3 partes de disolución de orgánico por 1 parte de disolución de acuoso, llenado al 70 % de su capacidad, aproximadamente.
- b. R2, Asentador de extracción, 3 partes de disolución de orgánico por 1 parte de disolución de acuoso, llenado al 70 % de su capacidad.
- c. R3, Reactor de despojo, 3 partes de disolución de despojo por 1 parte de disolución de orgánico, llenado al 50 % de su capacidad.
- d. R4, Asentador de despojo, 3 partes de disolución de despojo por 1 parte de disolución de orgánico, llenado al 70 % de su capacidad.
- e. Matraz de almacenamiento de electrolito impuro, el cual estuvo sumergido en el baño termostático.

4.5 Procedimiento experimental

El procedimiento de arranque y operación del sistema, de acuerdo al diagrama de la Figura 2, fue el siguiente:

- 1) Se encendía el baño termostático para que calentara el agua de recirculación hasta 40 °C, esta agua circulaba por el enchaquetado de los reactores y asentadores para mantener a esta temperatura las disoluciones. En este baño, se sumergió el matraz lleno con electrolito impuro de zinc para que entrara al sistema también a esta temperatura.
- 2) Se retiraba el reductor del reactor de despojo, se limpiaba con alcohol para retirar el orgánico excedente, se dejaba secar, se pesaba para determinar la cantidad

consumida y por último se ajustaba a 88.500 g, en el caso del zinc, para posteriormente regresarlo al reactor de despojo. En el caso del acero se ajustaba a 75.000 g y ambas cantidades de reductor aseguraban que en ambos casos se tenía la misma área superficial total, en este caso 25,275 mm².

- 3) Se calibraba el electrodo para la lectura del pH con el controlador utilizando las soluciones buffer de 7 y 4, de la manera indicada en el apéndice, pág. 57.
- 4) Una vez que el termómetro que se colocó en el asentador de extracción marcaba los 40 °C, se abría la válvula del nitrógeno que pasaba por medio de unas mangueras hacia el reactor de despojo y el asentador de despojo.
- 5) Se encendían los motores de las propelas y se fijaban a 600 RPM; estas propelas se encontraban en los reactores de extracción y despojo.
- 6) Se encendían todas las bombas al mismo tiempo y dado que fueron calibradas previamente, los flujos de las bombas se mantuvieron en: A1 y A3 un flujo de 1 mL/min, en O2 y O4 un flujo de 3 mL/min y en A10 un flujo de 10 mL/min. El flujo de A11 y A12 sería regulado por el controlador de pH y los flujos de salida de los reactores de extracción y despojo se regularon de manera que se succionara aproximadamente un 60 % de mezcla con un 40 % de gas.
- 7) En una bitácora se registraba el pH cada hora, así como el consumo de ácido clorhídrico cuyo flujo volumétrico era el mismo que el de la solución que salía de A12.
- 8) Una vez que se alcanzó el estado estable se tomaron muestras de todas las soluciones, es decir de A1, A3, A12, O2 y O4, para posteriormente realizarles el

análisis químico correspondiente, para determinar las concentraciones de hierro y zinc.

9) También se verificaron los flujos volumétricos y se tomó nota de todas las condiciones.

10) Con las concentraciones de hierro y zinc se calcularon los parámetros de desempeño del proceso: porcentaje de extracción de hierro, porcentaje de despojo de zinc en la extracción de hierro, porcentaje de despojo de hierro, porcentaje de cargado de zinc en el despojo de hierro, índice estequiométrico, velocidad de reacción de despojo (g Fe/cm².min) y el índice de separación Fe-Zn. A continuación se presentan las ecuaciones con las que se calcularon dichos parámetros:

$$(1.0) \text{ Porcentaje de extracción de Fe} = \frac{C_{Fe}^{A1} - C_{Fe}^{A2}}{C_{Fe}^{A1}} * 100$$

$$(1.1) \text{ Porcentaje de despojo de Fe} = \frac{C_{Fe}^{O4} - C_{Fe}^{O2}}{C_{Fe}^{O4}} * 100$$

$$(1.2) \text{ Porcentaje de cargado de Zn en el despojo de Fe} = \frac{C_{Zn}^{O2}O2 - C_{Zn}^{O4}O4}{(C_{Zn}^{O2}O2 - C_{Zn}^{O4}O4) + C_{Zn}^{A12}A12} * 100$$

$$(1.3) \text{ Porcentaje de despojo de Zn en la extracción de Fe} = \frac{C_{Zn}^{O2} - C_{Zn}^{O4}}{C_{Zn}^{O2}} * 100$$

$$(1.4) \text{ Índice estequiométrico de acero} = \frac{C_{Fe}^{A12}A12 - (C_{Fe}^{O4} - C_{Fe}^{O2})O2}{0.5(C_{Fe}^{O4} - C_{Fe}^{O2})O2}$$

$$(1.5) \text{ Índice estequiométrico de zinc} = \frac{C_{Zn}^{O2}O2 - C_{Zn}^{O4}O4 + C_{Zn}^{A12}A12}{0.5(C_{Fe}^{O4}O4 - C_{Fe}^{O2}O2) \frac{M_{Zn}}{M_{Fe}}}$$

$$(1.6) \text{ Velocidad de despojo} = \frac{C_{Fe}^{O4}O4 - C_{Fe}^{O2}O2}{\text{área de reductor total}}$$

$$(1.7) \text{ Índice de separación Fe-Zn} = \sqrt{\frac{C_{Zn}^{O2} - C_{Zn}^{O4}}{C_{Zn}^{A12}} * \frac{C_{Fe}^{A12}}{C_{Fe}^{O2}}}$$

En donde:

C_{Fe}^{A1} es la concentración de hierro en la disolución A1 en g/L.

C_{Fe}^{A3} es la concentración de hierro en la disolución A3 en g/L.

C_{Fe}^{A12} es la concentración de hierro en la disolución A12 en g/L.

C_{Fe}^{O2} es la concentración de hierro en el orgánico O2 en g/L.

C_{Fe}^{O4} es la concentración de hierro en el orgánico O4 en g/L.

C_{Zn}^{A12} es la concentración de zinc en la disolución A12 en g/L.

C_{Zn}^{O2} es la concentración de zinc en el orgánico O2 en g/L.

C_{Zn}^{O4} es la concentración de zinc en el orgánico O4 en g/L.

M_{Fe} es la masa de hierro en un mol en g/mol.

M_{Zn} es la masa de zinc en un mol en g/mol.

$A12$ es el flujo de la corriente de disolución A12 en L/min.

$O2$ es el flujo de la corriente de orgánico O2 en L/min.

$O4$ es el flujo de la corriente de orgánico O4 en L/min.

Las soluciones acuosas se analizaron mediante espectroscopía de absorción atómica. Los estándares de calibración para el zinc fueron de 1, 2, 4 y 8 ppm, mientras que para el hierro fueron de 5, 10, 20 y 50 ppm. Debido a esto y a las esperadas altas concentraciones de las muestras tomadas, que superaban los límites de los estándares de calibración, se realizaron las diluciones siguientes:

- Para la lectura de zinc, se tomaron 100 μL de la solución de la muestra concentrada y se aforó a 50 mL con agua destilada. Posteriormente se tomaron 500 μL de la solución anteriormente diluida y se aforó nuevamente a 50 mL.
- Para la lectura de hierro, solamente se tomaron 100 μL de la solución de la muestra concentrada y se aforó a 50 mL con agua destilada. Esto para las muestras A1 y A3. Para A12, por la alta concentración de hierro, se tomaron 50 μL de la solución de la muestra concentrada y se aforó a 100 mL.

Las soluciones orgánicas se analizaron mediante espectroscopía de emisión atómica por ICP. También se hicieron diluciones para todas las muestras. En este caso, se tomó 1 mL de solución orgánica concentrada y 9 mL de xileno (C_8H_{10}).

En la siguiente tabla se resumen las condiciones experimentales del proceso de despojo galvánico usadas con el reductor de acero y de zinc:

Tabla 1. Condiciones experimentales usadas con el zinc y el acero como reductores en el proceso de despojo galvánico.

Parámetro	Valor
Flujo de A1 y A3 (mL/min)	1
Flujo de A10 (mL/min)	10
Flujo de O2 y O4 (mL/min)	3
Temperatura (°C)	40
Velocidad de agitación (RPM)	600
pH de despojo	1.5
Relación A/O en la extracción	1/3
Relación A/O en el despojo	3



CAPÍTULO 5
RESULTADOS Y
DISCUSIÓN DE RESULTADOS



5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 Acero como reductor

5.1.1 Acidez del despojo en función del tiempo

En la figura 3, se muestra la influencia del tiempo, utilizando las condiciones experimentales mostradas en la Tabla 1, pág. 31, sobre el pH medido en el despojo en la prueba con el reductor de acero.

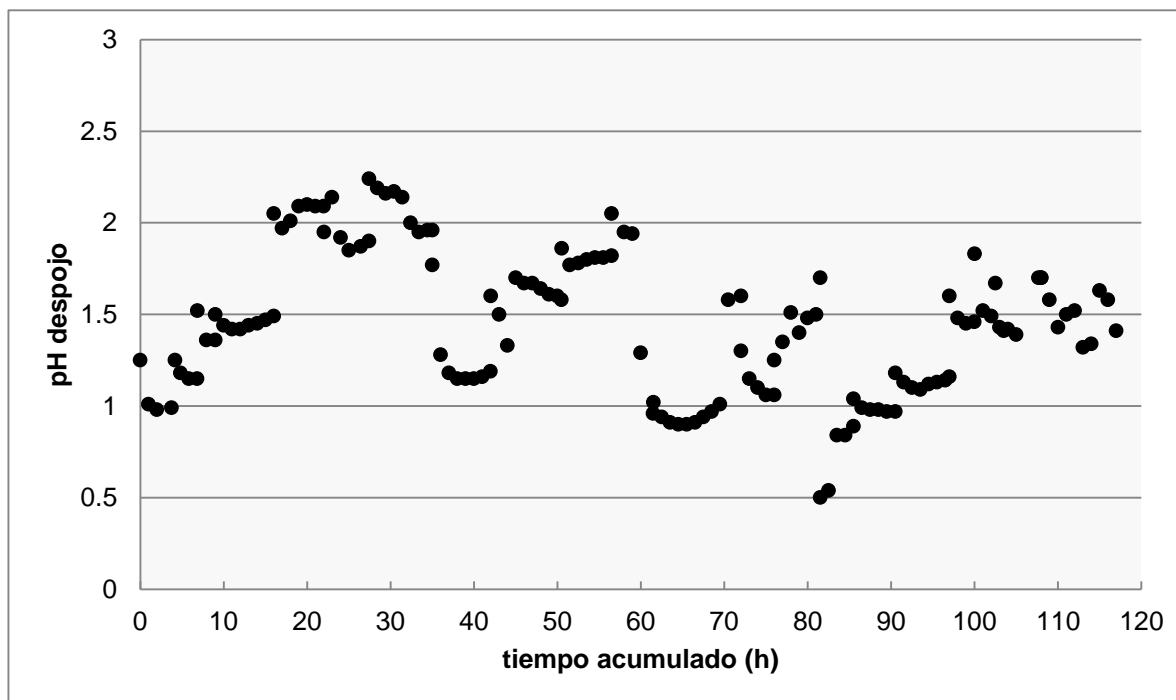


Figura 3. Gráfica de pH versus el tiempo de operación (h) de la prueba usando acero como reductor.

El pH de 1.50 es el valor óptimo que se seleccionó, para garantizar que el ion ferroso fuese eficientemente extraído del orgánico. Éste es el valor base y alrededor del

cual osciló el pH al acercarse al estado estable con una variación de ± 0.10 . En la gráfica de la Figura 3, se puede observar claramente que el rango en el que el pH está por arriba o por debajo de 1.50 es muy amplio en las primeras 100 horas de operación llegando a variaciones de hasta 0.70 unidades de pH, mientras que, de las 100 a las 117 horas este rango se cierra enormemente alrededor de 1.50, en variaciones no mayores a 0.15 por arriba y por abajo del valor de referencia.

Es preciso aclarar que la operación del sistema fue continua pero se trabajaba solamente entre 7 y 9 horas por día. Al apagar el sistema, se paraban las bombas, los agitadores y la temperatura bajaba a la ambiente, pero dentro del sistema, el reductor seguía reaccionando aunque más lentamente. Debido a esto, al encender el sistema el día siguiente, el pH marcaba una variación, en ocasiones, de hasta 0.30 con respecto al último valor reportado, con lo que se puede explicar algunos de los saltos grandes de pH, antes de las 100 horas de trabajo del sistema. También influía la cantidad de ácido clorhídrico que el controlador de pH agregaba al sistema cuando el pH estaba por arriba de 1.50. Este ácido clorhídrico agregado al sistema tardaba aproximadamente 15 minutos en que se viera reflejado en la lectura del pH, por lo que en ocasiones el controlador agregaba de más, lo que provocaba que el pH llegara abajo de 1.40, retrasando el tiempo para alcanzar el estado estable. Después de estas primeras 100 horas, el controlador de pH pudo regular adecuadamente la adición del ácido clorhídrico, debido al historial de todas las horas de operación guardado en su memoria, con lo que se pudo llegar a un estado estable, como se aprecia de las 100 horas en adelante.

Además, en la operación de este sistema, se tuvieron algunos contratiempos que alargaron el tiempo para alcanzar el estado estable, ya que desestabilizaban el proceso. Uno de ellos, fue la obstrucción de algunas mangueras por lo que los niveles de los reactores y asentadores se desajustaron, respecto a lo establecido inicialmente. También el electrodo en el receptáculo se contaminaba con orgánico por lo que se desestabilizaban las lecturas de pH, y en ocasiones se provocaba la adición excesiva de ácido clorhídrico al sistema. Y también ocurría que los flujos de las bombas se alteraban, debido a la vibración o bien al roce de las mangueras con las perillas, ocasionando una desestabilización en los niveles de acuoso u orgánico en los reactores y asentadores, por lo que se calibraban mínimo una vez a la semana.

5.1.2 Flujo de ácido clorhídrico en función del tiempo

En la Figura 4, se muestra el flujo de ácido clorhídrico medido (el cual es igual al flujo de la corriente A12, es decir, de la disolución de cloruro ferroso) en función del tiempo de operación, a las condiciones de operación descritas en la Tabla 1, pág. 31, y usando acero como reductor.

Como se observa en la Figura 4, existen periodos de flujo de A12 nulo, esto se debe a que cuando el pH fluctuaba por abajo de 1.50, el controlador no activaba la bomba y no se alimentaba HCl al reactor de despojo. De esta gráfica, el valor promedio de flujo de ácido clorhídrico que se puede considerar en estado estable es de 4.75 mL/h, que está después de las 100 horas como en el caso del pH y del consumo de reductor.

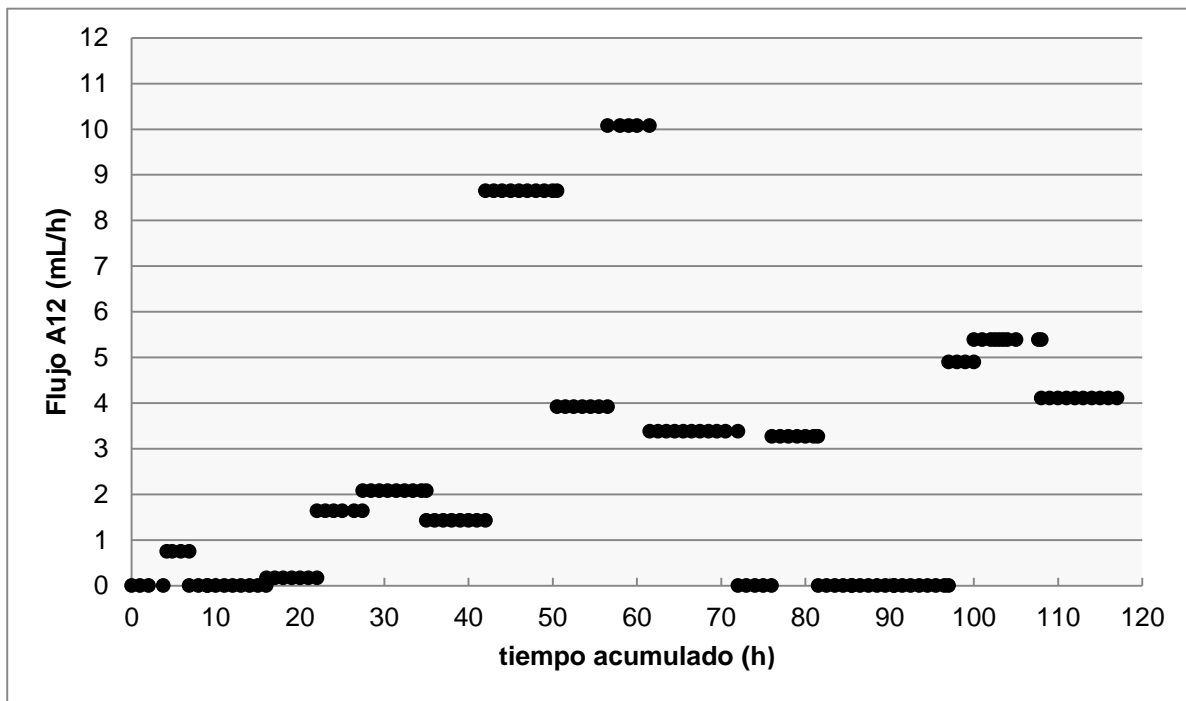


Figura 4. Gráfica de flujo de A12 y de HCl (mL/h) versus el tiempo de operación (h) para la prueba usando acero como reductor.

De igual manera, con base en el valor anterior, se puede notar que desde las 60 horas, este flujo variaba próximo a los 4.75 mL/h. A pesar de esto, se puede decir que, por debajo de las 100 horas, el sistema presentaba una inestabilidad que es coincidente con los mismos tiempos en la gráfica anterior. Comparando las gráficas de las Figuras 3 y 4, se ve que las grandes adiciones de ácido clorhídrico coinciden con las zonas de cambio brusco de pH, cuando esta gráfica se desplaza a la derecha en un tiempo equivalente al tiempo de respuesta ante la adición del HCl al sistema, de aproximadamente 15 min.

5.1.3 Consumo de reductor en función del tiempo

En la Figura 5, se muestra el consumo de reductor (acero de bajo carbono) en g/h en función del tiempo de operación a las condiciones dadas en la Tabla 1, pág. 31.

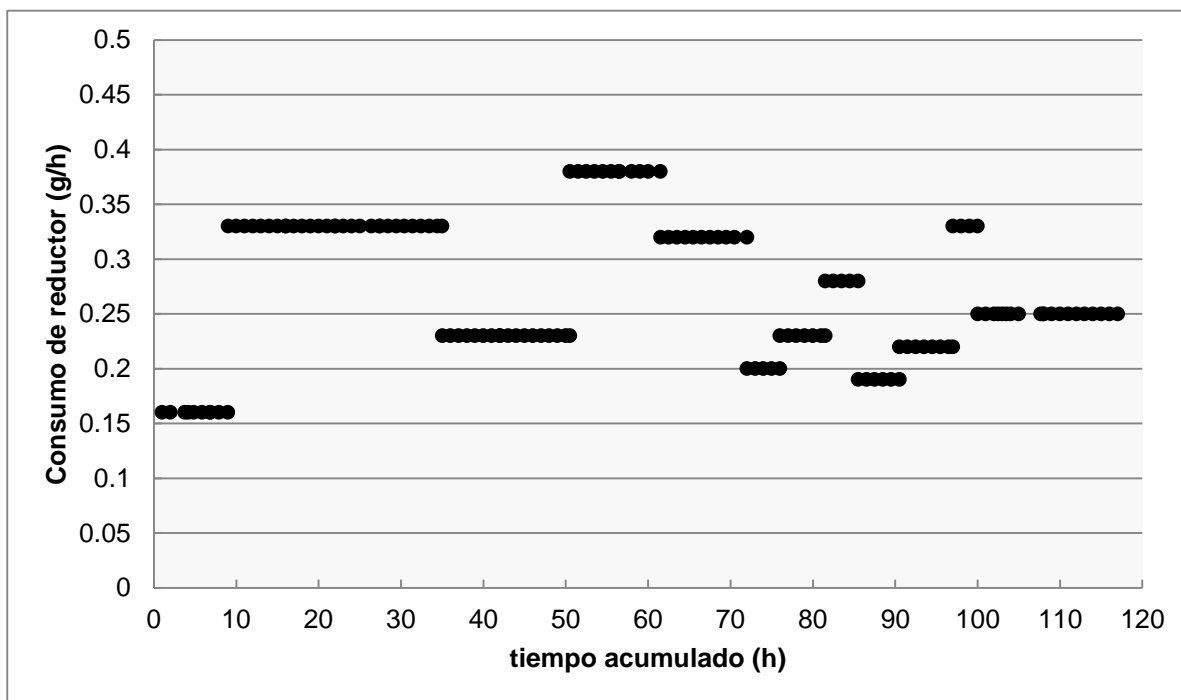


Figura 5. Gráfica de consumo de reductor de acero (g/h) versus el tiempo de operación (h).

El consumo del acero como reductor en el proceso sigue prácticamente la misma tendencia que la del pH, como se puede observar en la gráfica de la Figura 5. Se estima que el valor del consumo de acero, en el estado estable, es de 0.25 g/h, el cual se muestra a partir de las 100 horas en adelante. Por debajo de las 100 horas existe una variación en el consumo que se puede asociar con la del pH. También, se pueden observar dos comportamientos, uno por debajo de las 70 horas en el cual la variación del consumo es

mayor (± 0.10 g/h aproximadamente) y otro entre las 70 y las 100 horas en el que la variación va siendo mucho menor (± 0.05 g/h aproximadamente), conforme el sistema se va acercando al estado estable.

Como se dijo anteriormente, el sistema se apagaba todos los días, permaneciendo así alrededor de 14 horas al día entre semana y, los fines de semana, alrededor de 60 horas, por lo que el consumo de reductor aumentaba. Al ser medido los días lunes, incrementaba de 0.10 a 0.15 g/h aproximadamente por arriba del valor de consumo promedio medido, lo que justifica algunos de los grandes saltos de la gráfica anterior.

5.2 Zinc como reductor

5.2.1 Acidez del despojo en función del tiempo

En la Figura 6, se muestra la influencia del tiempo sobre el pH medido en el despojo en la prueba con el reductor de zinc, bajo las condiciones experimentales mostradas en la tabla 1, pág. 8.

Si se compara la gráfica de la Figura 6 con la de la Figura 3, se puede observar que la variación de pH es muy similar antes de llegar al estado estable, que se puede considerar, en este caso, a partir de las 400 horas. Al ver la gráfica anterior entre las 20 y 150 horas de operación del sistema, esta variación no es mayor a 0.20 por arriba o por abajo de 1.50.

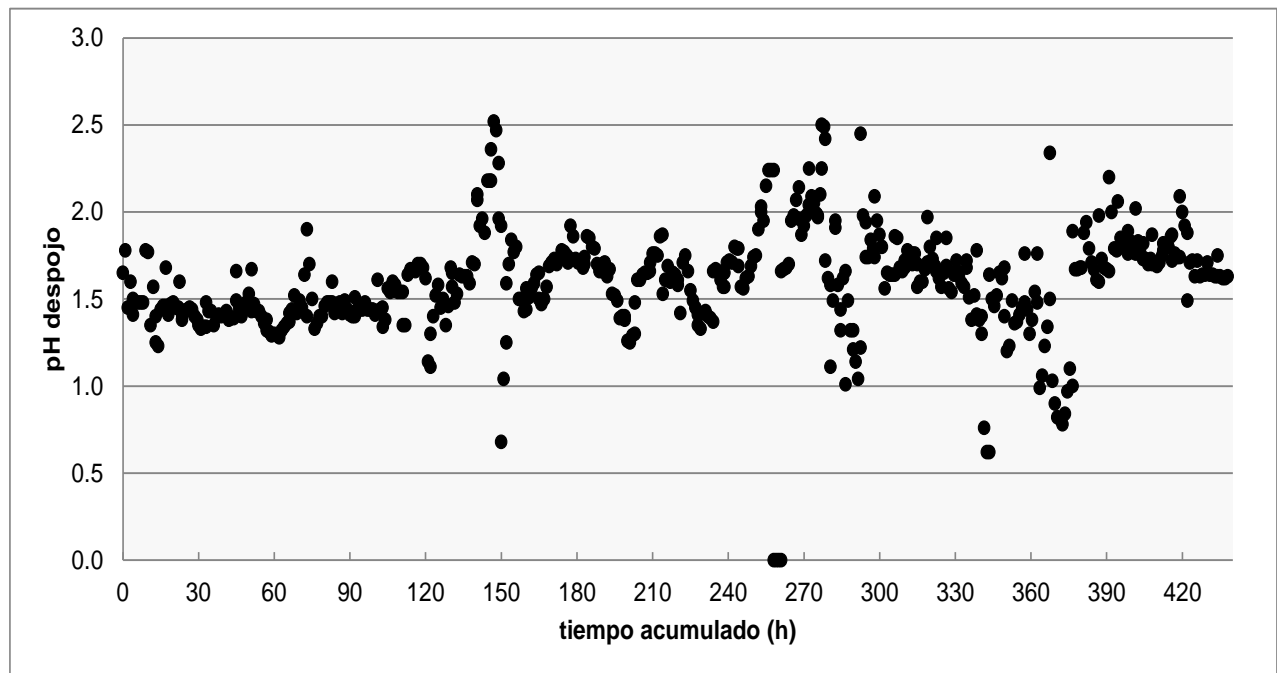


Figura 6. Gráfica de pH versus el tiempo de operación (h) de la prueba usando zinc como reductor.

Además, a simple vista se podría decir que el estado estable se alcanzó entre las 20 y 150 horas, pero esto no concuerda con los datos arrojados en las siguientes dos gráficas, en las que no se observa un valor relativamente constante para el mismo rango de tiempo, y cuyos valores tienden a disminuir aunque de manera ligera. Inclusive, en el estado estable se hubiera esperado una oscilación muy pequeña del pH por arriba y por debajo de 1.50, y en este caso la mayoría de los puntos están por debajo de 1.50.

En este lapso de tiempo, hubo varios eventos que, como cuando se utilizó acero como reductor, ocasionaron una inestabilidad en el sistema. Entre ellos, el principal fue la contaminación cada vez más frecuente del receptáculo con orgánico, lo que alteraba la lectura del pH. Esto, a su vez, era provocado por una desestabilización en el nivel de

acuoso del asentador de despojo, que era ocasionado a veces por una manguera obstruida o bien por la alteración del flujo de alguna bomba. Dado lo anterior, se llegó al punto en el que la separación del acuoso del orgánico no estaba siendo efectiva y la mezcla de estos dos fluía nuevamente al reactor de despojo, lo que no era adecuado. Esta pérdida de inmiscibilidad posiblemente fue causada por una contaminación con el alcohol o la acetona con la que se limpiaba el receptáculo de medición de pH. También, en la intercara del acuoso y orgánico se había formado una especie de precipitado blanco (una tercera fase) en unos casos y oscuro en otros, lo que tal vez se debía a exsolución de las parafinas en el orgánico causada por una diferencia de temperatura entre el orgánico y el acuoso cuando se apresuraba el arranque.

Por todo lo anterior, a las 150 horas de operación, se optó por cambiar todo el orgánico por uno nuevo en los reactores y asentadores, y sustituir el acuoso del reactor y asentador de despojo por la disolución inicial de despojo, la cual tenía una elevada acidez, lo que explica la caída brusca del pH a las 150 horas de arranque.

De igual manera, se puede observar que después del segundo arranque, a las 150 horas y hasta las 380 horas, el sistema trabajó de manera inestable, hasta que se alcanzó el estado estable a partir de las 400 horas, en donde la variación del pH es menor. La mayoría de los múltiples picos que se observan durante la operación, se deben al apagado del sistema diario, como se explicó anteriormente.

5.2.2 Flujo de ácido clorhídrico en función del tiempo

En la Figura 7, se muestra el flujo de ácido clorhídrico (que es igual al flujo de la corriente A12) en función del tiempo de operación, medido a las condiciones de operación mostradas en la Tabla 1, pág. 31.

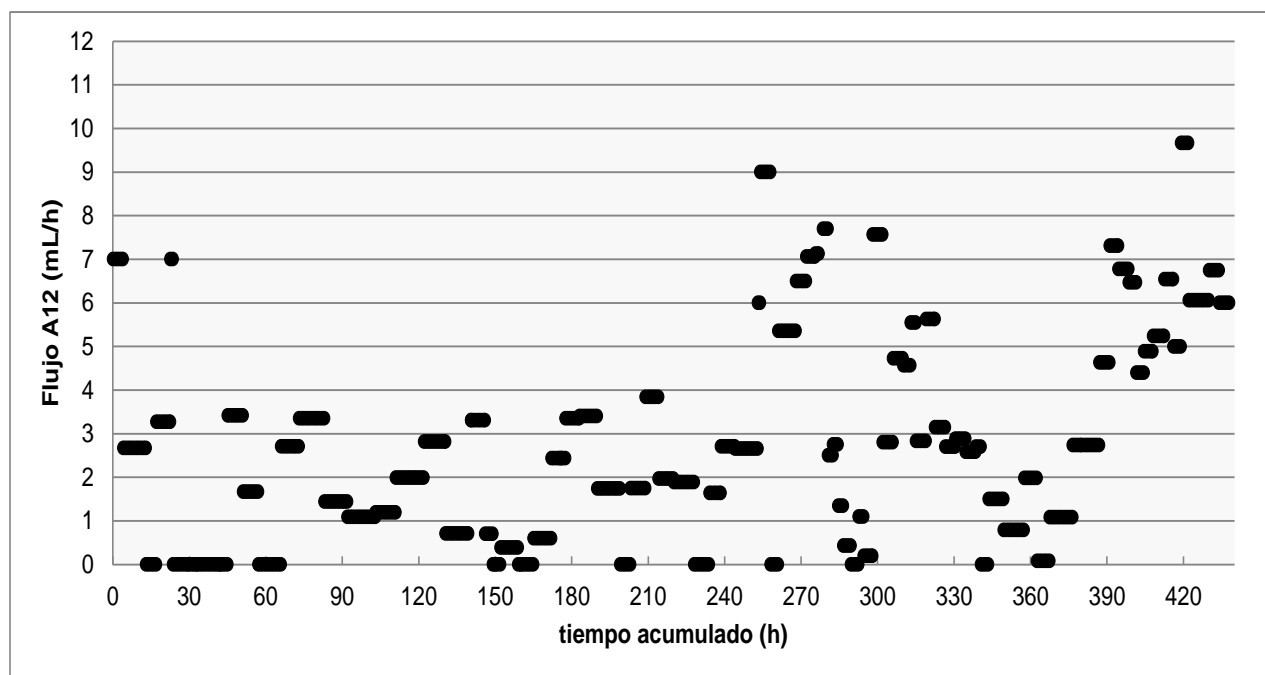


Figura 7. Gráfica de flujo de la corriente A12 y del HCl (mL/h) versus el tiempo de operación (h) de la prueba usando zinc como reductor.

A partir de la gráfica de la Figura 7, se puede observar que existe una tendencia ya observada en la gráfica anterior, en la que se observa irregularidades entre las 150 y 380 horas de operación, así como un valor que no se puede definir claramente de las 20 a las 150 horas. Esta irregularidad en la adición de ácido clorhídrico al sistema se debe a la inestabilidad de la misma, debido a los contratiempos que se tuvieron, como se explicó

anteriormente. Sin embargo, de las 400 horas en adelante, en el estado estable, se puede estimar el valor promedio para el flujo de ácido clorhídrico en 6.00 mL/h, el cual sería igual al flujo de la corriente A12. De la misma manera, que en el caso anterior, los flujos nulos se deben a que el pH estaba por debajo de 1.50, por lo que no había adición de HCl al sistema.

5.2.3 Consumo de reductor en función del tiempo

En la Figura 8, se muestra el consumo de zinc, utilizado como reductor, en g/h, medido en función del tiempo de operación a las condiciones experimentales dadas en la Tabla 1, pág. 31.

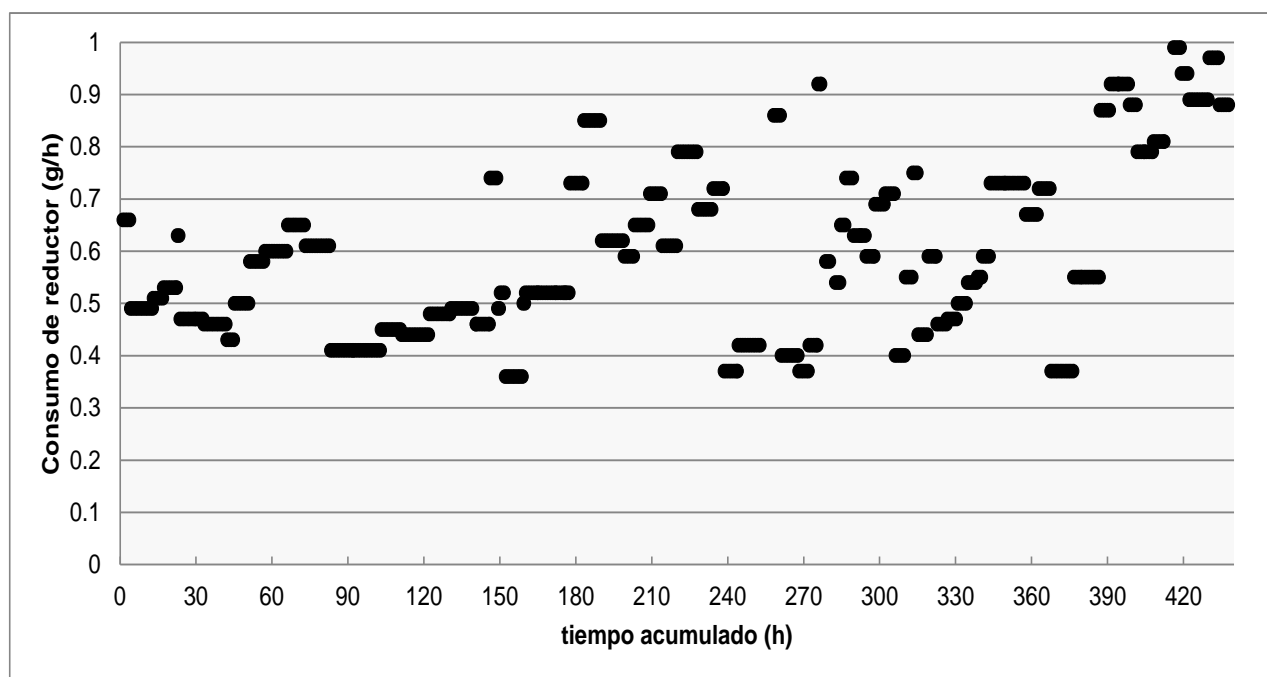


Figura 8. Gráfica de consumo de reductor de zinc (g/h) versus el tiempo de operación (h).

En la gráfica de la Figura 8, se observa una irregularidad en el consumo de zinc en prácticamente el mismo rango de tiempo que la gráfica de la Figura 6, de las 150 a las 380 horas, tiene para el valor del pH. De la misma manera, entre las 20 y 150 horas el valor no se puede definir claramente, aunque en promedio éste giraría alrededor de 0.50 g/h. Ahora bien, en el estado estable, considerado a partir de las 400 horas, se puede estimar el valor promedio de consumo de reductor de zinc en 0.90 g/h, el cual es un aumento considerable con respecto a lo que se había consumido de forma regular anteriormente.

También, de manera general, se puede ver que la tendencia del consumo de reductor aumenta con el tiempo. Dado lo anterior, se puede decir que se tuvo un consumo alto de reductor y puede deberse a un uso ineficiente de éste; es decir que, quizá se llevan a cabo reacciones ajenas al de la reducción del ion férrico, pero que serán explicadas más adelante, cuando se analicen los parámetros del proceso de la Tabla 3.

A continuación se presenta la Tabla 2, que muestra las concentraciones medidas de zinc y hierro en los flujos de acuosos y de orgánicos, para el uso de zinc y de acero como reductores y a las condiciones experimentales mostradas en la Tabla 1, pág. 31.

Tabla 2. Concentraciones de zinc y de hierro en las diferentes corrientes de acuosos y orgánicos del sistema, para ambos reductores, zinc (a las 440 horas de trabajo) y acero (a las 120 horas de trabajo), obtenidas a las condiciones dadas en la Tabla 1, pág. 31.

Reductor	Zinc		Acero	
	Zn (g/L)	Fe (g/L)	Zn (g/L)	Fe (g/L)
A1	98.55	9.96	115.74	10.63
A3	115.74	5.39	119.17	8.29
A12	0.23	88.98	0.23	123.00
O2	3.98	4.35	0.18	5.54
O4	0.23	5.02	0.21	5.87

En la tabla anterior se puede observar que, para ambos reductores, la concentración de zinc en el electrolito de entrada (A1) es alta y aumenta en el de salida (A3), existiendo un pequeño enriquecimiento. Cuando se usó zinc como reductor este enriquecimiento fue de 17 % aproximadamente, mientras que cuando se usó acero éste fue de sólo 3 %. Esto es de esperarse según con lo que ocurre en el proceso de acuerdo al reductor utilizado. Es decir, cuando se usa el zinc como reductor, éste se oxida y sus iones Zn^{2+} se cargan en la fase orgánica en el reactor de despojo, de acuerdo a la reacción (2). Esto también justifica la concentración de zinc de 3.98 g/L de Zn en O2, ver la Tabla 2. Por lo tanto, dado que el orgánico (O2) regresa al reactor de extracción, donde se despoja prácticamente todo el zinc, éste se incorpora en la corriente A3 aumentando la concentración de zinc. El orgánico (O4) regresa nuevamente al reactor de despojo con un bajo contenido de zinc. Es por esto, que el zinc aumenta su concentración en la salida con respecto a la de entrada en A3. Además de la razón anterior, también es debido a la reacción parásita del zinc del reductor con el ácido clorhídrico, como se muestra en la reacción (9).

Ahora bien, con el acero como reductor, este ligero enriquecimiento se podría tomar como un pequeño error asociado a los análisis químicos, que, no es tan considerable ya que es una diferencia de tan sólo 2.97 %. Esto es, porque el único lugar donde entra zinc al sistema es en el electrolito de entrada A1, por lo que no se justifica ningún tipo de enriquecimiento de este elemento.

Con el acero como reductor, se presentó un ligero cargado de zinc en el reactor de extracción, mismo que recirculaba por O2 y O4, como se observa en la Tabla 2 de sólo

0.18 y 0.21 g/L, respectivamente. Este ligero cargado de zinc que se da en el orgánico O4 en ambos casos, se puede explicar por la estrecha cercanía de sus curvas de extracción con respecto al pH, por lo que un pequeño cambio en el pH durante la extracción puede llevar a que también se cargue algo de zinc en el orgánico.

También se observa, que existe una muy pequeña concentración de zinc en la solución A12, que es la que contiene el producto final de FeCl_2 . En el caso del acero como reductor, se puede deber a que el zinc, que se carga en el reactor de extracción, pasa al acuoso (A12) en el reactor de despojo debido a los ligeros cambios de pH, dándose un pequeño despojo de este elemento también. Y con el zinc como reductor, también es debido a la reacción parásita (9) mencionada anteriormente.

Considerando al hierro, se observa que, entra en el electrolito A1 con una alta concentración y sale en A3 con una menor concentración, y esta diferencia es más grande con el uso del zinc como reductor que con el acero. De aquí, se puede ver claramente que cuando se utiliza el zinc como reductor se tiene un mayor porcentaje de extracción de ion férrico, lo cual se explicará más adelante al analizar los parámetros del proceso de la Tabla 3.

En la solución A12, se observa un contenido de hierro muy alto en ambos casos. Pero, cuando se usó acero como reductor fue mayor su concentración que cuando se usó zinc. Esto concuerda con el reductor usado, es decir, el hierro extra que aparece en A12 cuando se usó acero como reductor, proviene de la misma oxidación de éste, de acuerdo a la reacción (12), así como de una reacción parásita de éste con el ácido clorhídrico como se muestra en la reacción (18).

De manera similar se comportan el orgánico O2 y el O4 con ambos reductores, es decir, el orgánico regresa con relativamente altas concentraciones de hierro a la extracción, en donde se carga solamente de una cantidad pequeña de hierro, y el cual pasa nuevamente al despojo para ser reducido y despojado. Cuando se usó zinc como reductor se cargaba un 15 % en el orgánico y sólo un 6 % con el acero. Esto se puede deber a un uso ineficiente del reductor como se explicará más adelante al analizar los parámetros del proceso de la Tabla 3.

Por último, en la Tabla 3, se muestran los resultados de los cálculos de los parámetros de desempeño del proceso de despojo galvánico (de acuerdo a las ecuaciones 1.0 a la 1.7) usando como reductor zinc y acero.

Tabla 3. Parámetros de desempeño del proceso para los reductores de zinc y de acero, obtenidos bajo las condiciones mostradas en la Tabla 1, pág. 31.

Parámetro / Reductor	Zinc	Acero
Por ciento de extracción de Fe	45.88	22.01
Por ciento de despojo de Fe	13.35	5.62
Por ciento de cargado de Zn en el despojo de Fe	99.80	N/A
Por ciento de despojo de Zn en la extracción de Fe	94.22	N/A
Índice estequiométrico	9.58	17.67
Velocidad de despojo (g Fe/cm ² .min)	7.95 x 10 ⁻⁶	3.92 x 10 ⁻⁶
Índice de separación Fe-Zn	18.26	N/A

N/A: No aplica tal parámetro de desempeño para dicho reductor.

En esta tabla se puede apreciar claramente que el porcentaje de extracción, así como el porcentaje de despojo, es prácticamente el doble cuando se usó zinc como

reductor. En ambos casos, la reacción de extracción es la misma, como se aprecia en las reacciones (1) y (11), por lo que se podría argumentar la eficiencia de la extracción con base en la concentración de los reactivos o productos. Cuando se utilizó zinc como reductor, el orgánico regresaba al reactor de extracción con una alta concentración de hierro (Tabla 2), y dado que se tenía una proporción Acuoso/Orgánico (A/O) de 1/3, entonces se podría decir que había más productos que reactivos, que en este caso sería aproximadamente 30 % de hierro en exceso, mientras que con el acero se tenía hasta 55 % más hierro en los productos. Es decir, según la Ley de Le Chatelier, eso implicaría un desplazamiento de la reacción hacia la formación de reactivos, bajando la eficiencia de la reacción de extracción ya que había una competencia fuerte entre la formación de sulfato férrico contra el cargado de hierro en el orgánico, que dependía también de alguna ligera variación de los niveles de A/O.

Ahora bien, los bajos porcentajes de despojo, se pueden explicar de la misma manera. En las reacciones (6) y (16), se puede apreciar que el despojo es altamente dependiente del pH, lo cual nos indica que el reactivo limitante es el ácido clorhídrico. Por lo que, un ligero cambio en el pH puede llegar a disminuir el despojo, considerando que también se consume HCl en la reacción parásita (9) y (18). También, si se toma en cuenta que en el estado estable se trabaja a pH de 1.5, entonces se tiene una concentración de HCl de 0.03 M aproximadamente, la cual es mucho menor que la que estequiométricamente se requiere para despojar el hierro que entra en el orgánico O4, lo cual también puede explicar los altos contenidos de hierro que regresan en el orgánico (O2) a la extracción. Es necesario mencionar que el gas nitrógeno tiene un papel importante en esta parte del proceso, ya que provee de una atmósfera inerte para evitar la

reoxidación del hierro. Sin embargo, si esta atmósfera no está bien controlada y, de alguna manera entra aire al reactor, se puede tener una atmósfera oxidante, en donde el hierro previamente reducido y despojado, es nuevamente oxidado y de regreso al orgánico, lo que también podría explicar los bajos porcentajes de despojo y los altos contenidos de hierro en O₂.

En el caso con el reductor de zinc, el zinc oxidado proveniente del reductor se carga de manera casi completa en el orgánico (99.80 %) durante el despojo, y se despoja casi completamente en la extracción (94.22 %). Lo anterior se puede explicar, como ya se mencionó, a los ligeros cambios de pH que llevan a que también se llegue a despojar una muy pequeña cantidad de zinc o bien que se cargue en la extracción.

En la Tabla 3, también se observa que los índices estequiométricos calculados para ambos reductores son muy altos. Este parámetro mide la eficiencia del uso del reductor, por lo que entre más cerca de la unidad esté, éste será más eficiente, pues correspondería con la cantidad estequiométrica de reductor. Sin embargo, en ambos casos, los valores calculados fueron muy altos, lo que indica que el reductor fue utilizado ineficientemente en reacciones parásitas, que se muestran en las reacciones (9) y (18). Estos valores concuerdan de igual manera, con lo experimentado a través del tiempo para el caso del zinc como reductor (Figura 8), en el que su consumo fue aumentando de un promedio de 0.50 g/h hasta terminar en 0.90 g/h, como se comentó anteriormente. Aunque, en el caso del acero no se observa dicha tendencia. Tomando en cuenta que el índice estequiométrico es menor en el zinc que en el acero como reductor, se puede decir que el zinc es más eficiente que el acero.

La velocidad de despojo es prácticamente el doble cuando se utilizó el reductor de zinc que cuando se utilizó acero. Esto también podría, de alguna manera, confirmar que el reductor de zinc es más eficiente que el acero, pues esto indica que se despoja el doble de hierro por la misma área superficial de reductor (zinc o acero), por minuto, lo cual también pudiera estar relacionado con la manera en la que la oxidación de cada reductor se lleva a cabo, como se explicará en algunas figuras más adelante.

Por último, el índice de separación es alto, lo que nos indica que el zinc y el hierro se están separando de manera adecuada, es decir que el zinc está enriqueciendo la solución de salida A3 y el hierro se está recuperando en la solución de producto A12.

A continuación se presenta un par de imágenes del acero que se utilizó como reductor en el proceso.

Como se puede apreciar en la imagen de la Figura 9, la oxidación de este reductor se llevó a cabo de manera no homogénea. Los huecos de forma elíptica, formados debido a la oxidación, se encuentran alineados a lo largo del alambre, en hileras y tienen un ancho de entre 15 y 20 μm en su parte más ancha, de acuerdo a la Figura 10. Esto puede ser atribuido a la propia naturaleza del material, pues es un alambre y sus granos se encuentran alargados. Las zonas atacadas por el orgánico, debieron haber actuado como zonas mayormente anódicas, por lo que se dio este tipo de ataque.

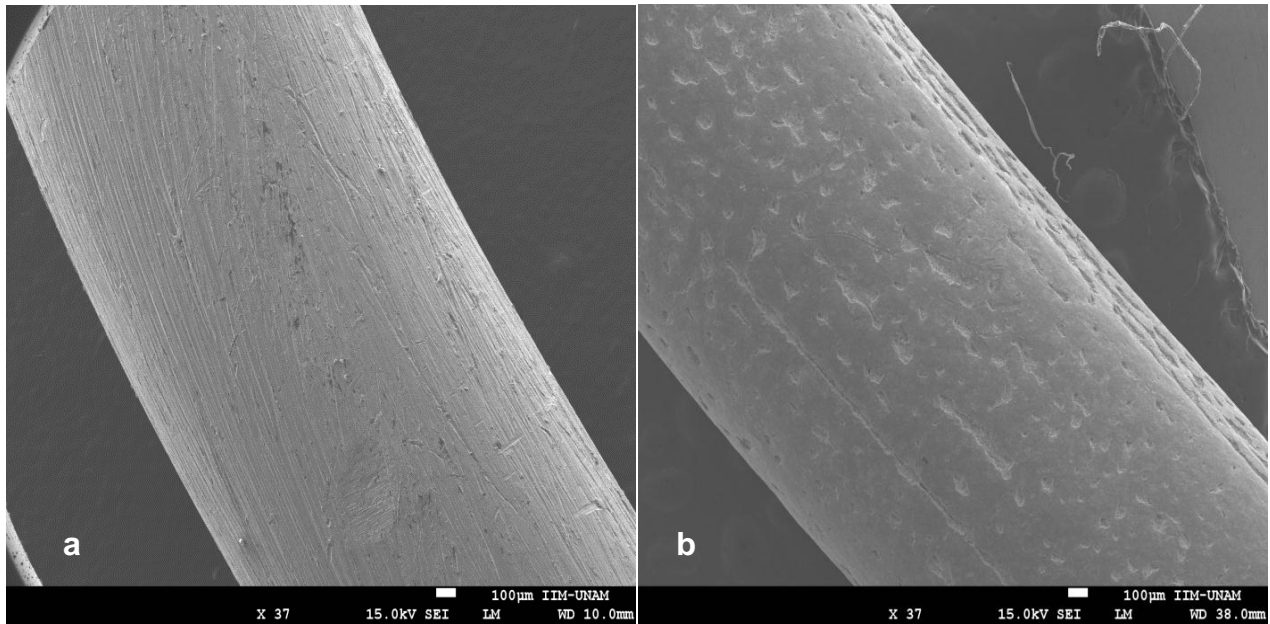


Figura 9. (a) Fotografía del acero utilizado como reductor en el proceso de despojo galvánico antes del arranque del sistema, tomada a 37X por MEB. **(b)** Fotografía del acero al finalizar la prueba de despojo galvánico, tomada a 37X por MEB.

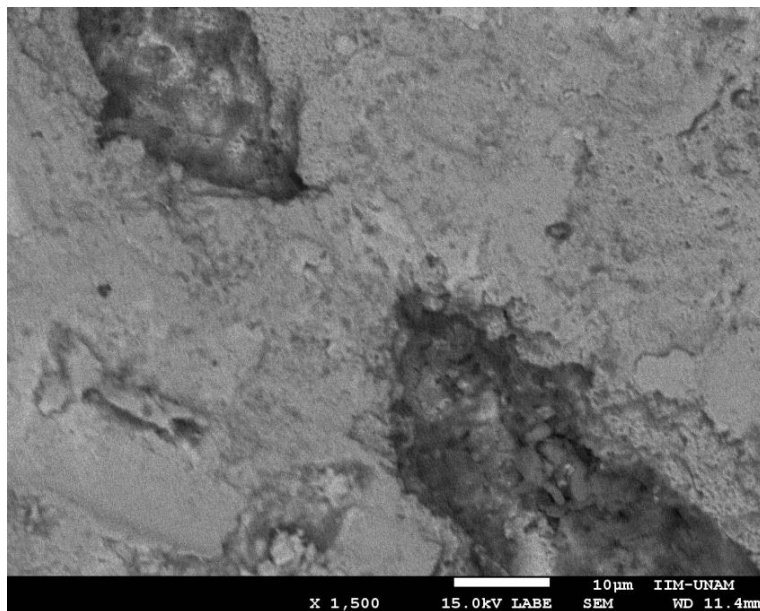


Figura 10. Fotografía del acero al finalizar la prueba de despojo galvánico, tomada a 1500X por MEB.

En la siguiente imagen se muestra el zinc que se utilizó como reductor.

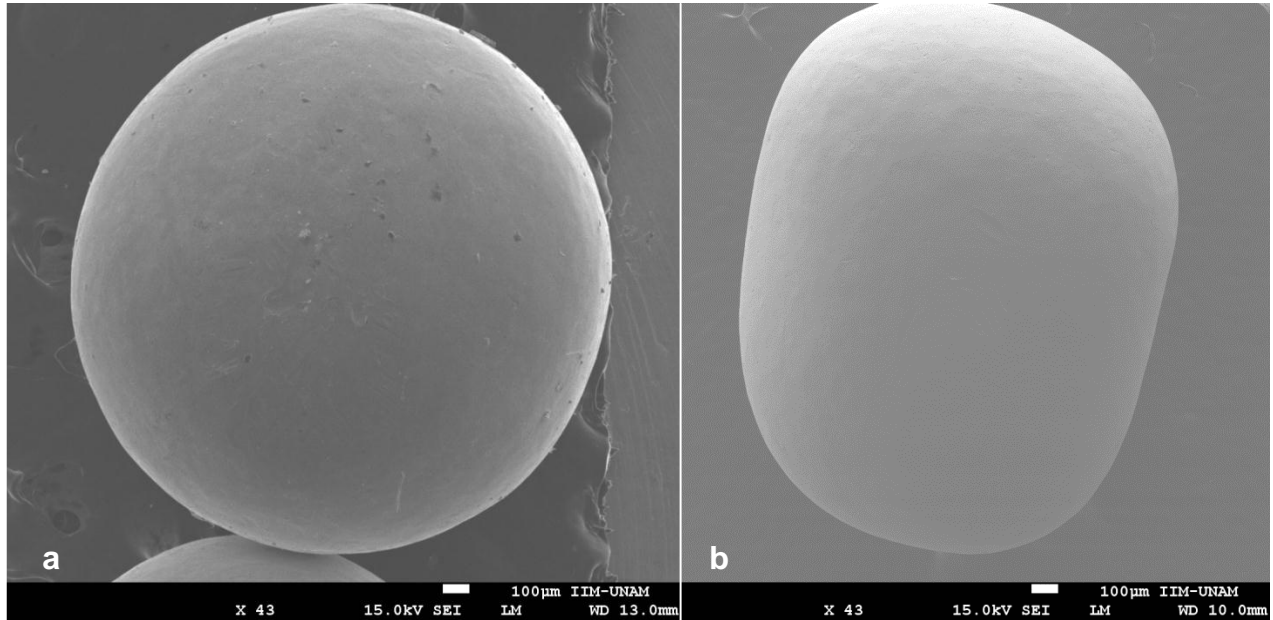


Figura 11. (a) Fotografía del zinc utilizado como reductor en el proceso de despojo galvánico antes del arranque del sistema, tomada a 43X por MEB. **(b)** Fotografía del zinc al finalizar la prueba de despojo galvánico, tomada a 43X por MEB.

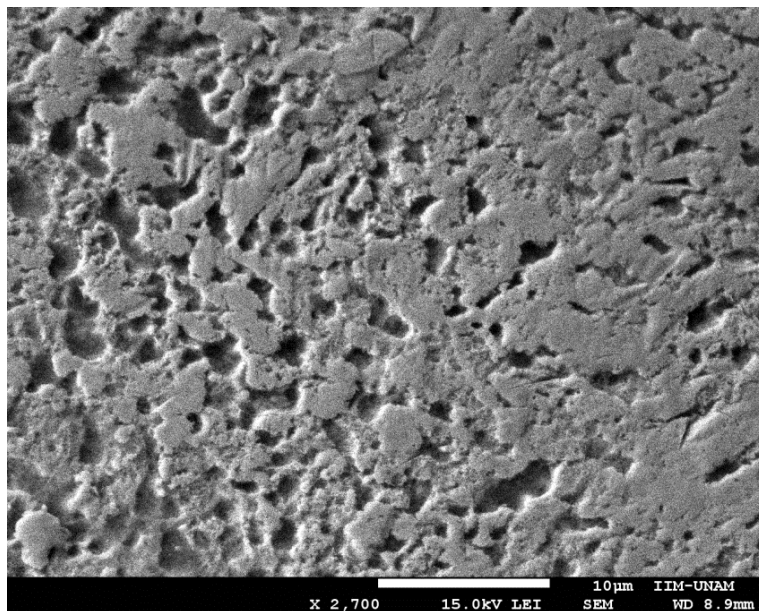


Figura 12. Fotografía del zinc al terminar la prueba de despojo galvánico, tomada a 2700X por MEB.

Observando la imagen de la Figura 11, se podría pensar que el zinc se oxidó de manera homogénea, pero en la imagen de la Figura 12 se puede ver que no fue así, sino que al igual que en el acero, se dio una oxidación no homogénea. Sin embargo, en la Figura 11, se aprecia un cambio en la forma del reductor, de esférica a ovoide rectangular, lo cual se pudo deber a la agitación. También los huecos formados por la oxidación son más pequeños, de 1 a 4 μm , siendo de formas circulares a elípticas irregulares que se encuentran dispersos de manera casi regular por toda la superficie. Este tipo de ataque menos localizado puede explicar la mejor eficiencia del zinc como reductor, al igual que el mayor consumo de éste con respecto al acero.

Por último, es conveniente comentar acerca del aspecto económico pensando en una posible adopción del proceso a nivel industrial. A pesar de que el zinc es un mejor reductor que el acero podría no ser económicamente factible de usarlo a nivel industrial debido a su alto costo en el mercado, siendo más del doble que el acero. Aunque el zinc que se oxida se recupera en el electrolito de salida, éste será procesado nuevamente vía electrólisis, un proceso que demanda una cantidad alta de energía. Por lo que quizá, una mejor opción sería utilizar al acero, ya que se podría utilizar chatarra de acero, materia prima esencial en la producción final del acero.



CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES



6. CONCLUSIONES

Dado que los parámetros de desempeño del proceso fueron mejores cuando se utilizó zinc como reductor, se concluye que este reductor es mucho más eficiente que el acero para reducir el ion férrico a ferroso. Esto es, el porcentaje de extracción, el porcentaje de despojo y la velocidad de despojo son prácticamente el doble con el reductor de zinc que con el de acero.

Asimismo el índice estequiométrico del zinc como reductor resultó ser menos de la mitad que la del acero. Sin embargo, debido a que los valores obtenidos son altos, se debe investigar la manera de limitar las reacciones alternas que ocurren durante el despojo y que consumen también reductor.

De igual manera, el porcentaje de cargado de zinc en el despojo de hierro, el porcentaje de despojo de zinc en la extracción de hierro y el índice de separación Fe-Zn son muy altos, lo que también justifica el buen desempeño del zinc en este proceso.

La oxidación que se llevó a cabo en ambos reductores fue no homogénea, pero en el zinc no fue tan localizado como en el acero, lo cual es un factor importante de su mejor eficiencia.

A pesar de lo anterior, podría ser económicamente más factible utilizar acero como reductor debido a su bajo costo comparado con el zinc y su eventual recuperación en la disolución producto.



CAPÍTULO 7
BIBLIOGRAFÍA



7. BIBLIOGRAFÍA

1. B. Belew, J. R. Harlamovs, T. O'Keefe, J. L. Watson, Hydrometallurgy, Fundamentals, Technology and Innovations, Capítulo 50, *Reductive stripping of iron (III) from di (2-ethylhexyl) phosphoric acid*, 1993, USA.
2. J. A. Barrera G., A. Ortega R., B. Hernández M., A. Ingalls C., *Despojo galvánico de fierro para la hidrometalurgia del zinc*, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, UNAM.
3. A. M. Solano, *Capítulo III: El Cinc y su metalurgia*, Facultad de Química, Universidad de Murcia, pp. 37-60, 2005.
4. J. A. Barrera G., J. Sun, T. J. O'Keefe, S. E. James, *The galvanic stripping treatment of zinc residues for marketable iron product recovery*, Lead-Zinc 2000, TMS, pp. 763-778, 2000, USA.
5. M. S. Moats, T. J. O'Keefe, *Optimization of ferric ion reduction in di-ethylhexyl phosphoric acid by separate galvanic stripping*, Department of Metallurgical Engineering and Materials Research Center, University of Missouri-Rolla.
6. C. M. Chang, H. Gu, T. J. O'Keefe, *Review of the galvanic stripping process for use in treating oxidized metal wastes*, Department of Metallurgical Engineering and Materials Research Center, University of Missouri-Rolla.
7. J. A. Barrera G., T. J. O'Keefe, *A continuous flow evaluation of the galvanic stripping process*, Separation Science and Technology, pp. 2395-2405, 1999.
8. N. L. Piret, A. E. Melin, Hydrometallurgy, Fundamentals, Technology and Innovations, Capítulo 31, *Impact of environmental issues on iron removal process evolution in electrolytic zinc production*, 1993, USA.
9. J. A. Barrera G., A. Ortega R., B. Hernández M., A. Ingalls C., C. Suárez R., L. Soto C., *Estudio del despojo galvánico para la posible sustitución del proceso de la jarosita en la obtención hidrometalúrgica del zinc*, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, UNAM.
10. L. M. Chia, M. P. Neira, C. Flores, T. J. O'Keefe, *Overview of galvanic stripping of organic solvents in waste materials treatment*, Department of Metallurgical Engineering, Graduate Center for Materials Research, University of Missouri-Rolla.
11. A. Pappu, M. Saxena, S. R. Asolekar, *Jarosite characteristics and its utilisation potentials*, Regional Research Laboratory CSIR, Indian Institute of Technology CESE, India.

APÉNDICE

Calibración del controlador de pH Eutech Instruments.

1. Apretar el botón CAL.
2. Con las flechas llegar hasta el número 11.
3. Apretar ENTER dos veces para confirmar selección.
4. Retirar el electrodo del receptáculo, enjuagarlo con agua destilada, secarlo y posteriormente sumergirlo en el buffer de 7.
5. Apretar ENTER para ajustar el valor de pH de 7.
6. Enjuagar nuevamente el electrodo con agua destilada, secarlo y sumergirlo ahora en el buffer de 4.
7. Apretar ENTER para ajustar el valor de pH de 4.
8. Una vez que marque en la pantalla el valor de la pendiente de calibración, enjuagar una vez más el electrodo con agua destilada, secarlo, colocarlo en el receptáculo y apretar ENTER para empezar a tomar lecturas de pH.