



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

UNIVERSIDAD NACIONAL,
AVENIDA DE
MÉXICO

DESPOJO GALVANICO DE Fe.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

P R E S E N T A :

EDUARDO MONTOYA OROZCO



MEXICO, D. F.



2000



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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:

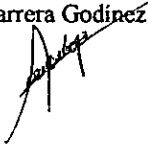
Presidente	Prof. José Antonio Barrera Godínez
Vocal	Prof. Antonio Huerta Cerdán
Secretario	Prof. Arturo Ortega Rodríguez
1er. Suplente	Prof. Sergio García Galán
2do. Suplente	Prof. Faustino Juárez Sánchez

Sitio donde se desarrollo el tema

Departamento de Ingeniería Metalúrgica.

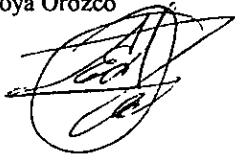
Asesor del tema

Dr. José Antonio Barrera Godínez



Sustentante

Eduardo Montoya Orozco



Dedicatorias

A mi madre **Estela**

A mi padre **Efrén**

A mis hermanos Efrén, Antonio y Guadalupe por su apoyo incondicional y por compartir logros y sueños juntos.

Agradecimientos

Al Dr. Antonio Barrera por su paciencia y por su gran ayuda para la realización de este trabajo.

A los profesores:

M. en C. Antonio Huerta C.

M. en C. Arturo Ortega R.

M. en C. Sergio García G.

IQM. Gerardo Arámburo P.

Por la formación, la amistad y el apoyo que me dieron durante mi carrera.

A mis amigos por su amistad durante todo este tiempo:

Gustavo, Joel, Roberto, Claudia, José Luis, Sergio, Lázaro, Jorge, Carlos,
tantos más.

Siempre hay que pensar bien las cosas inclusive durante el momento en que se están haciendo.

DESPOJO GALVÁNICO DE FIERRO

8 de mayo de 2000

Se encontró que la reducción directa de cationes en medio orgánico utilizando metales sólidos es un método viable de despojo en extracción por solventes. La técnica de despojo galvánico funciona por un mecanismo electroquímico y por lo tanto es más sensible a las variables del proceso comparada con los procesos químicos donde no se involucra la oxidación-reducción. En este trabajo se investigó el efecto de las variables de operación sobre la eliminación de fierro. El efecto del tipo de operación (separado contra simultaneo), la concentración de fierro en la fase orgánica alimentada, el flujo de orgánico, la relación de fases acuoso-orgánico, el tipo de diluyente, el tipo de reductor, la acidez de la fase despojante y el área superficial del reductor sobre los porcentajes de eliminación de fierro y zinc, la velocidad en el proceso y la estequiometría del proceso se estudiaron usando dos tipos de reactor agitado de flujo continuo e intermitente. Incrementando la relación de fases acuoso-orgánico se aumenta la velocidad del proceso. Bajando el pH de 1.4 hasta 0.4 casi duplica la velocidad. Al incrementar el área superficial del reductor aumenta la eliminación de fierro. Los datos de la velocidad del proceso de despojo galvánico y el comportamiento del reactor pudieron evaluarse utilizando el reactor agitado de flujo continuo.

Contenido

1	Introducción	7
1.1	El problema del hierro en la hidrometalurgia	7
1.2	El hierro en la industria del zinc	7
1.3	Eliminación del hierro por precipitación	8
1.4	Eliminación de hierro por extracción por solventes	9
1.5	El despojo galvánico.	11
1.5.1	Electroquímica del despojo galvánico	11
1.5.2	El despojo galvánico de hierro en la hidrometalurgia del zinc	12
1.6	Objetivo	13
2	Antecedentes teóricos	14
2.1	Hidrometalurgia.	14
2.2	La disolución de un metal es esencialmente de tipo electroquímico	15
2.3	Limitaciones de los diagramas potencial-pH	15
2.4	Etapas principales involucradas en la lixiviación	16
2.5	Extracción por solventes	18

<i>Despojo galvánico de fierro.</i>	<i>Eduardo Montoya Orozco</i>	2
3 Procedimientos experimentales		20
3.1 Despojo galvánico intermitente		20
3.1.1 Fases		20
3.2 Despojo galvánico a flujo continuo		22
3.2.1 Fases		22
3.2.2 Estado estable		25
3.2.3 Respuesta del proceso.		26
4 Resultados y discusión		28
4.1 Despojo galvánico intermitente		28
4.1.1 Efecto del tiempo sobre la recuperación de fierro y la estequiometría.		28
4.1.2 Efecto del pH y la relación A/O sobre la recuperación de fierro y la estequiometría		31
4.1.3 Efecto de la relación A/O		32
4.1.4 Efecto del pH		34
4.2 Despojo galvánico de flujo continuo		35
4.2.1 Validación del estado estable		35
4.2.2 Efecto de la concentración de fierro y flujo del orgánico		37
4.2.3 Efecto del flujo de orgánico		38
4.2.4 Efecto de la relación A/O		40
4.2.5 Efecto del diluyente y la temperatura		43
4.2.6 Efecto del pH		41

<i>Despojo galvánico de fierro.</i>	<i>Eduardo Montoya Orozco</i>	3
4.2.7 Efecto del área superficial del reductor		16
4.2.8 Despojo galvánico simultáneo comparado con el separado		17
4.2.9 Efecto del tipo de reductor en despojo separado		49
5 Conclusiones		51
Bibliografía		53

Tablas

1.1	<i>Comparación de los precipitados de hierro</i>	9
4.1	<i>Variación del pH (= $pH_{final} - pH_{inicial}$) como función del tiempo y de la relación A/O, durante el despojo galvánico intermitente</i>	30

Figuras

2.1	Diagrama representativo de las etapas en un proceso de lixiviación . . .	16
3.1	Representación esquemática del despojo galvánico intermitente	22
3.2	Esquema del despojo galvánico a flujo continuo.	24
4.1	Efecto del tiempo de despojo y relación volumen de acuoso a volumen de orgánico sobre la eliminación de fierro y el índice estequiométrico del despojo galvánico simultaneo usando $\text{pH}_{\text{despojo}}=1.4$ y una temperatura de 40°C	29
4.2	Efecto del pH y de la relación volumétrica A/O sobre la eliminación de fierro y sobre el índice estequiométrico de despojo galvánico simultáneo, usando tiempo de despojo de 10 minutos y temperatura de 40°C . . .	32
4.3	Efecto del pH y de la relación volumétrica A/O sobre la eliminación de fierro y sobre el índice estequiométrico del despojo galvánico simultáneo, usando un tiempo de despojo de 30 minutos y una temperatura de 40°C	33

4.4 Efecto del tiempo de operación sobre las variables del despojo galvánico separado a 40°C, con 3g. de reductor -20+60 mallas, solvente SX-12, agitación magnética y una relación A/O=1. 36

4.5 Efecto del tiempo, concentración de hierro en el orgánico y tiempo de residencia sobre las variables del despojo galvánico simultáneo a 40°C, 1400 rpm de agitación mecánica, SX-12 como diluyente, relación A/O=1 y pH=0.35. 38

4.6 Efecto del tiempo y el decremento en la velocidad de flujo del orgánico sobre las variables del despojo galvánico por separado. 39

4.7 Efecto del tiempo de operación y la relación A/O sobre las variables del despojo galvánico simultáneo. 40

4.8 Efecto del tiempo de operación y el incremento en la velocidad de flujo del orgánico y acuoso sobre las variables del despojo galvánico simultáneo. 42

4.9 Efecto del tiempo, la temperatura y la agitación sobre el despojo galvánico simultáneo. 43

4.10 Efecto del pH en la alimentación del acuoso sobre la eliminación del hierro y del zinc, la velocidad, el pH_{satida} y la estequiometría. 45

4.11 Efecto de área superficial reductora y el tiempo de operación sobre las variables del despojo galvánico simultáneo. 47

4.12 Efecto del tiempo sobre las variables del proceso de despojo galvánico simultáneo. 48

Capítulo 1

Introducción

1.1 El problema del fierro en la hidrometalurgia

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. 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. Una gran cantidad de fierro se elimina como desperdicio en la industria hidrometalúrgica de los no ferrosos, especialmente en las plantas de zinc [1].

1.2 El fierro en la industria del zinc

La presencia del fierro 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 contiene 53% de zinc en promedio y como un 7.3% 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 solo en la industria del zinc [2].

Actualmente, el hierro se elimina del licor de lixiviación mediante la precipitación de jarosita o goethita. Dependiendo de las condiciones locales y de la legislación ambiental que prevalezca se espera que los procesos de jarosita y goethita tendrán que ser eventualmente discontinuados en el futuro. Los nuevos y existentes procesos tendrán que modificarse con lo cual el hierro se podrá 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 [1].

1.3 Eliminación del hierro por precipitación

Desde el fin de la década de los sesenta, se han desarrollado las tecnologías para la precipitación de hierro como jarosita, goethita y hematita, solo el proceso de jarosita es el más utilizado en la industria hidrometalúrgica del zinc. Esto ocurre porque es un proceso económico y en el tiempo presente la precipitación de jarosita es el mejor método en términos de eliminación de hierro, sulfatos y otras impurezas alcalinas presentes en las soluciones de los procesos del zinc donde se producen residuos con buenas propiedades de asentamiento, filtración y lavado. De cualquier modo, ante

leyes ambientales más rigurosas sobre la disposición de residuos se obliga a la industria a desarrollar otros métodos para prevenir la formación de residuos de jarosita, en el futuro [1].

Existen tres procesos de precipitación de fierro, solo el proceso de la hematita es el que ha alcanzado el estatus de tecnología libre de residuos "waste free technology". La Tabla 1.1 se muestra que en los tres procesos se producen residuos de fierro, hematita, goethita y jarosita¹. La hematita no solo tiene un alto contenido de fierro sino también una alta pureza, lo que la hace aceptable para ser utilizada por otras industrias [1]. Sin embargo, este proceso es el de mayor requerimiento energético.

nombre	hematita	goethita	jarosita
formula	$\alpha - Fe_2O_3$	$\alpha - FeOOH$	$MFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
contenido de Fe	62.9	62.9	30 - 35
contenido de S (%)	2	2 - 3	10
contenido de Zn (%)	0.5 - 1	8	4 - 6
ton precipitado/ton Zn	0.22	0.64	1.0

Tabla 1.1: Comparación de los precipitados de fierro

1.4 Eliminación de fierro por extracción por solventes

Es ahora 20 años después del inicio de las precipitaciones que se hacen las primeras investigaciones en la extracción por solventes como un método posible para la eliminación de Fe (III) de soluciones acuosas. En las primeras investigaciones, usando un extractante ácido, el ácido di-(2 etilhexil) fosfórico (D_2EHPA) o ácido versático, se logró una alta extracción de Fe (III), pero una altísima concentración de HCl, 6 M, es requerida para el despojo de Fe (III) de la fase orgánica. Esta solución es dema-

¹ En la fórmula de la jarosita M puede ser reemplazado por otros componentes (K , Na o NH_4)

siado ácida y diluida en fierro y no es muy útil en la industria y la regeneración del extractante siempre presenta un problema difícil de resolver [3].

Por ejemplo, algunos autores utilizan NH_4HF_2 para mejorar el despojo de Fe (III) cargado en D_2EHPA . Otros desarrollan una técnica novedosa llamada despojo hidrolítico. En este método, el fierro se precipita directamente como hematita por tratamiento de la fase orgánica cargada con Fe (III) usando ácido carboxílico, con agua en un recipiente hermético a 423-473 K. Se ha investigado también, el despojo de Fe (III) desde D_2EHPA utilizando ácidos minerales o una mezcla de ácido mineral y un agente reductor como solución despojante. Esto se demostró con el despojo de Fe (III) con ácido clorhídrico, que es mejorado por la adición de ácido ascórbico [4]. En investigaciones previas sobre el despojo de Fe (III) extraído con varios extractantes como el ácido 2-etilhexil 2-etilhexilfosfórico (HEHEHP) y una amina terciaria, fue evidente la extracción de Fe (III) con la mezcla de estos solventes. Se encontró que la adición de la amina terciaria no solo causa un incremento en la velocidad de extracción y de despojo sino un decremento en la concentración del ácido sulfúrico requerido para el despojo del fierro de la fase orgánico [4].

Demopoulos y Gefvert [1984] propusieron el uso de una mezcla de Kelex 100 y di(2-etilhexil) ácido fosfórico (D_2EHPA) para la extracción selectiva del fierro: seguida de la reducción con hidrogeno y con el despojo del fierro ferroso en presencia de un catalizador. Él encontró que esta es una alternativa posible donde el SO_2 acelera el despojo del ión férrico cargado en el D_2EHPA . A 45°C , en presencia de 150 kPa SO_2 , donde el 94% del fierro se eliminó en 30 minutos [5].

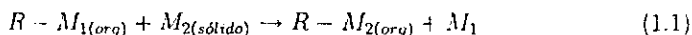
1.5 El despojo galvánico.

El despojo galvánico es una variante de la extracción por solventes, en la 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 facilitando su despojo.

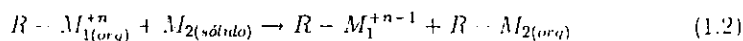
1.5.1 Electroquímica del despojo galvánico

Las dos posibles reacciones que representan el despojo galvánico son:

Reducción



Redox



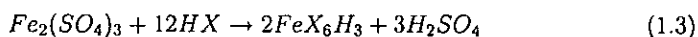
El metal que se despoja es M_1 , mientras que M_2 es el reductor sólido [11].

1.5.2 El despojo galvánico de hierro en la hidrometalurgia del zinc

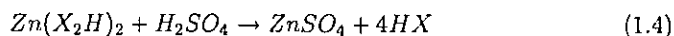
En el estudio del despojo galvánico de hierro a partir de una solución orgánica conteniendo ácido di(2 etilhexil) fosfórico (D_2EHPA). Se ha propuesto que el proceso de eliminación de hierro a partir de una solución acuosa probablemente ocurre según las siguientes etapas y reacciones, donde HX es el D_2EHPA ($C_8H_{17}O)_2PO_2OH$).

En la extracción:

(a) cargado del hierro

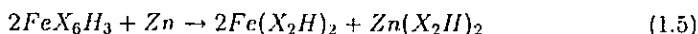


(b) despojo del zinc

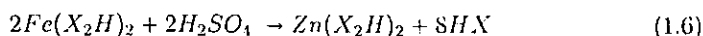


En el despojo galvánico:

(a) reducción de hierro



(b) despojo selectivo del hierro



En las reacciones anteriores se aprecia que el proceso es técnicamente posible si las reacciones son rápidas y cuantitativas. El estudio termodinámico y cinético

del proceso está apenas desarrollándose por otros investigadores. Sin embargo, una manera indirecta de conocer la termodinámica y la cinética del despojo galvánico es mediante la evaluación del proceso de eliminación del fierro (medido en base al porcentaje de eliminación de fierro y la estequiometría del proceso) e investigando el efecto de las variables de operación (tiempo, pH y relación de volúmenes de acuoso a orgánico, A/O) sobre dicha eliminación. Dado que la etapa de extracción del fierro bajo las condiciones mencionadas en este trabajo es muy rápida y eficiente, los esfuerzos de investigación se dirigen a investigar principalmente la etapa del despojo galvánico.

1.6 Objetivo

Así, el objetivo de este trabajo es demostrar que el despojo galvánico permite eliminar el fierro (contenido en el residuo de la lixiviación neutra) del proceso hidrometalúrgico del zinc a nivel laboratorio, produciendo como subproducto una solución de sulfato de fierro, donde el zinc consumido como reductor se reincorpora al proceso al recargarse la fase orgánica con fierro. Se investigará el uso del zinc metálico como reductor del ión férrico a ferroso y así permitir el despojo por medio de ácido sulfúrico diluido. La reducción ocurrirá así a bajas temperaturas y a la presión atmosférica. El despojo no se obstaculiza y la solución acuosa que resulta del despojo quizá pueda ser utilizada en procesos actualmente disponibles para la eliminación del fierro. En resumen se desea dar una solución ecológicamente aceptable al problema de la eliminación del fierro en la industria hidrometalúrgica del zinc.

Capítulo 2

Antecedentes teóricos

2.1 Hidrometalurgia.

La extracción hidrometalúrgica se define como la extracción y producción de metales a partir de reservas no renovables, utilizando reacciones en o asociadas con el medio acuoso.

La hidrometalurgia consiste básicamente en la lixiviación de los minerales, desechos o concentrados seguida de un tratamiento de la solución resultante impregnada, por medios químicos o electroquímicos para obtener la separación, purificación y recuperación de los metales.

Un agente lixivante puede frecuentemente ser seleccionado para disolver los valores minerales de una mena, permaneciendo los valores de ganga sin disolver.

Excepcionalmente las impurezas de un concentrado deben ser eliminadas por lixiviación: este es un medio para elevar la ley de un concentrado, denominándolo "beneficio hidrometalúrgico".

2.2 La disolución de un metal es esencialmente de tipo electroquímico

Conforme el potencial para la disolución del zinc es más negativo que ambas de las reacciones mencionadas donde cada una de ellas puede actuar como el proceso catódico que soporte la disolución anódica del zinc. Observando que la disolución es favorable a valores de pH menores de 6.9 con la formación de cationes Zn^{2+} y a $pH \geq 13.4$ con la formación de aniones ZnO_2^{2-} .

Sin embargo, la presencia de agentes complejantes puede modificar considerablemente los diagramas potencial-pH para el sistema metal-agua, debido a la formación de iones complejos de metales altamente estables. Como resultado de esto, resulta el establecimiento de nuevos y alargados dominios de disolución.

2.3 Limitaciones de los diagramas potencial-pH

Los diagramas potencial-pH de los sistemas metal base-agua tienen limitaciones adicionales en cuanto a solo pocos metales se encuentran en estado no combinado en la corteza terrestre. Sin embargo, los diagramas pueden ser de valor en los casos donde la disolución de un óxido mineral o concentrado se encuentra bajo esta consideración.

La lixiviación de un óxido puede involucrar uno de los tres tipos de reacción:

- Disolución química
- Disolución oxidativa
- Disolución reductiva.

2.4 Etapas principales involucradas en la lixiviación

Etapa 1. Transferencia del reactivo gaseoso desde la fase gaseosa en la solución.

Etapa 2. Transporte del reactivo a través de la solución en la interfase sólido-solución.

Etapa 3. Reacción en la interfase, la cual puede ser química o electroquímica y puede involucrar la adsorción y la desorción y en el caso de una reacción electroquímica, la transferencia de electrones y iones a través de una doble capa eléctrica.

Etapa 4. Transporte de productos desde la interfase hacia el seno de la solución.

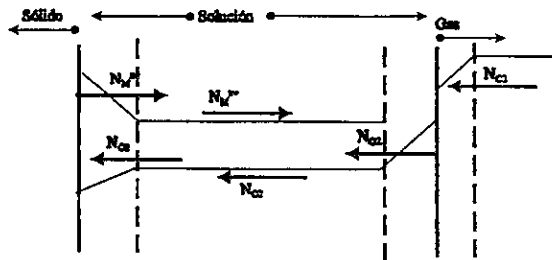
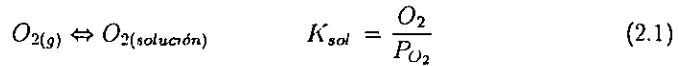


Figura 2.1: Diagrama representativo de las etapas en un proceso de lixiviación

Aunque es posible para cualquiera de estas etapas ser la etapa más lenta y controlar la velocidad del proceso global, la etapa 2 y en ocasiones la etapa 4 involucran difusión.

Los procesos de este tipo se dicen ser controlados por la difusión. Sin embargo, bajo algunas circunstancias no existen etapas únicas de control de velocidad y más de una etapa puede estar involucrada en la determinación de la velocidad global del proceso.

Etapa 1. Considerando el oxígeno como un ejemplo de gas reactivo, esta etapa puede representarse como:



donde K_{sol} es la constante de equilibrio para esta reacción de disolución, $[O_2]$ es la concentración de oxígeno disuelto en la solución y P_{O_2} es la presión parcial de oxígeno en la fase gaseosa. Aunque los términos de actividad deberían de ser usados comúnmente, la expresión anterior se mantiene razonablemente verdadera en el intervalo de concentración utilizado en la práctica. Así un incremento en la presión parcial de oxígeno gaseoso, producirá el correspondiente incremento en la concentración de oxígeno en la solución, esto en el equilibrio.

Etapa 2. El transporte de un reactivo a la interfase sólido-solución involucra el paso a través de una capa de difusión en la cual la concentración del reactivo disminuye con una reducción en la distancia entre la superficie esto debido a la reacción en la interfase.

El tratamiento más simple de esto involucra la suposición de un gradiente de concentración lineal con la aplicación de la primera ley de la difusión de Fick. Esta aproximación es

denominada modelo de Nernst. La primera ley de Fick puede expresarse en la forma:

$$\frac{dn}{dt} = -D_{B-A} \frac{dc}{dx} \quad (2.2)$$

dn es el número de moles de la sustancia B fluyendo durante un intervalo de tiempo dt a través de un plano de área A en ángulo recto a la dirección del gradiente

de concentración $\frac{dc}{dx}$, y D_{B-A} es el coeficiente de difusión.

Etapa 4. El transporte del producto de reacción lejos de la interfase al seno de la solución puede involucrar también difusión y esto puede ser tratado en una forma similar a la etapa (2) mediante la aplicación de la primera Ley de Fick.

Etapa 3. La cinética de la etapa de reacción puede ser descrita en términos convencionales de la teoría de velocidad de reacción absoluta involucrando el concepto de barrera de energía con la formación intermedia de complejos activados.

2.5 Extracción por solventes

La extracción por solventes involucra la distribución de un soluto desde dos fases líquidas inmiscibles en contacto una con la otra. La función consiste en tener dos capas de líquidos, uno que es generalmente agua y otro, generalmente, un solvente orgánico. El solvente orgánico es de menor densidad que el agua, pero una situación opuesta es posible. Un soluto, que inicialmente se disuelve en solo uno de los líquidos, eventualmente se distribuye en las dos fases. Cuando esta distribución alcanza el equilibrio, el soluto $[M]$ con una concentración en la capa del acuoso $[M]_{ac}$ y otra concentración en la capa del orgánico $[M]_{org}$. La relación entre el acuoso y el orgánico es:

$$D = \frac{[M]_{org}}{[M]_{ac}} \quad (2.3)$$

definiéndolos como la concentración analítica total de la sustancia en la fase orgánica entre la concentración analítica total en la fase acuosa, usualmente medida en el equilibrio, donde la fase orgánica es más ligera o más pesada. Si un segundo soluto, B, está presente, la distribución de relaciones para varios solutos son indicados por

D_A y D_B . D_B es diferente de D_A , A y B pueden ser separadas una de la otra por extracción por solventes. D es llamado coeficiente de distribución o coeficiente de extracción.

Así, en un sistema de dos solventes inmiscibles o solo parcialmente miscibles sean eventualmente distribuidos entre las dos fases de solventes. La extracción por solventes puede ser un proceso continuo y es más selectivo que las técnicas convencionales de separación gas-líquido-sólido y ofrece numerosas posibilidades industriales para obtener separaciones eficientes y económicas [6].

Capítulo 3

Procedimientos experimentales

3.1 Despojo galvánico intermitente

3.1.1 Fases

Fase orgánica

Esta fase fue preparada diluyendo al 30 v/o (en volumen) ácido di-(2-etil-hexil) fosfórico en un solvente comercial conteniendo 13% aromáticos, 86% naftalinas y 1% parafinas. La fase orgánica tuvo, después del cargado, 8.2 g/l de Fe y 0.02 g/l de Zn y menos de 1 ppm de cada una de las impurezas presentes.

Fase acuosa para cargado

Es una solución proveniente de la lixiviación de un residuo conteniendo 9.5 g/l de Fe, 138 g/l de Zn y Cd. Cu, Co, Ni, As, Ge y Sb con concentraciones inferiores a 10 ppm. Este licor tuvo un pH inferior a 0.5 dado por una concentración de ácido sulfúrico cercana a 100 g/l. Este licor simula al que se producirá en la planta hidrometalúrgica de zinc.

Fase acuosa para despojo

La solución despojante se preparó con agua desionizada conteniendo 15 g/l de FeSO_4 y a distintos valores de pH. El valor deseado de pH se alcanzó adicionando H_2SO_4 R.A. El sulfato ferroso se puede oxidar con el aire por lo que siempre se preparó la solución unos minutos antes de usarla.

Reductor

El agente reductor fue polvo de zinc (-100+250 mallas) de super alto grado de pureza y proporcionado por la planta hidrometalurgica de zinc.

Cargado de hierro

El hierro se carga dentro de la fase orgánica usando el licor de lixiviación y mezclándolo con la solución orgánica. 100 ml de fluido orgánico y 100 ml de fluido acuoso se mezclan en un matraz de plástico de 250 ml, colocado en un agitador mecánico dentro de un baño a una temperatura de 40°C por 30 minutos. El procedimiento se repite hasta obtener mas de 300 cc de fase orgánica cargada con hierro. Como el hierro se agota por el proceso de despojo galvánico, mas hierro es cargado dentro del orgánico para el siguiente ensayo. Las pruebas se realizaron en reactores de vidrio de 100 ml sometidos a agitación y sumergidos en un baño termostático a 40°C por 5, 10 ó 30 minutos. El reactor se purgó de aire burbujando N_2 grado analítico por 5 minutos antes de agregar el reductor.

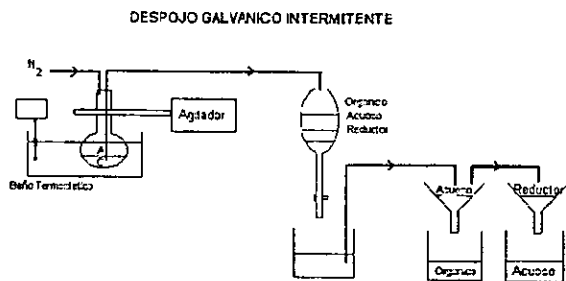


Figura 3.1: Representación esquemática del despojo galvánico intermitente

Análisis

Las fases orgánica, acuosa y reductor se separaron usando embudos de separación y filtración. El pH final se midió con un pH-metro calibrado. Las concentraciones de fierro y zinc se midieron por medio de absorción atómica, fluorescencia de rayos X y por espectroscopia de plasma inducido.

3.2 Despojo galvánico a flujo continuo

Habiéndose logrado cierto conocimiento sobre el comportamiento en pruebas intermitentes se procedió a realizar pruebas de flujo continuo como se describe a continuación.

3.2.1 Fases

Fase orgánica

Ácido di-(2-etil-hexil) fosfórico de 93 w/o de pureza se diluyó al 30 v/o con un solvente comercial SX-12.

Fase acuosa de cargado

Se usó la misma solución descrita para las pruebas de tipo intermitente.

Fase acuosa despojante

Esta fase acuosa se preparó mezclando agua desionizada con ácido sulfúrico de un alto grado de pureza. El ácido se adiciona hasta obtener el pH deseado. Debido al despojo galvánico, la solución contiene sulfato ferroso y de zinc.

Reductor

Los reductores utilizados fueron: una aleación 1.35 w/o Pb-Zn y zinc de super alto grado de pureza el cual fue proporcionado por la planta hidrometalúrgica de zinc.

Equipo

El equipo, experimental consiste en un reactor de flujo continuo con dos diferentes modificaciones sobre el reactor uno es que sea magnético y otro agitado mecánicamente. En ambos reactores la agitación es la suficiente para mantener la dispersión mutua de las fases y las partículas de reductor en suspensión, la agitación mecánica se dio a 1400 r.p.m. Dependiendo del tipo de operación las bombas de flujo ya calibradas sirven para alimentar al reactor los flujos deseados de orgánico y de la fase acuosa. Una tercer bomba es conectada para succionar la mezcla reaccionada desde el reactor de flujo continuo a través de un tubo vertical. En el tubo vertical las partículas sólidas se separan del fluido y regresan retornadas al reactor. Nitrogeno gaseoso de grado reactivo se inyecta dentro del reactor para prevenir la entrada de aire. La Figura 3.2 muestra esquemáticamente el experimento utilizado para el ensayo

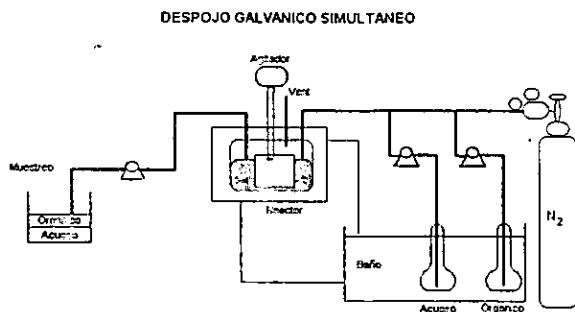


Figura 3.2: Esquema del despojo galvánico a flujo continuo.

de despojo galvánico simultáneo.

El control de la temperatura es tomado durante el cargado por inmersión del reactor conteniendo el orgánico y el acuoso en un baño termostático colocado a temperatura constante. El agua es bombeada continuamente a un reactor encaquetado para despojo simultáneo. Para despojo por separado un pequeño reactor encaquetado es utilizado para el despojo del hierro reducido.

El cargado de la fase orgánica con hierro se realizó de la misma manera que para las pruebas intermitentes.

Despojo galvánico

Después de la carga, el orgánico cargado de hierro se vacía dentro de un reactor y éste se coloca en un baño de agua a la temperatura de operación. Similarmente otro reactor conteniendo la solución acuosa despojaute se coloca en el mismo baño. Una vez que se alcanzó la temperatura de reacción, nitrógeno seco se burbujeó en el reactor por 10 minutos. Para un experimento de despojo galvánico separado, el

orgánico se alimenta hasta alcanzar el nivel de fluido deseado en el reactor. Luego, el reductor se carga dentro del reactor iniciándose la reacción. El flujo de nitrógeno se disminuye a un mínimo para asegurar que se mantenga una presión positiva en el reactor. Para un despojo galvánico simultáneo, la fase acuosa se alimenta al reactor a un flujo preestablecido mientras el orgánico es bombeado simultáneamente.

Muestreo

Para obtener 10 ml de muestra orgánica procedente del reactor, la corriente de salida se colecta típicamente por 10 minutos. Para un ensayo de despojo galvánico simultáneo, las fases en las muestras se separan usando un embudo de separación y por filtración. Para el ensayo de despojo galvánico separado, las muestras orgánicas se mezclan por 5 minutos con un volumen conocido de solución despojante acuosa, en otro reactor bajo una atmósfera de nitrógeno, y luego éstas se separan con papel filtro.

Análisis

Después de la separación, ambas muestras, la orgánica y la acuosa, se almacenan en contenedores de vidrio para su posterior análisis. Las muestras se analizaron siguiendo las mismas técnicas y procedimientos utilizados en las pruebas intermitentes.

3.2.2 Estado estable

Se toman muestras durante cada ensayo para confirmar que el estado estable se ha obtenido en cada ensayo. El porcentaje de fierro y zinc eliminado desde el orgánico se calcula basándose en las concentraciones de la muestra. El índice estequiométrico se

define como la cantidad de reductor consumido dividido entre la cantidad estequiométrica requerida según la cantidad de hierro eliminado. Un balance de masa se establece para cada tiempo de muestreo, de esta manera la velocidad del proceso de despojo galvánico fue estimada.

3.2.3 Respuesta del proceso.

Los resultados obtenidos fueron el pH al final del proceso, la concentración de hierro residual en la fase orgánica, y la concentración de zinc retenido en la fase orgánica, así como las concentraciones de hierro y zinc en la fase acuosa. Con estas concentraciones se calculó el porcentaje de hierro eliminado (recuperado en la fase acuosa) y el índice estequiométrico.

$$\%recuperación = \frac{C_{M_{concentrado}}}{C_{M_{eliminación}}} * 100 \quad (3.1)$$

Donde C indica el contenido metálico.

El índice estequiométrico se define como la cantidad de reductor consumida dividida entre la cantidad estequiométrica requerida según la cantidad de hierro eliminado.

$$I.E. = \frac{(C_{Zn,org}^{sal} - C_{Zn,org}^{ent}) + (C_{Zn,ac}^{sal} - C_{Zn,ac}^{ent}) \left(\frac{A}{O}\right)}{(C_{Fe,org}^{ent} - C_{Fe,org}^{sal}) * 0.58523} \quad (3.2)$$

Donde C_{Zn} es la concentración de Zn en el orgánico y en el acuoso (g/l), C_{Fe} es la concentración de hierro en el orgánico (g/l) y (A/O) es la relación acuoso-orgánico.

De esta manera, este índice indica tanto la eficiencia en el uso del reductor como de la transferencia de masa.

La velocidad del proceso basada en el hierro eliminado está definido como:

$$velocidad = \frac{(C_{Fe,org}^{ent} - C_{Fe,org}^{sal}) F_{org}}{W_n} \quad (3.3)$$

donde C_{Fe} es la concentración de fierro en el orgánico (g/l), F_{org} es la velocidad de flujo del orgánico (ml/min) y n es el área superficial total de reductor (cm^2) disponible por reacción y W es el peso del reductor. Así, estos parámetros representan la cantidad neta de fierro, presuniblemente reducida y transferida desde la fase orgánica por unidad de área superficial de reducción por unidad de tiempo. Estas variables son expresadas en $\frac{g}{cm^2 \cdot min}$ en todo este trabajo. Esta aproximación es sólo válida para un sistema en el cual realmente se ha alcanzado el estado estable.

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1 Despojo galvánico intermitente

4.1.1 Efecto del tiempo sobre la recuperación de fierro y la estequiometría.

En la Figura 4.1 se muestra el efecto del tiempo y la relación volumen de acuoso a volumen de orgánico, A/O , sobre la eliminación de fierro y la estequiometría del proceso obtenidos por despojo galvánico simultáneo del tipo intermitente, con $pH_{mical} = 1.4$.

Como se ve en la Figura 4.1, tanto la eliminación de fierro como el índice estequiométrico cambian rápidamente en los primeros 10 minutos y no cambian mucho después de este tiempo. Mientras que la eliminación de fierro tiende a mantenerse constante, se observa una pequeña variación positiva del índice estequiométrico a tiempos mayores a 30 minutos. Estas tendencias fueron también observadas para pruebas a otras condiciones de pH y de relación A/O .

Cuando el tiempo ya no afecta considerablemente la transferencia de masa o las concentraciones en sistemas de extracción por solventes, se dice que el sistema ha alcanzado o está cerca del equilibrio termodinámico. Este puede ser el caso, ya que no se observaron cambios significativos en las concentraciones de fierro (en base a las

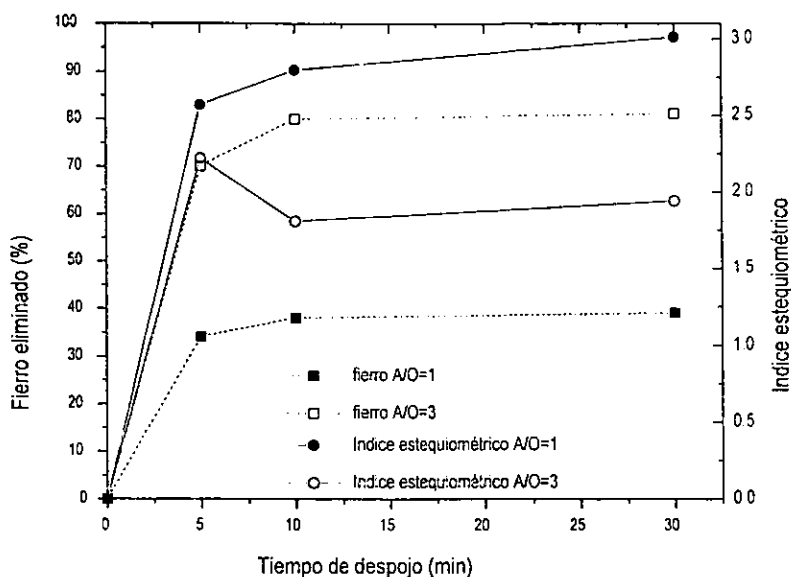


Figura 4.1: Efecto del tiempo de despojo y relación volumen de acuoso a volumen de orgánico sobre la eliminación de fierro y el índice estequiométrico del despojo galvánico simultáneo usando $\text{pH}_{\text{despojo}} = 1.4$ y una temperatura de 40°C .

cuales se midió la eliminación de fierro) y la estequiometría del proceso. Este comportamiento es típico de los sistemas de extracción por solventes donde la termodinámica y la cinética son muy favorables. En consecuencia se ve evidente la necesidad del estudio de la termodinámica y la cinética del despojo galvánico, para corroborar que en realidad éstas son muy favorables y explicar él porque.

El efecto de la relación A/O sobre la eliminación de fierro es muy notorio, ya que el porcentaje de eliminación de fierro al cabo de 30 minutos es del 80% a una relación A/O=3 y de 40% a una A/O=1. Es decir, triplicando la relación A/O, se obtiene una duplicación de la eliminación de fierro. Además, la triplicación de la relación A/O disminuye el índice estequiométrico desde un valor de 3 hasta 2, aumentándose la

tiempo (min)	A/O=1	A/O=3
5	1.03	0.55
10	1.20	0.66
30	1.26	0.67

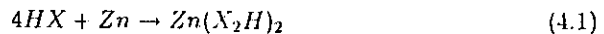
Tabla 4.1: Variación del pH ($= pH_{final} - pH_{inicial}$) como función del tiempo y de la relación A/O, durante el despojo galvánico intermitente

eficiencia del uso del reductor o de la transferencia de masa en el proceso de despojo galvánico de hierro.

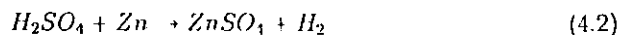
Para las pruebas mostradas en la Figura 4.1, se calculó la variación del pH como la diferencia del pH_{final} menos el $pH_{inicial}$, los resultados se muestran en la Tabla 4.1.

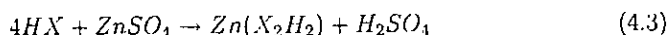
Como se ilustra en la Tabla 4.1, las variaciones de pH aumentan con el tiempo, aunque con una tendencia a aumentar cada vez menos. Por otro lado, comparando la columna de A/O=1 a la de A/O=3, y a cada tiempo, se observa que los cambios en el pH son menores con una relación A/O=3 que con A/O=1.

El pequeño aumento en la estequiometría del proceso como función del tiempo de despojo puede deberse a que quizá hubo reacciones secundarias que continuaran llevándose a cabo simultáneamente o consecutivamente con el despojo del hierro. Por ejemplo, la reacción del D_2EHPA con zinc para producir hidrógeno:



La cual explica el consumo de zinc. Además, esta reacción puede ser también la resultante de otras dos reacciones:





Si estas reacciones continuaran después de que el despojo del fierro se aproxime al equilibrio, éste puede causar un aumento en el índice estequiométrico como el observado en la Figura 4.1 de la página 29.

4.1.2 Efecto del pH y la relación A/O sobre la recuperación de fierro y la estequiometría

La Figura 4.2 muestra el efecto del pH de la solución despojante sobre el porcentaje de fierro despojado y el índice estequiométrico para relaciones A/O de 1 y de 3 para 10 minutos de despojo con zinc a 40°C de temperatura. La Figura 4.3 es la correspondiente para pruebas de 30 minutos.

Como se aprecia en la Figura 4.2 y 4.3, la eliminación de fierro es susceptible tanto a la acidez como a la relación A/O. Se obtiene una menor eliminación de fierro al aumentar el pH para ambos casos de la relación A/O. La disminución abrupta de la eliminación de fierro se da a pH superiores a 0.4, para una relación A/O=1. Por otro lado, para una relación A/O=3, la caída súbita en la eliminación de fierro se da a valores de pH superiores a 1.1. Para un mismo valor de pH, se observa que aumentando el volumen de la fase acuosa se favorece el despojo de fierro, mientras el pH sea superior a 0.4.

El índice estequiométrico aumenta fuertemente con el pH cuando se usa una relación A/O= 1. Por el contrario, a una relación A/O= 3, el índice estequiométrico se mantiene bajo y se ve menos afectado por la acidez. Para valores de pH inferiores a

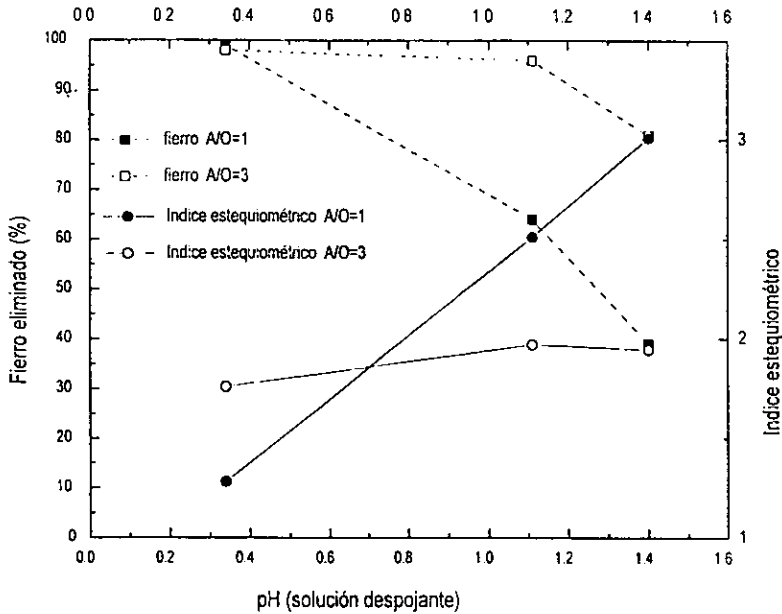


Figura 4.2: Efecto del pH y de la relación volumétrica A/O sobre la eliminación de hierro y sobre el índice estequiométrico de despojo galvánico simultáneo, usando tiempo de despojo de 10 minutos y temperatura de 40°C

0.7. una relación A/O=1 produce un menor índice estequiométrico. Contrariamente, a un pH superior a 0.7, el índice estequiométrico a una relación A/O=3 produce una mejor estequiometría en el proceso.

4.1.3 Efecto de la relación A/O

La duplicación del porcentaje de eliminación del hierro, observada en la Figura 4.1 de la página 29, es atribuida al aumento en la relación A/O; esto se debe al incremento en la cantidad de la fase acuosa en el sistema. Al aumentar el volumen de fase acuosa, se aumenta el potencial de hidrogeno total disponible para desplazar el equilibrio 1.6

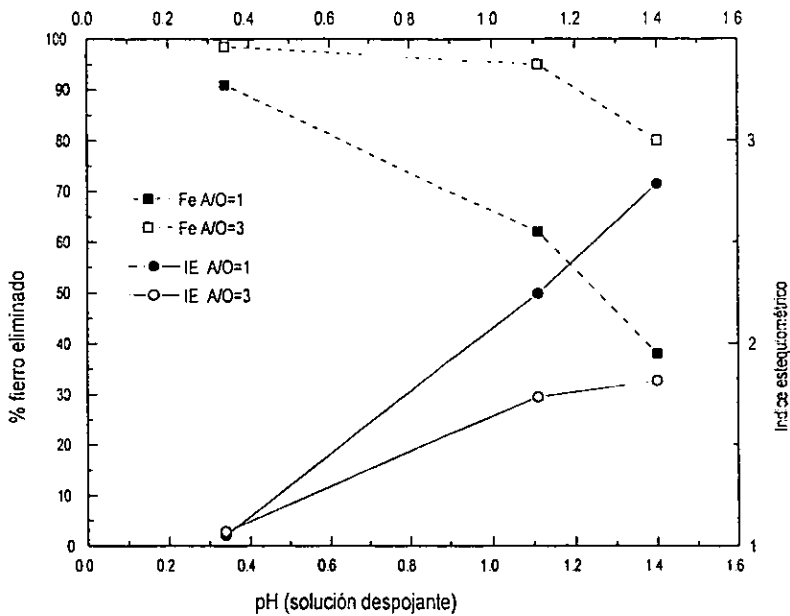


Figura 4.3: Efecto del pH y de la relación volumétrica A/O sobre la eliminación de fierro y sobre el índice estequiométrico del despojo galvánico simultáneo, usando un tiempo de despojo de 30 minutos y una temperatura de 40°C.

de la página 12 hacia la derecha y mantenerlo a pesar de la transferencia de fierro. Este resultado también se respalda en las mediciones del pH final de la fase acuosa, la cual indica una menor variación del pH a una relación A/O=3.

Una relación A/O=1 dio un exceso de consumo de zinc de 200% respecto del estequiométrico, mientras que el uso de la relación A/O=3 tuvo un exceso de consumo de 100%. Este aumento observado en la eficiencia de uso del reductor es muy importante desde el punto de vista operacional y de la economía del proceso. Para que el uso del reductor sea eficiente se requiere que las reacciones secundarias mostradas por las reacciones 4.3, 4.2 y 4.1 (ver página 30) sean limitadas de alguna manera o que la

reacción 1.6 de la página 12, haya sido acelerada. A una relación $A/O=3$, la reacción 4.1 fue limitada por una menor disponibilidad de orgánico para reaccionar en el zinc directamente. También puede ser que a un $pH=1.4$, el alto potencial de hidrogeno haya facilitado el despojo del fierro pero no fue lo suficientemente elevado como para desplazar el equilibrio 4.2 hacia la derecha, produciéndose una estequiometría de 100% de exceso en el consumo de zinc.

4.1.4 Efecto del pH

Se obtiene una mayor eliminación de fierro a valores de pH de 0.4 y 1.1 que a $pH=1.4$ porque el equilibrio de transferencia de fierro esta controlado por la acidez, de acuerdo a la reacción 1.6. Esto explica las tendencias en las curvas a $A/O=1$ y a $A/O=3$ en la Figuras 4.2 (página 32) y 4.3, página 4.3. También se observó que a mayor volumen de fase acuosa ($A/O=3$), se favorece el despojo de fierro, tal como se espera de un proceso de extracción de fierro con D_2EHPA que es un ácido, porque la capacidad de la fase acuosa de despojar fierro es mayor que a $A/O=1$.

A mayor acidez en la solución despojante se encuentra una mejor estequiometría porque el equilibrio 1.6 se ve mas desplazado que los equilibrios 4.3, 4.2 y 4.1. Inclusive, el equilibrio 1.6 se da a valores de pH inferiores al equilibrio 1.4. A pH inferiores a 0.7, el efecto de usar una relación $A/O=3$ no es benéfico sobre la estequiometría del proceso, quizá porque el equilibrio 1.6 se vuelve dominante. Por otro lado, a pH mayores que 0.7, la estequiometría del proceso es indeseable; probablemente porque el equilibrio 4.1 se vuelve dominante.

Otra razón por la cual un aumento en el pH, a una baja relación A/O , produce

un consumo excesivo de reductor que podría ser la disminución de la conductividad eléctrica del sistema, dado que el proceso de despojo galvánico es de naturaleza electroquímica. Una disminución en la conductividad del sistema impediría el uso eficiente de los electrones liberados por el reductor, los cuales podrían ser tomados por el móvil catión hidrogeno ya que el fierro III es más lento para difundir. A mayor relación A/O, se tiene un mayor volumen de acuoso, lo que favorece la conducción eléctrica y por consiguiente el uso más eficiente de los electrones liberados por la disolución del reductor. También se aumenta la capacidad despojante con una mayor relación A/O, como ya se discutió. Aparentemente, el efecto del volumen de la fase acuosa es superior al efecto de la conductividad eléctrica sobre la eficiencia del uso del reductor.

4.2 Despojo galvánico de flujo continuo

4.2.1 Validación del estado estable

El efecto del tiempo de reacción sobre el porcentaje de eliminación del fierro y del zinc, la velocidad de proceso y el índice estequiométrico de la reacción se muestran en la Figura 4.4, donde se ilustra el estado estable que parece ser obtenido después de 60 minutos.

Las variaciones en los porcentajes de eliminación, el índice estequiométrico o la velocidad desaparecen a tiempos mayores a 60 minutos. Por lo que se puede argumentar que el estado estable se ha alcanzado; y por lo tanto se vale aplicar un balance de masa (en estado estable) para evaluar la velocidad del proceso del despojo galvánico. Cada corrida se analizó usando esta metodología, es decir, verificando que el estado

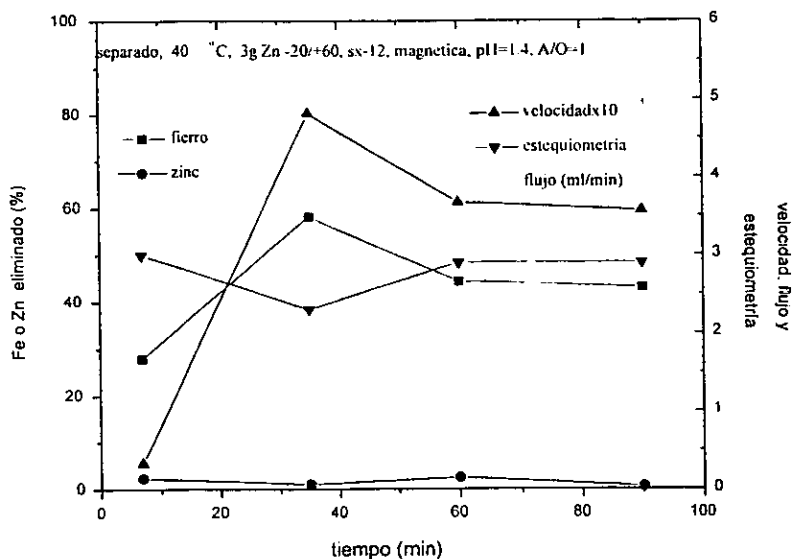


Figura 4.4: Efecto del tiempo de operación sobre las variables del despojo galvánico separado a 40°C, con 3g. de reductor -20+60 mallas, solvente SX-12, agitación magnética y una relación A/O=1.

estable ya se ha alcanzado. Así, este tipo de ensayos pueden considerarse adecuados para estudiar los efectos de los parámetros de operación sobre las variables del proceso de despojo galvánico de tipo simultáneo y separado de flujo continuo. Es importante notar que la metodología empleada aquí consiste en comparar estados estables entre sí, algunas veces una grafica contiene 2 estados estables y en ocasiones se comparan los estados estables mostrados en figuras diferentes, aunque a las condiciones equivalentes.

4.2.2 Efecto de la concentración de fierro y flujo del orgánico

Con objeto de estudiar el efecto de la concentración de fierro en la alimentación de orgánico y del tiempo de residencia del orgánico se realizo otro experimento.

Esta prueba de despojo galvánico simultáneo de flujo continuo, se agitó mecánicamente, a 1400 r.p.m., usando SX-12 como diluyente, con una adición de aleación Pb-Zn como reductor y con una relación A/O=1. El efecto del tiempo, la concentración de fierro en el orgánico y la velocidad de flujo del orgánico sobre las variables del proceso se ilustran en la Figura 4.5, donde la concentración de fierro en el orgánico cargado se cambió de 1.73 a 6.58 g/l a los 60 minutos, después, el tiempo de residencia dentro del reactor se duplicó después de transcurridos 120 minutos, disminuyendo el flujo del acuoso y del orgánico desde 1.0 a 0.5 ml/min cada uno.

En el primer segmento del ensayo, el estado estable se da de los 40 a 60 minutos. La recuperación de fierro es alta, ésta se encuentra alrededor del 98% y la eliminación de zinc es cercana a cero, la velocidad es de $1.57 * 10^{-5} \frac{g \text{ Fe}}{cm^2 \text{ min}}$ y la estequiometría está alrededor de 2.2. Conforme la concentración de fierro se incrementó, la eliminación de fierro decreció ligeramente al 97%, la eliminación de zinc varió erráticamente, la velocidad se incrementó 38 veces y la estequiometría mejoró aproximándose a 1.0. La velocidad se incrementó lineal y proporcionalmente con la concentración de fierro en la alimentación, pareciendo que la velocidad sigue una tendencia de primer orden sobre la concentración de fierro en la alimentación.

La segunda parte del ensayo muestra el efecto del incremento en el tiempo de residencia en el reactor. Como se ilustra en la Figura 4.5, la eliminación de fierro se

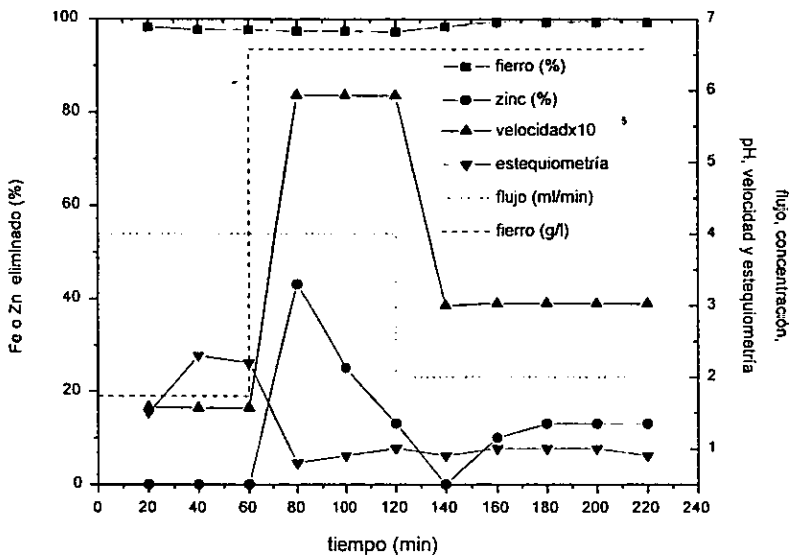


Figura 4.5: Efecto del tiempo, concentración de hierro en el orgánico y tiempo de residencia sobre las variables del despojo galvánico simultáneo a 40°C, 1400 rpm de agitación mecánica, SX-12 como diluyente, relación A/O=1 y pH=0.35.

incrementa a 99%, mientras la eliminación de zinc se mantiene. Aunque, la velocidad del despojo galvánico decrece, la eliminación de fierro sigue siendo alta, probablemente porque ahí el exceso de energía reductora en el reactor es igual aunque el flujo de orgánico es menor.

4.2.3 Efecto del flujo de orgánico

El efecto de un decremento en la velocidad de flujo de orgánico (o un incremento en el tiempo de residencia del orgánico) sobre las variables del proceso de despojo galvánico separado se muestran en la Figura 4.6.

En la primera parte se muestra que el estado estable se aproxima lo suficiente

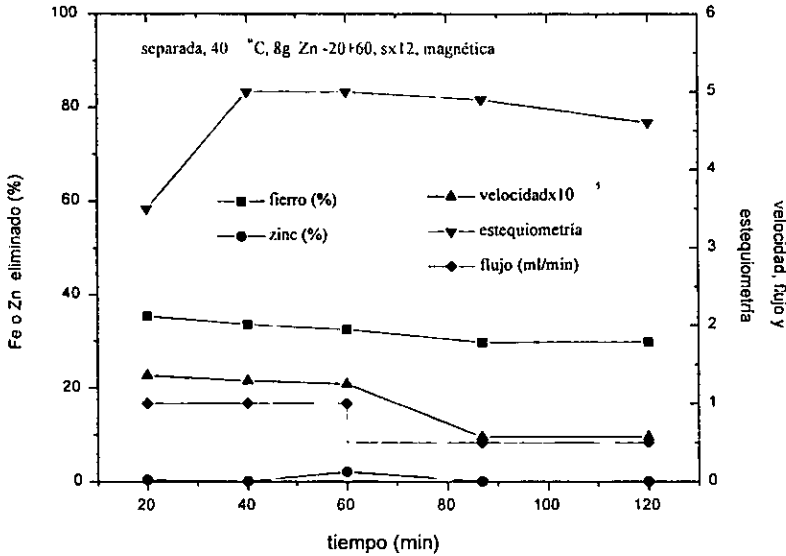


Figura 4.6: Efecto del tiempo y el decremento en la velocidad de flujo del orgánico sobre las variables del despojo galvánico por separado.

entre los 40 y los 60 minutos. Cuando la velocidad de flujo es disminuida, el sistema tiende a alcanzar un nuevo estado estable, cerca de los 120 minutos. El fierro decrece ligeramente de 35% a 33%, siendo no muy significativo. Similarmente, la eliminación de zinc se mantiene por abajo del 4%. Un incremento ligero en el tiempo de residencia del orgánico en el reactor no afecta los porcentajes de eliminación del zinc y del fierro: posiblemente porque la eliminación no está controlada por el tiempo de residencia en el reactor. La velocidad del proceso de despojo galvánico separado es disminuida a la mitad, así los valores disminuyen porque la velocidad de flujo decrece a la mitad. Esto puede explicarse si considera que la velocidad es de primer orden en el proceso sobre la concentración del ion férrico en el reactor, la cual fue evidentemente disminuida

por el decremento en la velocidad de flujo del orgánico. Esto puede explicar también el bajo porcentaje de eliminación del hierro.

4.2.4 Efecto de la relación A/O

El efecto de un aumento en la relación volumétrica A/O (obtenida por un decremento de la velocidad de flujo del orgánico) sobre las respuestas del despojo galvánico simultáneo a una temperatura de 40°C, el cual se agito a 1400 r.p.m., usando sx-12 como diluyente, con una adición de aleación de Pb-Zn como reductor y con una relación A/O=1 están ilustrados en la Figura 4.7.

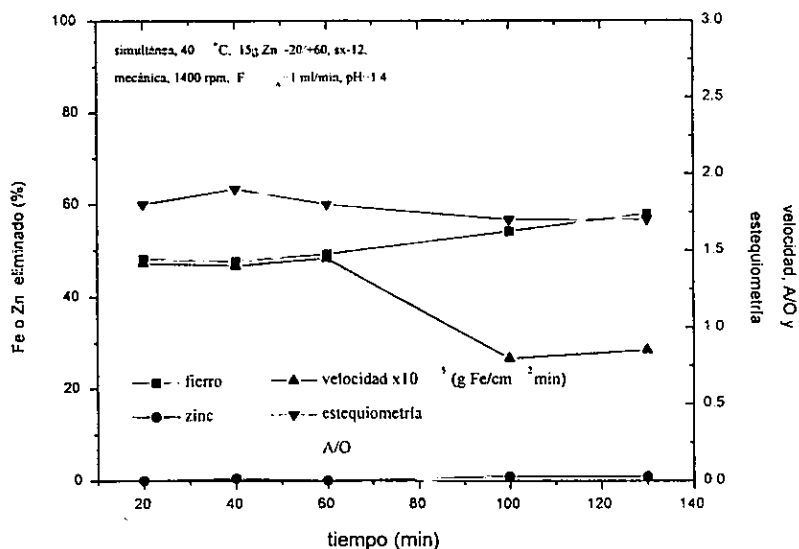


Figura 4.7: Efecto del tiempo de operación y la relación A/O sobre las variables del despojo galvánico simultáneo.

Un incremento en el tiempo de residencia del orgánico puede ser visto como un aumento en la relación A/O debido al decremento de la velocidad de flujo del orgánico.

La Figura 4.7 solo muestra que el estado estable se alcanza cerca de los 60 minutos, luego como la velocidad de flujo del orgánico se disminuyó, el sistema se aproximó a otro estado estable a los 120 minutos. Aumentando el tiempo de residencia del orgánico (incrementando la relación A/O) la eliminación de hierro aumenta desde 50% a 58%. Este incremento puede ser el resultado de un mayor potencial de despojo en el reactor debido a un mayor volumen de fase acuosa, esto ocurre comúnmente en la extracción por solventes. El decremento en la velocidad desde $1.4 * 10^{-5} \frac{g \text{ Fe}}{cm^2 \text{ min}}$ a $0.8 * 10^{-5} \frac{g \text{ Fe}}{cm^2 \text{ min}}$, (valor similar al obtenido en un ensayo separado) probablemente se debe a la menor concentración de hierro III en el reactor. Aunque la estequiometría de la reacción se mejoró ligeramente de 1.9 a 1.7. Esta mejora puede ser el resultado de un uso más eficiente del reductor debido al mayor potencial despojante dado por una mayor relación A/O. Posiblemente, con la transferencia del metal a la fase acuosa, la conductividad de la fase acuosa se incrementa favoreciendo la transferencia de electrones desde la partícula reductora hacia el orgánico. También es posible que el efecto en la velocidad de flujo del orgánico mostrados en la Figura 4.7 y 4.8 sea debido a la dilución.

El efecto de incrementar la velocidad de flujo del orgánico y acuoso teniendo una relación A/O constante, sobre un ensayo de despojo galvánico simultáneo puede ser visto en la Figura 4.8. Es evidente que el primer estado estable se obtuvo aproximadamente después de 40 minutos. Así cuando el flujo se incrementó, el sistema respondió dirigiéndose a un segundo estado estable, el cual se obtuvo a los 120 minutos. Disminuyendo el tiempo de residencia a la mitad, la eliminación de hierro cambia de 15% a 10%, posiblemente porque a tiempos de residencia cortos hay un corto tiempo de

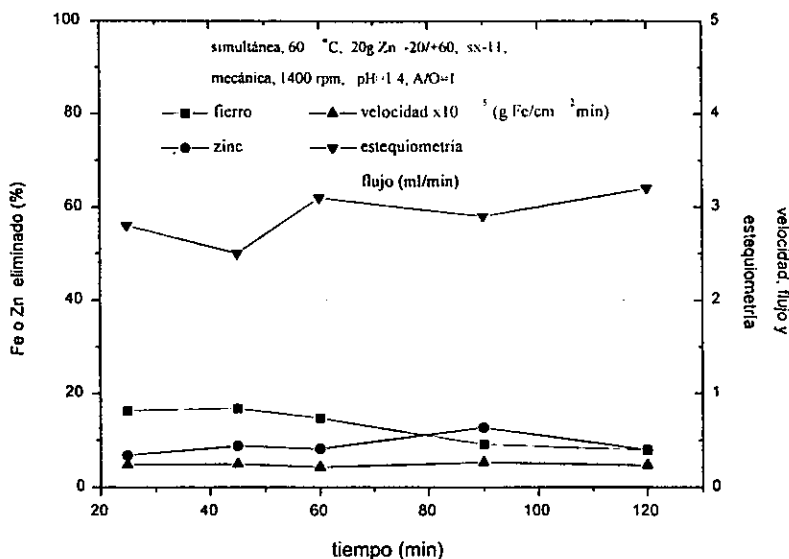


Figura 4.8: Efecto del tiempo de operación y el incremento en la velocidad de flujo del orgánico y acuoso sobre las variables del despojo galvánico simultáneo.

contacto de la partícula orgánica reductora en el reactor, disminuyendo la cantidad reaccionada. La eliminación del zinc no se ve significativamente por tiempos de residencia menores. Tampoco la velocidad del proceso de despojo galvánico se modifica significativamente por los tiempos de residencia cortos. El índice estequiométrico del proceso es no muy estable, aunque este puede considerarse como 3 en todo el ensayo. Este comportamiento se encontró repetidamente para la combinación de zinc de super alta ley como reductor, SX-11 como diluyente y un pH de despojo igual a 1.4 como parámetros de operación para un ensayo simultáneo. Además, las partículas reductoras se vuelven oscuras, posiblemente debido a algún tipo de recubrimiento generado por el despojo galvánico.

Evidentemente en el ensayo donde el orgánico y/o la velocidad de flujo se cambian, la viscosidad, la densidad y otras propiedades físicas y químicas de la mezcla en el reactor también varían. Posiblemente, la dispersión de fases, afecta la permanencia de algunos mecanismos de transporte y reacción en el despojo galvánico.

4.2.5 Efecto del diluyente y la temperatura

El efecto de la temperatura sobre el despojo galvánico simultáneo se analiza comparando corridas en ensayos similares. El primero ensayo a 60°C se muestra en la Figura 4.8 página 42 (para tiempos cercanos a los 60 minutos). En el segundo la temperatura de operación es de 40°C como se ilustra en la Figura 4.9, para tiempos cercanos a los 60 minutos.

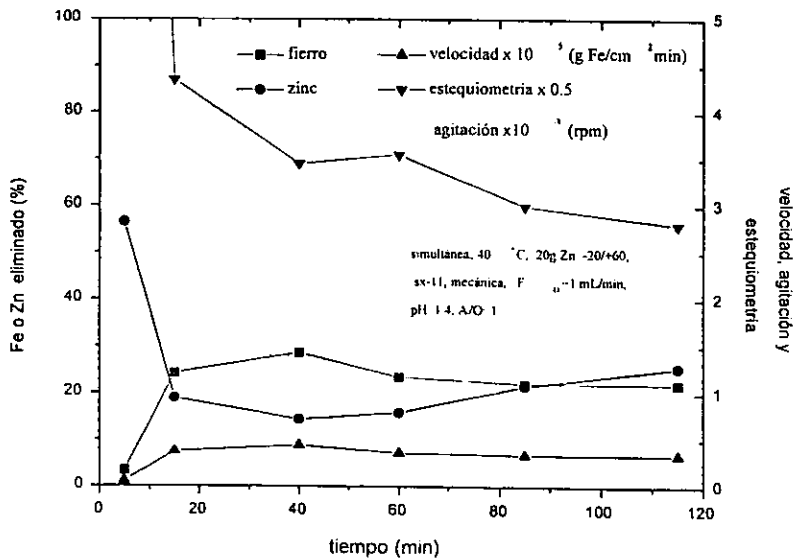


Figura 4.9: Efecto del tiempo, la temperatura y la agitación sobre el despojo galvánico simultáneo.

Como puede ser visto en la Figura 4.8 y 4.9, los estados estables casi se han alcanzado a 60 y a 115 minutos. La eliminación del fierro se ve ligeramente disminuida desde 23% (a 40°C) a 15% (a 60°C); tal vez a alta temperatura hay una reacción o mecanismo que baja ligeramente la reducción de fierro, alenta la disolución del zinc o la transferencia de electrones, aunque no es muy significativo. Similarmente la eliminación de zinc decrece desde 17% (a 40°C) a 9% (a 60°C). posiblemente a altas temperaturas se favorece la pasivación de partículas, que usualmente toma lugar cuando el SX-11 y el polvo de zinc se usan simultáneamente. La velocidad del proceso no se ve afectada significativamente por la temperatura, en el rango de 40°C a 60°C, donde se usa el SX-11 como diluyente. Tal vez la velocidad no se incrementa aumentando la temperatura porque el proceso quizá esta controlado por la transferencia de masa a temperaturas superiores a los 40°C o existe una capa pasivante sobre las partículas. La estequiometría de la reacción no se ve alterada significativamente siendo mayor a baja temperatura, aunque las diferencias en los valores del índice estequiométrico no son muy significativos ya que disminuyo de 3.5 a 3.2.

4.2.6 Efecto del pH

El efecto de disminuir el pH en la alimentación del acuoso sobre la eliminación de fierro y del zinc, la velocidad, el pH de salida y la estequiometría se muestran en la Figura 4.10.

Como puede verse en la Figura 4.10 el primer estado estable se obtiene después de 40 minutos y antes de 60 minutos. Conforme el pH en la alimentación del acuoso

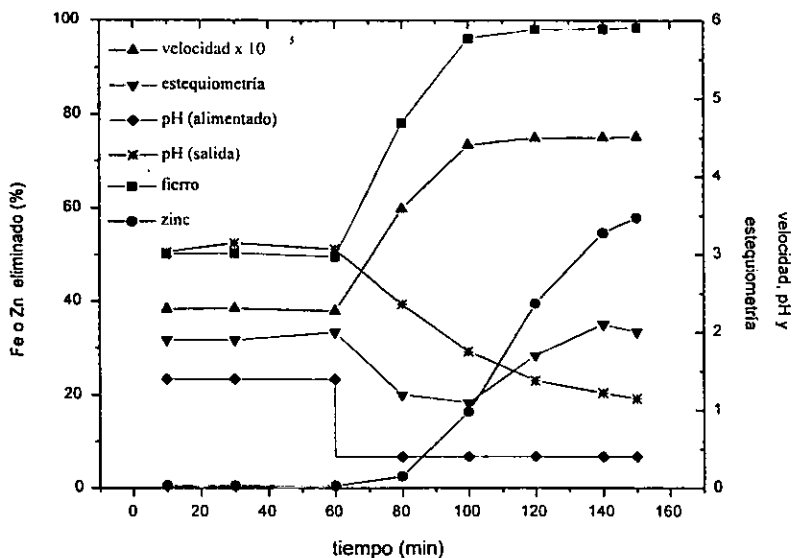


Figura 4.10: Efecto del pH en la alimentación del acuoso sobre la eliminación del fierro y del zinc, la velocidad, el pH_{salida} y la estequiometría.

decrece a 0.4, (un incremento de acidez unas 10 veces) el sistema responde alcanzando un nuevo estado estable cerca de los 150 minutos. Al incrementarse la acidez de la solución acuosa despojante se incrementa la eliminación de fierro a 98% y la de zinc a 60%. Se elevó la eliminación de ambos metales como era de esperarse. ya que es conocido que son despojables a bajos pH, dado que ambos equilibrios de despojo son susceptibles al pH. Los valores del pH de salida reflejan el incremento de acidez en la alimentación. Estos niveles de acidez permiten altos porcentajes de despojo de fierro como se muestra en esta gráfica, como se reporta en la literatura. Sin embargo la eliminación de zinc contenido en la fase orgánica puede ser no deseable en todos los casos. La estequiometría de la reacción fluctúa con el tiempo, obteniendo otra

vez un valor cercano a 2, como en el primer estado estable; así parece que el pH tiene un pequeño efecto sobre la estequiometría. La velocidad del proceso de despojo galvánico simultáneo casi se duplica conforme la acidez se incrementa diez veces. Es evidente que la transferencia del fierro y del zinc desde el orgánico hacia la fase acuosa es el mecanismo controlante durante este experimento en particular. La velocidad de transferencia se mejora por el incremento en la acidez, la velocidad de proceso sea incrementa también. El valor de la velocidad de proceso es de $4.5 * 10^{-5} \frac{g \text{ Fe}}{cm^2 \text{ min}}$ obtenida en esta corrida el cual es aproximadamente el número que puede calcularse usando datos de una corrida de tipo batch. Esta concordancia no solo se encuentra en el valor de velocidad sino también en el efecto general del pH sobre la eliminación de fierro y zinc desde el orgánico durante el modo de proceso simultáneo.

4.2.7 Efecto del área superficial del reductor

El efecto de incrementar la cantidad de reductor sobre las variables del proceso de despojo galvánico simultáneo es ilustrado en la Figura 4.11.

De nuevo se observan dos estados estables, el primero obtenido de 40 a 60 minutos y el segundo después de 80 minutos. La eliminación de fierro se incrementa desde 75% a 98%. conforme el área superficial se incrementó desde 21 a 105 cm^2 , por la adición de 4 g de reductor, estos resultados concuerdan con los ensayos batch. Esto sugiere que la reducción de fierro depende fuertemente del área superficial del reductor. Recíprocamente la eliminación de zinc decrece por la adición de más reductor, desde 90% a 85%. Esto quizá se deba al ligero agotamiento de la acidez causado por el fierro adicional despojado. La velocidad de proceso obtenida en este experimento

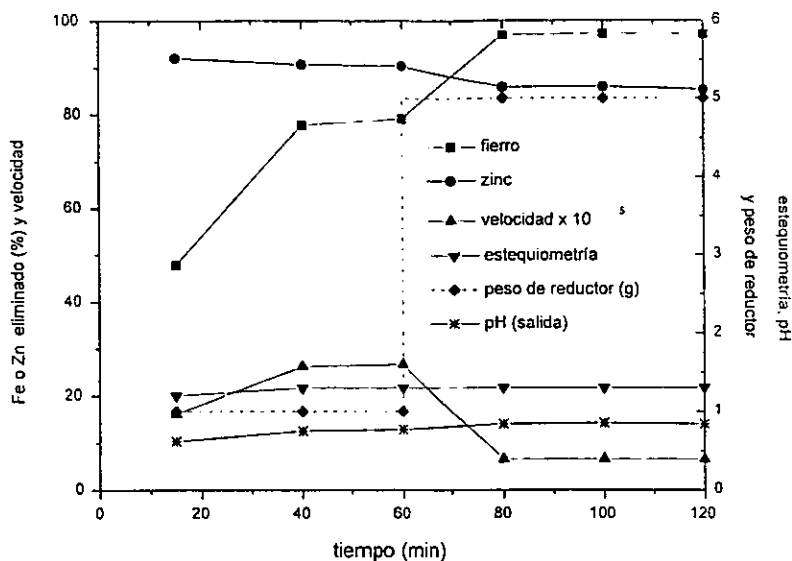


Figura 4.11: Efecto de área superficial reductora y el tiempo de operación sobre las variables del despojo galvánico simultáneo.

es alta, variando desde $6 \cdot 10^{-5} \frac{q \text{ Fe}}{\text{cm}^2 \text{ min}}$ para 5 g de reductor, a $26 \cdot 10^{-5} \frac{q \text{ Fe}}{\text{cm}^2 \text{ min}}$ para 1 g de reductor. La velocidad de reacción decrece conforme se incrementa el área superficial. Este hecho está apoyado por lo mostrado en la parte final del ensayo presentado en la Figura 4.9 de la página 43, donde la velocidad con 15 g de reductor es de solo $4.5 \cdot 10^{-5} \frac{q \text{ Fe}}{\text{cm}^2 \text{ min}}$. La estequiometría no cambia con la adición de reductor extra.

4.2.8 Despojo galvánico simultáneo comparado con el separado

El comportamiento típico de un ensayo de despojo galvánico simultáneo se muestra en la Figura 1.12. Este ensayo se realizó a 40°C, utilizando 3 g de aleación 1.67 Pb-Zn.

malla -20+60, pH de despojo igual a 1.4, una relación A/O=1 y agitación magnética. Las condiciones del ensayo son las que se utilizaron previamente, excepto que la fase acuosa se alimenta al reactor simultáneamente con el orgánico.

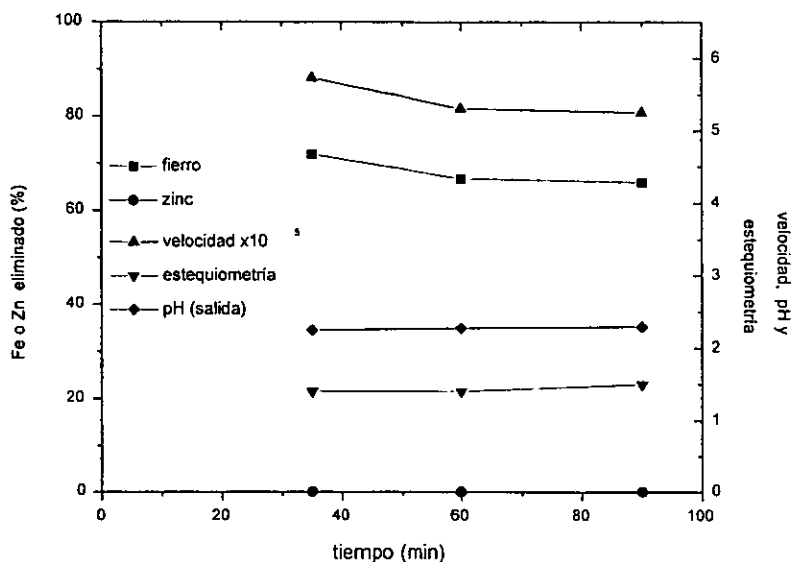


Figura 4.12: Efecto del tiempo sobre las variables del proceso de despojo galvánico simultáneo.

Es evidente que el estado estable se alcanzó después de una hora. Como puede observarse por comparación en la Figura 4.4 de la página 36 a la Figura 4.12, la eliminación de fierro mejora con el despojo simultáneo. Hay algunas razones por las cuales el despojo simultáneo es mejor que el despojo por separado. Por ejemplo, el proceso simultáneo es más simple de operar que el proceso por separado. Durante el despojo separado, la fase orgánica es más susceptible a exponerse al aire que en el despojo simultáneo. Debido a las manipulaciones adicionales. Esta aparente superior-

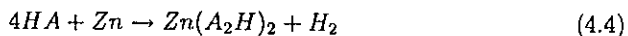
riedad del simultáneo sobre el despojo por separado se ha observado principalmente durante experimentos batch. Como quiera que sea, el despojo por separado tiene la ventaja de que en cada paso de despojo (reducción y transferencia) se puede controlar independientemente, con obvios beneficios.

La eliminación de zinc se ve afectada significativamente por el modo de operación; posiblemente porque está controlada por el pH de la fase acuosa de despojo alimentada, el cual es 1.4 en ambos ensayos. Una mayor velocidad de proceso se obtiene en el despojo simultáneo respecto al despojo por separado. Esto puede ser debido a que la fuerza motriz para el despojo se mantiene alta en la operación simultánea, porque el fierro y quizá también el zinc se elimina continuamente del orgánico. Se encontró un índice estequiométrico bajo para el despojo simultáneo, indicando una mayor eficiencia en el uso del reductor. En el despojo por separado, el tiempo de residencia de la fase orgánica es del doble que para el ensayo simultáneo. Así, el orgánico probablemente estuvo sobreexposto al reductor, y dado que el gradiente de concentración para la disolución del zinc es más grande que para la reducción del fierro, en la cercanía de las partículas del reductor, así la disolución del zinc se aumentó; es decir el proceso descrito por las reacciones 4.3 y 4.2 de la página 30. se aceleró porque en el seno de la fase orgánica $C_{HA} \gg C_{Fe^{III}}$.

4.2.9 Efecto del tipo de reductor en despojo separado

El efecto del tipo de reductor puede ser comparado de la Figura 4.4 (3g de 1.67 w/o de aleación Pb-Zn.) de la página 36 con la Figura 4.6 (8g de polvo de zinc, a los 60 minutos) de la página 39. Aunque la cantidad y área superficial del zinc puro es

mas del doble que de la aleación, el aleante mejora la recuperación del fierro, dobla la velocidad y decrece el índice estequiométrico por una unidad. Estos efectos pueden ser considerados benéficos para el proceso de despojo galvánico. Donde el incremento en la eliminación del fierro es de 35% para zinc y de 43% para la aleación. Esto puede ser debido a que el plomo alterara la adsorción o la formación de la película en la intercara zinc-orgánico la cual ayuda a la disolución del zinc. La velocidad de despojo galvánico separado se mejoró desde $1.2 \cdot 10^{-5} \frac{g \text{ Fe}}{cm^2 \text{ min}}$ para zinc puro, a $3.6 \cdot 10^{-5} \frac{g \text{ Fe}}{cm^2 \text{ min}}$ para la aleación. La reducción del fierro ha sido quizá mejorada ya que el plomo puede volverse un sitio catódico para la reducción de fierro, asumiendo que la reacción es controlada catódicamente. La estequiometría de la reacción disminuye desde 5 para zinc, a 3 para la aleación. La presencia del plomo produce un alto sobrepotencial que disminuye el índice estequiométrico quizá por la supresión de la evolución de hidrógeno mostrado en la siguiente reacción:



El porcentaje de despojo del zinc es bajo en ambos ensayos y no hay un cambio significativo por el uso de la aleación Pb-Zn en lugar de zinc puro. Los datos mostrados para la eliminación de zinc desde la fase orgánica aparentemente son controlados por el pH de despojo.

Capítulo 5

Conclusiones

Es posible eliminar (fierro de una solución acuosa obtenida de la solución del residuo de lixiviación del proceso hidrometalúrgico del zinc) mediante el proceso de despojo galvánico simultáneo en modo intermitente, produciéndose una fase orgánica cargada con zinc (que al recargarse con fierro libera el zinc) y una solución acuosa con Fe (II). El tiempo, el pH de la solución acuosa despojante y la relación A/O son factores importantes para el control del porcentaje de fierro eliminado y de la estequiometría del proceso. Las condiciones que favorecen el despojo de fierro con una buena estequiometría del proceso son un pH bajo, una relación A/O -3 y un tiempo de despojo superior a 10 minutos e inferior a 30 minutos.

De acuerdo con los resultados mostrados en este trabajo, es claro que el uso de un reactor agitado de flujo continuo es una herramienta útil para investigar el efecto los parámetros de operación del proceso de despojo galvánico. Los resultados en este estudio prueban que es posible realizar despojo galvánico en modo separado o simultáneo. El despojo galvánico por separado es más fácil de operar con respecto al simultáneo, pero pueden lograrse resultados similares. El despojo galvánico es muy sensible a los cambios en la velocidad de flujo del orgánico por lo tanto, éste

podría ser un parámetro útil para controlar la operación. El pH de despojo es muy importante para controlar la eliminación de zinc y de fierro. La cantidad de reductor en el fierro cargado en la alimentación del orgánico es otro parámetro importante del proceso de despojo galvánico.

La reducción del ión férrico cargado en D_2EHPA , se puede lograr en una atmósfera inerte utilizando el polvo de zinc como el reductor. El ión ferroso que resulta se puede eliminar fácilmente con ácido sulfúrico diluido. El proceso puede ocurrir en la presión atmosférica y a una temperatura relativamente baja. La velocidad de eliminación es proporcional a la concentración de fierro cargado en el orgánico; y directamente proporcional al área superficial del polvo de zinc reductor.

Así, se demostró que es posible el eliminar el fierro de la hidrometalurgia del zinc por el proceso de extracción por solventes.

BIBLIOGRAFÍA

- 1 Cheng, Demopoulous, Analysis of the hematite precipitation process from a cristallization point of view, EPD congress, 1997 TMS, USA.
- 2 Barrera Godinez J.A. and O'Keefe, The study of the effect of some operation parameters on the galvanic stripping process rate by continuous flow bench testing. University of Missouri-Rolla., Rolla. Missouri, USA. Confidential Report. 1997.
- 3 Tetsuji Hirato, Zhi-Chun Wu, Yoshiyasu and Hiroshi Majima, Improvement of the stripping characteristics of the Fe^{III} utilizing a mixture of di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid and tri-n-butylñ phosphate, *Hidrometallurgy*, 28 (1992). Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Netherlands.
- 4 Piret N.L. and Melin A.E. *Hidrometallurgy, Fundamentals, Technology and Inovations*, chapter 31, Impact of environmental issues on iron removal process evolution in electrolytic zinc production.
- 5 Demopoulous G.P., Iron (III) removal from basic metal electrolyte solutions by solvent extraction, *Hidrometallurgy*, 12 (1984), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Netherlands.
- 6 Rydberg, Musikas, Chopin and Marcel Dekker, Principles and practices of solvent extraction, Chapter 1, USA, 1992.
- 7 Barrera Godinez J.A., Ortega R.A, Hernandez M.B., Ingalls C.A. and T.J. O'Keefe. Galvanic stripping to prevent the jarosite production in the zinc extraction industry. Depto. de Ingeniería Metalúrgica, F.Q. UNAM, México
- 8 Barrera Godinez J.A., Ortega R.A, Hernandez M.B., Ingalls C.A.. Despojo galvánico de fierro en la hidrometalurgia del zinc. Depto. de Ingeniería Metalúrgica. F.Q. UNAM, México.
- 9 C.M. Chang, H. Gu and T.J. O'Keefe, Review of the galvanic stripping process for use in treating oxidized metal wastes. University of Missouri-Rolla., Rolla. Missouri, USA.
- 10 M.S. Moats and T.J. O'Keefe, Optimization of ferric ion reduction in diethylhexyl phosphoric acid by separate galvanic stripping. University of Missouri-Rolla., Rolla. Missouri. USA.
- 11 C.M. Chang, H. Gu, T.J. O'Keefe and S.E. James, Galvanic stripping of iron from solvent extraction solutions from zinc residue leaching. University of Missouri-Rolla., Rolla. Missouri. USA.
- 12 H. Gu., C.M. Chang, Barrera Godinez J.A. and T. J. O'Keefe. Preliminary design of hidrometallurgy process for oxidized waste treatment. University of Missouri-Rolla., Rolla. Missouri. USA.

- 13 Chapman & Hall, *Hidrometallurgy '94*, The Institute of Mining and Metallurgy, Great Britain, 1994.
- 14 Barrera Godinez J.A., C.M. Chang, H. Gu and T.J. O'Keefe. The effect of some operation parameters on the galvanic stripping process rate by continuous flow bench testing. University of Missouri-Rolla., Rolla. Missouri. USA.
- 15 Levenspiel O. *Chemical reaction engineering 2nd edition*. 1972. John Wiley & Sons, Inc. New York.
- 16 *Novel Solvent Extraction Reagents for Recovery of zinc sulphate leach solutions*, *Hidrometallurgy '94*, Chapman&Hall, 1994.
- 17 L.M. Chia, M.P. Neira, C. Flores and T.J. O'Keefe, Overview of galvanic stripping of organic solvents in waste material treatment. University of Missouri-Rolla. Rolla. Missouri, USA.