

00580

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



POSGRADO EN INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

*ESTUDIO DE LA APLICABILIDAD DEL DESPOJO
GALVÁNICO Y DE LA PIROCONVERSIÓN PARA LA
ELIMINACIÓN DE HIERRO EN LA INDUSTRIA
HIDROMETALÚRGICA DEL ZINC*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERÍA
P R E S E N T A
I.Q.M. LUIS SOTO CASTRO

Director de tesis: Dr. José Antonio Barrera Godínez

México D.F.

2004



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: M. en C. Antonio Huerta Cerdán.

Vocal: Dra. Gretchen Terri Lapidus Lavine.

Secretario: Dra. Rosa Elva Rivera Santillán.

1^{er} Suplente: Dr. Jorge Pérez.

2^o Suplente: Dr. Juan Genescá Llongueras.

Sitio donde se desarrolló el tema

Laboratorio 212 Metalurgia Extractiva

Departamento de Ingeniería Metalúrgica

Edificio D Facultad de Química UNAM

Circuito de la Investigación Científica s/n Ciudad Universitaria



Sustentante:
I.Q.M. Luis Soto Castro.



Asesor:
Dr. José Antonio Barrera Godínez

RESUMEN

El hierro es una impureza muy perjudicial en los procesos hidrometalúrgicos para la extracción del zinc debido a que disminuye considerablemente la eficiencia en la operación de electrodeposición de zinc. Por lo anterior, es forzoso utilizar procesos por los cuales se elimine el hierro. El despojo galvánico es una alternativa viable a las tecnologías actuales que eliminan hierro produciendo un precipitado nocivo para el medio ambiente.

Por otro lado, en estudios anteriores, se ha comprobado que es posible la obtención de sulfato ferroso mediante el proceso de despojo galvánico a partir de licores de lixiviación del zinc y se especula que la piroconversión del cloruro ferroso para la obtención de hematita es termodinámicamente posible. Así, este trabajo se origina en la hipótesis de que es posible generar cloruro ferroso mediante el despojo galvánico y piroconvertirlo en hematita para así eliminar el hierro contenido en el electrolito impuro de zinc.

Se construyó un dispositivo a flujo continuo para determinar los efectos de la relación volumínica de las fases orgánica y acuosa y el pH, durante la operación de despojo, sobre el proceso de despojo galvánico, usando zinc y/o acero como reductor y ácido clorhídrico como agente despojante. También se estudiaron los efectos de la temperatura y flujo de agua sobre la cinética de la piroconversión de cloruro ferroso a hematita, tanto experimentalmente como su simulación termodinámica. Los resultados demuestran que tanto el pH y la relación volumínica afectan a la extracción de hierro en el cargado, en el despojo, así como la eficiencia de reducción y separación, y la rapidez. Mediante los balances de materia, se comparó el proceso de despojo galvánico integrado con el de la piroconversión con respecto al de precipitación de jarosita, concluyendo que el despojo galvánico representa una alternativa técnicamente viable como método de separación de hierro en la hidrometalurgia del zinc.

A Verónica

Eres mi razón, mi ser, mi todo

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. José Antonio Barrera Godínez, por su acertada asesoría y dirección.

A los miembros del jurado: M. en C. Antonio Huerta Cerdán, Dra. Gretchen Terri Lapidus Lavine, Dra. Rosa Elva Rivera Santillán, Dr. Jorge Pérez y Dr. Juan Genescá Llongueras, por su participación en la corrección y revisión de este trabajo.

Al pasante de I.Q.M. Enrique Valadez y al pasante de I.Q.M. Manuel S. Oviedo, por su aportación en la realización de la parte experimental.

"La verdadera ciencia enseña, por encima de todo, a dudar y a ser ignorante"

Miguel de Unamuno

TABLA DE CONTENIDO

1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Separación de hierro en la hidrometalurgia del zinc	1
1.1.1 Proceso de la jarosita	3
1.1.2 Proceso de la goethita	4
1.1.3 Proceso de la hematita	4
1.2 El proceso de despojo galvánico y piroconversión	5
1.3 Meta	6
1.4 Objetivos	6
2 ANTECEDENTES	7
2.1 Despojo galvánico	7
2.1.1 El efecto de las variables.....	10
2.2 Piroconversión	13
2.2.1 Equilibrio en reacciones con fases condensadas puras y fase gaseosa.	14
3 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES	15
3.1 Despojo galvánico	15
3.1.1 Disoluciones y sustancias	15
3.1.2 Equipo utilizado para el despojo galvánico	16
3.1.3 Dispositivo experimental de flujo continuo	16
3.1.3.1 <i>El reactor de cargado</i>	19
3.1.3.2 <i>El reactor de despojo galvánico</i>	20
3.1.3.3 <i>Control del pH</i>	21
3.1.4 Estudio de la relación A/O durante el despojo.....	21
3.1.5 Estudio del pH en el despojo galvánico	22
3.1.6 Muestreo y Análisis	23
3.1.7 Variables dependientes del despojo galvánico	24
3.1.7.1 <i>Porcentaje de extracción</i>	24
3.1.7.2 <i>Porcentaje de despojo</i>	25
3.1.7.3 <i>Porcentaje de Zn despojado</i>	26
3.1.7.4 <i>Índice estequiométrico con Zn como reductor</i>	26
3.1.7.5 <i>Índice estequiométrico con Fe como reductor</i>	28
3.1.7.6 <i>Índice de separación</i>	29
3.1.7.7 <i>Rapidez de despojo</i>	30
3.2 Piroconversión.	31
3.2.1 Análisis termodinámico	31

3.2.1.1	<i>Simulación termodinámica</i>	31
3.2.1.2	<i>Análisis del efecto de la temperatura sobre la reacción</i>	32
3.2.1.3	<i>Influencia de la estequiometría sobre la reacción</i>	32
3.2.1.4	<i>Producción de especies no deseables</i>	33
3.2.1.5	<i>Diagramas de predominancia y rutas de reacción</i>	33
3.2.1.6	<i>Elección de condiciones de reacción</i>	33
3.2.2	Cinética de la piroconversión	34
3.2.2.1	<i>Dispositivo experimental para la piroconversión</i>	34
3.2.2.2	<i>Pruebas de piroconversión</i>	35
3.2.2.3	<i>Medición del porcentaje de conversión</i>	36
4	RESULTADOS	39
4.1	Despojo galvánico	39
4.1.1	Efecto de la relación A/O durante el despojo	39
4.1.1.1	<i>Extracción de Hierro</i>	41
4.1.1.2	<i>Despojo de Hierro</i>	42
4.1.1.3	<i>Índice Estequiométrico</i>	43
4.1.1.4	<i>Rapidez de despojo</i>	44
4.1.2	Efecto del pH	45
4.1.2.1	<i>Extracción de Hierro</i>	46
4.1.2.2	<i>Porcentaje de Fe despojado</i>	47
4.1.2.3	<i>Porcentaje de zinc despojado durante el cargado de hierro</i>	48
4.1.2.4	<i>Índice estequiométrico</i>	49
4.1.2.5	<i>Índice de separación</i>	51
4.1.2.6	<i>Rapidez de despojo</i>	52
4.2	Piroconversión	52
4.2.1	Efecto de la cantidad de agua sobre la piroconversión	53
4.2.2	Formación de especies indeseables	55
4.2.3	Diagrama de predominancia	56
4.2.4	Caracterización de la hematita	57
4.2.5	Efecto de la temperatura sobre la conversión	58
4.2.6	Efecto del flujo de agua en el porcentaje de conversión	61
5	ANÁLISIS DE RESULTADOS	64
5.1	Despojo galvánico	64
5.1.1	Efecto de la relación A/O del despojo sobre la extracción y el despojo de hierro 64	
5.1.2	Efecto de la relación A/O durante el despojo sobre el índice estequiométrico ...	65
5.1.3	Efecto de la relación A/O durante el despojo sobre la rapidez de despojo	66
5.1.4	Efecto del pH durante el despojo sobre la extracción de hierro en el cargado y el despojo	67
5.1.5	Efecto del pH del despojo sobre el despojo de Zn durante el cargado de hierro .	67
5.1.6	Efecto del pH durante el despojo sobre el índice estequiométrico	68
5.1.7	Efecto del pH durante el despojo sobre el índice de separación	69
5.1.8	Efecto del pH del despojo sobre la rapidez de despojo	69
5.2	Piroconversión	70

5.2.1	Efecto de la cantidad de agua sobre la piroconversión.....	70
5.2.2	Formación de especies indeseables.....	70
5.2.3	Diagrama de predominancia.	70
5.2.4	Efecto de la temperatura sobre el porcentaje de conversión.....	71
5.2.5	Efecto del flujo de agua en el porcentaje de conversión.....	72
5.3	Integración de los procesos de despojo galvánico y piroconversión para la hidrometalurgia del zinc	76
5.3.1	Balances de materia	76
5.3.2	Comparación del despojo galvánico y piroconversión con la precipitación de jarosita	78
6	CONCLUSIONES	81
7	BIBLIOGRAFIA	83
	APÉNDICE	86

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1 Distribución de los procesos usados para la eliminación de hierro	2
Figura 2-1 Transporte del hierro a través de las fases acuosa y orgánica e intercambio a través de la intercara	7
Figura 3-1 Dispositivo experimental de despojo galvánico a flujo continuo. Favor de notar la nomenclatura de las corrientes utilizada en el resto del trabajo.....	17
Figura 3-2 Diagrama del reactor de cargado.....	19
Figura 3-3 Diagrama del reactor de despojo galvánico simultáneo.....	20
Figura 3-4 Límite del sistema para el balance de operación de despojo galvánico.....	27
Figura 3-5 Dispositivo experimental utilizado en la piroconversión	35
Figura 4-1 Influencia de $(A/O)_{\text{despojo}}$ sobre el porcentaje de extracción de Fe en el despojo.....	41
Figura 4-2 Influencia de $(A/O)_{\text{despojo}}$ sobre el porcentaje de despojo de Fe	42
Figura 4-3 Influencia de $(A/O)_{\text{despojo}}$ sobre el índice estequiométrico	43
Figura 4-4 Influencia de la $(A/O)_{\text{despojo}}$ en la rapidez de despojo	45
Figura 4-5 Influencia del pH sobre la extracción de Fe en el cargado	47
Figura 4-6 Influencia del pH en el despojo sobre el despojo de Fe.....	48
Figura 4-7 Influencia de pH sobre el porcentaje de Zn despojado	49
Figura 4-8 Influencia de pH en el despojo sobre el índice estequiométrico.....	50
Figura 4-9 Índice de separación en función del pH.....	51
Figura 4-10 Rapidez de despojo en función del pH	52
Figura 4-11 Efecto de la estequiometría en la reacción de piroconversión (a) con 2 mol de agua, (b) 4 mol de agua y (c) 6 mol de agua.....	54
Figura 4-12 Formación de especies indeseables en la piroconversión	55
Figura 4-13 Diagrama de predominancia del sistema Fe-Cl-O-H, a 450°C.....	56
Figura 4-14 Fotografía de la hematita obtenida a 450°C con 0.530 g/min de agua y 0.1267 g/min de aire	57
Figura 4-15 Difractograma de una muestra de hematita obtenida a 450°C con 0.530 g/min de agua	58
Figura 4-16 Influencia de la temperatura sobre el porcentaje de conversión	60
Figura 4-17 Influencia del flujo de agua sobre el porcentajes de conversión a) 400 °C, b) 450 °C y c) 500 °C.....	63
Figura 5-1 Efecto del flujo de agua sobre la concentración de agua y oxígeno a 450 °C	74
Figura 5-3 Diagrama del despojo galvánico acoplado a la piroconversión.....	77
Figura 5-4 Balance de masa para el proceso integrado de despojo galvánico y piroconversión.....	79

LISTA DE TABLAS

Tabla 3-1 Flujos en el dispositivo experimental y relación volumínica A/O	22
Tabla 3-2 Condiciones de operación en estado estable para pruebas de pH	23
Tabla 3-3 Condiciones de flujo y temperatura para la piroconversión.....	36
Tabla 4-1 Concentración de Fe en los flujos de despojo galvánico	40
Tabla 4-2 Efecto de A/O en porcentajes de extracción de Fe, IE y rapidez de despojo.....	40
Tabla 4-3 Masa de reductor consumido por unidad de tiempo y A12 para las pruebas de A/O.....	44
Tabla 4-4 Concentraciones de Fe y Zn en los diferentes flujos para las pruebas de pH	46
Tabla 4-5 Efecto del pH en porcentajes de extracción de Fe, IE, IS y rapidez de despojo..	46
Tabla 4-6 Masa de reductor consumido por unidad de tiempo y flujo de A12 para las pruebas de pH	50
Tabla 4-7 Porcentajes de conversión del cloruro ferroso a 400, 450 y 500 °C.....	59
Tabla 4-8 Tiempos para alcanzar 80% de conversión en función del flujo de agua y temperatura de reacción.	61
Tabla 5-2 Comparación del despojo galvánico respecto a la precipitación de jarosita.	78

LISTA DE SIMBOLOS

A/O	Relación volumínica entre los flujos de fase acuosa y orgánica
m_i^X	Masa de la especie i en la fase X (g)
C_i^X	Concentración de la especie i en la fase X (g/L)
$\%Fe_{\text{cargado}}$	Porcentaje de extracción de Fe en el cargado
$\%Fe_{\text{despojado}}$	Porcentaje de hierro despojado de la fase orgánica
$\%Zn_{\text{despojado}}$	Porcentaje de Zn despojado durante el cargado
R_i^X	Relación de contenido de la especie i en la fase X
A	Flujo de disolución acuosa (mL/min)
b	Coefficiente estequiométrico
F_M	Flujo molar (mol/min)
F_V	Flujo volumínico (mL/min)
IE	Índice estequiométrico
IS	Índice de separación
O	Flujo de disolución orgánica (mL/min)
p	Presión parcial (atm)
t	Tiempo (s)
V	Área superficial unitaria del reductor (cm^2/g)
W	Masa de reductor en el reactor de despojo galvánico (g)

1 INTRODUCCIÓN

1.1 *Separación de hierro en la hidrometalurgia del zinc*

Alrededor del 85% de la producción mundial de zinc se realiza mediante el proceso hidrometalúrgico que comprende las operaciones de tostación del mineral, lixiviación de la calcina y la electrólisis de la disolución de sulfato de zinc[1]. En México, la producción de zinc alcanza alrededor de las 300,000 toneladas métricas por año [1], dándose un constante crecimiento de la producción mundial, con lo cual se percibe la enorme importancia económica, ambiental y social de este metal para nuestro país y para el mundo. México es el quinto productor de éste vital metal.

El contenido promedio de hierro en los concentrados de blenda, materia prima para la producción de zinc, es alrededor del 8%, siendo la pirita la forma más común en que se presenta, el hierro puede presentarse en los minerales de zinc sustituyendo al zinc en la red cristalina. El mineral concentrado se tuesta en presencia de oxígeno a una temperatura de 900 a 1030 °C y posteriormente el producto, llamado “calcina”, llega a tener de un 0.47 a 1.4% de hierro. En consecuencia, después de la lixiviación con ácido sulfúrico, los licores contienen de 10 a 30 g/L de Fe, y con un contenido de ácido sulfúrico por arriba de los 50 g/L dependiendo del número de etapas de lixiviación. Dicho contenido de hierro disminuye drásticamente la eficiencia en el electrobeneficio, por lo que el hierro representa una de las principales impurezas en los procesos hidrometalúrgicos de extracción de zinc y debe ser eliminado. Es común que durante la lixiviación, generalmente en tres etapas, sea donde se elimine el contenido de hierro mediante la precipitación de compuestos muy estables, como son la jarosita, la goethita, y la hematita. La recuperación del hierro durante la lixiviación llega a ser hasta un máximo del 99.4%, siendo el promedio del 88% durante cada etapa. Es

importante observar que los residuos llegan a tener en su composición cantidades importantes de metales aun con valor comercial, por ejemplo, durante la primera etapa de lixiviación se obtienen residuos con alrededor de 19.8% de zinc y 411 gramos por tonelada de plata, siendo muy difícil tratar de recuperar dichos valores debido a la alta estabilidad de los residuos.

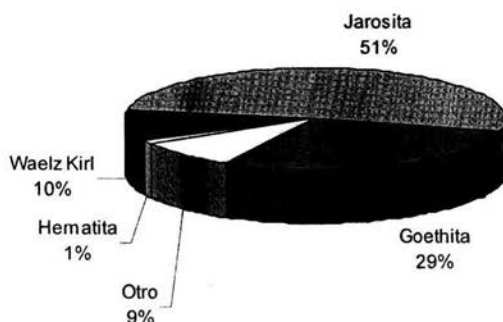


Figura 1-1 Distribución de los procesos usados para la eliminación de hierro

Como se ha mencionado, la eliminación de hierro se realiza usualmente por la precipitación de compuestos estables siendo el de la jarosita el de uso más extendido (Figura 1-1). Dichos procesos separan de manera eficiente el hierro del licor de lixiviación, pero los residuos provenientes de la precipitación deben ser transportados y depositados en sitios especiales para su contención, lo que representa un costo adicional en la producción de zinc metálico y dado que no son aprovechables no representan ningún beneficio. Es hasta hace ocho años que se dan los primeros estudios en los cuales se tratan de determinar las consecuencias en el medio ambiente de almacenar los residuos y el posible aprovechamiento de éstos, pero la tendencia actual es de buscar nuevas formas amigables con el medio ambiente para la eliminación de hierro. Además las nuevas regulaciones ambientales, cada vez más estrictas, han forzado a la industria del zinc a buscar medios por

los cuales se separe el hierro de una manera limpia y eficiente para prevenir o minimizar los daños al ambiente.

A continuación se reseñan los procesos de eliminación de hierro por precipitación más utilizados industrialmente.

1.1.1 Proceso de la jarosita

El 51% de las plantas productoras de zinc utilizan el proceso de precipitación de la jarosita, el cual fue desarrollado en los años 60's por Norzink A.S., Asturiana de Zinc S.A. y Electrolytic Zinc Company of Austrolasia Ltd.[2]. Su uso tan extendido se debe a que es un proceso eficiente, relativamente barato y fácil de aplicar.

Con la precipitación de la jarosita se elimina el hierro contenido en los licores de lixiviación, sin embargo se producen hasta 400 kg de jarosita por tonelada de zinc[3], por lo que se generan alrededor de 120,000 toneladas al año en México. Se tienen evidencias de que las condiciones atmosféricas afectan a la estabilidad de la jarosita[4], dando como resultado sustancias perjudiciales para el medio ambiente, dado que la jarosita presenta contenidos de elementos como 0.21% de arsénico, 0.09% de cadmio y 4.7% de plomo[4]. Además de valores que no son aprovechados, como la plata (166 g/t), el zinc (5.7%) y el propio hierro (25-34%).

En la planta de zinc de Peñoles, en Torreón, Coahuila[4], una vez que el hierro ha sido precipitado como jarosita, es necesario neutralizarlo mediante la adición de hidróxido de calcio en una proporción de 12 a 15% en peso de jarosita seca, los residuos son transportados hacia los depósitos a una distancia de 2 km y compactados en un 80 a 90%.

1.1.2 Proceso de la goethita

Otro proceso de separación de hierro es el de precipitación de goethita, con una aplicación del 29% en las plantas de zinc a nivel mundial[6]. Al igual que la jarosita, éste proceso genera residuos con un contenido de 21% de hierro, 3% de zinc, 1% de plomo, 0.01% de cadmio y 0.2% de arsénico. Dichos residuos podrían ser tratados pirometalúrgicamente para obtener hematita, óxido de hierro que puede utilizarse en la industria siderúrgica, pero con un alto costo de inversión[5], por lo que la obtención de goethita tampoco representa ningún beneficio para la industria.

1.1.3 Proceso de la hematita

Un tercer proceso de separación de hierro utilizado en la hidrometalurgia del zinc es la precipitación directa de hematita, con una aplicación del 1%. Este proceso requiere una inversión elevada y tiene altos costos de operación[5]. Por ejemplo, se emplean autoclaves de acero inoxidable de gran capacidad, 20 autoclaves de 44 m cada una (con una distancia total de 880 m) y con temperaturas de operación que van de 170 a 175°C, alcanzadas con la inyección de vapor de agua en la disolución y una presión de operación de 25-30 bares. En las dos últimas autoclaves es necesario enfriar la solución a 50°C con el paso de agua. Para la precipitación es necesario inyectar oxígeno en diez diferentes puntos de las diez primeras autoclaves. Por lo anterior se calcula que la hematita obtenida industrialmente tiene un costo de US \$25 por tonelada de zinc por arriba del proceso de la goethita.

Dado todo lo anterior, se han buscado y estudiando nuevas formas de separación de hierro, con el propósito de que además sean nobles con el medio ambiente, se obtengan productos aprovechables. Uno de estos métodos es el proceso de despojo galvánico, mediante el cual es posible obtener una disolución saturada de una sal de hierro.

Anteriormente, se ha demostrado la efectividad del despojo galvánico para obtener FeSO_4 [7], pero dicha sal tiene un mercado muy limitado. De hecho, una sola planta de zinc cubriría completamente el total del mercado de toda Norteamérica. Si se pudiera obtener un producto utilizable, con el cual se reduzcan los costos de operación en la separación de hierro y se reduzca la producción de residuos dañinos para la naturaleza, se tendrían beneficios tanto económicos como ambientales. Un ejemplo de esto es el cloruro ferroso, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, que se puede convertir a hematita, Fe_2O_3 mediante un proceso de piroconversión [8, 9]. La hematita obtenida tiene el más alto contenido de hierro (un 63% de Fe) en comparación a los otros precipitados, además de que contiene un bajo nivel de impurezas. La hematita, aunque no tiene un gran valor comercial, cuenta con el mercado más grande dentro de la industria metalúrgica, la producción de hierro y acero. Así, se contaría con un óxido libre de impurezas que se podría emplear para la producción de acero de alta calidad.

1.2 El proceso de despojo galvánico y piroconversión

El despojo galvánico es un proceso similar a la técnica de extracción por solventes, donde se utiliza una fase orgánica para extraer la especie deseada, para posteriormente despojarla a otra disolución acuosa. En el despojo galvánico de hierro se tienen esencialmente ambas operaciones, pero con la variante de que durante la operación de despojo del hierro a la disolución acuosa, se lleva a cabo una reacción electroquímica en la fase orgánica donde el hierro se reduce mediante la acción de un reductor metálico, comúnmente zinc o acero, en forma de polvo, granalla o trozos. Una de las ventajas de este proceso es que brinda la capacidad de despojar especies que difícilmente son capaces de despojarse por la extracción por solventes convencional, como es el hierro (III) de un

orgánico con ácido di(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA), que se despoja en disoluciones ácidas altamente concentradas (6 M HCl)

Los resultados preliminares de despojo galvánico de hierro usando acero como reductor y ácido clorhídrico como disolución despojante, han arrojado la posibilidad de producir cristales de cloruro ferroso. Así mismo, estudios termodinámicos demuestran la viabilidad para efectuar la piroconversión del $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ para producir hematita. Por lo tanto, con el propósito de evaluar el potencial de estos procesos, es necesario estudiar y determinar el efecto de las principales variables independientes de ambos, como son el pH y la relación volumínica de flujos acuoso y orgánico (A/O) en el caso del despojo galvánico y la adición de agua y la temperatura en la piroconversión.

1.3 Meta

Determinar si en la hidrometalurgia del zinc el despojo galvánico y la piroconversión representan una alternativa viable a los procesos actuales de separación de hierro

1.4 Objetivos

Los objetivos particulares a desarrollar que permitirán alcanzar esta meta son:

- Determinar el efecto de la relación volumínica A/O y el pH en el despojo sobre la separación de hierro de un electrolito de zinc impuro mediante el proceso de despojo galvánico.
- Determinar el efecto de la temperatura y el flujo de agua sobre la cinética de la piroconversión a hematita del cloruro ferroso, obtenido mediante despojo galvánico y cristalización.

2 ANTECEDENTES

En esta sección se hace una revisión del conocimiento establecido respecto al despojo galvánico y la piroconversión. Ésta tiene como propósito presentar el conocimiento previo utilizado en la discusión de resultados

2.1 Despojo galvánico

El proceso de despojo galvánico tiene dos variantes: el separado y el simultáneo. El despojo galvánico simultáneo, que es el que se estudia en este trabajo, tiene esencialmente dos etapas: la primera, la extracción (cargado), que consiste en poner en contacto una fase acuosa con un alto contenido de hierro y otra orgánica con bajo o nulo contenido de hierro. En esta operación el ion férrico se transporta desde el seno de la disolución acuosa a la intercara acuoso-orgánica para que mediante una reacción de intercambio (que se mencionará en la siguiente subsección) pase a la fase orgánica y se transporte al seno de ésta (Figura 2-1)

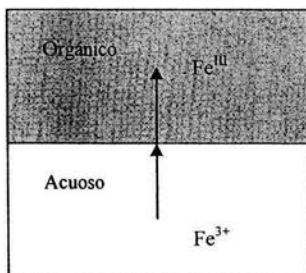


Figura 2-1 Transporte del hierro a través de las fases acuosa y orgánica e intercambio a través de la intercara

Se han propuesto diversas reacciones químicas para explicar el despojo galvánico[3, 7, 8, 10, 13]. En la operación de extracción se alimenta el licor de lixiviación de calcina con un alto contenido de hierro junto con una disolución de ácido di-(2-etil-hexil) fosfórico

(DEHPA) en un disolvente orgánico comercial. El hierro (III) se extrae con la fase orgánica mediante la reacción



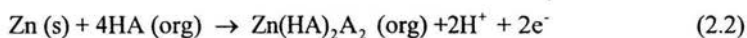
donde HA representa el D2EHPA.

Puetpaiboon[14] caracterizó el ion Fe^{3+} en fase orgánica mediante mediciones de peso molecular, análisis de componentes, momento magnético, espectrofotometría infrarroja y análisis térmico. Se determinó que se forman complejos entre el D2EHPA y el hierro, siendo el más común la especie $\text{Fe}(\text{HA})_3\text{A}_3$ a relaciones bajas de cargado ($\text{D2EHPA}:\text{Fe}^{3+} \geq 6$); por lo que se asume que esta especie se forma durante la extracción. Sastre y Muhammed[15] estudiaron la extracción por D2EHPA del ion ferroso a partir disoluciones de perclorato y sulfato ferrosos, encontraron que la especie formada en la fase orgánica es $\text{Fe}(\text{HA})_2\text{A}_2$ con una concentración de 0.10 M de D2EHPA. En ambos casos se llegó a la conclusión de que la formación de dichos complejos es independiente de la composición de la disolución acuosa de la que se extrae el hierro.

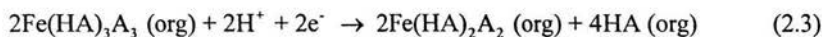
La segunda etapa es la llamada despojo galvánico simultáneo, en ella coexisten tres diferentes fases: la fase orgánica cargada con hierro, un reductor metálico y la disolución despojante acidificada, en este caso ácido clorhídrico. Es necesario señalar que es difícil despojar la especie Fe^{III} presente en la disolución orgánica a disoluciones acuosas, a menos que se tenga una acidez muy elevada (6 M en el caso de usar HCl[14]). Por lo anterior, es más conveniente reducir el hierro en la misma fase orgánica, de ahí la necesidad de la presencia del reductor metálico. Es sabido que para que una especie se reduzca es necesario que otra se oxide. En el caso del despojo galvánico es entonces necesario que la especie que se oxide esté por debajo del par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en la serie electromotriz. De esta manera se

cuenta con diversos posibles reductores . En este caso, el más conveniente es el zinc dado el caso en estudio, sin embargo existe también la posibilidad de usar hierro metálico ya que es considerablemente más barato que el zinc.

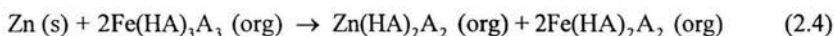
Una vez que la fase orgánica ha sido cargada con hierro, ésta se alimenta al despojo, donde la reducción del hierro posiblemente se lleva a cabo mediante las semireacciones anódica (oxidación del reductor metálico):



y catódica (reducción del ion férrico a ferroso):



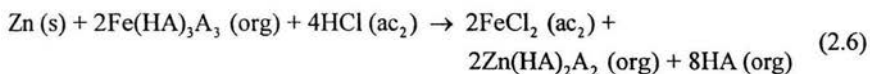
de tal forma que sumando las reacciones (2.2) y (2.3) se tiene la reacción de reducción del ion Fe(III) durante el despojo galvánico en fase orgánica



Para obtener cloruro ferroso, ya sea después, en el proceso separado o simultáneo es necesario poner en contacto la disolución orgánica con una disolución de ácido clorhídrico para que mediante la reacción de intercambio entre ambas fases se obtenga la disolución de la sal ferrosa



La reacción global del despojo galvánico es la siguiente

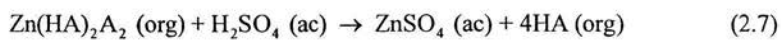


Se cree que el reductor en contacto con la fase orgánica reduce al hierro por medio de un mecanismo de transporte de electrones en la fase orgánica en el cual se ve involucrada la fase acuosa en forma de micelas invertidas[14]. Estas estructuras, al

contrario de las micelas comunes, tendrían la parte polar o hidrófila en el interior (ayudando a contener micro o nanogotas de disolución acuosa), y la parte hidrófoba en el exterior. Una vez que el hierro se reduce en la fase orgánica, es más fácil despojarlo a la fase acuosa mediante el intercambio iónico con la disolución despojante acidificada.

Ya que la reducción del ion férrico requiere la presencia de agua en la fase orgánica, es por ello que el despojo galvánico sea más eficiente si se realiza simultáneamente; es decir, la reducción e intercambio de hierro en un mismo reactor. De cualquier manera, es posible realizar la reducción de hierro en un reactor por separado mediante la adición de una pequeña cantidad de agua al orgánico.

Una vez ya despojada la disolución orgánica se alimenta nuevamente a la operación de cargado. Además, dado que como reductor se usa Zn metálico, durante el cargado el licor de lixiviación se enriquece en su contenido de zinc de acuerdo a la reacción



de tal forma que las reacciones de cargado de hierro (2.1) y despojo de zinc (2.7) ocurren simultáneamente durante la etapa de extracción.

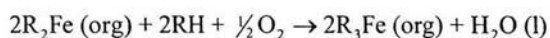
Debido a la naturaleza del proceso de despojo galvánico se obtiene una disolución saturada de FeCl_2 y a partir de la cual se cristaliza el $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (c) y la experimentación se hace óptimamente en dispositivos de flujo continuo y debido a esto se opta por este tipo de procesos.

2.1.1 El efecto de las variables

Verbeken *et al.* [12] han encontrado que el despojo galvánico se mejora si es asistido por una diferencia de potencial aplicada sobre un cátodo de acero inoxidable y un ánodo de aleación de plomo, a lo que han llamado despojo electro-reductivo. Lo anterior se ha

llevado a cabo mediante una celda que consta de dos semi-reactores, el compartimiento anódico y el catódico, separados por una placa de vidrio poroso. Se utilizaron voltajes de 10 y 20 V a 20 y 50°C, además como medio despojante, soluciones de ácido sulfúrico 1 y 2M.

Lupi y Pilone [11] estudiaron el despojo galvánico de Fe (III) a presiones de vacío, utilizando D2EHPA al 30% cargado a partir de una disolución de sulfato ferroso preparada con reactivo grado analítico. Se estudió el efecto del tiempo de contacto, de la presión, del exceso de zinc consumido, y de la concentración de H₂SO₄ en el medio despojante sobre el porcentaje de hierro despojado. Los resultados muestran que es necesario un tiempo de 60 min para alcanzar la máxima extracción de hierro, 70% de Fe despojado, así como que es necesario consumir un exceso del 300% de zinc como reductor para alcanzar el máximo despojo de hierro ya que parte del zinc se disuelve en la fase orgánica. Por otro lado, la acidez en la disolución acuosa mejora el despojo, pero con concentraciones de H₂SO₄ altas, se incrementa la pérdida de reductor. Una presión por debajo de los 80 kPa mejora significativamente el despojo ya que al incrementarse la presión de oxígeno se presenta la reacción



reduciendo la eficiencia del despojo, alcanzándose hasta un 90%, el zinc disuelto a 80 kPa es mayor que a 60 kPa. La presión de vacío también mejora la separación de las fases, ya que en la presencia de gases, ambas fases forman una emulsión estable.

Gu *et al.* [10], realizaron un diseño preliminar de un proceso de extracción de hierro con base al despojo galvánico. Se diseñó un proceso de despojo galvánico a flujo continuo, se experimentó con diferentes reactores de despojo, simultáneo y separado. En tal estudio se evaluó el efecto de la adición de agua y el efecto de la temperatura en un sistema de

despojo galvánico separado. Para la eliminación del hierro se utilizó una disolución de ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA) al 30% en volumen en solvente SX-12. Este solvente contiene 22,2% de aromáticos, 41,6% de naftalenos y 36,3% de parafinas. Es importante señalar que se utilizó H_2SO_4 (ac) diluido como disolución despojante. En dicho trabajo se determinó que la cantidad de agua presente en el orgánico durante el despojo galvánico aumenta la cantidad de hierro removido, hasta llegar a 0,2% en volumen, valor arriba del cual un aumento en la concentración del agua ya no afecta la extracción de hierro. La temperatura afecta la rapidez del despojo. Se determinó una energía de activación de 140 kJ mol^{-1} a 40°C , por lo que se concluyó que el proceso está controlado por reacción química. Se observó que el despojo simultáneo probablemente es más eficiente que el separado ya que favorece la reacción electroquímica en la fase orgánica.

Barrera-Godínez *et al.* [7, 13], lograron producir disoluciones de sulfato ferroso con concentraciones en el rango de 90 a 130 g/L, las cuales cristalizaron para obtener, de esta manera, un producto comercial. Se utilizó un dispositivo piloto a escala laboratorio con flujo continuo con disoluciones de Big River Zinc Co., conteniendo 8,76 g/L de hierro y 130 g/L de zinc. La fase orgánica consistía en una disolución al 30% en volumen de D2EHPA. Como medio despojante, se empleó una disolución de H_2SO_4 de 400 a 250 g/L y granalla de zinc como reductor. Los resultados mostraron que es posible obtener disoluciones saturadas de sulfato ferroso con concentraciones muy bajas de zinc, 250 mg/L, mientras que la máxima separación hierro-zinc se alcanza a valores de pH en el intervalo de 1,45 a 1,75. Se determinó que uno de los principales factores que afectan a la eliminación del hierro es el área de la superficie del reductor. La acidez de la fase acuosa en el despojo es una variable que tiene gran influencia sobre la separación del hierro,

concentración del zinc en el producto, la estequiometría del proceso y la separación hierro-zinc.

O'Keefe y Sun[16] evaluaron la eficiencia de la chatarra de hierro como reductor metálico, utilizando una disolución de sulfato ferroso para cargar una fase orgánica compuesta por D2EHPA al 30% en solvente SX-12 y SX-11, probando el despojo simultáneo y separado. Se encontró que el hierro puede ser un reductor efectivo en ambos tipos de despojo, separado y simultáneo, no solo por presentar ventajas del tipo económico, sino por la posibilidad de obtener un producto de hierro más puro. El área del reductor es un importante parámetro en cuanto a la eficiencia de extracción y a la rapidez del despojo. Se observó que la adecuada selección del diluyente es importante, pues el SX-11 favorece la cinética, mientras el SX-12 mejora la eficiencia del reductor.

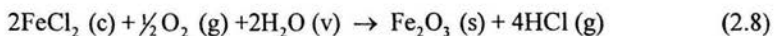
Biswas y Begur [17] encontraron que la extracción del ion hierro (III) de una solución acuosa de cloruro férrico, a una disolución D2EHPA en queroseno varía en relación con la concentración de HCl y Cl⁻ en la fase acuosa, así como que el coeficiente de distribución de hierro depende de las fracciones presentes Fe³⁺, FeCl²⁺ y FeCl⁺. Los experimentos en relación con la dependencia de la temperatura, revelaron un cambio aparente de la entalpía de 125, 104, 20.8 y 33.3 kJ mol⁻¹ para la extracción de las especies Fe³⁺, FeCl²⁺ y FeCl⁺ y FeCl₃, respectivamente.

2.2 Piroconversión

De acuerdo con la información publicada en la literatura, es posible convertir los cloruros en óxidos mediante la oxidación con aire u oxígeno[20]. De hecho, esta técnica se ha utilizado para la recuperación de óxidos de hierro a partir de disoluciones diluidas de cloruro férrico derivadas de procesos de decapado[9]. Se determinaron tiempos de

conversión del 90% de 45 a 60 min para cristales de cloruro ferroso obtenidos por despojo galvánico. Por lo que se propone que la reacción química de oxidación del cloruro ferroso deseada es similar a la que ocurre para el cloruro ferroso en presencia de oxígeno y agua.

Además del desplazamiento, esta reacción satisface la condición de que si un componente se oxida, el hierro, otro se reduce, el oxígeno. Para evitar la formación de cloro gaseoso, se favorece la formación de cloruro de hidrógeno adicionando agua.



Es interesante señalar que esta reacción no ha sido muy estudiada y tampoco es práctica. Es claro que no es práctica ya que no es comercialmente viable producir hematita que es muy barata, a partir del cloruro ferroso que es relativamente caro y menos para producir cloruro de hidrógeno que es muy corrosivo. Sin embargo, como se verá a lo largo de este trabajo esta reacción ocurrió espontáneamente y es utilizable en la eliminación de hierro por medio del proceso de despojo galvánico.

2.2.1 Equilibrio en reacciones con fases condensadas puras y fase gaseosa.

Debido a que se obtiene cloruro ferroso puro del despojo galvánico, se ha encontrado que los cloruros pueden convertirse a óxidos mediante un proceso de tostación en presencia de oxígeno[3, 9]. De ésta manera, la piroconversión de cloruro ferroso a hematita se caracteriza por ser un sistema donde se tienen fases puras condensadas y una fase gaseosa. En dichos sistemas, el equilibrio completo se establece cuando (1) hay un equilibrio entre las diferentes fases de las especies puras, las fases condensadas y dichas especies presentes en la fase gaseosa y (2) existe el equilibrio entre todas las especies presentes en la fase gaseosa.

3 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

La experimentación fue dividida en dos partes, el estudio de las variables independientes que influyen en el despojo galvánico del hierro durante la obtención del cloruro ferroso y en la piroconversión del cloruro ferroso para la obtención de hematita. Se montaron ambos dispositivos experimentales a nivel laboratorio y en ambos casos se realizaron pruebas preliminares para corroborar el funcionamiento satisfactorio de los dispositivos.

3.1 Despojo galvánico

Esta parte experimental consta del estudio de la influencia de los principales factores que afectan el despojo galvánico: la relación de flujos (acuoso y orgánico) de alimentación en el proceso de despojo y el pH de la disolución despojante sobre la rapidez y eficiencia del proceso.

3.1.1 Disoluciones y sustancias

Como disolución despojante inicial se utilizó ácido clorhídrico 1 M preparado a partir de agua desionizada y ácido clorhídrico concentrado al 36 – 38.5%, grado reactivo analítico. También se utilizó HCl 6M, obtenida de la misma forma, como disolución controladora del pH en el despojo. Como fase orgánica se utilizó una disolución de ácido di(2etil-hexil) fosfórico (DEHPA) en un disolvente orgánico de uso industrial (SX-11) de la marca Mining Chemical Company. La disolución de DEHPA al 30% en volumen en la fase orgánica fue preparada a partir de DEHPA de pureza industrial proveído por MET-MEX Peñoles S.A de C.V. También se contó con licor de la lixiviación de calcina proveniente de

la misma compañía, con un contenido de hierro entre 6.0 y 12.0 g/L y 120.0 a 140.0 g/L de zinc, utilizado para la alimentación en la operación de cargado.

3.1.2 Equipo utilizado para el despojo galvánico

El dispositivo experimental es parecido a un sistema de extracción por solventes de flujo continuo que consta principalmente de dos etapas, una de cargado y la segunda de despojo galvánico simultáneo incluyendo sus respectivos asentadores. Las disoluciones se transportan entre reactores y asentadores mediante 5 bombas peristálticas, acopladas a ocho cabezas en total. Todo el dispositivo utiliza tubería Tygon MasterFlex® inerte tanto a la fase orgánica como al ácido clorhídrico. Para lograr un mezclado homogéneo y reproducible de las disoluciones en los reactores de cargado y despojo, se utilizaron de agitadores mecánicos, contando con una propela y un disco ranurado, una para cada uno de los reactores. En pruebas preliminares se concluyó que las aspas contribuyen a mantener en suspensión a los sólidos y el disco ranurado a dispersar la fase orgánica en la acuosa.

3.1.3 Dispositivo experimental de flujo continuo

El despojo galvánico fue estudiado mediante un dispositivo a flujo continuo y con recirculación de las corrientes de orgánico y acuoso despojante. En la Figura 3-1 se muestra un diagrama del dispositivo experimental utilizado para el estudio del despojo galvánico. A continuación se describe el dispositivo experimental de acuerdo al esquema mostrado: la notación es la misma que se utiliza en el resto del trabajo.

En el reactor de cargado se alimenta el licor ligeramente ácido, proveniente de la lixiviación de la calcina de zinc, denotado como A1, conteniendo una alta concentración de hierro en estado férrico y ahí se mezcla con la disolución orgánica proveniente de la

operación de despojo, O2, cuya concentración de ión férrico es baja o nula. En esta operación la fase orgánica se carga con ion férrico y el zinc se despoja del orgánico, en el caso de usar zinc metálico como reductor. Al salir del cargado la mezcla de ambas disoluciones se alimenta al asentador donde las fases se separan. La fase acuosa, con la concentración de hierro disminuida, es extraída del sistema obteniéndose así la corriente A3 la cual es un electrolito de concentración baja o nula de hierro listo para seguir siendo purificado.

La corriente orgánica cargada con hierro, O4, se alimenta al reactor de despojo galvánico donde se mezcla con la disolución acuosa despojante A9 y un reductor. En esta operación, el ión férrico contenido en la fase orgánica se reduce mediante la acción del reductor metálico. Al mismo tiempo que el hierro es reducido a estado ferroso, éste se despoja con la disolución acuosa de HCl produciéndose de esta manera la disolución de FeCl_2 . La mezcla de disoluciones se derrama al asentador donde las fases se separan. La fase orgánica O2 se regresa al reactor de cargado para mantener la disolución orgánica en circuito cerrado. La disolución acuosa despojante de salida, corriente A10, pasa por un receptáculo donde el pH se mide y controla. De esta manera, se mantiene la disolución de cloruro ferroso A10 al valor de pH deseado y con un volumen de disolución despojante constante. Dado que la disolución despojante se pasa por el receptáculo y regresa al reactor de despojo galvánico, la concentración de FeCl_2 en la fase acuosa se incrementa con el tiempo pudiéndose llegar a la saturación. A la temperatura de 40°C , el FeCl_2 presenta una alta solubilidad en agua, por lo que es posible obtener cristales de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ cuando la disolución despojante se enfría.

Con el objetivo de favorecer la cinética de las reacciones presentes en el proceso y la separación de las fases, los reactores se mantuvieron a una temperatura constante de 40°C . Sin embargo, las tuberías, por las cuales se conducían las disoluciones, no se

calentaban; por lo cual, cuando se llegó a tener enfriamiento de la tubería, hubo cristalización y estas se taparon. Por lo anterior, se implementó un sistema para que la atmósfera circundante al dispositivo experimental se mantuviera también a una temperatura cercana a la de proceso. Para esto, todo el dispositivo experimental se mantuvo dentro de una cámara calentada por medio de un calefactor.

3.1.3.1 El reactor de cargado

El reactor para el cargado del hierro, usando la disolución de orgánico, consta de un recipiente de vidrio enchaquetado en el cual se alimentan las disoluciones acuosa y orgánica por la parte inferior, como se muestra en la Figura 3-2.

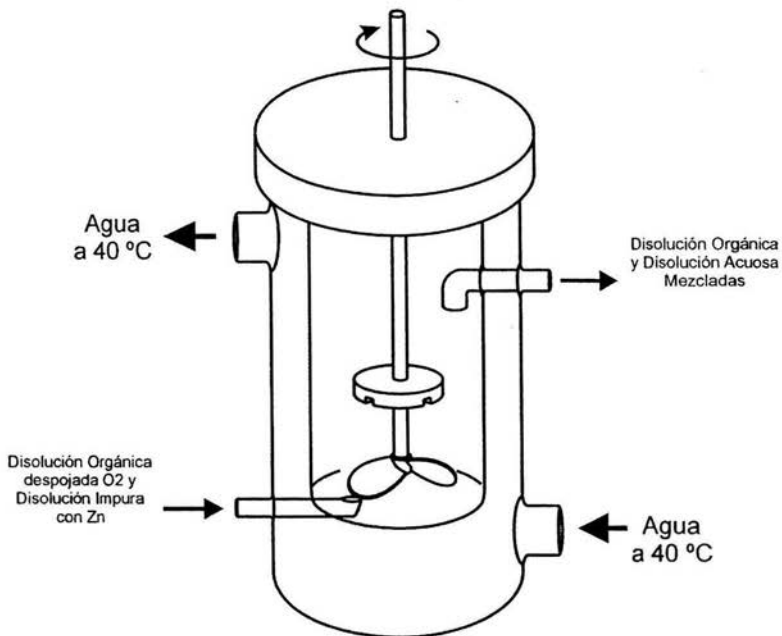


Figura 3-2 Diagrama del reactor de cargado.

Las disoluciones se succionan por la parte superior por medio de un tubo colocado por encima del vórtice a una velocidad elevada, de esta manera, el flujo de salida del

reactor quedó controlado por la altura del vórtice y éste a su vez por la velocidad de agitación y el volumen de la mezcla en el interior.

3.1.3.2 El reactor de despojo galvánico

Como se muestra en la Figura 3-3, el reactor de despojo galvánico, consta de un recipiente de vidrio donde se agrega el reductor metálico y a él se alimentan las disoluciones (orgánica y acuosa) por la parte inferior. De igual forma que en el cargado, se cuenta con una propela que produce la dispersión del reductor sólido manteniéndolo en suspensión mientras que el disco dispersa las fases líquidas. Debido a la formación del vórtice, la mezcla de fases orgánica y acuosa se derrama a la parte intermedia del reactor, la cual sirve como asentador donde el orgánico y el acuoso son separados.

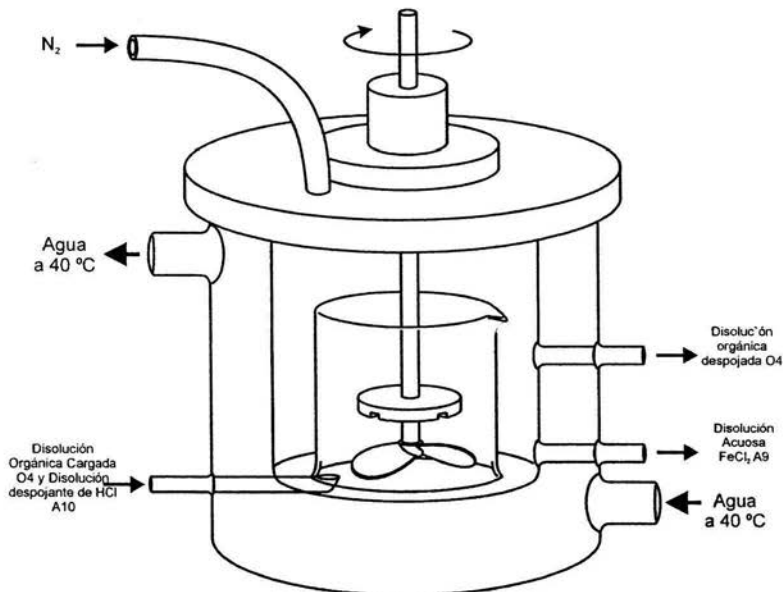


Figura 3-3 Diagrama del reactor de despojo galvánico simultáneo.

Debido a que el O_2 oxida al ion Fe^{2+} , es necesario prevenir la presencia del oxígeno o aire en el reactor de despojo galvánico, lo anterior se logra mediante la inyección

de N_2 (g) de alta pureza por la parte superior del reactor, pretendiendo obtener de esta manera una atmósfera inerte. Esto permite mantener las condiciones reductoras necesarias para reducir el ion férrico y obtener una disolución concentrada de $FeCl_2$. Así, por la parte superior se alimenta un flujo pequeño y continuo de nitrógeno gaseoso húmedo de alta pureza con la finalidad de desplazar el aire (oxígeno) presente y prevenir la entrada de aire al sistema. Finalmente, se hace circular agua a más de $40\text{ }^\circ\text{C}$ a un flujo continuo por la chaqueta del reactor.

3.1.3.3 Control del pH

Para el control de pH en el despojo, el dispositivo cuenta con un receptáculo por donde circula la disolución acuosa despojante, y que alberga la punta de un electrodo para la medición del pH. El electrodo está conectado a un medidor controlador de pH OAKTON 1000 Series, que regula el funcionamiento de una bomba. Cuando el pH es mayor al programado en el controlador, este acciona la bomba que alimenta ácido clorhídrico 6 M, corriente A11 según el diagrama de la Figura 3-1 y al mismo tiempo se extrae disolución despojante (A12) o producto. El tiempo de acción de las bombas depende del tiempo programado y del intervalo de acción en el programa de control proporcional. El controlador se programó al pH deseado usando un control de activación continua con un intervalo proporcional del 50%, lo anterior determina la desviación a la cual se acciona la bomba en su máximo periodo de duración, que fue de 10 s.

3.1.4 Estudio de la relación A/O durante el despojo

Para estudiar el efecto de la relación volumínica de acuoso a orgánico (A/O) se realizaron pruebas de despojo con relaciones A/O diferentes y manteniendo la relación A/O

en el cargado dentro de un intervalo de 0.45 a 0.57. Las relaciones A/O se manipularon cambiando los flujos de las corrientes de acuoso y orgánico. Las condiciones de flujo para el cargado y el despojo se muestran en la Tabla 3-1.

Prueba	pH _{despojo}	Flujo (mL/min)					(A/O) _{cargado}	(A/O) _{despojo}
		A1	A3	A9	O2	O4		
1	1.84	2.0	2.0	1.3	3.5	3.5	0.57	0.37
2	1.84	2.2	2.2	2.2	4.0	4.0	0.55	0.55
3	1.79	2.4	2.4	4.2	4.3	4.3	0.55	0.98
4	1.82	2.4	2.4	7.6	4.3	4.3	0.55	1.77
5	1.89	1.0	1.0	7.5	2.0	2.0	0.50	3.75
6	1.75	1.0	1.0	16.0	2.2	2.2	0.45	7.27

Tabla 3-1 Flujos en el dispositivo experimental y relación volumínica A/O

En todas las pruebas se usaron 210 g de alambre de acero que fue cortado en segmentos de 3 mm de longitud y 2 mm de diámetro. Esta masa corresponde con la máxima cantidad de reductor que el agitador pudo mezclar de manera eficiente sin que las partículas se atasquen. Al inicio de cada prueba se repuso la masa consumida para mantener un área superficial reaccionante constante. El área superficial total correspondiente con la masa agregada de reductor fue de 712 cm². El controlador fue programado con un valor de pH de 1.75.

3.1.5 Estudio del pH en el despojo galvánico

Para el estudio del efecto del pH sobre el despojo galvánico, se corrieron 6 diferentes pruebas con el controlador programado con valores de pH de 0.5, 0.9, 1.3, 1.5, 1.75 y 2.1 y se utilizó alambre de zinc de 3 mm de diámetro cortado en segmentos de 3 mm de longitud. La masa inicial de reductor en cada prueba fue de 210 g. El área superficial total de reductor fue de 591 cm². La relación volumínica A/O en el despojo obtenida estuvo dentro del intervalo de 1.7 a 9, para la relación en el cargado, las bombas fueron calibradas para mantener una relación A/O = 0.5 pero se obtuvieron relaciones hasta de 12.0. En la

Tabla 3-2 se muestran las condiciones de operación en estado estable para las pruebas de evaluación de pH.

Prueba	pH	Flujo (mL/min)					(A/O) _{cargado}	(A/O) _{despojo}
		A1	A3	A9	O2	O4		
7	0.61	2.2	2.2	7.6	4.0	4.0	0.5	1.9
8	0.91	2.2	2.2	7.6	4.1	4.1	0.5	1.8
9	1.37	2.4	2.4	8.0	4.2	4.2	0.6	1.9
10	1.53	2.3	2.3	8.0	2.5	4.1	0.9	1.9
11	1.84	2.3	2.3	7.8	0.25	4.6	9.2	1.7
12	2.1	2.4	2.4	8.0	0.20	4.0	12.0	2

Tabla 3-2 Condiciones de operación en estado estable para pruebas de pH

3.1.6 Muestreo y Análisis

En función de la diferencia entre el pH medido y el programado, el controlador acciona la bomba número 5 durante un cierto intervalo de tiempo dependiendo de los parámetros del programa de control proporcional; es decir, la cantidad de disolución obtenida en una sola acción del controlador es proporcional a la diferencia de valores de pH con lo cual se obtiene la disolución de cloruro ferroso o producto. El criterio utilizado para tomar las muestras se cumplió cuando se obtenía un volumen de disolución constante en cada acción del controlador o dicho de otra manera cuando el flujo A12 se aproximaba a ser constante. De hecho, el flujo de esta bomba solo puede ser constante cuando el sistema se encuentra en estado estable. Es decir, para cada una de las pruebas, el muestreo se realizó cuando el sistema ya había alcanzado el estado estable y se realizó colectando simultáneamente muestras de todas las disoluciones. Una vez alcanzado el estado estable en cada prueba, se tomaron muestras de los flujos acuosos A1, A3 y A12 y los flujos de las disoluciones orgánicas O2 y O4, cada una de 5 mL aproximadamente. Se midieron los flujos A1, A3, A10, A12, O2 y O4 para determinar la relación volumétrica A/O existente en el proceso, así como la cantidad de reductor presente en el reactor de cargado.

Cabe señalar que para alcanzar el estado estable correspondiente a cada prueba cada corrida se realizó de manera ininterrumpida por tiempos que iban desde 5 hasta las 10 horas.

Se determinaron las concentraciones de Fe (ac) y Zn (ac) para las disoluciones de A1 y A3 para el cargado y A12 en el despojo, así como en las fase orgánica O2 y O4. Para el caso del estudio de la influencia de la relación A/O se tomó en cuenta solamente la concentración de Fe, ya que se utilizó alambre de acero como reductor. Las muestras acuosas se diluyeron en una relación de 1:1000 en agua desionizada con el fin de las concentraciones se encontraran dentro del intervalo detectable del espectrómetro de absorción atómica. Las muestras orgánicas se diluyeron en una relación de 1:1000 en xileno para alcanzar las concentraciones permisibles en el espectrómetro de masa con fuente de plasma inductivamente acoplado.

3.1.7 Variables dependientes del despojo galvánico

Con base en las concentraciones se calcularon los porcentajes de extracción de Fe en el cargado y en el despojo, el índice estequiométrico, y la rapidez de despojo. Además, como en el estudio de la influencia del pH se usó zinc como reductor, se calcularon las mismas variables dependientes además del índice de separación

3.1.7.1 Porcentaje de extracción

Para calcular el porcentaje de extracción de Fe en el cargado, $\%Fe_{\text{cargado}}$ se tomó la relación porcentual de la masa de Fe cargado en el orgánico, m_{Fe}^{ext} , con respecto a la masa total de hierro que entra al reactor, m_{Fe}^{ent} ,

$$\%Fe_{\text{cargado}} = \frac{m_{Fe}^{ext}}{m_{Fe}^{ent}} \times 100 \quad (2.9)$$

sabiendo que la masa está dada por $m = CA t$, donde C es la concentración del componente en el flujo A y t es la base de tiempo utilizada para la masa de Fe que se extrae, el hierro neto cargado es

$$m_{Fe}^{ext} = O(C_{Fe}^{O4} - C_{Fe}^{O2})t \quad (2.10)$$

y el hierro total que entra al reactor de cargado es

$$m_{Fe}^{ent} = (AC_{Fe}^{A1} + OC_{Fe}^{O2})t \quad (2.11)$$

de donde sustituyendo las ecuaciones (2.10) y (2.11) en (2.9)

$$\%Fe_{\text{cargado}} = \frac{O(C_{Fe}^{O4} - C_{Fe}^{O2})}{AC_{Fe}^{A1} + OC_{Fe}^{O2}} \times 100 \quad (2.12)$$

3.1.7.2 Porcentaje de despojo

Para el porcentaje de hierro despojado de la fase orgánica, $\%Fe_{\text{despojado}}$, se tomó la relación de hierro removido de la fase orgánica m_{Fe}^{mov} , con respecto al flujo másico de entrada m_{Fe}^{O4}

$$\%Fe_{\text{despojado}} = \frac{m_{Fe}^{mov}}{m_{Fe}^{O4}} \times 100 \quad (2.13)$$

El hierro removido es la diferencia entre flujos másicos de la entrada O4 y la salida O2 del despojo

$$m_{Fe}^{mov} = O(C_{Fe}^{O4} - C_{Fe}^{O2})t \quad (2.14)$$

y la masa de entrada en O4 es $m_{Fe}^{O4} = C_{Fe}^{O4} O t$, sustituyendo la ecuación (2.14), se tiene que el porcentaje de hierro despojado es

$$\%Fe_{\text{despojado}} = \frac{C_{Fe}^{O4} - C_{Fe}^{O2}}{C_{Fe}^{O4}} \times 100 \quad (2.15)$$

3.1.7.3 Porcentaje de Zn despojado

Cuando se utiliza Zn(s) como reductor, durante la operación de cargado, el despojo de zinc de la fase orgánica ocurre simultáneamente con el cargado de hierro a la fase orgánica, enriqueciendo de esta manera el electrolito de zinc en el proceso. Este parámetro solamente es aplicable cuando se utiliza como reductor zinc metálico. Para cuantificar este parámetro se utiliza el mismo tratamiento usado para definir el porcentaje de Fe despojado pero utilizando las concentraciones de Zn en la fase orgánica que transita durante el cargado de hierro

$$\%Zn_{\text{despojado}} = \frac{C_{Zn}^{O2} - C_{Zn}^{O4}}{C_{Zn}^{O2}} \times 100 \quad (2.16)$$

3.1.7.4 Índice estequiométrico con Zn como reductor

Se puede definir el índice estequiométrico (IE) como la relación entre la cantidad de reductor metálico que realmente se consumen en el despojo y la cantidad correspondiente a la estequiometría de la reacción

$$IE = \frac{\text{masa de reductor realmente consumido}}{\text{masa de reductor estequiométricamente requerida}}$$

De esta manera se tiene un parámetro que indica la eficiencia de la interacción galvánica. Si la reducción consume una cantidad de reductor cercana a la estequiométrica el IE es cercano a la unidad y el proceso es totalmente eficiente. En cuanto el IE se aleje de la unidad, la cantidad de reductor consumida será mayor a la necesaria, por lo que el proceso será menos eficiente.

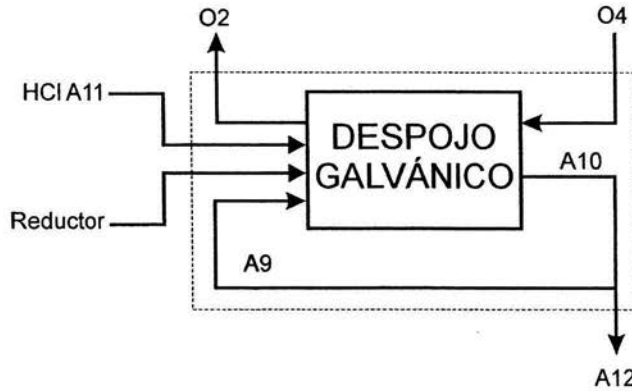


Figura 3-4 Límite del sistema para el balance de operación de despojo galvánico

Para el caso del despojo galvánico a flujo continuo, el índice estequiométrico se determina a partir del balance de masa en el sistema limitado como se muestra en la Figura 3-4, para el caso donde se utilice Zn metálico como reductor, la cantidad de reductor consumido, m_{Zn}^{cons} , será

$$m_{Zn}^{cons} = m_{Zn}^{sal} - m_{Zn}^{ent} \quad (2.17)$$

donde la masa de Zn a la salida, m_{Zn}^{sal} , es

$$m_{Zn}^{sal} = (C_{Zn}^{O2} O2 + C_{Zn}^{A12} A12) t \quad (2.18)$$

y la masa de Zn que entra, m_{Zn}^{ent} , es

$$m_{Zn}^{ent} = C_{Zn}^{O4} O4 t \quad (2.19)$$

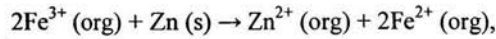
sustituyendo las ecuaciones (2.18) y (2.19) en (2.17) y como $O2 = O4 = O$ se tiene que

$$m_{Zn}^{cons} = [(C_{Zn}^{O2} - C_{Zn}^{O4}) O + C_{Zn}^{A12} A12] t \quad (2.20)$$

La cantidad estequiométrica de reductor, m_{Zn}^{est} , estará en función a la cantidad de Fe despojado, m_{Fe}^{desp} , es decir,

$$m_{Zn}^{est} = C E m_{Fe}^{desp} \quad (2.21)$$

donde CE es el cociente estequiométrico másico de la reacción de reducción de Fe^{3+}



que indica que por cada 2 mol de Fe a reducir es necesario 1 mol de Zn

$$CE = \frac{65.38 \text{ g Zn}}{(2)55.847 \text{ g Fe}} = 0.5853 \quad (2.22)$$

y la masa de Fe despojado es la diferencia entre las corrientes orgánicas de entrada y de salida O_4 y O_2

$$m_{Fe}^{desp} = (C_{Fe}^{O_4} - C_{Fe}^{O_2}) O t \quad (2.23)$$

sustituyendo las ecuaciones (2.22) y (2.23) en (2.21) se tiene

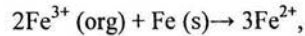
$$m_{Zn}^{est} = [0.5853(C_{Fe}^{O_4} - C_{Fe}^{O_2}) O] t \quad (2.24)$$

finalmente sustituyendo las ecuaciones (2.20) y (2.24) en la definición del índice estequiométrico se tiene

$$IE = \frac{(C_{Zn}^{O_2} - C_{Zn}^{O_4}) O + C_{Zn}^{A12} A12}{0.5853(C_{Fe}^{O_4} - C_{Fe}^{O_2}) O} \quad (2.25)$$

3.1.7.5 Índice estequiométrico con Fe como reductor

En el caso de utilizar Fe metálico como reductor, como es el caso de las pruebas de evaluación de la relación A/O, la reacción de reducción es



por lo que el $CE = 0.5$, la cantidad de reductor consumido es $(C_{Fe}^{O_2} - C_{Fe}^{O_4}) O + C_{Fe}^{A12} A12$ y la cantidad estequiométrica es $0.5(C_{Fe}^{O_4} - C_{Fe}^{O_2}) O$, por lo que el índice estequiométrico está dado por

$$IE = \frac{(C_{Fe}^{O2} - C_{Fe}^{O4})O + C_{Fe}^{A12}A12}{0.5(C_{Fe}^{O4} - C_{Fe}^{O2})O} \quad (2.26)$$

3.1.7.6 Índice de separación

El índice de separación (IS) indica la calidad de la separación de dos componentes en dos o más corrientes y es la relación que existe entre los contenidos presentes en las fases orgánica y acuosa. Para la separación de los componentes Fe y Zn, se define la relación R_i^X que es el cociente del contenido componente i en la fase X y el contenido en ambas fases (orgánica y acuosa) a la salida del reactor

$$R_i^X = \frac{m_i^X}{m_{Ti}}$$

Donde m_i^X es la masa del componente i en la fase X y m_{Ti} es la masa total del componente i a la salida del reactor, por ejemplo para R para Fe en fase acuosa

$$R_{Fe}^{ac} = \frac{C_{Fe}^{A12}A12}{C_{Fe}^{A12}A12 + C_{Fe}^{O2}O2} \quad (2.27)$$

Para el Fe en fase orgánica y el Zn en fase orgánica y acuosa, las relaciones resultan como

$$R_{Fe}^{org} = \frac{C_{Fe}^{O2}O2}{C_{Fe}^{A12}A12 + C_{Fe}^{O2}O2} \quad (2.28)$$

$$R_{Zn}^{ac} = \frac{C_{Zn}^{A12}A12}{C_{Zn}^{A12}A12 + C_{Zn}^{O2}O2} \quad (2.29)$$

$$R_{Zn}^{org} = \frac{C_{Zn}^{O2}O2}{C_{Zn}^{A12}A12 + C_{Zn}^{O2}O2} \quad (2.30)$$

Como se desea que la mayor parte de hierro se quede parte en la fase acuosa y el Zn en la fase orgánica durante la operación de despojo, el índice de separación se define como

$$IS = \sqrt{\frac{R_{Fe}^{ac} R_{Zn}^{org}}{R_{Fe}^{org} R_{Zn}^{ac}}} \quad (2.31)$$

Éste es un indicador cuantitativo de la eficiencia de la separación del Fe y del Zn en las fases acuosa y orgánica. Entre mayor sea el IE, más eficiente será el proceso de separación de despojo galvánico.

Sustituyendo las ecuaciones (2.27) a la (2.30) en la ecuación (2.31) se obtiene

$$IS = \sqrt{\frac{C_{Fe}^{A12} C_{Zn}^{O2}}{C_{Fe}^{O2} C_{Zn}^{A12}}} \quad (2.32)$$

3.1.7.7 Rapidez de despojo

La reacción de reducción de Fe (III) a Fe (II) en fase orgánica es un mecanismo importante del proceso de despojo galvánico, de aquí que sea necesario cuantificar la velocidad de esta etapa. Para determinar la rapidez de reacción en función del área superficial de reductor, se utiliza la relación de la cantidad de Fe reducido por unidad de tiempo, es decir la diferencia de flujo másico de Fe a la entrada y a la salida en la fase orgánica,

$$W_{Fe}^{O4} - W_{Fe}^{O2} = (C_{Fe}^{O4} - C_{Fe}^{O2})O$$

con respecto al área total de reductor obtenida a partir de la ecuación

$$A = Wv$$

donde W es la masa de reductor y v es el área superficial por unidad de masa (cm^2/g),

Entonces la rapidez de despojo está dada por

$$r_{\text{despojo galvánico}} = \frac{(C_{Fe}^{O4} - C_{Fe}^{O2})O}{Wv} \quad (2.33)$$

3.2 Piroconversión.

La piroconversión se estudió primeramente mediante la aplicación de un análisis termodinámico para después medir la cinética del proceso en las condiciones determinadas termodinámicamente. Se determinó el efecto de la temperatura y el flujo de agua en la conversión de muestras de cloruro ferroso a hematita, mediante un dispositivo experimental al cual se alimenta un flujo continuo de agua y aire a un reactor dentro de un horno eléctrico.

3.2.1 Análisis termodinámico

El análisis termodinámico de la piroconversión incluyó los siguientes pasos:

- Simulación termodinámica.
 - Análisis del efecto de la temperatura sobre la reacción
 - Influencia de la estequiometría sobre la reacción.
 - Producción de especies no deseables.
- Diagramas de predominancia y rutas de reacción.
- Elección de rutas de reacción.

A continuación se presentan las técnicas utilizadas para desarrollar estos pasos.

3.2.1.1 Simulación termodinámica.

Una vez que se tuvo definida la posible reacción química del proceso de piroconversión, se procedió a modelar termodinámicamente al proceso utilizando el paquete comercial "FACT". El nombre FACT es un acrónimo conveniente de las iniciales para "Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics", cuya traducción más o menos significa sistema para el análisis de la termodinámica química. Se utilizó la versión

de este paquete para el sistema operativo Windows, FACT-Win. Este es un programa comercialmente disponible y que integra una gran base de datos termodinámicos y un completo conjunto de subrutinas de cálculos termodinámicos. Dado que fue desarrollado por metalúrgicos de la Universidad de McGill, Montreal Canadá, utiliza tecnología metalúrgica y hace los cálculos con propósitos metalúrgicos (ver información específica en el Apéndice).

3.2.1.2 Análisis del efecto de la temperatura sobre la reacción.

Inicialmente se seleccionaron como alimentación las moles estequiométricamente correspondientes: 2 moles de cloruro ferroso, media mol de oxígeno y dos moles de agua. Se utilizó el módulo de reacción para calcular las actividades y las concentraciones de los productos de reacción, a una temperatura y una alimentación dadas por el usuario. Se utilizaron temperaturas desde 100 a 1000 °C con variaciones de 100 °C y se consideraron las posibles transformaciones de fase tanto de los reactivos como de los productos. Todos los posibles productos en la base de datos fueron considerados para los cálculos; es decir, que tanto las especies deseadas como las indeseadas fueron calculadas en función de sus energías libres de formación y sus respectivos coeficientes de actividad y fugacidades. Todos los posibles compuestos entre hierro, cloro, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno fueron incluidos en todos sus posibles estados físicos.

3.2.1.3 Influencia de la estequiometría sobre la reacción.

Una vez que se determinó el comportamiento del sistema en función de la temperatura, se estudió en función de la presencia y ausencia de agua y de la cantidad de la misma. Para esto, se volvió a simular el sistema a diferentes temperaturas, pero ahora

variando la proporción de agua y manteniendo todas las consideraciones anteriores. Con esa información se pudo definir el rango de temperatura de trabajo y las composiciones en la alimentación más adecuadas. Finalmente, se incluyó la presencia del nitrógeno en la proporción dada por el aire.

3.2.1.4 Producción de especies no deseables

Los resultados que arrojó cada una de las simulaciones incluyeron: las actividades de todos los productos posibles, sus concentraciones y sus cantidades de sus estados físicos, para cada temperatura elegida. De esta manera, se pudieron predecir los compuestos que se obtienen a cada temperatura y su predominancia. Con esta información, se pudo concluir la viabilidad termodinámica del proceso y se confirmó efectivamente que la reacción mostrada en la ecuación (2.8) es la dominante en el proceso.

3.2.1.5 Diagramas de predominancia y rutas de reacción.

Una vez que se confirmó que la hematita y el cloruro de hidrógeno son las especies predominantes, se procedió a construir los diagramas de predominancia a diferentes temperaturas. En estos esquemas se dibujaron las rutas de reacción y el efecto que sobre estas tiene la composición de la alimentación. Para el trazado de los diagramas se eligieron cortes isotérmicos, en las escalas logarítmicas fueron la presión parcial de oxígeno y la relación molar de agua a cloruro de hidrógeno. Las rutas de reacción se construyeron considerando diferentes proporciones de agua a aire en la mezcla reaccionante.

3.2.1.6 Elección de condiciones de reacción

Como aportación del estudio termodinámico de la piroconversión de cloruro ferroso en hematita se obtuvieron las condiciones tanto de composición como térmicas para

investigar experimentalmente la piroconversión. Estas condiciones fueron: temperaturas de 400 a 500 °C y composiciones de media mol de oxígeno y, al menos, dos moles de agua por cada dos moles de cloruro ferroso deshidratado en la alimentación. De acuerdo a estas condiciones se realizó la experimentación.

3.2.2 Cinética de la piroconversión

Una vez concluido el estudio termodinámico de la piroconversión, se realizaron experimentos de piroconversión de cloruro ferroso para medir la cinética de la conversión. Para esto, manteniendo el flujo de aire constante, se midió el porcentaje de conversión de cloruro ferroso a hematita en función del tiempo variando la temperatura y el flujo de agua.

3.2.2.1 Dispositivo experimental para la piroconversión

La Figura 3-5 muestra un esquema del dispositivo experimental para realizar las pruebas de piroconversión. Una bomba peristáltica introduce aire y agua a un tubo de acero inoxidable, en forma de serpentín en la parte central, el cual es calentado por un mechero Bunsen obteniendo de esta forma un flujo constante de una mezcla de vapor de agua y aire caliente.

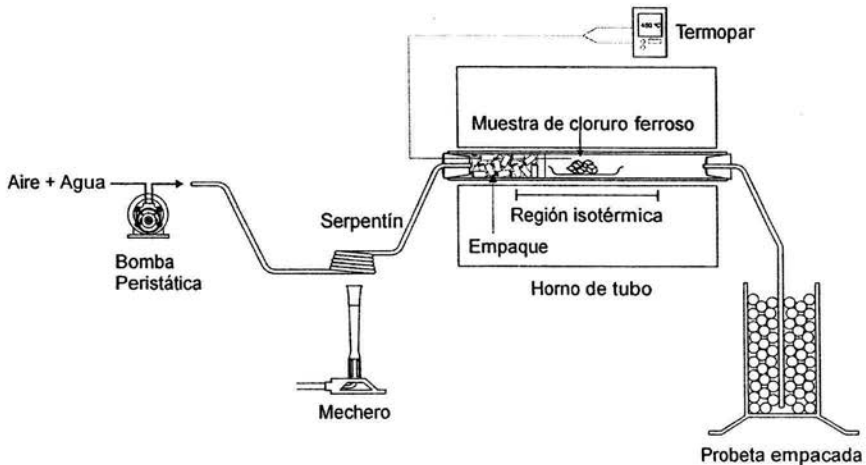


Figura 3-5 Dispositivo experimental utilizado en la piroconversión

La mezcla de vapor y agua se alimenta al reactor (tubo de cuarzo) ubicado dentro de un horno eléctrico de tubo el cual se controla a la temperatura deseada. La muestra de cloruro ferroso ya pesada con precisión se coloca dentro del reactor y reacciona con la mezcla de agua y aire, los gases que se desprenden de la reacción y los que no reaccionaron se burbujan en un dispositivo de absorción que consta de un probeta empacada conteniendo una disolución de hidróxido de potasio KOH y fenolftaleína.

3.2.2.2 Pruebas de piroconversión

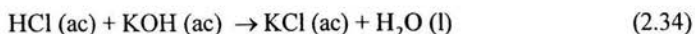
En la Tabla 3-3 se muestran las condiciones experimentales de la pruebas realizadas para el estudio de la cinética de la piroconversión.

Prueba	Flujo H ₂ O (g/min)	Temperatura (°C)	Flujo de Aire (g/min)	Masa inicial FeCl ₂ ·4H ₂ O (g)
1	0.272	400	0.1211	1.023
2		450		1.016
3		500		1.043
4	0.530	400	0.1267	1.026
5		450		1.016
6		500		1.005
7	0.744	400	0.1267	1.047
8		450	0.1267	1.057
9		500		1.084
10	1.040	400	0.1297	1.034
11		450		1.018
12		500		1.032

Tabla 3-3 Condiciones de flujo y temperatura para la piroconversión.

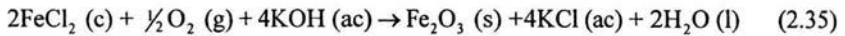
3.2.2.3 Medición del porcentaje de conversión

De acuerdo a la termodinámica y en la medida en que el cloruro ferroso se convierte en hematita, se desprende cloruro de hidrógeno gaseoso (HCl (g)), que junto a los gases que no reaccionaron, se burbujan en la probeta empacada. El HCl (g) se disuelve en el agua formando ácido clorhídrico el cual se neutraliza con el KOH presente en la columna de acuerdo a la reacción



la cual es rápida y cuantitativa. Con base en esta reacción de neutralización, se cuantificó la conversión del FeCl₂ a hematita según la reacción (2.34) con respecto al tiempo, de la siguiente manera: para cada experimento se seleccionó un cristal de FeCl₂·4H₂O de aproximadamente de 1.0 g utilizando una balanza analítica. Este compuesto tiene un 63.59% en masa de FeCl₂. Además, por la estequiometría de la reacción, se sabe que por cada 4 gmol de HCl formado, se convierten 2 gmol de FeCl₂, es decir que por cada 4 gmol de HCl (ac) que se neutralizan en la probeta con KOH equivalen 2 gmol de FeCl₂

reaccionado en el reactor. De acuerdo a lo anterior, la reacción global del proceso es la suma de las reacciones (2.8) y (2.34) quedando



En cada prueba se añadió inicialmente un volumen de 148 μL de una disolución 4 M KOH a la probeta, previamente empacada con esferas de porcelana y que contenía agua destilada, para neutralizar una cantidad dada de HCl generado por la conversión del FeCl_2 . Al avanzar la reacción de piroconversión y debido a la presencia de la fenolftaleína en la columna de absorción, la solución mostró un vire a la coloración violácea indicando que el KOH ya había sido consumido por la reacción de neutralización. Se anotó el tiempo y se agregó inmediatamente otra cantidad igual de KOH y así sucesivamente hasta el final de la reacción; esto fue evidente cuando se dejó de observar el vire del indicador.

De esta manera para cada prueba se tuvieron los tiempos para los cuales se habían consumido totalmente cantidades conocidas de hidróxido de potasio en la columna de absorción. Con esta información se pudieron calcular los porcentajes de conversión para cada adición como se muestra a continuación:

Las moles adicionadas de KOH a la columna de absorción son

$$n_{\text{KOH}} = (1.48 \times 10^{-4} \text{ L})(4\text{M}) = 5.92 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

por lo que las moles neutralizadas de HCl (ac) son $n_{\text{HCl}} = 5.92 \times 10^{-4} \text{ mol}$

Por lo tanto, mediante la estequiometría de la reacción, las moles convertidas de FeCl_2 son

$$n_{\text{FeCl}_2} = 5.92 \times 10^{-4} \text{ mol HCl} \left(\frac{2 \text{ mol FeCl}_2}{4 \text{ mol HCl}} \right) = 2.96 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

y la masa de cloruro ferroso convertido por lo tanto es $m_{\text{FeCl}_2} = 0.0375 \text{ g}$.

Por otro lado, la masa colocada de FeCl_2 en el reactor, es de 0.6379 g. Tomando en cuenta que el 63.79% de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ es de FeCl_2 . Así, para una muestra de 1.000 g de cloruro ferroso tetrahidratado, el avance de conversión en cada adición, expresada en porcentaje será

$$\%Conv = \frac{0.0375 \text{ g}}{0.6379 \text{ g}} * 100 = 5.88\%$$

Con esta información se pudo conocer el porcentaje de conversión como una función del tiempo para cada una de las pruebas indicadas en la Tabla 3-3 de la página 36.

4 RESULTADOS

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos siguiendo los procedimientos experimentales que incluyeron las pruebas de despojo galvánico, el análisis termodinámico y las mediciones cinéticas de la piroconversión de cloruro ferroso a hematita. Además se presenta un proceso integrado, cuya introducción en el proceso hidrometalúrgico del zinc se analiza mediante los balances de materia generados.

Corriente	Corresponde a:
A1	Disolución acuosa que entra al cargado
A3	Disolución acuosa que sale del cargado
A12	Disolución ácida acuosa despojante
O2	Disolución orgánica que sale del despojo
O4	Disolución orgánica que entra al despojo

4.1 *Despojo galvánico*

En esta sección se presentan los resultados del estudio de la influencia de la relación volumétrica en el despojo $(A/O)_{\text{despojo}}$ en la extracción de hierro en el cargado, despojo de hierro, índice estequiométrico y rapidez de despojo. Así mismo se presentan los resultados de la influencia del pH en los mismos parámetros además del porcentaje de extracción de Zn y el índice de separación.

4.1.1 Efecto de la relación A/O durante el despojo

En la Tabla 4-1 se muestran la concentración de Fe en cada uno de los flujos en el dispositivo experimental de despojo galvánico bajo las condiciones de flujo y pH para la pruebas de A/O cuyas condiciones experimentales se muestran en la Tabla 4-1

Prueba	(A/O) _{despojo}	Concentración Fe (g/L)				
		A1	A3	A12	O2	O4
1	0.37	8.820	2.142	29.484	7.516	13.607
2	0.98	7.150	2.646	23.530	5.634	8.620
3	1.77	6.890	1.134	5.670	6.035	8.208
4	3.75	7.413	2.397	22.24	3.673	6.550
5	7.27	7.497	3.621	20.40	5.953	8.345

Tabla 4-1 Concentración de Fe en los flujos de despojo galvánico

Comparando los valores de las columnas 3ª y 4ª, se ve que las concentraciones de Fe en los flujos A3 son menores que en los flujos A1, por lo que en efecto se lleva a cabo la extracción de hierro de la fase acuosa durante el cargado. Considerando las concentraciones en la fase orgánica O4 y O2 es claro que en la fase orgánica, los flujos O4 tienen una concentración mayor de Fe, por lo que es evidente que se presenta un despojo del Fe a la fase acuosa que se refleja en la presencia de Fe en los flujos A12.

A las condiciones mostradas en la Tabla 3-1, el efecto de la relación volumínica de acuoso a orgánico (A/O) durante el despojo galvánico sobre la recuperación de hierro en el despojo, el índice estequiométrico y la velocidad de recuperación de hierro se muestra en la Tabla 4-2.

Prueba	(A/O) _{despojo}	%Fe cargado	%Fe despojado	IE	$r \times 10^6$ (g/min cm ²)
1	0.37	60.68	44.76	2.2177	32.5
2	0.98	31.02	34.64	2.0270	18.2
3	1.77	22.00	26.48	2.0390	13.3
4	3.75	38.98	43.92	2.9739	8.1
5	7.27	25.55	28.66	3.9307	7.7

Tabla 4-2 Efecto de A/O en porcentajes de extracción de Fe, IE y rapidez de despojo

Para hacer un análisis más detallado de la influencia de la relación A/O sobre las variables dependientes de despojo galvánico, con la información presentada en esta tabla se construyeron las gráficas mostradas en las subsecciones siguientes.

4.1.1.1 Extracción de Hierro

La Figura 4-1 muestra la influencia de la relación volumínica acuoso a orgánico en el despojo $(A/O)_{\text{despojo}}$ sobre la extracción de hierro durante la etapa de cargado calculada a partir de las concentraciones y según la ecuación (2.12), bajo las condiciones experimentales mencionadas en la Tabla 3-1.

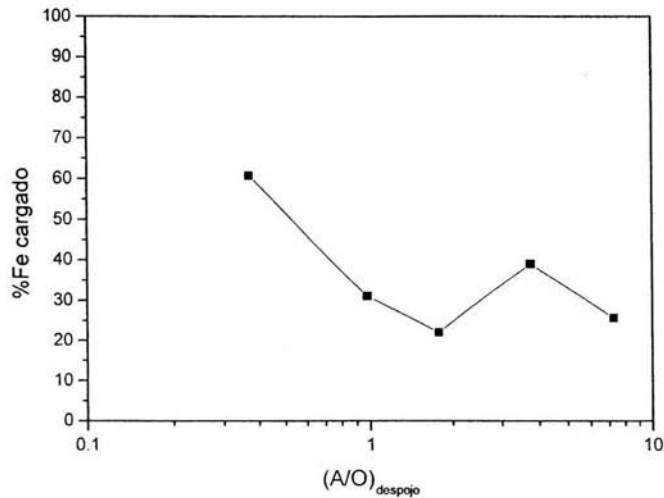


Figura 4-1 Influencia de $(A/O)_{\text{despojo}}$ sobre el porcentaje de extracción de Fe en el despojo

Los porcentajes de extracción oscilan en un intervalo de 20 a 60%, obteniéndose la extracción mayor a la relación volumínica; A/O , en el despojo menor, $A/O = 0.37$. Se observa que la extracción de hierro disminuye al aumentar $(A/O)_{\text{despojo}}$, solamente por debajo de $(A/O)_{\text{despojo}} = 1.77$, mientras que a relaciones volumínicas altas (3.75 y 7.27) tiende a aumentar.

4.1.1.2 Despojo de Hierro

La Figura 4-2 muestra la influencia de la relación volumínica en el despojo $(A/O)_{\text{despojo}}$ sobre el porcentaje de despojo de hierro de la fase orgánica, según se definió en la ecuación (2.15), bajo las condiciones experimentales mencionadas en la Tabla 3-1

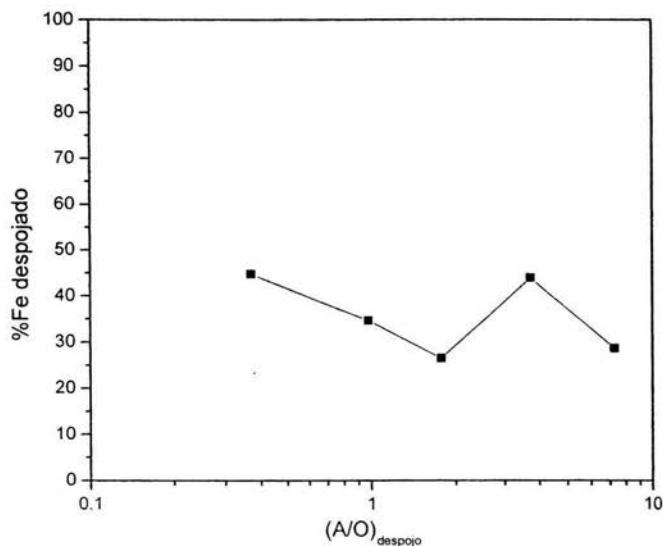


Figura 4-2 Influencia de $(A/O)_{\text{despojo}}$ sobre el porcentaje de despojo de Fe

De manera similar al de extracción, el porcentaje de hierro despojado se encuentra dentro de un intervalo de 20 al 45%, siendo en la relación volumínica $(A/O)_{\text{despojo}}$ mínima donde se obtuvo el despojo de hierro mayor a los demás. También se tiene que después de $(A/O)_{\text{despojo}} = 1.77$, el porcentaje de hierro despojado tiende a aumentar con respecto a la relación volumínica.

4.1.1.3 Índice Estequiométrico

La Figura 4-3 muestra la influencia de la relación volumínica en el despojo $(A/O)_{\text{despojo}}$ sobre el índice estequiométrico (obtenido a partir de la ecuación (2.26) utilizando las concentraciones de Fe de la Tabla 4-1 bajo las condiciones experimentales indicadas en la Tabla 3-1

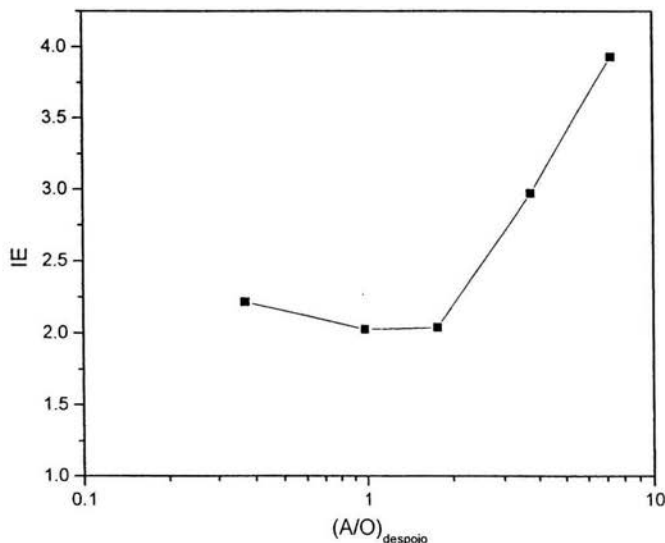


Figura 4-3 Influencia de $(A/O)_{\text{despojo}}$ sobre el índice estequiométrico

Se observa una tendencia a aumentar el IE conforme aumenta A/O . En relaciones bajas ($1 \leq A/O \leq 2$) se observa un mínimo en el IE, es decir, que la reacción de reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} se vuelve más eficiente, es decir, que se consume una cantidad menor de reductor por cantidad de hierro reducido. Con una relación $A/O > 2$, la eficiencia de la reacción disminuye, ya que el IE aumenta casi de manera exponencial, de igual manera ocurre para relaciones menores a 1.

En la Tabla 4-3 se muestran la masa neta de reductor consumida por unidad de tiempo y el flujo medido, A12, durante las pruebas de evaluación de la relación volumínica A/O bajo las condiciones de flujo y pH indicadas en la Tabla 3-1.

Prueba	(A/O) _{despojo}	Masa neta consumida (g/h)	A12 (mL/min)
1	0.37	1.4874	0.0787
2	0.98	0.2345	7.38E-03
3	1.77	0.1730	0.0322
4	3.75	0.7985	0.1260
5	7.27	0.4314	0.2490

Tabla 4-3 Masa de reductor consumido por unidad de tiempo y A12 para las pruebas de A/O

En la Tabla 4-3 se observa que existe un consumo mínimo de reductor para relaciones volumínicas intermedias, con lo cual se obtienen índices estequiométricos cercanos a la unidad, en el intervalo estudiado. En la prueba 6 se tiene una disminución del consumo de reductor pero también hay un alto flujo de ácido clorhídrico alimentándose al reactor de despojo, por lo cual el índice estequiométrico (Tabla 4-2) aumenta debido a la disolución del reductor en la fase acuosa.

4.1.1.4 Rapidez de despojo

La Figura 4-4 muestra la influencia de la relación A/O sobre la rapidez de despojo, r , calculada según la ecuación (2.33), bajo las condiciones experimentales mencionadas en la Tabla 3-1 utilizando las concentraciones de Fe indicadas en la Tabla 4-1.

Como se puede observar en la Figura 4-4, la rapidez de despojo disminuye conforme aumenta la relación A/O, excepto en la prueba 2 donde la rapidez disminuye al aumentar A/O pero posteriormente la rapidez vuelve a aumentar en la siguiente prueba, por lo que a relaciones volumínicas por debajo de 2.0 se acelera la reacción de reducción de hierro con respecto a relaciones mayores a 2.0.

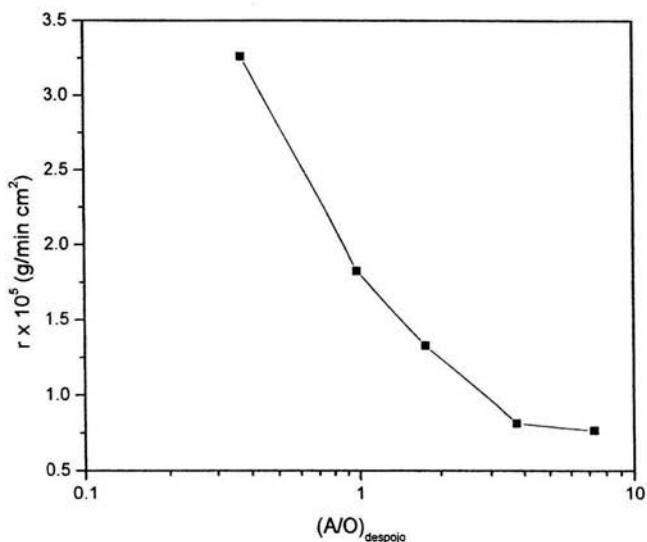


Figura 4-4 Influencia de la $(A/O)_{despojo}$ en la rapidez de despojo

4.1.2 Efecto del pH

En la Tabla 4-4 se presenta la influencia del pH sobre las concentraciones de Fe y Zn en los flujos A1, A3, A12, O2 y O4 del dispositivo experimental de despojo galvánico mostrado en la Figura 3-1 bajo las condiciones experimentales de pH y flujo mencionadas en la Tabla 3-2.

Se observa que en las concentraciones de Fe en A1 y A3 hubo extracción de hierro del licor de lixiviación puesto que la concentración de hierro es mayor en A1 que en A3. También, se observa que se lleva a cabo el enriquecimiento del licor (A3), en su contenido de zinc durante la operación de cargado de hierro. Lo anterior salta a la vista ya que la concentración de zinc es mayor en A3 que en A1 y también es mayor en O2 que en O4 con respecto a la fase orgánica. Se sabe que durante la operación de despojo, hay una disolución

del zinc, y este se carga a la fase orgánica puesto que la concentración de zinc en el orgánico aumenta de O4 a O2. Además, es evidente un cargado de hierro en la fase orgánica puesto que la concentración de hierro es mayor en O4 que en O2.

Prueba	pH	Concentraciones de Fe y Zn (g/L)									
		A1		A3		A12		O2		O4	
		Fe	(Zn)	(Fe)	(Zn)	(Fe)	(Zn)	(Fe)	(Zn)	(Fe)	(Zn)
7	0.61	4.28	135.8	2.02	145.1	127.01	2.67	4.88	5.12	7.63	3.45
8	0.91	5.92	126.2	4.66	149.0	70.69	4.53	4.33	7.69	8.03	4.64
9	1.37	8.19	132.9	6.93	168.4	60.48	5.17	6.87	7.96	8.36	4.94

Tabla 4-4 Concentraciones de Fe y Zn en los diferentes flujos para las pruebas de pH

Los efecto del pH sobre la extracción de hierro, el índice estequiométrico, el índice de separación y la rapidez de despojo se muestran en la Tabla 4-5.

Prueba	pH	%Fe cargado	%Fe despojado	%Zn despojado	IE	IS	$r \times 10^5$ (g/min cm ²)
7	0.61	38.14	36.13	32.60	1.0552	7.0710	2.1
8	0.91	49.38	46.13	39.69	1.4224	5.2646	3.0
9	1.37	12.88	17.80	37.91	3.6137	3.6819	1.2

Tabla 4-5 Efecto del pH en porcentajes de extracción de Fe, IE, IS y rapidez de despojo

Con esta información se construyeron las figuras que aparecen en las subsecciones siguientes.

4.1.2.1 Extracción de Hierro

La Figura 4-5 muestra la influencia del pH sobre la extracción de hierro en el cargado definido por la ecuación (2.13), utilizando las concentraciones de la Tabla 4-4 y bajo las condiciones experimentales indicadas en la Tabla 3-2.

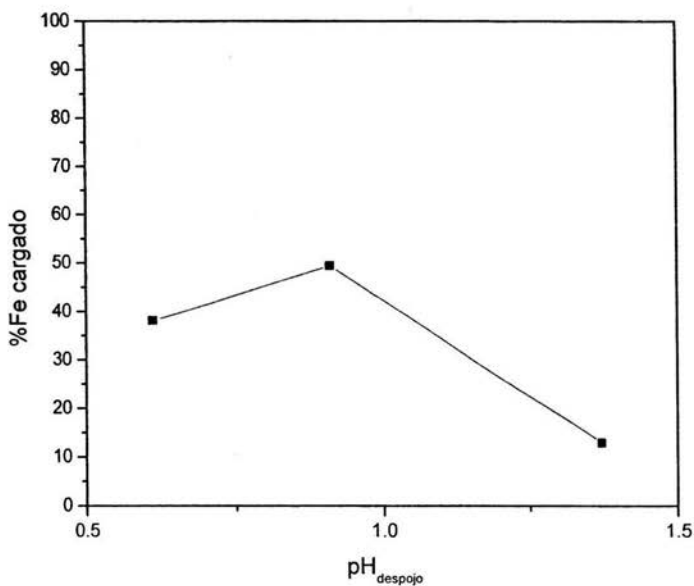


Figura 4-5 Influencia del pH sobre la extracción de Fe en el cargado

Se observa que se obtuvo una extracción de hierro en la etapa de cargado entre un intervalo del 10 a un 50%. Dentro de este intervalo se observa la disminución del porcentaje de extracción con respecto al aumento del pH. Por lo que la extracción de Fe de la fase acuosa a la orgánica está influenciada por el pH de la etapa posterior.

4.1.2.2 Porcentaje de Fe despojado

La Figura 4-6 muestra la influencia del pH en el despojo sobre el porcentaje de hierro despojado de la fase orgánica, obtenido a partir de la ecuación (2.15), utilizando las concentraciones de la Tabla 4-4 bajo las condiciones experimentales indicadas en la Tabla 3-2.

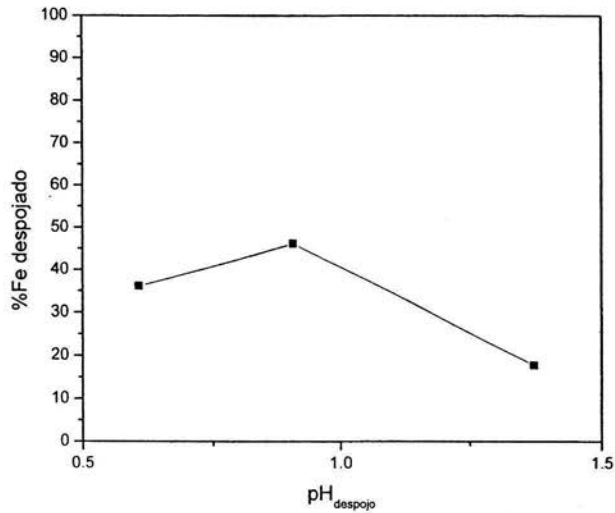


Figura 4-6 Influencia del pH en el despojo sobre el despojo de Fe

Con respecto a la extracción de Fe en el despojo, en la Figura 4-6 se observa un mínimo de extracción al pH de 1.37 para después aumentar. A valores de pH mayor y menor, las extracciones son mayores se encuentran a un pH por arriba de 1.5 aunque hay una disminución del flujo orgánico a la salida del despojo y por lo tanto aumenta la relación volumínica A/O en el cargado.

4.1.2.3 Porcentaje de zinc despojado durante el cargado de hierro

La Figura 4-7 muestra la influencia del pH sobre el porcentaje de zinc despojado durante el cargado de hierro definido por la ecuación (2.16) utilizando las concentraciones de la Tabla 4-4 bajo las condiciones experimentales mostradas en la Tabla 3-2.

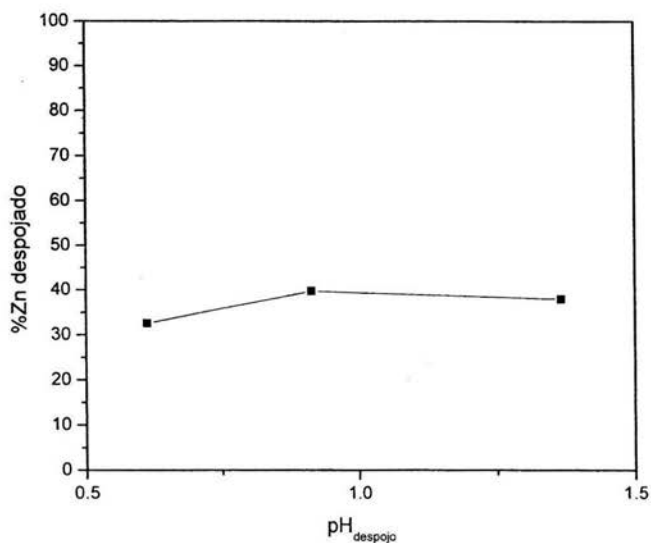


Figura 4-7 Influencia de pH sobre el porcentaje de Zn despojado

Como se muestra en la Figura 4-7, el Zn despojado de la fase orgánica durante el cargado del hierro fue entre un 30 a un 40%, y se observa una tendencia a permanecer constante a través de todo el intervalo de pH de despojo, por lo que el pH parece no afectar al despojo de Zn durante el cargado.

4.1.2.4 Índice estequiométrico

La Figura 4-8 muestra la influencia del pH en el despojo sobre el índice estequiométrico IE obtenido definido por la ecuación (2.25), utilizando las concentraciones de la Tabla 4-4 bajo las condiciones experimentales indicadas en la Tabla 3-2.

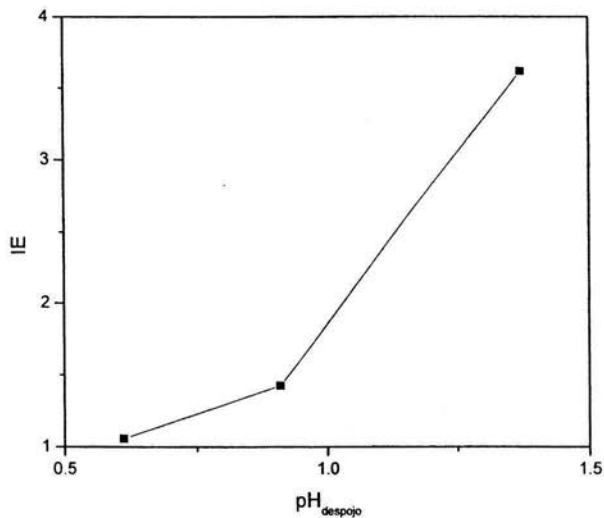


Figura 4-8 Influencia de pH en el despojo sobre el índice estequiométrico.

En la Figura 4-8 se observa que el IE se encuentra en el intervalo de 1.0 a 2.0 a un pH menor a 1.0, mientras que a un pH mayor, el IE aumenta a un máximo para posteriormente disminuir, por lo que la reacción de reducción de hierro será más eficiente a un pH < 1, mientras que la eficiencia disminuirá en un intervalo de pH de 1.0 a 1.5.

En la Tabla 4-6 se muestran la masa neta de reductor consumida por unidad de tiempo y el flujo obtenido A12 durante las pruebas de evaluación del pH bajo las condiciones de flujo y pH indicadas en la Tabla 3-2.

Prueba	pH	Masa neta consumida (g/h)	A12 (mL/min)
7	0.61	0.6659	0.050
8	0.91	1.1280	0.030
9	1.37	0.9565	0.106

Tabla 4-6 Masa de reductor consumido por unidad de tiempo y flujo de A12 para las pruebas de pH

La cantidad de reductor consumida tiende a aumentar mientras al incrementarse el pH, mientras que el flujo alcanzado de disolución de cloruro ferroso en A12, tiende a disminuir, aun cuando existe un máximo al pH = 1.53.

4.1.2.5 Índice de separación

La Figura 4-9 muestra la influencia del pH en el despojo sobre el índice de separación, IS, definido por la ecuación (2.32) utilizando las concentraciones de la Tabla 4-4 bajo las condiciones experimentales indicadas en la Tabla 3-2.

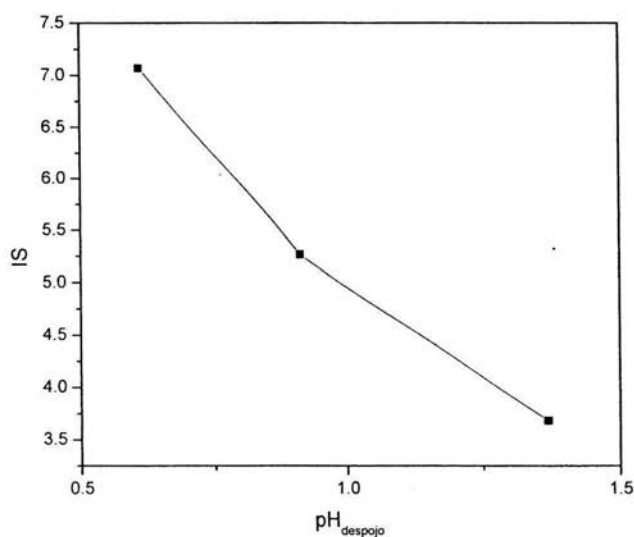


Figura 4-9 Índice de separación en función del pH

En la Figura 4-9 se observa que el índice de separación hierro-zinc tiene un mínimo en el intervalo de 0.91 a 1.53, por lo que la mayor parte del Fe se queda en el orgánico en lugar que en el acuoso. Es decir, la eficiencia de la separación del Fe y del Zn aumenta por arriba de este intervalo.

4.1.2.6 Rapidez de despojo

La Figura 4-10 muestra la influencia del pH en el despojo sobre la rapidez de despojo según de la ecuación (2.33), utilizando las concentraciones de la Tabla 4-4 bajo las condiciones experimentales indicadas en la Tabla 3-2.

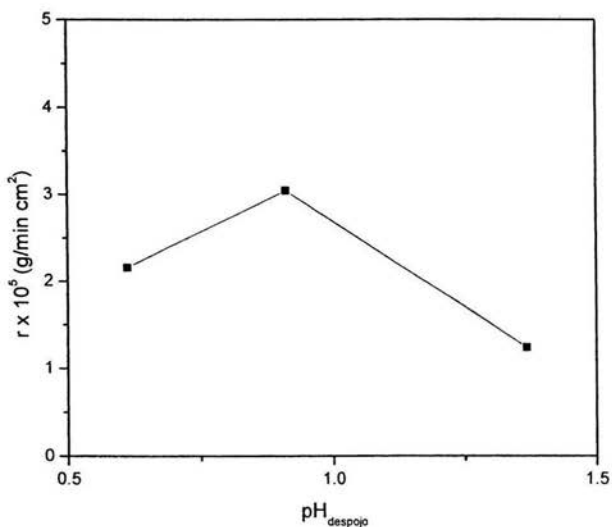


Figura 4-10 Rapidez de despojo en función del pH

Como se puede observar en la Figura 4-10 la rapidez de despojo presenta una tendencia a disminuir conforme aumenta el pH, por lo que un aumento en el pH en el despojo hace que la rapidez de la reacción de reducción disminuya y reduciendo así la rapidez de todo el despojo galvánico.

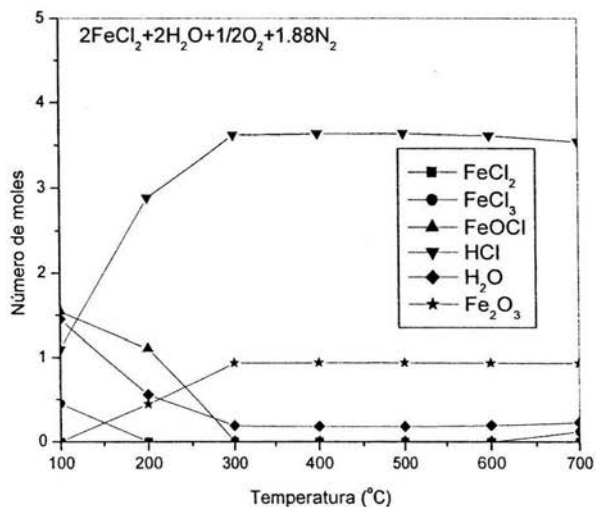
4.2 Piroconversión

En esta sección se presentan los resultados del estudio del efecto de la temperatura y del flujo de agua sobre la cinética de la piroconversión del cloruro ferroso a hematita,

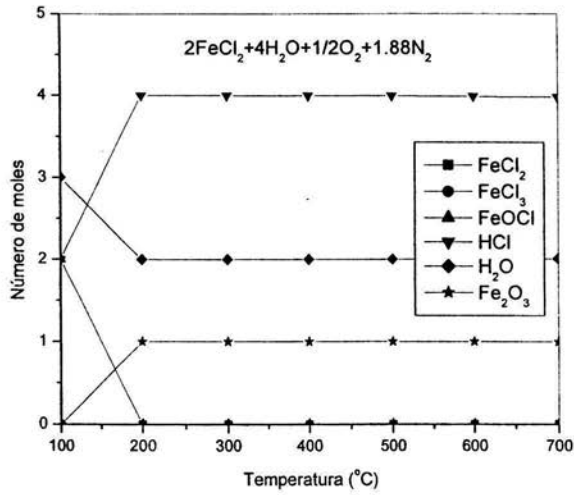
obtenidos siguiendo los procedimientos de la sección 3.2, además de la determinación de la energía de activación para la identificar el mecanismo controlante en el proceso de piroconversión.

4.2.1 Efecto de la cantidad de agua sobre la piroconversión

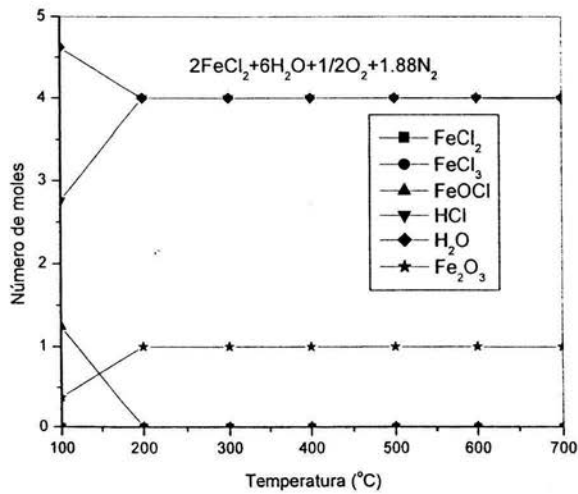
La Figura 4-11 muestra el efecto de la cantidad de agua sobre los productos de la piroconversión calculados a partir del programa FACT-Win, para 2, 4 y 6 moles de agua.



(a)



(b)



(c)

Figura 4-11 Efecto de la estequiometría en la reacción de piroconversión (a) con 2 mol de agua, (b) 4 mol de agua y (c) 6 mol de agua.

Las gráficas de la Figura 4-11 muestran que la cantidad de productos formados en la piroconversión prácticamente es la misma no importando la cantidad de agua inicial

presente en el sistema a través del intervalo de temperaturas de 200 a 700 °C. Así también, se observa que la cantidad de agua que se consume para la reacción es de 2 moles y que no hay formación de hipoclorito ferroso, solamente en el caso de 2 mol de agua, pero éste no se forma a temperatura superior de 300 °C.

4.2.2 Formación de especies indeseables

La Figura 4-12 muestra la fracción en peso de la producción de especies indeseables en el intervalo de temperatura de 0 a 1100 °C para la reacción de piroconversión calculadas a partir del programa FACT-Win, con la cantidad estequiométrica de agua.

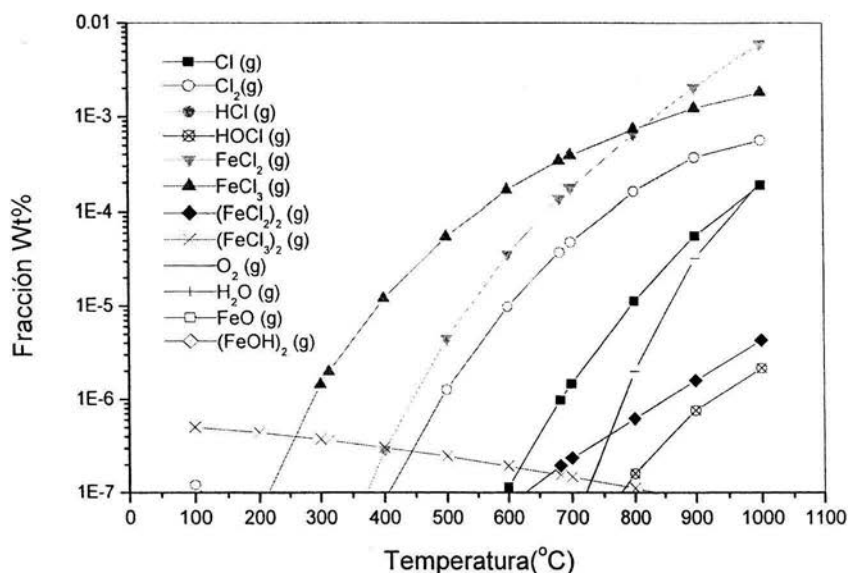


Figura 4-12 Formación de especies indeseables en la piroconversión

Se observa que efectivamente ocurre la formación de las llamadas especies indeseables enlistadas en la Figura 4-12, sin embargo, existe un límite de 600 °C, donde por debajo de esta temperatura se evita la formación de Cl, (FeCl₂)₂, O₂ y HOCl. De cualquier

manera, por debajo de 600 °C hay formación de $(\text{FeCl}_3)_2$, Cl_2 y FeCl_3 pero en el orden de partes por millón, lo cual se podría considerar prácticamente despreciable.

4.2.3 Diagrama de predominancia

La Figura 4-13 muestra el diagrama de predominancia del sistema Fe-Cl-O-H a 450°C, donde se muestran las trayectorias de reacción como líneas punteadas variando la composición de la fase gaseosa.

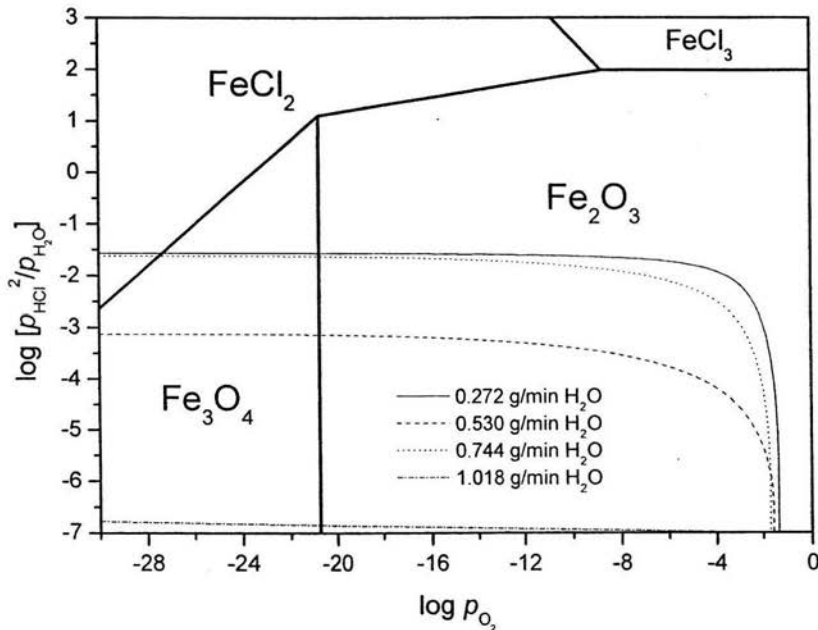


Figura 4-13 Diagrama de predominancia del sistema Fe-Cl-O-H, a 450°C.

La termodinámica permite predecir que el cloruro ferroso coexiste con la hematita y la magnetita dependiendo del potencial de oxígeno. A partir de la ubicación de estas trayectorias, se concluye que la fase estable en el sistema será la hematita y que, si el

contenido de humedad es muy bajo, los cloruros se volverán estables y se podrá formar cloro gaseoso. Incluso, si se aumenta el potencial de oxígeno, con baja humedad, se formará el cloruro férrico.

4.2.4 Caracterización de la hematita

La Figura 4-14 muestra la micrografía a 5000× de una muestra de hematita obtenida a 450°C a partir de la piroconversión de cloruro ferroso.

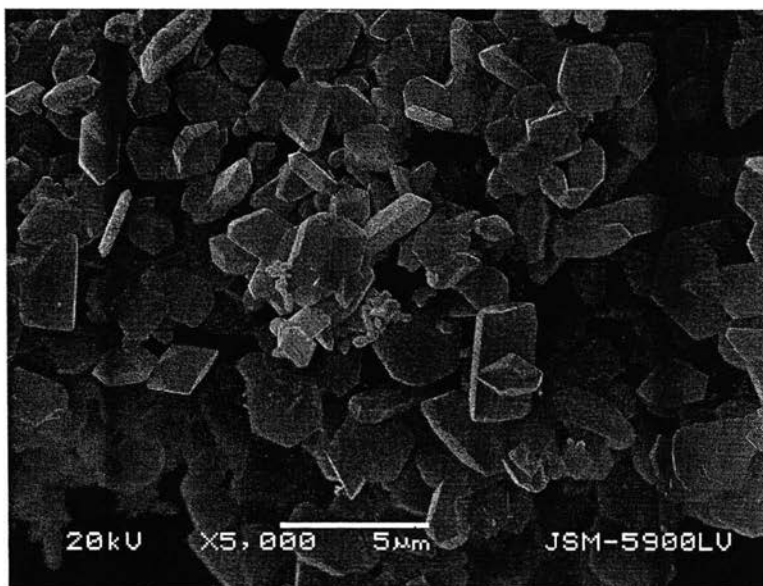


Figura 4-14 Micrografía de la hematita obtenida a 450°C con 0.530 g/min de agua y 0.1267 g/min de aire

En la micrografía de la Figura 4-14 se puede observar cristales que cuentan con un sistema cristalino hexagonal con ángulos de 120° que caracterizan a la hematita, cabe recordar que el sistema cristalino hexagonal cuenta con diferentes formas de presentarse, dado lo anterior, se pueden observar cristales con ángulos de 90°.

El difractograma obtenido por el análisis de difracción de rayos X de una muestra de hematita obtenida a partir de la piroconversión de cloruro ferroso a 450°C con 0.530g/min de agua.

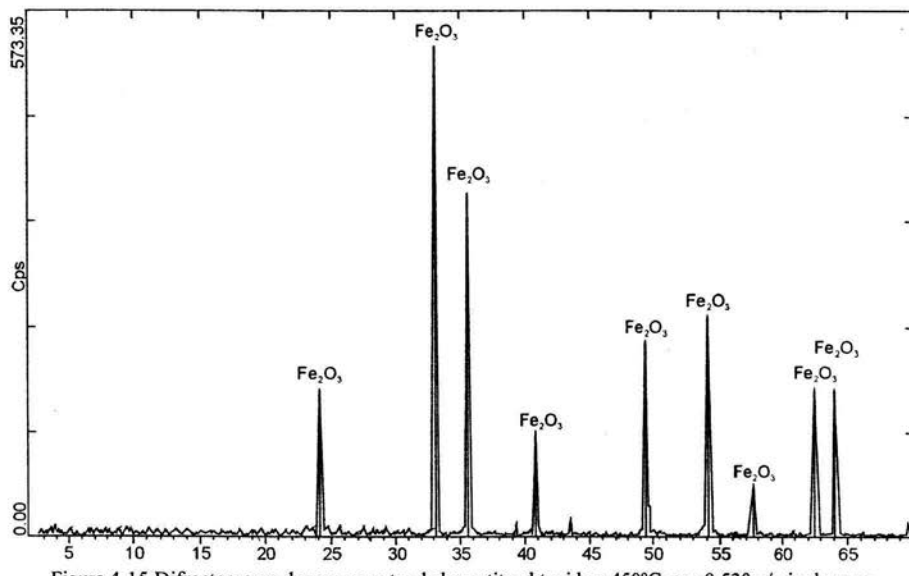


Figura 4-15 Difractograma de una muestra de hematita obtenida a 450°C con 0.530 g/min de agua

El patrón obtenido por la difracción de rayos X de la muestra de hematita fue comparado con los de una base de datos. Los picos, su intensidad y su ángulo corresponden con los que se tienen para la hematita, por lo se corrobora que efectivamente se obtiene hematita en la piroconversión.

4.2.5 Efecto de la temperatura sobre la conversión

En la Tabla 4-7 se presentan los porcentajes de conversión de muestras de cloruro ferroso tetrahidratado (FeCl₂·4H₂O) a través del tiempo, para un flujo de agua de 0.530 g/min y un flujo de aire de 0.126 g/min.

Los porcentajes de conversión para los flujos de agua de 0.272, 0.744 y 1.040 g/min, al igual que las gráficas correspondientes, se presentan en el Apéndice.

Para facilitar su análisis e interpretación con la información de la Tabla 4-7 se construyó la Figura 4-16, la cual muestra la influencia de la temperatura en los porcentajes de conversión de las muestras de cloruro ferroso ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) a través del tiempo, para un flujo de agua de 0.530 g/min y un flujo de aire de 0.126 g/L.

T = 400 °C, m = 1.026 g		T = 450 °C, m = 1.016 g		T = 500 °C, m = 1.005g	
Tiempo (min)	Conversión (%)	Tiempo (min)	Conversión (%)	Tiempo (min)	Conversión (%)
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3.27	5.74	1.82	5.79	1.82	5.86
3.80	11.47	2.70	11.59	2.50	11.71
4.30	17.21	3.35	17.38	2.98	17.57
4.70	22.95	3.90	23.18	3.40	23.43
5.18	28.69	4.48	28.97	3.85	29.29
5.73	34.42	4.98	34.76	4.18	35.14
6.37	40.16	5.48	40.56	4.50	41.00
6.93	45.90	6.02	46.35	4.83	46.86
7.48	51.64	6.50	52.14	5.23	52.72
8.02	57.37	6.93	57.94	5.65	58.57
8.65	63.11	7.42	63.73	6.13	64.43
9.47	68.85	7.93	69.53	6.60	70.29
10.32	74.59	8.48	75.32	7.13	76.14
11.33	80.32	9.10	81.11	7.75	82.00
12.92	86.06	9.98	86.91	8.45	87.86

Tabla 4-7 Porcentajes de conversión del cloruro ferroso a 400, 450 y 500 °C.

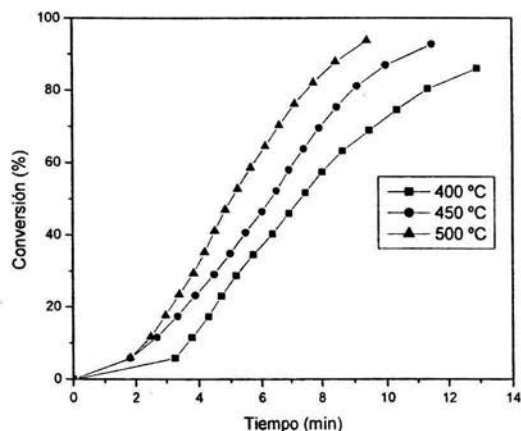


Figura 4-16 Influencia de la temperatura sobre el porcentaje de conversión

En la Figura 4-16 se puede observar que el porcentaje de conversión es proporcional al tiempo y a la temperatura, ya que a un tiempo determinado, la conversión del cloruro ferroso es mayor a temperaturas más altas. Esta misma tendencia se presenta en todos y cada uno de los experimentos (ver Apéndice) y es independiente de la concentración de agua en la fase gaseosa, por lo que se puede decir que un incremento en la temperatura aumenta la rapidez de reacción o que la cinética del proceso es favorecida por la temperatura.

En todos los experimentos se alcanzaron conversiones mayores al 80% y se pudo establecer el tiempo correspondiente.

En la Tabla 4-8 se enlistan los tiempos para un 80% de conversión obtenidos para cada uno de los experimentos de piroconversión.

Flujo H ₂ O (g/min)	Temperatura (°C)	Tiempos para 80% de conversión (min)
0.272	400	10.95
0.272	450	7.60
0.272	500	6.65
0.530	400	11.33
0.530	450	9.10
0.530	500	7.75
0.744	400	12.80
0.744	450	9.97
0.744	500	9.20
1.040	400	13.62
1.040	450	10.78
1.040	500	9.73

Tabla 4-8 Tiempos para alcanzar 80% de conversión en función del flujo de agua y temperatura de reacción.

Se observa que para flujos de agua menores se obtiene un tiempo para 80% de conversión menor que para flujos mayores, mientras que a una temperatura mayor se obtienen tiempos menores.

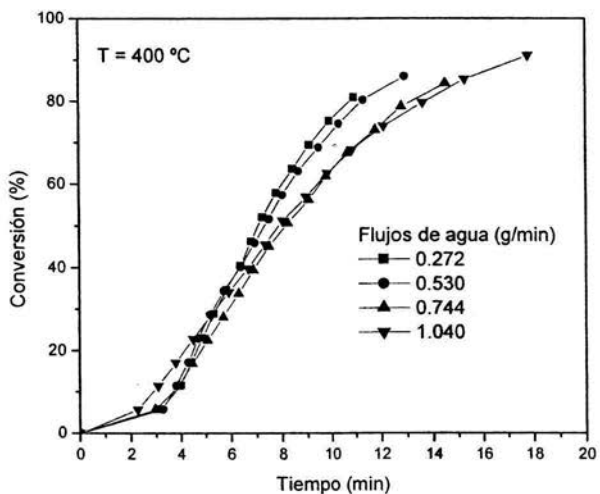
4.2.6 Efecto del flujo de agua en el porcentaje de conversión

El conjunto de la Figura 4-17 muestra la influencia del flujo de agua sobre el porcentaje de conversión de cloruro ferroso a hematita a 400, 450 y 500 °C para los flujos de 0.272, 0.530, 0.744 y 1.040 g/min de agua

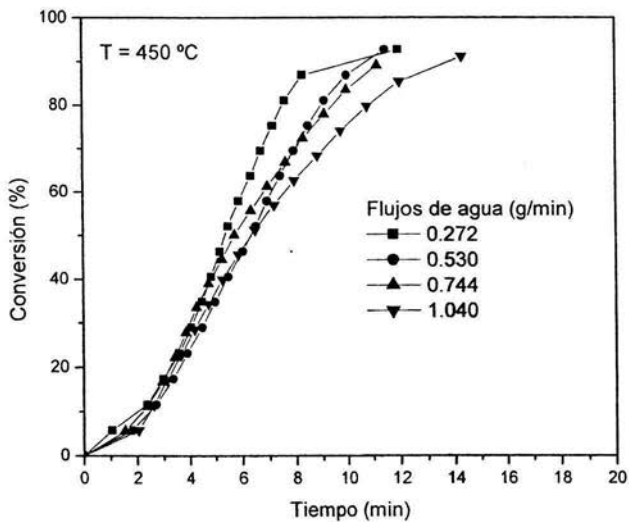
A 400 °C, la concentración de agua parece no tener un efecto tan notable sino hasta aproximadamente un 50% de conversión del FeCl₂. Por debajo de este porcentaje, las curvas se encuentran poco separadas, incluso las curvas de los flujos 0.272 y 0.530 g/min se enciman. Por arriba de este porcentaje las curvas se separan y existe una diferencia mayor en los porcentajes de conversión con respecto a cada flujo. De acuerdo a la Figura 4-17a la conversión del FeCl₂ se acelera ligeramente cuando el flujo de agua es menor.

La misma tendencia anterior se observa en las gráficas de 450 y 500 °C con la diferencia de que la separación de las curvas sucede en porcentajes menores conforme se

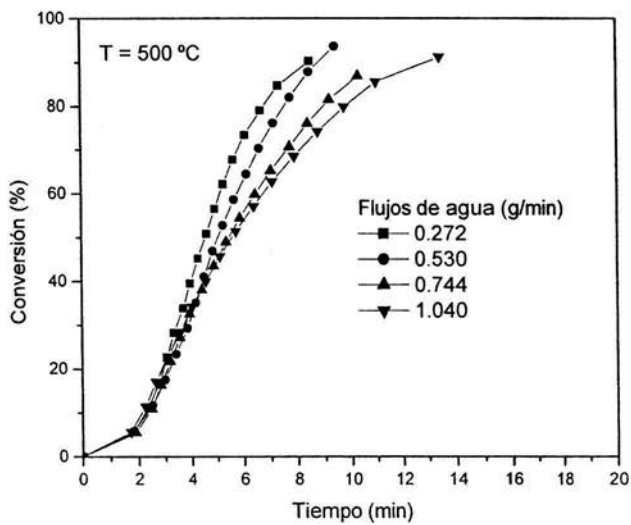
incrementa la temperatura; alrededor del 40% y del 30% de conversión a 450 y 500 °C respectivamente, ver Figura 4-17b y Figura 4-17c.



a)



b)



c)

Figura 4-17 Influencia del flujo de agua sobre el porcentajes de conversión a) 400 °C, b) 450 °C y c) 500 °C

5 ANÁLISIS DE RESULTADOS

En esta sección se incluye el análisis de los resultados presentados en la sección anterior, con el objetivo de explicar el comportamiento que siguen las variables dependientes del sistema de despojo galvánico bajo el efecto de la relación volumínica A/O y el pH en el despojo. También se analizan los resultados obtenidos del estudio del efecto de la temperatura y el flujo de agua en la piroconversión de cloruro ferroso a hematita. Finalmente se presentan comentarios sobre la integración del despojo galvánico y la piroconversión como una posible alternativa al proceso de la jarosita en la industria hidrometalúrgica del zinc.

5.1 *Despojo galvánico*

5.1.1 Efecto de la relación A/O del despojo sobre la extracción y el despojo de hierro

Es bien conocido que la relación A/O es una variable muy importante en la extracción por solventes, de hecho ésta se asocia con la línea de operación cuando se calculan las etapas de extracción o despojo ideales

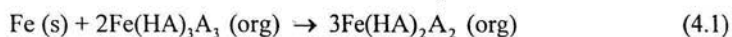
Al tener relaciones volumínicas menores a la unidad, se tiene en mayor proporción la fase orgánica, por lo que hay mayor presencia de hierro en fase orgánica y así la reacción (2.5) de intercambio iónico se desplace hacia productos en mayor grado, de aquí que se obtenga el mayor porcentaje de hierro despojado. Posteriormente, al aumentar $(A/O)_{\text{despojo}}$, disminuye el despojo de hierro al disminuirse la cantidad de hierro en fase orgánica. Se observó la existencia de un mínimo a $A/O = 1.77$, por arriba de este valor, aumenta el

porcentaje de despojo, posiblemente porque ahora es la cantidad de HCl presente en la fase acuosa la que aumenta y hace que la reacción se desplace de nuevo hacia productos en mayor grado cuando aumenta A/O.

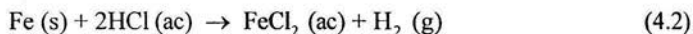
La extracción de hierro presenta un comportamiento similar al despojo frente al cambio de la relación volumínica en el despojo, por lo que se observa claramente que dicha variable afecta a la operación de cargado aun cuando se realizan por separado. Lo anterior podría explicarse bajo los mismos principios, pues el D2EHPA generado en el despojo como producto, es un reactivo en el cargado, por lo que la reacción de extracción de hierro se desplace en mayor grado hacia productos en cuanto exista más D2EHPA para extraer hierro.

5.1.2 Efecto de la relación A/O durante el despojo sobre el índice estequiométrico

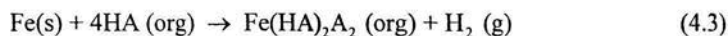
En el proceso de despojo galvánico simultáneo existen tres reacciones en competencia que consumen al reductor metálico; la primera y la que es de interés es la reducción del hierro en la fase orgánica



También puede existir disolución del hierro metálico con evolución de hidrógeno gaseoso en la fase acuosa



El extractante orgánico también puede atacar al reductor liberando hidrógeno



Idealmente el reductor debería ser consumido en su totalidad por la reacción de reducción (4.1), sin embargo, por la naturaleza del proceso de despojo galvánico simultáneo, el reductor se encuentra forzosamente también en contacto con la disolución acuosa pudiéndose llevar a cabo las reacciones (4.2) y (4.3). Por lo anterior se debe buscar la forma con la cual la reacción (4.1) se vea favorecida y que las reacciones (4.2) y (4.3) sean limitadas. Una manera de lograr esto es evitar el contacto del reductor con la fase acuosa, lo cual se puede lograr mediante el manejo de la relación volumétrica. Cuando se tiene una relación volumétrica A/O baja, el contacto del reductor con la fase acuosa se minimiza, mientras que con una relación A/O alta se favorece. Así, el índice estequiométrico resulta mayor a relaciones A/O altas, ya que el reductor se disolverá en mayor medida en la fase acuosa, por lo tanto se reducirá la eficiencia de la reacción de reducción del hierro en la fase orgánica. En relaciones volumétricas bajas el reductor tendrá un mayor contacto con la fase orgánica por lo que será consumido en mayor parte para la reducción del hierro en fase orgánica (Figura 4-3).

5.1.3 Efecto de la relación A/O durante el despojo sobre la rapidez de despojo

Debido a que usando relaciones A/O mayores a 1.0 la dispersión del reductor en la fase acuosa se favorece y la reducción de hierro en fase orgánica se inhibe, la eficiencia del despojo disminuye y consecuentemente la rapidez de despojo decrece pues el reductor se disuelve en fase acuosa en preferencia a reducir al hierro en fase orgánica como se desprende de la Figura 4-4.

5.1.4 Efecto del pH durante el despojo sobre la extracción de hierro en el cargado y el despojo

Debido a que la reacción de despojo del ion ferroso a la segunda fase acuosa, dada por la ecuación (2.5), está influida por la acidez de la solución despojante, en cuanto el pH sea menor, el equilibrio se verá desplazado hacia los productos, por lo que se obtiene un mayor porcentaje de hierro despojado a un pH menor a 1.0, como se observa en la Figura 4-6. Una vez dada esta condición, la reacción de extracción de hierro durante el cargado, reacción (2.1), también se desplazará hacia los productos a un pH bajo, puesto que hay un aumento en la concentración de DEHPA debido al desplazamiento hacia productos de la reacción (2.5), a pH mayores, la acidez disminuye y los equilibrios se desplazarán hacia los productos en menor medida por lo que se reduce el porcentaje de hierro despojado (ver Figura 4-5).

Lo anterior se observa en las pruebas 7, 8 y 9, posteriormente, los porcentajes de extracción de hierro, en tanto en el cargado como el despojo, aumentan abruptamente aun cuando el pH es 1.53. Puesto que se registra una disminución del flujo O₂ para las pruebas 10, 11 y 12 a la salida del reactor del despojo, el tiempo de residencia en el cargado aumenta y obteniéndose extracciones de hierro muy altas y consecuentemente resultando en altos porcentajes de hierro despojado.

5.1.5 Efecto del pH del despojo sobre el despojo de Zn durante el cargado de hierro

La reacción de despojo de zinc durante el cargado del hierro está dada por la reacción (2.7), la cual no es afectada directamente por el pH del despojo, sino por el pH de la fase acuosa

en el cargado (A1 o A3), por lo que la variación del pH en el despojo no tiene un efecto considerable en el despojo de zinc en el cargado, como se muestra en la Figura 4-7.

Por otro lado se afecta el grado de la reacción (2.7) por la reducción de hierro en la fase acuosa durante el despojo (reacción (2.4)) ya que entre más desplazado hacia la derecha se encuentre este equilibrio, la reacción (2.7) también se desplazará hacia la derecha. Esto quiere decir que un aumento en el pH del despojo aumenta la concentración de $Zn(HA)_2A_2$ (org) y esto incrementaría ligeramente el porcentaje de zinc despojado, como se muestra en la Figura 4-7.

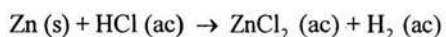
Se debe señalar que un aumento en la concentración de zinc en el electrolito puede traer algunas ventajas al proceso durante la electrólisis ya que la concentración puede aumentar a niveles de hasta 160 g/L como se ve en la Tabla 4-4.

5.1.6 Efecto del pH durante el despojo sobre el índice estequiométrico

A un pH bajo hay una estequiometría aceptable en el despojo galvánico debido a que el equilibrio (2.4) predomina en la fase acuosa y el reductor es esencialmente consumido para la reducción de hierro; mientras que a un $pH=1.37$ se reduce el consumo de reductor (zinc) para reducción y aumenta la concentración de zinc en la fase acuosa y/o en la orgánica y con su subsecuente despojo aumentando la concentración de zinc en la solución despojante (ver Figura 4-8). Además, el grado de la reacción de reducción de hierro en la fase orgánica se ve afectada directamente por el pH en la fase acuosa, y esto puede deberse a un aumento en la conductividad eléctrica de la disolución despojante, debido a una mayor movilidad, a pesar de la pobre conductividad de los disolventes orgánicos.

5.1.7 Efecto del pH durante el despojo sobre el índice de separación

El índice de separación se ve beneficiado disminuyendo el pH por debajo de 1.37, obteniéndose una separación mayor al pH más bajo. Además, se puede observar que existe una relación inversamente proporcional del índice de separación con el índice estequiométrico (Figura 4-9), ya que cuando el equilibrio (2.4) se vuelve predominante, se disminuye la concentración de zinc en la fase acuosa, el cual permanece en la fase orgánica. Mientras que si se favorece la reacción de disolución de zinc



la concentración de zinc aumenta en la fase acuosa y se inhibe la reducción del hierro en la fase orgánica por lo que éste no se logra despojar, permaneciendo en la fase orgánica y la separación disminuye. Así, la mejor separación se obtiene a un pH bajo mientras que tenga una estequiometría aceptable.

5.1.8 Efecto del pH del despojo sobre la rapidez de despojo

Puesto que la rapidez de reacción es proporcional a la concentración de los reactivos, mientras se tenga una mayor concentración de ácido clorhídrico, la rapidez de la reacción de intercambio de hierro entre la fase orgánica y la acuosa se acelerará, aumentando de esta manera la reacción de reducción de hierro por acción del zinc metálico; por lo que la rapidez de despojo disminuye al aumentar el pH, como se presenta en los resultados experimentales (ver Figura 4-10)

5.2 Piroconversión

5.2.1 Efecto de la cantidad de agua sobre la piroconversión

La evaluación del efecto de la estequiometría revela que en el proceso de piroconversión existe una reacción química que ocurre con proporciones de sustancia exactas independientemente de la cantidad inicial de reactivos, o dicho en otras palabras, la estequiometría de la reacción es definida e independiente de la temperatura.

5.2.2 Formación de especies indeseables

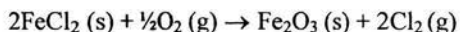
Como se mencionó anteriormente, aunque ocurre la formación de productos no deseables en la piroconversión, existe la manera de minimizar la formación de algunas especies e incluso evitar la de otras, mediante la selección adecuada de la temperatura, en este caso, de 400 a 500°C.

Con la gráfica de la Figura 4-12 se demuestra que es que la reacción de piroconversión propuesta es predominante en el proceso y aunque se forman subproductos en cantidades despreciables inclusive en el dado caso de procesar toneladas de cloruro ferroso.

5.2.3 Diagrama de predominancia.

Este diagrama indica las condiciones de predominancia para la formación de los óxidos y los cloruros asumiendo fases condensadas puras a 450°C. Las posibles trayectorias de conversión a diferentes cantidades de agua se muestran en la figura con líneas discontinuas y las flechas. A partir de este diagrama se evidencia que un exceso de aire favorece la formación de hematita. Una alta relación HCl/H₂O tiende a favorecer la formación de cloruros. Por esta razón, mezclas gaseosas con un exceso de vapor de agua

respecto al HCl, tales como las que se indican en la figura, son las adecuadas para garantizar que el sólido más estable sea la hematita. La ausencia de H₂O, o el exceso de aire en el sistema, favorece la reacción de formación de hematita pero con generación de cloro gaseoso:



Esta reacción es indeseable porque el cloro al ser un agente oxidante, es inaceptable en un sistema reductor como lo es el de despojo galvánico. Además, el cloro requiere materiales y manejos especiales adicionales, los cuales aumentarían el costo del proceso. Finalmente, es conveniente producir HCl y no Cl₂, porque este ácido es el que se usa durante el despojo cerrándose el circuito del proceso.

5.2.4 Efecto de la temperatura sobre el porcentaje de conversión

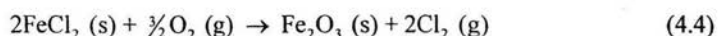
Como ya se mencionó anteriormente, la temperatura acelera el proceso de piroconversión, esto ocurre porque un aumento en la temperatura facilita los mecanismos de transporte presentes y sobretodo incrementa la rapidez de reacción. Esto es debido a que el coeficiente de difusión tanto en la difusión en estado gaseoso como en la capa de producto obedece a una ecuación de tipo Arrhenius, donde la temperatura incrementará el coeficiente de difusión. Esto favorece la difusión tanto de reactivos como de productos gaseosos en la capa límite. De igual forma, la temperatura favorece la difusión de reactivos y productos en la capa de hematita. Y finalmente, la temperatura también acelera la reacción química. En el caso de la reacción química, un aumento en la temperatura incrementa la constante de rapidez de reacción (ver Figura 4-16). La conversión se podría llevar a 400°C ya que la diferencia en los tiempos de conversión total no es importante a las

diferentes temperaturas estudiadas y se logra prevenir la formación de especies indeseadas. Adicionalmente una temperatura de operación menor contribuye a disminuir los costos de operación y mantenimiento.

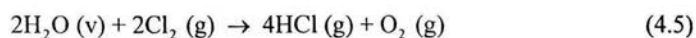
5.2.5 Efecto del flujo de agua en el porcentaje de conversión

Es claro que al aumentar la concentración de un reactivo en un sistema con reacción química, aumenta la rapidez de reacción, sin embargo lo anterior no se ve a simple vista en la reacción propuesta para la piroconversión, sino al contrario; al tener flujos menores de agua la reacción (2.8) se acelera con respecto a los flujos mayores, lo cual contradice la experiencia general.

Lo anterior puede explicarse proponiendo un mecanismo de reacción de dos pasos: el primero la conversión del cloruro ferroso a hematita por acción del oxígeno gaseoso



y el segundo la formación de cloruro de hidrógeno en fase gaseosa a partir del agua y del cloro gaseoso formado en la reacción (4.4)



Para determinar el efecto del flujo de agua sobre ambas reacciones es necesario determinar la variación de la concentración inicial de los reactivos en la fase gaseosa con respecto al flujo de agua: concentración de oxígeno gaseoso en la reacción (4.4) y la concentración de agua en la reacción (4.5). La concentración de la especie i en la fase gaseosa está definida como

$$C_i = \frac{n_i}{V} \quad (4.6)$$

Donde C_i es la concentración del componente i , n_i el número de moles y V el volumen del reactor. El número de moles del componente i presentes en una mezcla gaseosa se puede determinar mediante la ecuación

$$n_i = F_M^i t_R \quad (4.7)$$

donde F_M^i es el flujo molar de la especie i , como el sistema se encuentra en flujo continuo, es necesario tomar como referencia un tiempo t_R en cual se conozca el número de moles que han entrado en el reactor, dicho tiempo es aquel donde haya entrado un volumen de agua y aire igual al volumen del reactor

$$t_R = \frac{V}{F_V} \quad (4.8)$$

donde F_V es el flujo volumínico total y puede ser calculado suponiendo que se sigue la ley de gas ideal

$$F_V = \frac{RT \sum_{i=1}^n F_M^i}{P} \quad (4.9)$$

donde $\sum_{i=1}^n F_M^i$ es la suma de los flujos molares de entrada, es decir, el flujo molar total.

Sustituyendo la ecuación (4.9) en (4.8) se tiene que el tiempo de referencia t_R es

$$t_R = \frac{PV}{RT \sum_{i=1}^n F_M^i} \quad (4.10)$$

al sustituir la ecuación (4.10) en la ecuación (4.7) de las moles de i

$$n_i = \frac{PV F_M^i}{RT \sum_{i=1}^n F_M^i} \quad (4.11)$$

para finalmente sustituir la ecuación (4.11) en (4.6), la concentración inicial en el reactor de un componente i es

$$C_i = \frac{PF_M^i}{RT \sum_{i=1}^n F_M^i} \quad (4.12)$$

Asumiendo que la presión P en el reactor es cercana a la presión atmosférica, en la Figura 5-1 se presenta el efecto del flujo de agua sobre las concentraciones de oxígeno y agua en la fase gaseosa a 450 °C.

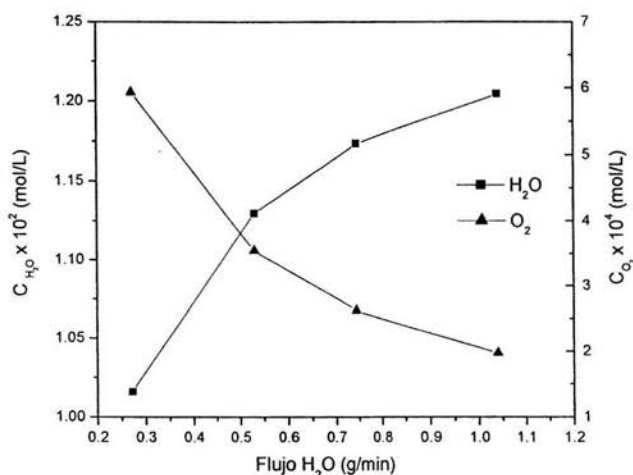


Figura 5-1 Efecto del flujo de agua sobre la concentración de agua y oxígeno a 450 °C

Se observa que la concentración de agua aumenta conforme se incrementa el flujo de agua, mientras que la concentración de oxígeno disminuye. Lo mismo ocurre a 400 y 500 °C (ver apéndice). Al relacionar estos resultados con el mecanismo de reacción propuesto anteriormente, se puede decir que mientras mayor sea el flujo de agua, la concentración de oxígeno disminuye y consecuentemente la rapidez en la reacción (4.4)

disminuye, por lo que disminuye la generación de cloro gaseoso y la formación de cloruro de hidrógeno.

Con base en lo anterior se puede decir que al aumentar la concentración de H_2O se favorece el control por reacción química, mientras que a flujos menores existe la posibilidad que haya un control combinado de difusión en la capa de hematita y reacción química aunque es el de reacción química el que probablemente predomina.

Dado el análisis anterior es claro observar la gran importancia de la concentración de oxígeno en la fase gaseosa, ya que la reacción (4.4) del mecanismo de reacción es muy probable que sea el mecanismo controlante en la reacción química.

Con respecto a la tendencia donde se observa que el control por reacción química se activa después de un cierto porcentaje de conversión (Figura 4-17) puede ser debido a que al principio de la reacción el control se debe a la difusión en la fase gaseosa debido a que este sólo depende de la temperatura y no de la concentración, puesto que no existe capa de hematita. Conforme avanza la reacción, se forma una capa de hematita cada vez más gruesa, por lo que el control por difusión en la capa de producto se activará, pero predominando el de reacción química y disminuyendo el control por difusión gaseosa. Ya que la temperatura favorece a la difusión en fase gaseosa, el control pasará más rápidamente a reacción química y difusión en la capa de producto mientras mayor sea la temperatura.

Una aproximación a un modelo de núcleo sin reaccionar[17], que muy probablemente puede resultar imprecisa, arrojó la posibilidad de que en la piroconversión del cloruro ferroso a hematita exista un control mixto, entre la difusión de especies gaseosas en una capa de producto y reacción química, tendiendo, en mayor proporción,

hacia reacción química. Debido a que dicho modelo puede ser no aplicable, el análisis anterior no se incluye en este trabajo.

5.3 Integración de los procesos de despojo galvánico y

piroconversión para la hidrometalurgia del zinc

Con el objetivo de analizar esta alternativa a la precipitación de jarosita para la separación del ion hierro (III) en la hidrometalurgia del zinc, se realizaron los balances de masa para un sistema integrado de despojo galvánico y piroconversión utilizando las condiciones obtenidas en el laboratorio y extrapolándolas a escala de una planta de extracción de zinc.

5.3.1 Balances de materia

En la Figura 5-2 se muestra el diagrama para el proceso integrado de despojo galvánico y piroconversión propuesto.

El licor impuro con alto contenido de hierro proveniente de la lixiviación A1, se alimenta al cargado, donde la fase orgánica entrante O2 se carga y la fase acuosa se destina para la electrólisis. La fase orgánica con alto contenido de hierro se alimenta al despojo galvánico donde el hierro se despoja a fase acuosa formando una disolución saturada de cloruro ferroso A12, con 40% en peso de FeCl_2 [22, 23], dicha disolución se lleva a un cristizador donde la temperatura desciende de 40 a 20 °C, obteniéndose cristales de cloruro ferroso tetrahidratado $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, S1, al 63.5% en peso de Fe y una disolución acuosa cercana a la concentración de saturación, A15 a 38.44%[22, 23] en peso, que se recircula al despojo.

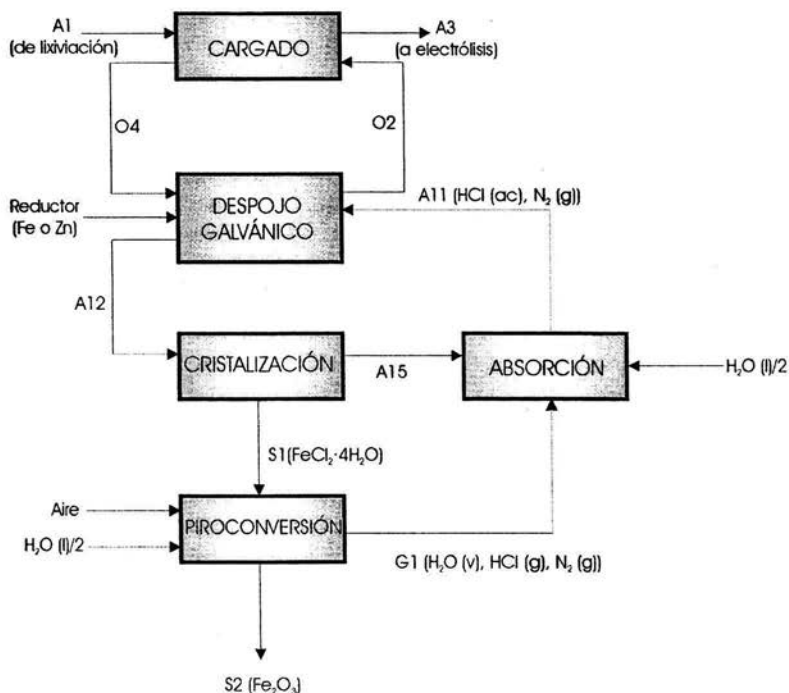


Figura 5-2 Diagrama del despojo galvánico acoplado a la piroconversión.

Posteriormente el cloruro ferroso hidratado sólido, S1, reacciona con la cantidad estequiométrica de aire y el agua adicionada en la piroconversión para producir hematita, S2, y una corriente gaseosa que contiene cloruro de hidrógeno, vapor de agua y nitrógeno, G1, que se absorbe en la disolución A15 además de agua para formar una disolución de ácido clorhídrico y hierro A11 que se utiliza para el control de pH en el despojo. Además el nitrógeno se alimenta también al despojo para mantener las condiciones reductoras. En el caso de que la concentración de hierro en el licor de lixiviación no alcanzara niveles suficientemente bajos para no afectar la eficiencia en la electrólisis, sería necesario acoplar etapas adicionales de cargado para alcanzar la concentración deseada.

5.3.2 Comparación del despojo galvánico y piroconversión con la precipitación de jarosita

En la Figura 5-3 se muestra un diagrama de flujo para un balance de materia en el proceso de despojo galvánico utilizando zinc metálico como reductor y las condiciones del experimento N° 9 de la evaluación del efecto del pH en el despojo galvánico, asumiendo que se alcanzan las concentraciones en la fase orgánica obtenidas en el laboratorio y que se logra la conversión total del cloruro ferroso en la piroconversión.

Se realizaron los balances de masa del despojo galvánico y piroconversión utilizando hierro metálico como reductor bajo las condiciones del experimento N° 5, y utilizando zinc metálico como reductor bajo las condiciones del experimento N° 9 obteniendo los parámetros de la Tabla 5-1 asumiendo un 91% de eficiencia de corriente en la electrólisis del zinc[1].

	Despojo Galvánico Fe como reductor	Despojo Galvánico Zn como reductor		Precipitación de jarosita
Etapas	2	4		2
Reductor (kg/t Zn)	96.59	127.34	Na ₂ SO ₄ (kg/t Zn)	72.0
Agua (kg/t Zn)	324.00	543.53	Agua (v) (kg/t Zn)	110.0
Aire (kg/t Zn)	99.32	37.01		
Fe ₂ O ₃ (kg/t Zn)	230.98	86.07	Jarosita (kg/t Zn)	400.0

Tabla 5-1 Comparación del despojo galvánico respecto a la precipitación de jarosita.

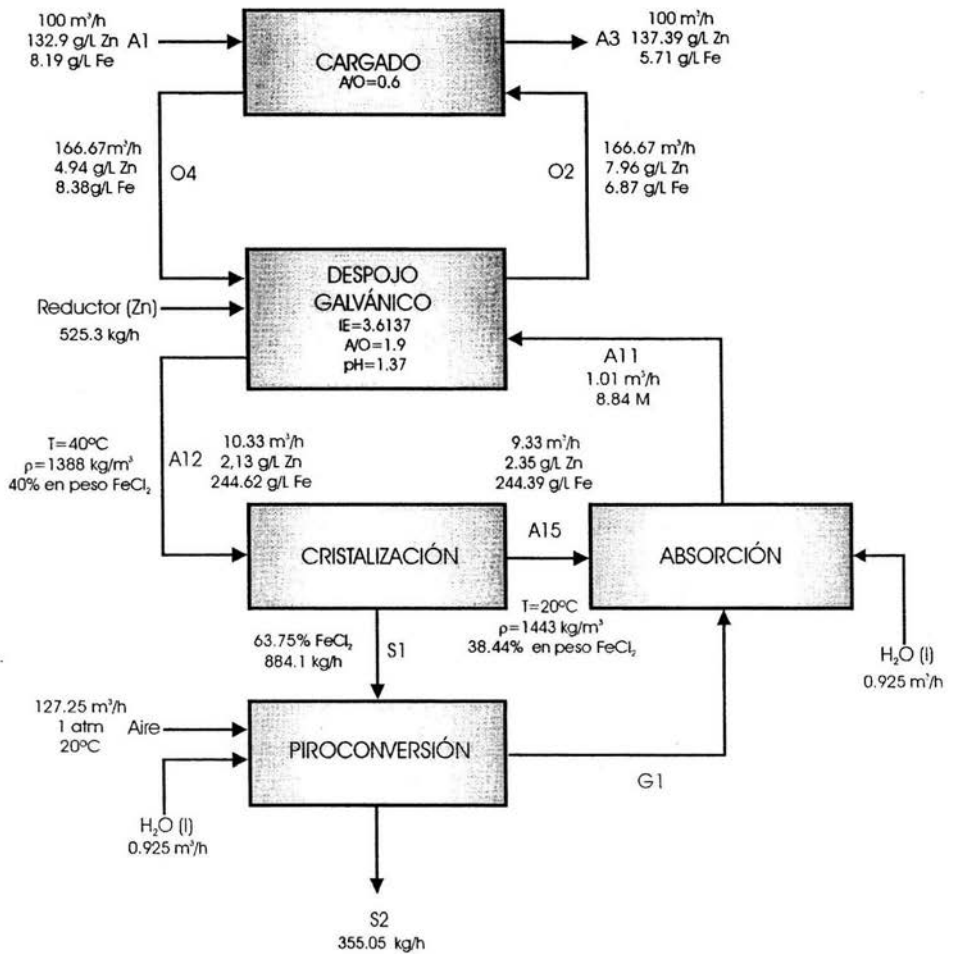


Figura 5-3 Balance de masa para el proceso integrado de despojo galvánico y piroconversión

La Tabla 5-1 también muestra los parámetros de producción de la precipitación de la jarosita[5]. Mientras que en el caso de utilizar hierro como reductor sería necesario realizar dos etapas de extracción para alcanzar una separación completa del hierro en la disolución, en el caso de utilizar zinc metálico como reductor fueron necesarias cuatro etapas pero con la ventaja de que el electrolito se enriquece en el contenido de zinc, partiendo de una concentración de 132.9 g/L y alcanzando 149.5 g/L. Se utiliza una

cantidad mayor de reductor en el proceso con zinc, pero siendo una planta extractiva del mismo metal, los costos del reductor serían bajos en comparación a la utilización del hierro, ya que se tendría que adquirir externamente. En el proceso de la jarosita es necesario un consumo de sulfato de sodio, el cual también tiene un costo que se ve reflejado en algún punto de la cadena productiva. Por otro lado, se tiene un consumo de aire y uno de casi tres a cinco veces mayor de agua en el despojo galvánico que en la jarosita, pero a diferencia que la jarosita donde se obtienen 400 kg/ton Zn de residuos no reutilizables, en el despojo galvánico se obtendría un producto con valor. La diferencia de los consumos energéticos es muy considerable ya que el flujo total de electrolito que se ve sometido al proceso de la jarosita se encuentra a temperaturas de más de 90°C. En la combinación de despojo galvánico y la piroconversión todo el proceso se mantiene a 40°C y solo se calienta a 400 o 500 °C el cloruro ferroso para su conversión a hematita y gran parte del calor utilizado se recupera al absorber los gases para formar la disolución despojante.

Por otro lado se debe señalar que esta combinación de procesos presenta la ventaja de que es cerrado en cuanto a la fase orgánica y al ácido clorhídrico y que se obtiene un producto, la hematita, que no es deshecho. El ahorro en los gastos de disposición sumado a la ganancia por la venta de la hematita puede hacer que esta propuesta de proceso amerite mayor profundidad y amplitud en su estudio para lograr una aplicación industrial.

6 CONCLUSIONES

- El proceso de despojo galvánico de hierro es más eficiente con una relación volumínica menor a 1.77, por arriba de éste valor la eficiencia disminuye
- El pH de la disolución despojante afecta de manera inversamente proporcional al la eficiencia del despojo galvánico.
- En un proceso de despojo galvánico continuo, tanto la relación volumínica A/O y el pH en la operación de despojo afectan a la extracción de hierro en el cargado.
- Las extracciones mayores de hierro se obtienen a relaciones volumínicas mayores a la unidad aunque con un alto consumo de reductor y a un pH por debajo de 1.0.
- La temperatura afecta de manera proporcional a la cinética de la piroconversión, mientras que el flujo de agua de manera inversa.
- En un proceso despojo galvánico acoplado al de piroconversión, los únicos consumos que se tendrían son agua, aire y chatarra como reductor, ya sea de zinc o acero y no se tendría consumo neto de ácido ni fase orgánica ya que éstos se reciclan en un circuito cerrado.
- En comparación con la precipitación de jarosita, en el despojo galvánico integrado con piroconversión se obtiene un producto deseado en la siderurgia quizá con un valor mayor al mineral concentrado debido a su elevada pureza.
- El proceso de despojo galvánico acoplado al de piroconversión constituye una alternativa técnica a la precipitación de la jarosita en la industria hidrometlúrgica del zinc para la eliminación de hierro.

- El proceso de despojo galvánico acoplado a piroconversión amerita estudiarse a profundidad con el objetivo de aplicarlo a nivel industrial.

7 BIBLIOGRAFIA

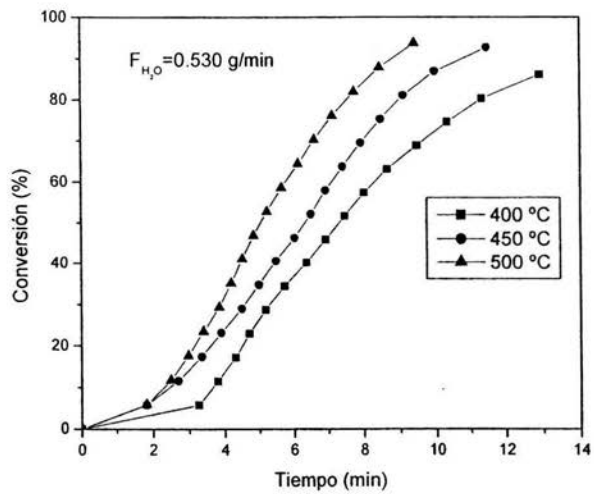
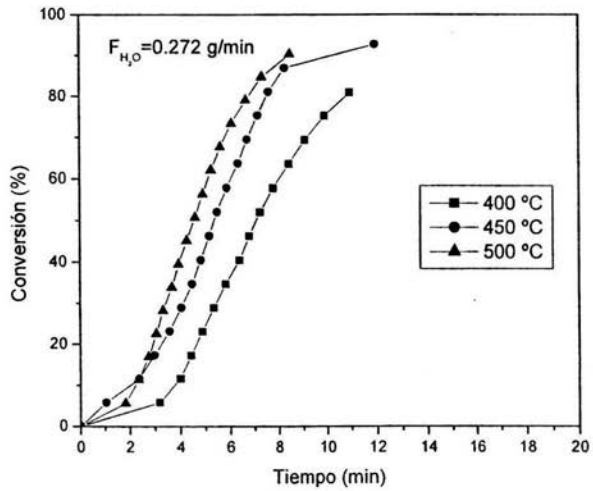
1. James, S.E., Watson, J.L. y Peter, J, 2000, *Zinc Production – a Survey of Existing Smelters and Refineries*, en *Lead-Zinc 2000 TMS* pp(763-778).
2. Tamargo, F.J., San Martin, F. Y Varcарcel, M.R. 1996 *Asturiana de Zinc: More Than Thirty Years of Experience whit the Jarosite Process*, en *Iron Control y Disposal, Proceedings of Second International Symposium in Iron Control in Hydrometallurgy*, Ottawa, Canada, October 20-23, 1996 Edited by Dutrizac, J.E. y Harris, J.E., pp(93-100).
3. Barrera-Godínez, J. A., Ortega-Rodríguez, A., Hernández-Morales, B., Ingalls_Cruz, A, Suárez-Roa, C. y Soto-Castro, L. 2001, *Estudio del despojo galvánico para la posible sustitución del proceso de la jarosita en la obtención hidrometalúrgica del zinc*, en *Memorias del XI Congreso Internacional de Metalurgia Hermosillo Sin. Mayo-Junio 2001*, pp(178-185).
4. Garcia A. y Valdez C. 1996, *Jarosite Disposal Practices at the Peñoles Zinc Plant*, in *Iron Control and Disposal*, en *Proceedings of Second International Symposium in Iron Control in Hydrometallurgy*, Ottawa, Canada, October 20-23, 1996 Edited by Dutrizac, J.E. y Harris, J.E., pp(643-650).
5. Torf, K.J. y Vliegen, J. 1996, *The Union Miniere Goethite Process: Plant Practice and Future Prospects*, en *Iron Control and Disposal, Proceedings of Second International Symposium in Iron Control in Hydrometallurgy*, Ottawa, Canada, October 20-23, 1996 Edited by Dutrizac, J.E. y Harris, J.E., pp(135-146).
6. Geldart, J., Ferron, C.J. y Fleming, C.A. 1996, *Hydrothermal Processing of Kidd Creek Jarosites for Stabilization and Metal Recovery*, en *Iron Control and Disposal*,

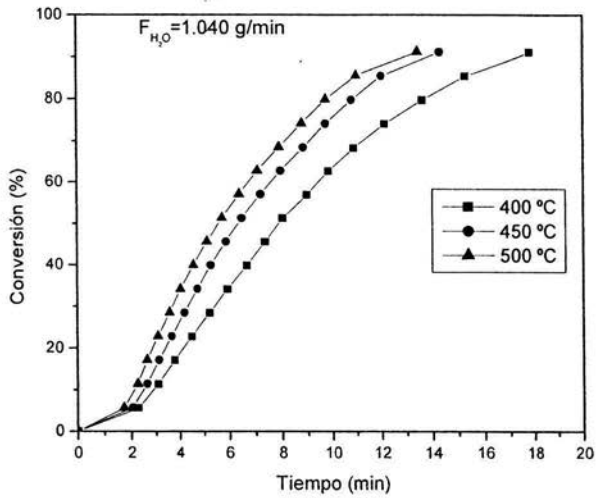
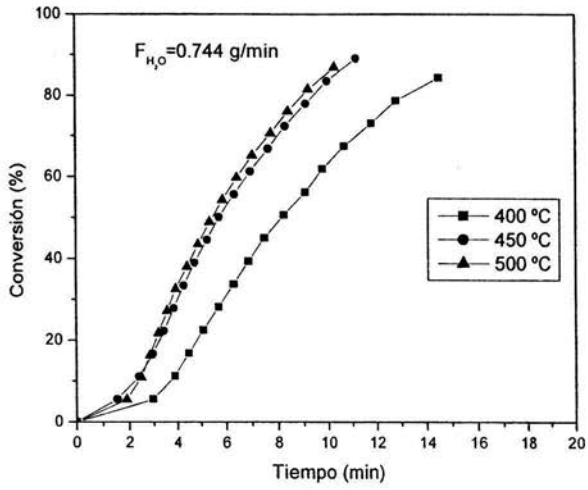
- Proceedings of Second International Symposium in Iron Control in Hydrometallurgy, Ottawa, Canada, October 20-23, 1996 Edited by Dutrizac, J.E. y Harris, J.E., pp(659-674).
7. Barrera-Godínez, J. A. y O'Keefe, T.J. 2000 *A Continuous Flow Evaluation of the Galvanic Stripping Process*, en Separation Science 34 (12) pp(2395-2405).
 8. Barrera -Godínez, J.A., O'Keefe, T.J., Ortega-Rodríguez, A., Hernández-Morales, J. B., Ingalls-Cruz, A. y Suárez-Roa, C. 2000, *Piroconversión del cloruro ferroso a hematita como una alternativa al proceso de la jarosita*, en XXI Simposio Nacional de Siderurgia. Instituto Tecnológico de Morelia 2000, pp(15-19).
 9. Suárez Roa, C.A 2002. *Obtención de hematita mediante la piroconversión del cloruro ferroso*, Tesis Licenciatura (Ingeniero Químico Metalúrgico)-UNAM, Facultad de Química.
 10. Gu, H., Chang, C.-M., Barrera-Godínez, J.A. y O'Keefe, T.J., 2000, *Preliminary Design of a Solvent Extraction Process for the Galvanic Stripping of Iron from D2EHPA*, en Minerals & Metallurgical Processing Vol. 17 pp(16-22).
 11. Lupi, C., Pilone, D., 2000, *Reductive Stripping in Vacuum of Fe (III) from D2EHPA*, en Hydrometallurgy 57 pp(201-207).
 12. Verbeken, K., Verhaege, M. Y Wettinck, E. 2000, *Separation of Iron from a Zinc Sulphate Electrolyte by a Combined Liquid-Liquid Extraction and Electro-Reductive Stripping*, en Lead-Zinc 2000 TMS pp(779-788).
 13. Barrera-Godínez, J.A., Sun, J. O'Keefe, T.J., y James, S.E., 2000, *The Galvanic Stripping Treatment Residues for Marketable Iron Product Recovery*, en Lead-Zinc 2000 TMS pp(763-778).

14. Puetpaiboon, W. 1996, *Characterization of Fe³⁺-D2EHPA Complexes*, Tesis de doctorado, Universidad de Missouri-Rolla, MO.
15. Sastre, A.M. y Muhammed, M. 1987, *The Extraction of Iron(II) by Di(2-ethylhexyl)phosphoric Acid from Perchlorate and Sulphate Solutions*, en *Chemica Scripta* 27 pp(385-389).
16. O'Keefe, T.J. y Sun, J. 2002, *An Evaluation of Steel Scrap as Reducing Agent in the Galvanic Stripping of Iron from D2EHPA*, en *Minerals Engineering* 15 pp(177-185).
17. Biswas, R.K. y Begum, D.A. 1998, *Solvente Extraction of Fe³⁺ from chloride solution by D2EHPA in kerosene*, en *Hidrometallurgy* 50 pp(153-168).
18. Ismael, M.R.C. y Carvalho, J.M.R. 2003, *Iron Recovery from Sulphate Leach Liquors in Zinc Hidrometallurgy*, en *Minerals Engineering* 16 pp(31-39).
19. Levenspiel, O. 1999, *Chemical Reaction Engineering* 3ª edición, Wiley New York, pp(325-342).
20. Evans, J. W. 1991, *The Production Of Inorganic Materials*. Mcmillan Publishing Company, p252.
21. Evans, J.W. y Koo, C.-H. 1979, *Pyrometallurgical Processes Sec. 4.2*, en *Rate Processes of Extractive Metallurgy* Edited by Sohn, H.Y. y Wadsworth, M.E., Plenum Press New York, pp(292, 293, 312, 313).
22. Söhnel, O., Movolni, P. 1981, *Densities of Aqueous Solutions of Inorganic Substances*. Physics and Scientific Data Vol. 22 6 Elsevier New York, p 114.
23. Broul, M., Nývlt, J. y Söhnel 1981, *Solubility in Inorganic Two-component Systems* Physics and Scientific Data Vol. 6 Elsevier New York, p 194.

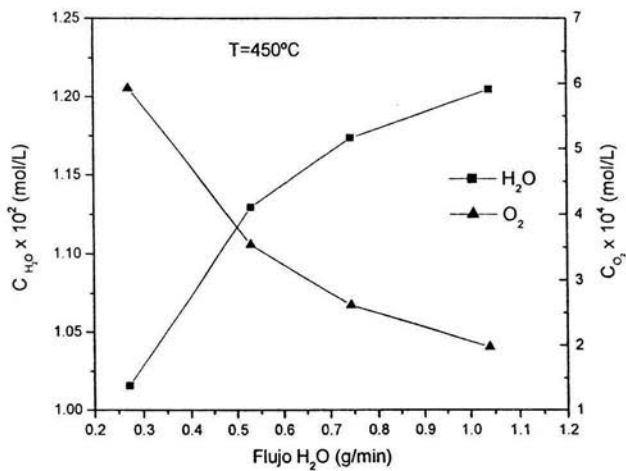
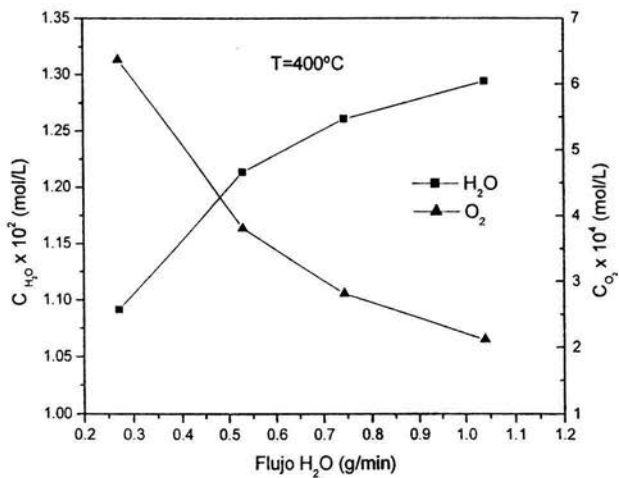
APÉNDICE

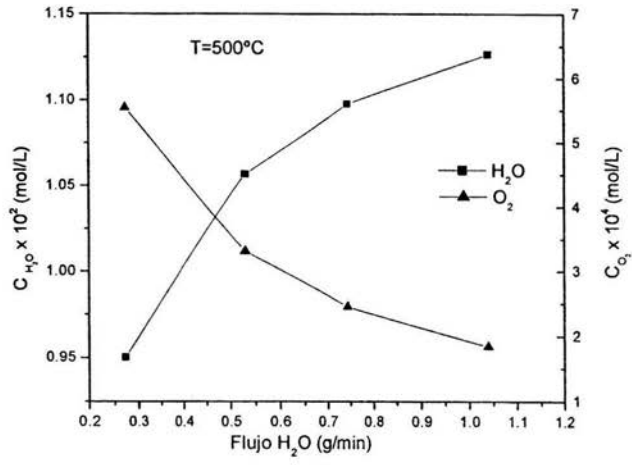
Gráficas de Conversión del Cloruro Ferroso





Influencia del flujo de agua sobre su concentración en fase gaseosa durante la piroconversión





INFORMACIÓN ESPECÍFICA DEL SOFTWARE WinFACT.

El software "Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics" (FACT) es capaz de realizar cálculos de propiedades termodinámicas, tanto dentro y fuera del equilibrio, en función de la temperatura de diversas especies presentes en sistemas con reacciones químicas estequiométricas mediante el módulo de Reacción.

La aplicación más simple posible del módulo de Reacción es el cálculo de propiedades termodinámicas de una sustancia pura. Las propiedades de esta sustancia se calculan como una función de temperatura que depende de la elección de la fase dada en la ventana de Reactivos. Si un estado particular de fase se elige, las propiedades de esta fase se calculan, si la opción es la fase más estable, el estado de fase que corresponde a la temperatura que se usa en el cálculo se elige. Como resultado se da un diagrama que muestra el principio mínimo de energía libre de Gibbs a fin de determinar el estado más estable.

El uso clásico del módulo de Reacción es la determinación de las propiedades termodinámicas en una reacción isotérmica y estequiométrica. Dados los nombres de los reactantes y productos, así como también sus coeficientes estequiométricos respectivos, es posible calcular, desde los datos almacenados en una base de datos de tipos de compuestos, los valores para ΔH , ΔS , ΔG , ΔV , ΔA y K_{eq} (constante de equilibrio) como función de la temperatura.

Un uso adicional del módulo de Reacción es el cálculo de los cambios extensivos de ΔH , ΔS , ΔG , ΔV , en sistemas con una reacción determinada no isotérmica y fuera del equilibrio. Si se presume que esta reacción no representa un equilibrio pero si una transición completa de los reactivos a los productos. Debajo esta condición es posible

atribuir los reactivos una temperatura y los productos otra. Así las propiedades extensivas arriba mencionadas cambian desde un estado (reactivos a la temperatura inicial) al otro (los productos a la temperatura final) pueden calcularse usando una base de datos del tipo de compuestos.