



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

EFFECTO DEL pH EN LA OBTENCIÓN DE CLORURO
FERROSO DURANTE EL DESPOJO GALVÁNICO.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

P R E S E N T A :

ENRIQUE VALADEZ RINCÓN.



MÉXICO, D.F.

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

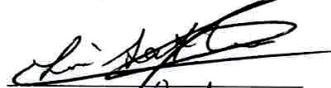
Presidente	Prof. José Antonio Barrera Godínez.
Vocal	Prof. Alberto Ingalls Cruz
Secretario	Prof. Arturo Ortega Rodríguez
1 er. Suplente	Prof. Antonio Huerta Cerdán
2 do. Suplente	Prof. Faustino Juárez Sánchez

Sitio donde se desarrolló el tema: Edificio "D" Facultad de Química, UNAM

Asesor del tema: Dr. José Antonio Barrera Godínez.



Supervisor técnico: I.Q.M. Luís Soto Castro.



Sustentante: Enrique Valadez Rincón.



*Con amor y agradecimiento a mis padres,
Francisco⁺
y Sara.*

*Por el apoyo incondicional que he recibido en todo
momento.*

Por su cariño y confianza.

A Pilar mi hermana, al tío Luís Antonio Rincón, a todos los primos y primas, tíos y tías.

A Luís Peraza, José Antonio Alicente, Miriam García, José Luís González, Miguel Gonzáles, Jorge Gonzáles.

A los compañeros y amigos en la Facultad de Química:

*Alejandro López Z, Carmen Martínez, J.M. Campoverde, Oscar Garay, J.D. Castro, Gloria Janeth , Oscar Santander,
(A Enna Gabriela por supuesto).*

A todos los que de alguna u otra forma han influido directa o indirectamente no solo en la gran empresa que ha significado muy personalmente darle luz a este trabajo, sino que también han sido parte fundamental en la construcción de un proyecto de vida.

A todos ellos, va un fuerte abrazo.

Agradecimientos.

Muy especialmente al Dr. José Antonio Barrera Godínez, ya que sin su orientación y apoyo, la realización de este trabajo no se hubiese llevado a cabo.

Al M. en I. Luís Soto Castro, por su ayuda y esfuerzo durante la realización de este proyecto.

A los Maestros Alberto Ingalls y Arturo Ortega por sus oportunas observaciones y consejos sobre la realización de este trabajo.

Al I.Q.M. Ciro Márquez por la valiosa colaboración en la realización de los todos los análisis químicos necesarios.

A todos los profesores que con la desinteresada aportación de sus conocimientos, han puesto al alcance de mis manos las herramientas necesarias y más, para llevar a buen termino este ciclo que se cierra.

Mil Gracias.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO ELECTROLÍTICO DEL ZINC.	2
FIGURA 1.2. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO COMPLETO DE JAROSITA.	5
FIGURA 3.1. DIAGRAMA DE FLUJO PARA EL SISTEMA DE DESPOJO GALVÁNICO.	21
FIGURA 3.2. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DEL SISTEMA DE DESPOJO GALVÁNICO.	24
FIGURA 4.1. PORCENTAJES DE HIERRO EN EL REACTOR DE CARGADO EN FUNCIÓN DEL pH DEL DESPOJO EN LA CORRIENTE A_{12}	34
FIGURA 4.2. PORCENTAJES DE HIERRO EN EL DESPOJO GALVÁNICO EN FUNCIÓN DEL pH DEL DESPOJO EN LA CORRIENTE A_{12}	36
FIGURA 4.3. PORCENTAJES DE ZINC DESPOJADO EN EL REACTOR DE CARGADO EN FUNCIÓN DEL pH DEL DESPOJO EN LA CORRIENTE A_{12}	37
FIGURA 4.4. PORCENTAJES DE ZINC EN EL DESPOJO GALVÁNICO EN FUNCIÓN DEL pH DEL DESPOJO EN LA CORRIENTE A_{12}	39
FIGURA 4.5. ÍNDICE ESTEQUIOMÉTRICO EN FUNCIÓN DEL pH DEL DESPOJO EN LA CORRIENTE A_{12}	40
FIGURA 4.6. ÍNDICE DE SEPARACIÓN HIERRO-ZINC EN FUNCIÓN DEL pH DEL DESPOJO EN LA CORRIENTE A_{12}	41

LISTA DE TABLAS

TABLA 1.1. COMPOSICIÓN TÍPICA DE LOS RESIDUOS DE LIXIVIACIÓN DE LA HIDROMETALURGIA DE ZINC.	3
TABLA 3.1. ESPECIFICACIÓN DE LAS BOMBAS Y SUS COMPONENTES.	22
TABLA 3.2. RELACIÓN DE VOLÚMENES DE LOS COMPONENTES DEL SISTEMA.	26
TABLA 3.3. RELACIÓN DE FLUJOS NOMINALES DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS Y ORGÁNICAS.	27
TABLA 4.1. FLUJOS DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS Y ORGÁNICAS ASÍ COMO LAS RELACIONES (A/O) OBTENIDOS EN .. EL REACTOR DE CARGADO Y DESPOJO GALVÁNICO EN FUNCIÓN DEL pH DEL DESPOJO EN LA CORRIENTE A_{12}	30
TABLA 4.2. CONCENTRACIONES EN G/L DE ZINC Y HIERRO EN LAS DISOLUCIONES ACUOSAS Y ORGÁNICAS EN FUNCIÓN DEL pH DEL DESPOJO EN LA CORRIENTE A_{12}	31
TABLA 4.3. PORCENTAJES DE EXTRACCIÓN DE HIERRO Y ZINC ASÍ COMO EL ÍNDICE ESTEQUIOMÉTRICO Y DE SEPARACIÓN EN FUNCIÓN DEL pH DEL DESPOJO EN LA CORRIENTE A_{12}	33

LISTA DE SIMBOLOS

A_1 FLUJO DEL ELECTROLITO IMPURO DE ZINC.

A_3 FLUJO DEL ELECTROLITO ENRIQUECIDO CON ZINC.

A_9 FLUJO DE LA FASE ACUOSA QUE SE RECIRCULA AL REACTOR DE DESPOJO.

A_{10} FLUJO DE LA FASE ACUOSA A LA SALIDA DEL REACTOR DE DESPOJO.

A_{11} FLUJO DE ÁCIDO CLORHÍDRICO.

A_{12} FLUJO DE SOLUCIÓN DESPOJANTE.

O_2 FLUJO DE LA FASE ORGÁNICA A LA SALIDA DEL REACTOR DE DESPOJO.

O_4 FLUJO DE LA FASE ORGÁNICA A LA ENTRADA DEL REACTOR DE DESPOJO.

A FLUJO DE LA FASE ACUOSA.

O FLUJO DE LA FASE ORGÁNICA.

$[A]_{org}$ CONCENTRACIÓN DE A EN LA FASE ORGÁNICA.

$[A]_{aq}$ CONCENTRACIÓN DE A EN LA FASE ACUOSA.

I.E. ÍNDICE ESTEQUIOMÉTRICO.

I.S. ÍNDICE DE SEPARACIÓN.

Di COEFICIENTE DE DISTRIBUCIÓN DEL SOLUTO I.

C.E. COEFICIENTE ESTEQUIOMÉTRICO.

A / O RELACIÓN ACUOSA ORGÁNICO.

CONTENIDO

RESUMEN	I
LISTA DE FIGURAS	II
LISTA DE TABLAS	III
LISTA DE SÍMBOLOS	IV
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 HIDROMETALURGIA DE ZINC.	1
1.2 EL PROBLEMA DEL HIERRO EN LA HIDROMETALURGIA DE ZINC.	2
1.3 PRECIPITACIÓN DE JAROSITA.....	4
1.4 EL PROBLEMA DE LA PRECIPITACIÓN DE HIERRO EN LA HIDROMETALURGIA DEL ZINC.	6
1.5 EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES.	7
1.6 ELIMINACIÓN DE HIERRO POR EXTRACCIÓN POR SOLVENTES.....	8
1.7 EL DESPOJO GALVÁNICO.....	8
1.8 INCONVENIENTES EN LA PRODUCCIÓN DE CLORURO FERROSO.	10
1.9 PIROCONVERSIÓN.....	11
1.10 OBJETIVO.	11
2 ANTECEDENTES TEÓRICOS.....	12
2.1 HIDROMETALURGIA.	12
2.2 LIXIVIACIÓN.....	12
2.3 EQUILIBRIO DE EXTRACCIÓN.....	13
2.4 CINÉTICA DE EXTRACCIÓN.	14
2.5 SISTEMAS DE EXTRACCIÓN.....	15
2.6 AGENTES DE EXTRACCIÓN.....	16
2.7 DESPOJO GALVÁNICO.	17
3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	19
3.1 REACTIVOS.....	19
3.2 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO.	20
3.3 FUNCIONAMIENTO.....	23
3.4 PRUEBAS INICIALES.	25
3.5 PRUEBAS DEFINITIVAS.....	25
3.6 MUESTREO.....	27
3.7 ANÁLISIS DE MUESTRAS.	28
3.8 CONSUMO DE REDUCTOR.....	28
3.9 CÁLCULO DE LAS RESPUESTAS ENCONTRADAS EN FUNCIÓN DEL pH A LA SALIDA DEL DESPOJO... ..	28

4 RESULTADOS Y SUS ANÁLISIS.....	30
4.1 ANÁLISIS DE LOS FLUJOS EN LAS DISTINTAS CORRIENTES OBTENIDOS DURANTE EL PROCESO.....	30
4.2 ANÁLISIS DE LAS CONCENTRACIONES DE HIERRO Y ZINC EN LAS DISOLUCIONES ACUOSAS Y ORGÁNICAS.	31
4.3 ANÁLISIS DE LOS PORCENTAJES DE EXTRACCIÓN DE HIERRO Y ZINC EN EL CARGADO Y DESPOJO ASÍ COMO DEL ÍNDICE ESTEQUIOMÉTRICO Y DE SEPARACIÓN.....	33
4.4 PORCENTAJES DE HIERRO EN EL CARGADO.....	34
4.5 PORCENTAJES DE HIERRO EN EL DESPOJO.....	35
4.6 PORCENTAJES DE ZINC DESPOJADOS EN EL CARGADO.....	37
4.7 PORCENTAJES DE ZINC EN EL DESPOJO.....	38
4.8 ÍNDICE ESTEQUIOMÉTRICO.....	40
4.9 ÍNDICE DE SEPARACIÓN HIERRO-ZINC.....	41
5 CONCLUSIONES.....	43
6 BIBLIOGRAFÍA.....	45

RESUMEN

En la hidrometalurgia del zinc es común la presencia de hierro, el cual provoca una reducción considerable en la eficiencia faradámica durante el electrobeneficio. Por algún tiempo se creyó que este problema había encontrado solución con la introducción de los procesos de precipitación, como son el de jarosita, goetita y hematita. Estos procesos eliminan la presencia de hierro eficazmente, pero los precipitados al ser almacenados o simplemente arrojados al mar, perjudican severamente el medio ambiente.

El despojo galvánico es una técnica capaz de remover el hierro de los electrolitos de zinc. Aprovechando la diferencia de potenciales electroquímicos entre un metal reductor y el hierro cargado en fase orgánica, es posible recuperar el hierro y concentrarlo en una solución despojante.

En este estudio, el despojo galvánico de hierro fue investigado usando zinc como reductor, DEPHA como extractante y HCl como ácido despojante. Dicho estudio se llevó a cabo en un dispositivo de flujo continuo con el objetivo de conocer el efecto del pH de la solución de despojo, en un intervalo de valores entre 0.5 y 2.0 sobre las respuestas del proceso: porcentajes de extracción y despojo para hierro y zinc, índice estequiométrico e índice de separación. Mediante el estudio de estas variables se pueden conocer las condiciones que favorezcan el proceso, dependiendo tanto de los criterios operacionales, así como de los económicos a nivel planta.

Se concluyó que el pH es una variable importante en el desempeño del proceso. Finalmente, se encontró que mediante el despojo galvánico es posible la eliminación de hierro de los electrolitos de zinc, así como el enriquecimiento del mismo en una corriente de despojo, con una concentración tan alta como 145 g/L, comercialmente aprovechable como es el caso del cloruro ferroso, y el cual no presenta efectos negativos sobre el medio ambiente.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Hidrometalurgia de zinc.

En la actualidad el zinc puro, obtenido por un procedimiento piro-hidro-electrolítico, se extrae directamente de minerales que, por contener hierro y plomo, no se pueden tratar ventajosamente por otros procedimientos metalúrgicos. Para ello, los minerales sulfurados primeramente han de someterse a una tostación preparatoria, seguida de una lixiviación y posterior electrólisis.

Por el procedimiento hidrometalúrgico, el óxido de zinc (originado en la tostación del mineral), ha de disolverse en ácido clorhídrico o sulfúrico, y de la solución que resulta de cloruro de zinc con el primer ácido, o sulfato en el segundo, se separa el metal electrolíticamente [2].

Hoy en día, se trabaja en la obtención de zinc electrolítico por métodos en los que se benefician diariamente más de 150 toneladas, partiendo de una blenda de zinc de bajo contenido de este metal, y que por contener hierro y plomo no pueden tratarse económicamente en hornos de retortas o crisoles.

Semejante al proceso pirometalúrgico, la electrólisis industrial de zinc utiliza materiales oxidados como materia prima. El óxido de zinc comercial puede ser usado directamente y sólo debe ser tratado previamente si contiene impurezas que tengan un efecto dañino a la electrólisis [1].

Cuando se utilizan las materias primas típicas, el proceso electrolítico de obtención de zinc consiste en las siguientes etapas:

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

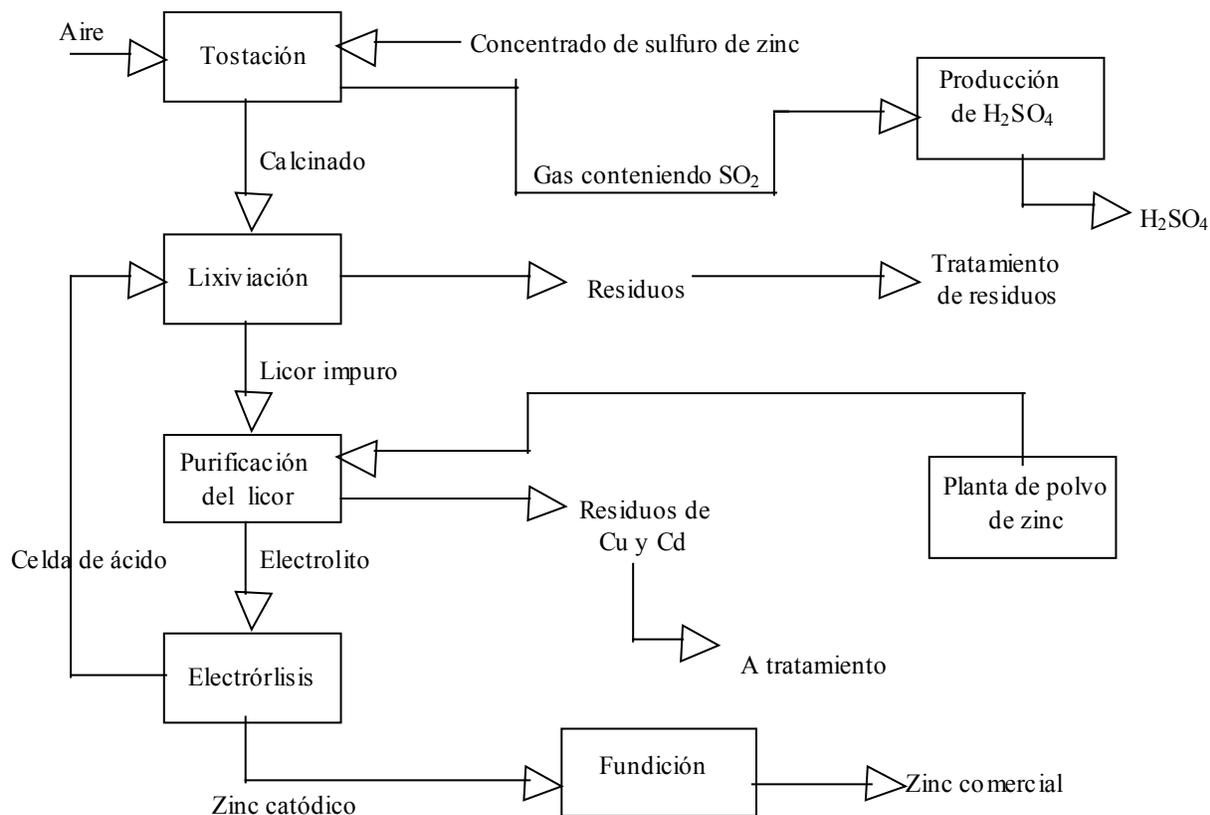


Figura 1.1. Diagrama de flujo del proceso electrolítico del zinc.

1.2 El problema del hierro en la hidrometalurgia de zinc.

El mayor problema que se encuentra en la hidrometalurgia del zinc es que se producen residuos en la lixiviación del concentrado tostado. Estos residuos presentan una composición y características muy variadas, en función de la materia prima y del tratamiento. Como el hierro se encuentra generalmente en el concentrado como una solución sólida ((Zn, Fe) S), para poder solubilizar el zinc contenido en la materia prima es preciso proceder a su tostación. En dicha tostación, la mayor parte de hierro se transforma en ferrita de zinc ($ZnO \cdot Fe_2O_3$). Esta ferrita es insoluble en las condiciones normales de lixiviación y, por tanto, queda en el residuo de la lixiviación con la consiguiente pérdida de rendimiento en la extracción de zinc.

Además de la ferrita de zinc, el residuo sin tratar conocido como residuo neutro, contiene:

- Sulfato de zinc (procedente de las lejías embebidas).
- Óxido y sulfuro de zinc (residuales de los procesos de lixiviación y tostación).
- El resto del hierro (al estado de oxidación hidratado).
- La totalidad del plomo (generalmente como sulfato).
- La serie de componentes minoritarios procedentes del concentrado, de los cuales el más interesante es la plata con una composición típica análoga a la que se presenta en la tabla 1.1.

Estos residuos se pueden almacenar en vertederos controlados asumiendo un bajo rendimiento de zinc, o bien tratarlos por vía piro o hidrometalúrgica, con el fin de recuperar el zinc contenido y obtener un mayor rendimiento global.

Zn	16.0 – 25.0%	Cu	0.1 - 0.6%
Fe	20.0 – 30.0%	Cd	0.1 - 0.2%
Pb	0.5 – 5.0%	Ag	80 – 200g/t
S	5.0 – 10.0%	CaO	0.2 - 1.0%
SiO ₂	1.0 – 6.0%	MgO	0.2 - 0.5%

Tabla 1.1. Composición típica de los residuos de lixiviación de la hidrometalurgia de zinc.

En décadas pasadas se creyó que el problema de la pérdida del rendimiento en la lixiviación del tostado se había solucionado de manera satisfactoria, con la introducción de los procesos metalúrgicos de precipitación. Desafortunadamente, la situación ha experimentado un cambio radical debido a la aparición de una serie de condicionantes de tipo ambiental. En efecto, los residuos neutros de la lixiviación y los ácidos tipo jarosita o goetita, pueden ser clasificados según las normas internacionales como materiales potencialmente peligrosos y cuesta cada día más caro deshacerse de ellos [2].

1.3 Precipitación de Jarosita.

La precipitación de jarosita consiste en agregar algún metal alcalino o iones amonio al compuesto precipitado de Fe(III) del tipo $M[Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]$, comenzando a $pH < 1$ y completado el proceso a $pH=1.5$, en donde M representa un catión monovalente del grupo que comprende los cationes Na^+ , K^+ , NH^+ , ó H_3O^+ , los cuales son añadidos al licor en forma de sulfatos.

En el caso en que el catión agregado al precipitado de hierro es amoníaco, la semirreacción es;



Mientras que en el caso que sea un catión metálico, la semirreacción es de la forma;



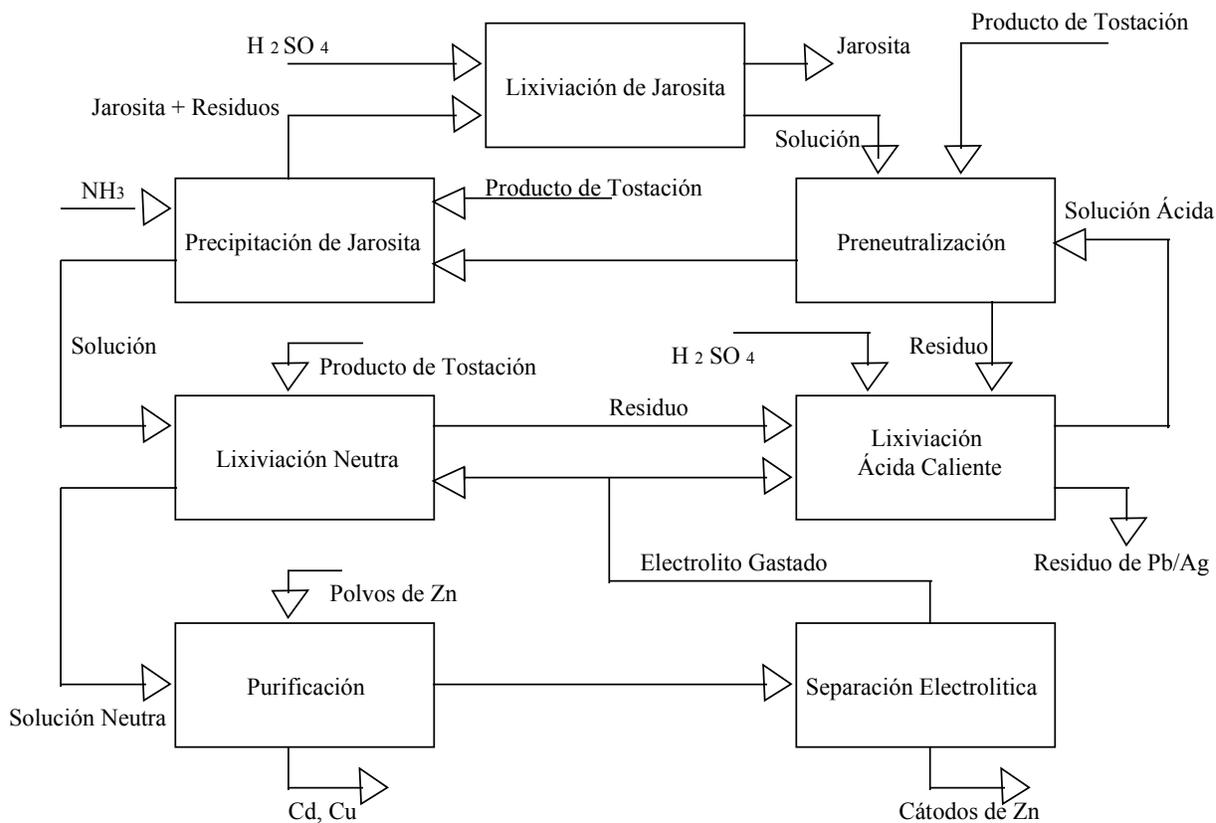


Figura 1.2. Diagrama de flujo del proceso completo de jarosita.

La jarosita contiene teóricamente 37% de hierro y 13% de azufre como sulfato. En la práctica, estos valores de recuperación no son alcanzados debido a que el calcinado añadido para el control del pH no se disuelve completamente y añade impurezas a los residuos sólidos. Por esta razón, se lleva a cabo una lixiviación adicional, dando residuos de zinc del 4-6% en el residuo. La disolución de zinc alcanza un 96-98% por este proceso [6].

1.4 El problema de la precipitación de hierro en la hidrometalurgia del zinc.

Hoy en día existe un número limitado de técnicas para remover el hierro de los electrolitos en la industria del zinc. Dichas técnicas involucran la formación de precipitados de hierro que provienen directamente del electrolito impuro, los cuales contienen impurezas como son: arsénico, galio, antimonio, mercurio, etc. Debido a lo anterior, se ha llegado a una situación límite en la que la única salida posible que se le está dejando a la hidrometalurgia del zinc es la nula producción de estos residuos, lo que a primera vista, parece implicar un cambio radical en los procesos de esta industria.

En principio, parece que sólo quedan dos vías de trabajo posible que son:

- 1) El retorno a la pirometalurgia, con el inconveniente de producir un zinc de inferior calidad que el obtenido con el método electrolítico.
- 2) Ir al tratamiento hidrometalúrgico total de los concentrados, lo cual, hasta ahora, no se ha podido realizar; ya que el proceso de lixiviación a presión proporciona lejías ácidas que posteriormente han de ser neutralizadas con material tostado o con otro óxidos. Además, en este proceso se producen unos lodos de características similares a los jarosíticos que conducirían, nuevamente, a la causa del problema.

Estas reflexiones conducen a tratar de abrir un tercer camino que, sin obligar a un cambio drástico en los planteamientos industriales, consiga la revitalización del proceso hidrometalúrgico clásico.

En esencia la idea sería que el residuo neutro se tratara mediante un proceso convencional y posteriormente, los elementos en disolución se separan mediante la técnica de extracción con disolventes orgánicos.

De la composición del residuo neutro presentado en la tabla 1.1 se deduce que, en el caso de proceder a su ataque en medio sulfúrico se obtendría una lejía que contendría fundamentalmente, zinc y hierro, además de algunos elementos tales como cadmio, cobre, cobalto, níquel, etc; y un residuo compuesto por el plomo en forma de sulfato, la sílice y los silicoaluminatos insolubles, fundamentalmente, junto con otros elementos minoritarios como la plata.

Es evidente que el problema se plantea a la hora de realizar la separación Zn(II) / Fe(II) aunque no parece que presente problemas insalvables si se realizara por extracción con disolventes y podría ser un camino para obtener un producto de hierro con valor comercial [1].

1.5 Extracción con disolventes.

En las últimas décadas han cobrado singular interés las aplicaciones de la extracción con disolventes, o extracción líquido-líquido, que es una de las técnicas que recientemente más se han desarrollado y que cuenta con mayores posibilidades para la separación y purificación de metales. Este tipo de técnica empezó a aplicarse en el campo de la industria del petróleo para separar las fracciones aromáticas del queroseno durante su refinación. Su desarrollo y aplicación a la hidrometalurgia se realizó a través de la industria nuclear para la refinación del uranio y en otros casos con objeto de alcanzar los requerimientos exigidos de un alto grado de pureza. La química analítica también ha contribuido notablemente a su desarrollo en la búsqueda de nuevos reactivos y su aplicación a la separación de elementos. A partir de los años sesenta, su campo de aplicación se amplió hacia la hidrometalurgia de los metales no férricos más comunes como: zinc, cobre, níquel, cobalto, etc., haciendo nuevas aportaciones. Entre éstas revisten especial interés la recuperación del zinc, que se va afianzando como uno de los procesos más empleados comercialmente para la obtención de este metal. De hecho, una parte significativa de la producción mundial de zinc se realiza actualmente aplicando la extracción con disolventes a los líquidos de lixiviación de minerales oxidados pobres de zinc, seguida de la electrólisis de la disolución.

Como técnica de trabajo, la extracción por disolventes, presenta bastantes ventajas, y en el caso de la purificación de metales sirve para la eliminación de impurezas acompañantes, la concentración del metal o metales deseados hasta un punto en que el procesamiento posterior sea rentable y para la conversión del metal a formas que simplifiquen su recuperación posterior. Desde el punto de vista

operativo, por tratarse de un circuito de líquidos, es de fácil manipulación y permite procesar grandes volúmenes. Presenta además, la posibilidad de incluir otras etapas intermedias.

1.6 Eliminación de hierro por extracción por solventes.

La extracción por disolventes es un método para la eliminación de hierro de las disoluciones acuosas. En las primeras investigaciones, usando un extractante ácido, el ácido di-(2-etilexil) fosfórico (DEPHA) o ácido versático, se logró una alta extracción de Fe(III), pero una altísima concentración de HCl, 6 M, es requerida para el despojo de Fe(III) de la fase orgánica. Esta solución es demasiado ácida y diluida en hierro, y no es muy útil en la industria ya que la regeneración del extractante siempre presenta un problema difícil de resolver [3].

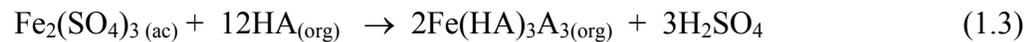
Algunos autores utilizan NH_4HF_2 para mejorar el despojo de Fe(III) cargado en DEHPA. Otros desarrollan una técnica novedosa llamada despojo hidrolítico. En este método el hierro, se precipita directamente como hematita por tratamiento de la fase orgánica cargada con Fe(III) usando ácido carboxílico como extractante, con agua en un recipiente hermético entre 423-473K. Se ha investigado también, el despojo de Fe(III) con DEHPA utilizando ácidos minerales o una mezcla de ácido mineral y un agente reductor como un agente despojante [5].

1.7 El despojo galvánico.

Como técnica de trabajo han cobrado singular interés las aplicaciones de extracción con disolventes o extracción líquido-líquido, y se ha extendido ampliamente en el sector de la metalurgia extractiva de los metales no ferrosos más comunes, como es el caso del cobre, níquel y zinc.

El despojo galvánico es una variante del proceso de extracción con disolventes. El proceso convencional de extracción con disolventes involucra las etapas de cargado y despojo. Durante el cargado las especies deseadas son extraídas de la fase acuosa hacia la fase orgánica. Así, durante el

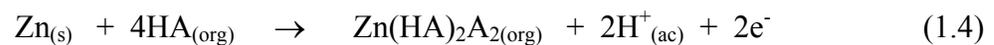
despojo, dichas especies son transferidas a otra fase acuosa la cual se concentra y purifica. En el despojo galvánico el cargado se realiza convencionalmente, mientras que en la etapa de despojo se lleva a cabo una reacción electroquímica de óxido-reducción y transferencia de masa entre las fases. Así, la fase orgánica es cargada con hierro (III) proveniente del licor impuro de zinc de acuerdo con la reacción:



Donde HA representa a la disolución orgánica DEPHA y $\text{Fe}(\text{HA})_3\text{A}_{3(\text{org})}$ es la especie formada durante el cargado.

Por otra parte, en el reactor de despojo simultáneo se llevan a cabo las reacciones de óxido-reducción debido a la fase orgánica que ha sido cargada con hierro y al reductor de zinc en contacto con la fase orgánica, y las cuales podrían ser de la forma:

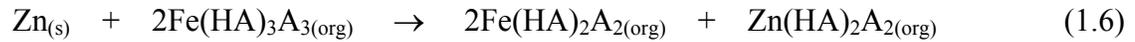
a) Semireacción de oxidación



b) Semireacción de reducción.



Así se obtiene una reacción de reducción del hierro en el despojo galvánico que podría ser escrita de la siguiente manera;



Mientras que la reacción de intercambio entre ambas fases, siendo el ácido clorhídrico el despojante, podría ser:



Todas estas reacciones se deben a un equilibrio ácido-base en donde no solo se ven involucradas una fase orgánica y una fase acuosa, sino también se tiene la presencia de una fase sólida que actúa como fuente reductora [7].

1.8 Inconvenientes en la producción de cloruro ferroso.

Considerando la concentración de hierro en la blenda de zinc, y desde que la producción de sal de cloruro ferroso puede ser producida a grandes volúmenes por medio de la introducción del proceso de despojo galvánico en una planta hidrometalúrgica de zinc, es necesario tener un mercado que consuma, también a gran escala, dicha cantidad de esta sal. De otra manera, utilizar esta técnica no sería rentable debido al elevado costo en la introducción de equipo, materia prima, y ácidos utilizados [4].

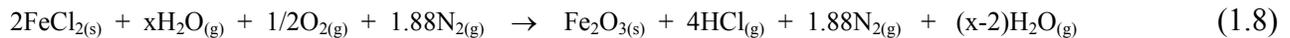
Debido a esto, el único mercado capaz de recibir grandes volúmenes de hierro es la industria del acero. Sin embargo, el proceso comúnmente utilizado para la producción de acero en esta industria, no puede utilizar o consumir directamente esta sal, pero si un óxido de este metal.

Por tal motivo es necesario desarrollar un proceso para este fin, así el despojo galvánico puede ser una alternativa rentable en la que se pueda llevar a cabo su uso práctico.

1.9 Piroconversión.

El cloruro ferroso puede ser convertido en un óxido de hierro debido a la reacción de esta sal con aire y en presencia de agua controlando la temperatura del proceso.

La piroconversión podría llevarse a cabo de acuerdo a la siguiente reacción; donde x es el exceso de agua y deberá ser mayor o igual a 2.



Este proceso se menciona en este trabajo solo para señalar la viabilidad del despojo galvánico.

1.10 Objetivo.

Se investigará el efecto del pH sobre la respuesta del despojo galvánico durante la obtención de cloruro ferroso, a través de la eliminación de hierro contenido en el electrolito de zinc.

2 ANTECEDENTES TEÓRICOS.

2.1 Hidrometalurgia.

La hidrometalurgia consiste básicamente en la lixiviación de los minerales, desechos o concentrados seguida de un tratamiento de la solución resultante impregnada, por medios químicos o electroquímicos para obtener la separación, purificación y recuperación de los metales. La extracción hidrometalúrgica se define como la extracción y producción de metales a partir de reservas no renovables, utilizando reacciones asociadas con el medio acuoso. Algunas ocasiones las impurezas de un concentrado deben ser eliminadas por lixiviación; este es un medio para elevar la ley de un concentrado, denominándolo beneficio hidrometalúrgico.

2.2 Lixiviación.

El procedimiento de recuperación del metal de una mena, mediante un disolvente y la separación de la solución resultante de la porción sin disolver, se conoce como lixiviación.

En cualquier procedimiento de lixiviación hay tres factores importantes: poner el disolvente en contacto con el material que se ha de lixiviar, con el fin de permitir la disolución del metal; separar la solución formada del residuo sólido, y precipitar el metal de la solución. Lo más común es realizar estas operaciones en el orden indicado. Existe una serie de variables que influyen decisivamente en la elección del lixivante idóneo para cada operación, como son las siguientes: naturaleza de la mena o del material que hay que disolver, posibilidades de regeneración, precio y acción corrosiva del agente lixivante y condiciones operacionales, tales como la temperatura, el tiempo de contacto, la concentración y el pH.

2.3 Equilibrio de extracción.

La extracción con disolventes implica el paso de un soluto o especie metálica disuelta en una fase acuosa a otra fase líquida inmiscible con ella, conocida por disolvente, con el objeto de separarla de las otras especies de la solución. Toda extracción necesariamente involucra una reextracción o recuperación de la especie extraída y sirve al mismo tiempo para la regeneración del disolvente, que le hace apto para una nueva extracción. La extracción o la reextracción se producen por la dispersión de una fase en la otra en forma de pequeñas gotas que favorecen la transferencia del componente y esto se realiza por agitación mecánica.

Durante el proceso de extracción se produce un equilibrio de distribución por el cual las especies químicas en solución se distribuyen entre las dos fases, acuosa y disolvente, según sus respectivas solubilidades en ambas fases. De esta manera, se define un coeficiente de distribución;

$$D = M_{\text{org}} / M_{\text{aq}} \quad (2.1)$$

Representando M_{org} y M_{aq} las concentraciones del metal en esas fases. La existencia de más de una especie química en solución dará lugar a que dichas especies se distribuyan entre la solución o fase acuosa y el disolvente de acuerdo con sus respectivas solubilidades. La diferencia en las solubilidades en ambas fases se puede aprovechar para extraer las especies más solubles y separarlas de las menos solubles. De este modo, se puede establecer el concepto de factor de separación como la relación de los coeficientes de distribución de las especies distintas (D_M y D_N), que realmente mide la posibilidad de separación de las especies M y N.

$$\gamma = D_M / D_N \quad (2.2)$$

En el caso de agentes de extracción que formen especies químicas con los iones metálicos en solución se puede establecer un equilibrio químico de extracción entre las dos fases;



Al que se le puede aplicar la ley de acción de masas y está definido por su constante de equilibrio K, la cual se puede relacionar con un coeficiente de distribución D.

$$K = \frac{[MR_n] [H^+]^n}{[M^{n+}] [HR]^n} \quad y \quad D = \frac{[MR_n]}{[M^{n+}]} \quad (2.4)$$

Combinando estas dos ecuaciones se puede derivar la expresión siguiente;

$$\log D = \log K + n \log [HR] + n \text{pH} \quad (2.5)$$

Que relaciona el coeficiente de distribución con el pH e indica que la extracción está afectada por el pH de la solución, así como por la naturaleza del agente de extracción y del metal.

2.4 Cinética de extracción.

La cinética de extracción es de gran importancia, ya que influye decisivamente en el tiempo de retención en las etapas de extracción o despojo. La extracción con disolventes ha considerado la transferencia de materia desde el punto de vista convencional, como un fenómeno de difusión entre dos fases. Al haber interacción química entre especies distintas existirá una cinética de reacción, y como tal, influirá en la formación de las nuevas especies que se transfieran. Así pues, esta cinética de extracción va a depender de la naturaleza del agente de extracción y del metal a extraer.

La transferencia de materia durante la extracción se realiza en varias etapas: convección dentro de una fase hacia la intercara; difusión a través de la película fija junto a la intercara; cruce de la intercara y convección y difusión en la otra fase. Estas etapas gobiernan la cinética de extracción y están afectadas por variables tales como el grado de agitación, la viscosidad de las fases y la temperatura.

2.5 Sistemas de extracción.

La extracción de metales sigue varios mecanismos que son:

- * Distribución simple de moléculas
- * Extracción por formación de compuestos
- * Extracción por solvatación
- * Extracción por formación de pares iónicos.

El primero de los mecanismos consiste en la simple transferencia de moléculas de una fase a otra por simple distribución en relación con su respectiva solubilidad en las fases, sin implicar interacción química alguna con el disolvente, sino únicamente la presencia de un disolvente inerte. Estos sistemas son muy poco eficientes desde el punto de vista de la extracción.

En el segundo caso existe la formación de un compuesto con interacciones de tipo químico, originándose un enlace entre el agente de extracción y el metal, que se extrae en la fase orgánica intercambiándose con un catión o grupo ácido y dejando el anión en la fase acuosa. En este grupo se incluyen los reactivos de extracción de tipo ácido y los que forman quelatos. En el tercer grupo se produce un fenómeno de solvatación del ion metálico o el ion hidronio por parte del agente de extracción que permite la extracción conjunta de la sal o del ácido, es decir, se extraen simultáneamente anión y catión. Entre estos reactivos se encuentran ciertas cetonas o ésteres.

En el último tipo de mecanismo existe una interacción por la que el agente de extracción que contiene un par iónico de carácter polar, puede, por asociación iónica, realizar un cambio aniónico

con las especies metálicas de la fase acuosa en forma de complejos aniónicos. Por esta razón, se ha considerado como una forma de cambio de ion en fase líquida. En este grupo se incluyen aminas de alto peso molecular, sales de amonio y otros compuestos de carácter análogo.

2.6 Agentes de extracción.

De acuerdo con los mecanismos que se han mencionado anteriormente, los agentes de extracción se pueden agrupar en varios tipos, entre ellos los llamados reactivos ácidos. En este grupo se incluyen varios tipos de compuestos según su estructura química y a grandes rasgos corresponden a los ácidos carboxílicos, sulfúricos y alquilofosfóricos.

El mecanismo químico que se efectúa durante la extracción viene definido por la ecuación de equilibrio;



Donde M^{n+} es un catión metálico, HR el agente de extracción y MRn la especie metálica extraída en la fase orgánica.

Se han sintetizado diversos compuestos derivados del fósforo con carácter ácido, que son los derivados alquilofosfóricos, fosfóricos y fosfínicos y los derivados tioalquilofosfóricos en los que el oxígeno de los correspondientes derivados se sustituye por azufre.

Entre los derivados alquilofosfóricos, el más conocido y utilizado es el ácido di-2-etilhexifosfórico, abreviado como DEPHA. Este ha sido empleado en muchos procesos de extracción con disolventes. Primero, usado para la extracción de uranio y posteriormente aplicado a otros elementos. El DEPHA se encuentra normalmente dimerizado en el disolvente en la forma de R_2H_2 debido a la existencia de

enlaces de hidrógeno. Este reactivo extrae los metales formando complejos con ellos, según la reacción general para concentraciones bajas en la fase orgánica:



A concentraciones altas los complejos son, a veces, polinucleares y pueden contener agua y aniones. En estudios anteriores se ha demostrado que en el caso de metales bivalentes en soluciones de cloruros, la especie que se forma en la fase orgánica tiene cuatro grupos del ácido DEPHA por cada átomo del metal, es decir, corresponde a la fórmula MR_4H_2 .

2.7 Despojo galvánico.

El despojo galvánico es, en esencia, un proceso electroquímico que se ha convertido en años recientes en una alternativa para el despojo de cationes de disolventes orgánicos convencionales.

El proceso involucra la presencia de tres fases diferentes, una sólida y dos líquidas para el despojo galvánico simultáneo; y una fase orgánica y una sólida para despojo separado. Investigaciones previas han demostrado que metales sólidos son agentes reductores eficientes a pesar de la pobre conductividad eléctrica de los disolventes orgánicos. Las áreas donde existe una gran oportunidad de uso para el proceso de despojo galvánico son donde se involucra el tratamiento de residuos. El hecho de que el hierro sea un elemento abundante y difícil de separar abre un gran campo de acción para este proceso. El despojo galvánico ha proveído una alternativa efectiva para la remoción de iones férricos de disoluciones orgánicas de DEPHA.

Este proceso consiste en usar un metal sólido como reductor, ya sea zinc o hierro, y hacer pasar al hierro de un estado de oxidación de Fe^{3+} a Fe^{2+} , la cual es considerada una reacción catódica, mientras que la disolución del reductor será la reacción anódica. Durante el despojo galvánico, los parámetros más dominantes para la remoción del hierro parecen ser; la presencia de oxígeno, concentración de agua, temperatura, área superficial del reductor y el pH de la disolución despojante, así como también la relación de volumen acuoso-orgánico.

3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

En este capítulo se reseñan los procedimientos seguidos para investigar el efecto del pH sobre la respuesta del despojo galvánico bajo condiciones de flujo continuo.

3.1 Reactivos.

El licor de zinc que es alimentado durante el proceso de despojo galvánico, proviene de la lixiviación ácida caliente y fue muestreado antes del proceso de la jarosita, y donado por una compañía mexicana. Esta corriente se denota posteriormente como A₁.

El ácido clorhídrico que fue utilizado en todos los experimentos es de la marca "Química Barsa, S.de R.L". Este reactivo de grado analítico presenta las propiedades siguientes:

Pureza = 36.5-38.0 %, Sulfatos (SO₄) = 0.001%, Hierro (Fe) = 0.001 %, Metales pesados = 0.3 ppm.

Con este ácido se prepararon las soluciones utilizadas para controlar el pH.

En lo que respecta al agua desionizada utilizada en la preparación de las disoluciones, fue obtenida del laboratorio 207 del edificio "D" de la Facultad de Química.

Las disoluciones acuosas de HCl 1M y 6M utilizadas en los experimentos fueron preparadas utilizando un matraz graduado de 1L. Una vez lavado y enjuagado dicho matraz se determinaron los correspondientes volúmenes de HCl y agua desionizada. La solución 1M se utilizó para llenar los reactores, mientras que la solución 6M se utilizó como la corriente que ajusta el pH (corriente A₁₁) en el dispositivo experimental.

Las disoluciones orgánicas se prepararon con el extractante ácido di(2-etil hexil)fosfórico (DEHPA), el cual presenta una fórmula empírica = C₁₆H₃₅O₄P, así como peso molecular = 322.43g/mol y CAS Reg.No. 298-07-7, disuelto al 30% en volumen en disolvente orgánico " SX-11" patentado por: " Mining Chemicals Co ".

El alambre de zinc de alta pureza utilizado como reductor fue cortado con dimensiones aproximadas de 3 mm de largo por 3 mm de diámetro por medio de una cizalla ubicada en el taller mecánico del edificio "D" de la facultad de Química y decapado con ácido sulfúrico diluido.

Las soluciones de referencia buffer de pH= 4 y 7 de la marca " Metrepak " (en las cuales se calibra el electrodo) fueron preparadas según las indicaciones del instructivo.

3.2 Descripción del equipo.

El sistema se encuentra constituido principalmente por dos reactores.

Como se puede observar en la figura 3.1, el primero es aquel en donde se hace el cargado mediante la agitación de las disoluciones de las corrientes de acuoso en la entrada A_1 , y la corriente de orgánico proveniente de la salida del despojo O_2 , y el cual es llamado reactor de cargado de hierro en fase orgánica.

El segundo reactor es donde se realiza el despojo galvánico simultáneo, en su parte intermedia cuenta con un asentador en donde las fases se separan, mientras que en su interior contiene otro reactor más pequeño ubicado en la parte central y que es donde se llevan a cabo las reacciones de reducción y despojo.

DIAGRAMA DE FLUJO PARA EL SISTEMA DE DESPOJO GALVÁNICO.

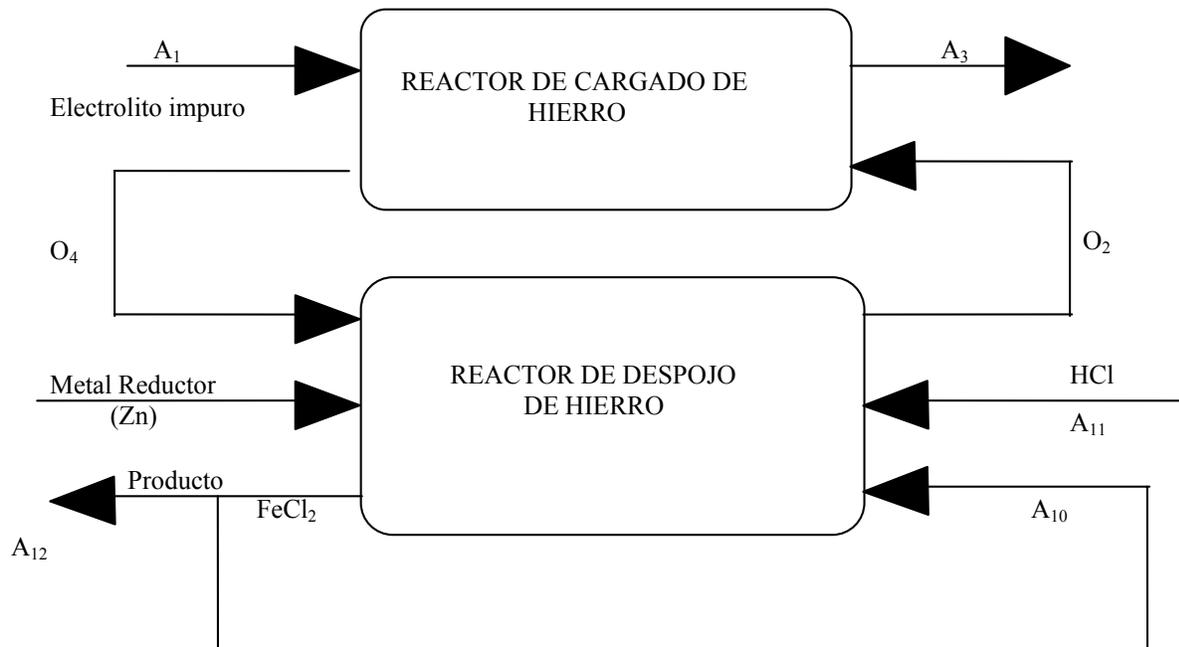


Figura 3.1. Diagrama de flujo para el sistema de despojo galvánico.

En ambos reactores el mezclado de las disoluciones acuosas y orgánicas se logra mediante agitadores mecánicos Heindolph modelo “caframo”.

Las disoluciones se hacen circular en el proceso por medio de cuatro bombas peristálticas Cole-Parmer:

La bomba #1 (modelo 7553-20 de 6 a 600 rpm) transporta la disolución del cargado al asentador. Esta bomba utiliza una cabeza Masterflex modelo 7016 y manguera L/S 16 con diámetro interior de 3.1 mm. La bomba #2 (modelo WZ1R057 DE 6 a 600 rpm) alimenta ácido clorhídrico hacia el reactor de despojo galvánico y por otra parte retira disolución acuosa con alto contenido de hierro (A_{12}). Esta bomba utiliza dos cabezas Masterflex modelo 7013 y manguera Masterflex L/S 13 modelo 6402 con un diámetro interno de 0.8 mm. La bomba #3 (modelo WZ1R057 DE 6 a 600 rpm) recircula la disolución acuosa proveniente del despojo (A_9). Esta bomba utiliza una cabeza Masterflex modelo 7013 y manguera Masterflex L/S 13 modelo 6402 con un diámetro interno de 0.8

mm. La bomba #4 (modelo 7520-50 de 1 a 100 rpm) alimenta el electrolito de entrada (corriente A₁) y extrae la fase orgánica proveniente del reactor de despojo para alimentarlo al reactor de cargado (corriente O₂), mientras que, por otra parte, extrae del asentador acuoso con bajo contenido de hierro (corriente A₃) y alimenta orgánico proveniente del reactor de cargado hacia el reactor de despojo galvánico (corriente O₄). Esta bomba utiliza cuatro cabezas Masterflex modelo 7013 y manguera Masterflex L/S 13 modelo 6402 con un diámetro interno de 0.8 mm.

En la tabla 3.1 se muestran las características de las bombas peristálticas utilizadas en el sistema, así como también los diámetros de las mangueras que las mismas requieren.

Bomba Peristáltica N°	Modelo de la Bomba.	Modelo de la Cabeza	Diámetro int. de manguera.
1	7553-20	7016	3.1 mm
2	WZ1R057	7013	0.8 mm
3	WZ1R057	7013	0.8 mm
4	7520-50	7013	0.8 mm

Tabla 3.1. Especificación de las bombas y sus componentes.

Otra parte fundamental del sistema es un baño termostático con el cual se asegura mantener, durante todas las pruebas realizadas, una temperatura de 40 °C en los reactores utilizados, así como las disoluciones acuosas y orgánicas que en ellos transitan.

Cabe mencionar que el sistema en su conjunto estuvo contenido en una cámara calentada con el propósito de mantener la temperatura del sistema a 40 °C en las mangueras que interconectan los reactores. Con lo anterior se evita la aparición de fases no deseadas.

El pH se mide mediante un electrodo Cole-Parmer ubicado dentro de un receptáculo de celerón; y esta variable se controló y registró por medio de un controlador de pH (Tectron series 1000), el cual fue programado en la modalidad de control proporcional al 30% y un tiempo de 1 minuto. De esta forma, el controlador registra el pH durante el ciclo de 1 minuto, y con respecto al pH programado dosifica la cantidad de ácido clorhídrico requerido al sistema.

El electrodo de pH se calibró antes de cada ensayo sumergiéndolo, primeramente, en disolución buffer de pH= 7.0 y después, una vez enjuagado con agua destilada, se introdujo en una disolución buffer de pH= 4.0. Debido a que una vez iniciado el proceso, el controlador registraba significativas variaciones de pH a causa del ruido eléctrico ambiental provocado principalmente por el funcionamiento de las bombas peristálticas, se introdujo el controlador en una caja con malla de alambre a fin de minimizarlo.

3.3 Funcionamiento.

La figura 3.2 muestra el diagrama esquemático del sistema de despojo galvánico.

El proceso está compuesto por dos etapas: en el cargado; el electrolito de zinc impuro (A_1) se alimenta al reactor y se mezcla con la disolución orgánica proveniente del despojo (O_2). Así mismo, una vez que el hierro se ha cargado en la fase orgánica, esta fase se separa en un asentador. De esta manera se obtienen una disolución acuosa baja en hierro y enriquecida con zinc (A_3) y una disolución orgánica cargada con hierro y libre de zinc (O_4).

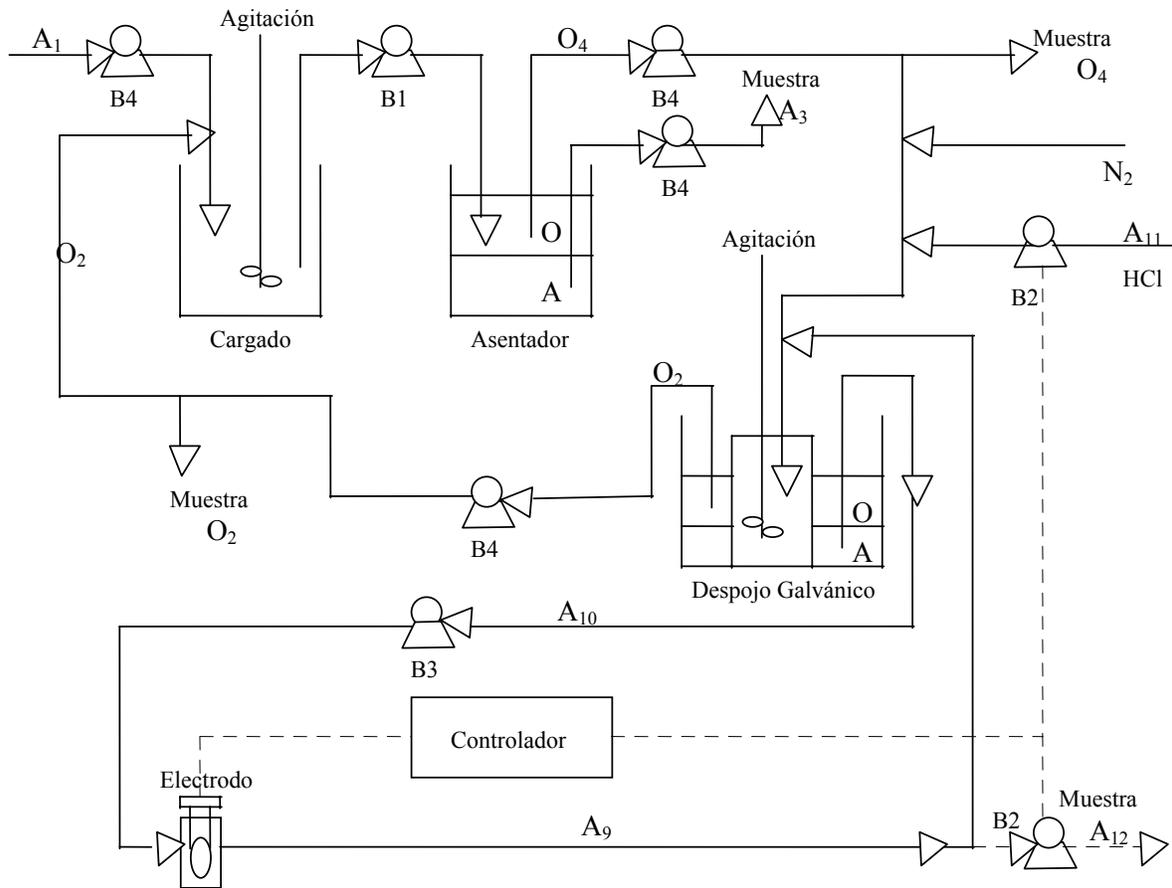


Figura 3.2. Diagrama esquemático del sistema de despojo galvánico.

En el despojo galvánico simultáneo, la segunda etapa del proceso comprende la alimentación del orgánico (O_4) ya cargado de hierro al reactor de despojo galvánico, en donde son llevadas a cabo las reacciones de óxido-reducción correspondientes utilizando zinc con el fin de reducir al Fe^{III+} proveniente de la corriente (O_4) y despojándolo del Fe^{II+} reducido mediante el contacto con una disolución acuosa de ácido clorhídrico.

Al ocurrir estos procesos de manera simultánea, se genera una nueva disolución acuosa de cloruro ferroso (A_{10}), esta corriente es retroalimentada al reactor de despojo con el fin de aumentar su concentración (A_9). Cuando el pH se ha estabilizado hasta alcanzar las condiciones deseadas del proceso, el controlador retira producto de la corriente (A_{12}) con una alta concentración de cloruro ferroso de manera constante, y es en este momento, que se realiza un muestreo del mismo para conocer su comportamiento.

3.4 Pruebas iniciales.

Con la finalidad de detectar un posible comportamiento anormal del sistema, antes de iniciar los experimentos se hizo circular agua simple a través del mismo. Con lo anterior se comprobó, principalmente, que no existieran fugas en las uniones de las mangueras con los reactores, así como a lo largo de ellas; cuando éstas se presentaron fueron reparadas utilizando cinta de teflón. Además, se comprobó el correcto funcionamiento y calibración de cada una de las bombas peristálticas al observar que el flujo seguía la dirección previamente establecida en los controladores. La forma en que se calibró la velocidad de las bombas consistió en registrar el tiempo en que se bombea un volumen determinado de agua, medido con probetas de 10 ml. Posteriormente, se comprobó el buen funcionamiento del sistema realizando pruebas con disolución orgánica y agua simple, asegurando de esta manera la eficiencia en el mezclado de las fases y en la separación de las mismas, tanto en el reactor de cargado y el asentador, como en el de despojo galvánico. Determinando así, que los volúmenes en los reactores y la relación acuoso-orgánico previamente establecidos no variaran con el paso del tiempo. También se controló la velocidad de agitación, ya que ésta determina el vórtice que se genera y, por lo tanto, el flujo extraído durante el proceso.

Finalmente, se hizo pasar nitrógeno por un matraz de 250 ml el cual contenía agua. Lo anterior tuvo como objetivo humidificar y poder determinar la existencia del flujo constante de este gas denotado por la presencia de las burbujas que se generan.

3.5 Pruebas definitivas.

Para cada prueba, la disolución acuosa de alimentación (A_1), que contiene una cantidad de 10 a 130 g/L de zinc y de 1 a 10 g/L de hierro, (electrolito impuro de zinc), se filtró por separado con la finalidad de separar los precipitados de yeso e impurezas. Esto también se hizo con las disoluciones orgánicas después de tomar muestras para análisis.

Para iniciar el proceso, en el reactor de despojo galvánico fueron depositados 210 g de alambre de zinc previamente lavado y decapado, para obtener un área de reductor aproximada de 300 cm². Se llenó el reactor con una relación de volumen de 2:1 de disolución acuosa a disolución orgánica, es decir, 80 ml de HCl 1M y 40 ml de orgánico conteniendo DEPHA al 30% en volumen. En el asentador de despojo fueron vertidos 50 ml de disolución orgánica por 100 ml de disolución acuosa. A su vez, en el reactor de cargado, se vertieron 50 ml de orgánico conteniendo DEPHA al 30% en Vol. y 50 ml de licor de zinc, mientras que el asentador de cargado fue llenado con 150 ml de disolución acuosa y 75 ml de disolución orgánica.

La tabla 3.2 muestra la relación de volúmenes de disolución acuosa y disolución orgánica que fueron agregados a los distintos componentes del sistema.

Componente	Volumen Orgánico	Volumen Acuoso	Relación A/O	Volumen Total
Reactor de Despojo	40 ml	80 ml	2.0	120 ml
Reactor de Cargado	50 ml	50 ml	1.0	100 ml
Asentador de Despojo	50 ml	100 ml	2.0	150 ml
Asentador de Cargado	75 ml	150 ml	2.0	225 ml

Tabla 3.2. Relación de volúmenes de los componentes del sistema.

La velocidad a la cual se derraman las disoluciones en ambos asentadores provenientes tanto de la etapa de cargado así como la proveniente del reactor de despojo galvánico, se encuentra determinado por la velocidad de bombeo.

En el caso de las disoluciones acuosas A₁ y A₃, así como en las disoluciones orgánicas O₂ y O₄, la razón de flujo fue de 4 ml/min. Mientras que para la disolución acuosa A₉ se programó una razón de flujo de 8 ml/min.

Se midió el tiempo que transcurrió en cada prueba hasta que el proceso alcanzó la estabilidad, es decir, cuando se mantiene un flujo constante de producción de disolución acuosa A_{12} y los volúmenes de disolución acuosa y orgánica no cambian con el paso del tiempo una vez alcanzado el pH que se programó.

La tabla 3.3 presenta el pH a la salida del despojo y los flujos nominales de las disoluciones acuosas y orgánicas, así como la relación A/O existente en los reactores de cargado y despojo.

pH	$A_1=A_3$ ml/min	O_2 ml/min	$(A/O)_{\text{Cargado}}$	$A_9=A_{11}$ ml/min	O_4 ml/min	$(A/O)_{\text{Despojo}}$
0.5	4	4	1	8	4	2
0.9	4	4	1	8	4	2
1.3	4	4	1	8	4	2
1.5	4	4	1	8	4	2
1.8	4	4	1	8	4	2
2.0	4	4	1	8	4	2

Tabla 3.3. Relación de flujos nominales de las disoluciones acuosas y orgánicas.

Se realizaron seis pruebas teniendo en todas como única variable de proceso, el pH de la disolución acuosa en el despojo galvánico. Para cada uno de los valores de pH de: 0.5, 0.9, 1.3, 1.75 y 2.0 y una vez que se alcanzó la estabilidad del mismo se tomaron muestras de todas las corrientes: A_1 , A_3 , A_{12} , O_2 y O_4 .

3.6 Muestreo.

La toma de muestras fue realizada de la siguiente manera: En el caso de A_1 se tomó la disolución del electrolito de entrada antes de cada prueba, extrayéndolo directamente del matraz de 2 litros en el cual se encontraba. En el caso de las disoluciones acuosas A_3 y A_{12} , se colectaron en probetas al finalizar cada prueba.

Para muestrear las disoluciones orgánicas O_2 y O_4 , se usaron dos llaves desviadoras que controlaron el paso hacia una dirección u otra con el fin de coleccionar la disolución una vez que se ha estabilizado el proceso.

3.7 Análisis de muestras.

Las disoluciones acuosas fueron diluidas en agua desionizada mientras que las disoluciones orgánicas fueron diluidas en xileno. En todos los casos con una relación 1:1000 y analizadas por medio del espectrómetro de plasma Perkin Elmer, Modelo: Optima 4300 DV.

3.8 Consumo de reductor.

Una vez completada cada prueba los trozos de zinc fueron extraídos del fondo del reactor y se lavaron con jabón y agua para eliminar la disolución orgánica impregnada. Inmediatamente se dejaron secar con el propósito de determinar el peso final de zinc y la masa de reductor consumida durante el proceso.

3.9 Cálculo de las respuestas encontradas en función del pH a la salida del despojo.

Los resultados que se obtuvieron fueron las concentraciones de hierro y zinc, tanto en las fases acuosas como en las fases orgánicas. Es decir, se determinaron dichas concentraciones en la fase acuosa de entrada (A_1), en la fase acuosa a la salida (A_3) y en la disolución despojante (A_{12}), así como también en la fase orgánica a la entrada del reactor de despojo (O_4) que a la vez es la salida del reactor de cargado y en la fase orgánica en la entrada del reactor de cargado (O_2), la cual es la misma que sale del reactor de despojo.

Estas respuestas han sido determinadas teniendo como variable independiente el pH en la disolución despojante (A_{12}) en un rango de valores que va de 0.5 a 2.0 y en todos los experimentos se utilizó zinc como fuente reductora.

Con las concentraciones de hierro y zinc que fueron medidas en las distintas corrientes se calcularon las variables dependientes del proceso, éstas son: El porcentaje de extracción de hierro, el porcentaje de extracción de zinc, el índice estequiométrico y el índice de separación.

A continuación se presentan las ecuaciones por medio de las cuales han sido calculadas las variables dependientes del proceso.

Porcentaje de hierro cargado:

$$\%Fe \text{ cargado} = ((A_{1Fe} - A_{3Fe}) / A_{1Fe}) * 100 \quad (3.1)$$

Porcentaje de hierro despojado:

$$\%Fe \text{ despojado} = ((O_{4Fe} - O_{2Fe}) / O_{4Fe}) * 100 \quad (3.2)$$

Porcentaje de zinc cargado:

$$\%Zn \text{ cargado} = ((A_{1Zn} - A_{3Zn}) / A_{1Zn}) * 100 \quad (3.3)$$

Porcentaje de zinc despojado en el cargado del hierro:

$$\%Zn \text{ despojado} = ((O_{2Zn} - O_{4Zn}) / O_{2Zn}) * 100 \quad (3.4)$$

Índice de separación:

$$I.S = ((A_{12Fe} * O_{2Zn}) / (O_{2Fe} * A_{12Zn}))^{1/2} \quad (3.5)$$

Índice estequiométrico:

$$I.E = ((O_{2Zn} - O_{4Zn}) * O + A_{12Zn} * A / ((O_{4Fe} - O_{2Fe}) * O * C.E)) \quad (3.6)$$

Donde, C.E es el cociente estequiométrico de la reacción de reducción de hierro con zinc, es decir; $C.E = 65.38g \text{ Zn} / (2 * 55.85g \text{ Fe}) = 0.584$

4 RESULTADOS Y SUS ANÁLISIS.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos al investigar el efecto del pH de despojo sobre las respuestas del proceso integrado de cargado y despojo galvánico. También se presenta el análisis de estos resultados.

4.1 Análisis de los flujos en las distintas corrientes obtenidos durante el proceso.

En la tabla 4.1 se muestran los flujos obtenidos a partir de los experimentos realizados en función del pH de la disolución despojante.

pH	$A_1=A_3$ ml/min	O_2 ml/min	$(A/O)_{\text{Cargado}}$	$A_9=A_{11}$ ml/min	O_4 ml/min	$(A/O)_{\text{Despojo}}$
0.5	4	4	1	8	4	2
0.9	4	3.0	1.33	8	4	2
1.3	4	3.5	1.14	8	4.2	1.9
1.5	4	3.6	1.11	8	4.6	1.76
1.8	4	3.5	1.14	8	4.6	1.76
2.0	4	4	1	8	4	2

Tabla 4.1. Flujos de las disoluciones acuosas y orgánicas así como las relaciones (A/O) obtenidos en el reactor de cargado y despojo galvánico en función del pH del despojo en la corriente A_{12} .

En comparación con la tabla 3.3 del capítulo de procedimientos experimentales y en donde se muestran los flujos nominales de estas mismas corrientes, se ve que existen pequeñas variaciones en los flujos que influyen sobre los resultados obtenidos a lo largo del proceso.

El hecho de que exista una ligera modificación en los flujos de dichas corrientes quizá se puede explicar a que conforme aumenta el tiempo de proceso, la fase orgánica O_2 sufre un degradamiento en su estructura como consecuencia de una acumulación de hierro, así, su capacidad de flujo se ve afectada, influyendo en el proceso. Cabe señalar que una vez estabilizado el pH en el valor previamente programado, es decir, a la conclusión de cada experimento, tanto los volúmenes de disolución orgánica como los de disolución acuosa en cada uno de los reactores fueron nuevamente

compensados según los flujos nominales fijados antes de reiniciar el proceso al siguiente valor de pH.

4.2 Análisis de las concentraciones de hierro y zinc en las disoluciones acuosas y orgánicas.

A continuación se presenta la tabla 4.2 en la cual se muestran las concentraciones de hierro y zinc obtenidas en las corrientes A₁, A₃, A₁₂, O₂ y O₄ en función del pH de la disolución despojante.

pH	A ₁ (Fe)	A ₁ (Zn)	A ₃ (Fe)	A ₃ (Zn)	A ₁₂ (Fe)	A ₁₂ (Zn)	O ₂ (Fe)	O ₂ (Zn)	O ₄ (Fe)	O ₄ (Zn)
0.5	10.88	98.78	5.01	103.1	77.08	5.97	2.46	2.02	11.93	0.94
0.9	10.92	99.02	4.16	104.2	96.68	3.82	3.13	2.64	13.95	1.27
1.3	9.89	102.9	3.93	108.4	101.48	4.26	3.47	3.96	11.36	1.79
1.5	10.84	97.4	3.55	110.6	136.16	4.06	6.65	6.59	11.57	1.46
1.8	9.71	99.3	4.19	111.5	143.14	3.84	7.42	7.19	10.70	1.15
2	10.21	100.7	6.05	107.9	128.08	4.43	7.96	9.39	9.56	0.66

Tabla 4.2 Concentraciones en g/L de zinc y hierro en las disoluciones acuosas y orgánicas en función del pH del despojo en la corriente A₁₂.

Como se puede ver en la tabla 4.2 las concentraciones de zinc y de hierro en el electrolito de entrada (A₁) no presentan grandes variaciones. Este hecho encuentra su explicación en que el electrolito fue el mismo. Cabe mencionar que estos resultados son consistentes en cuanto a la composición que se muestra en la literatura para este tipo de electrolitos.

En la fase acuosa A₃ se observa que la concentración de zinc se eleva con el aumento gradual del pH de la disolución despojante, obteniendo en un principio 103.1 g/L y alcanzando hasta 111.5 g/L; es decir, un incremento de casi 8 g/L cuando el pH=1.8. Es evidente que existe un enriquecimiento de zinc en esta fase y por lo tanto una probable disminución de los problemas que se crean durante la electrólisis debido a los sobrepotenciales que se generan cuando la concentración de zinc es baja.

En cuanto a la concentración de hierro en esta corriente, dicha fase se ve afectada por un comportamiento diferente al que presenta el zinc, ya que en todo el rango de valores de pH se observa que las concentraciones de hierro son mayores en A_1 que en A_3 . Esto indica que se lleva a cabo una eliminación parcial del hierro, el cual se encuentra presente en el electrolito de entrada (A_1).

En esta misma tabla se observa que la concentración de hierro en la corriente de producto (A_{12}) tiende a elevarse conforme aumenta el tiempo y el pH de ésta disolución. Por lo que se considera que el proceso funciona eficientemente, ya que existe una alta concentración de hierro en esta corriente con lo que se obtiene un licor de zinc más concentrado en la corriente A_3 .

A su vez, las concentraciones de zinc en esta corriente de producto (A_{12}), presentan variaciones mínimas de entre 1 y 2 g/L cuando se incrementa el valor del pH en el rango de valores estudiados, de la misma forma cuando transcurre el tiempo de proceso. Además, al comparar dichas concentraciones de zinc con las que presenta el electrolito de entrada A_1 se observa que existe una considerable disminución en estas concentraciones. De esta manera es posible obtener un producto de hierro con valor comercial en esta corriente.

En la fase orgánica O_2 , las concentraciones de hierro y zinc presentan tendencias similares y de la misma magnitud conforme avanza el proceso, ya que se genera un comportamiento ascendente en función del pH de la disolución despojante. Por una parte, la concentración de zinc al inicio de los experimentos es de 2.02 g/L y se observa un aumento gradual hasta la conclusión de los mismos alcanzando una concentración de 9.39 g/L. Así mismo, la concentración de hierro en ésta fase inicia con aproximadamente 2.46 g/L y va en aumento hasta que termina con 7.96 g/L, siendo ésta una cantidad muy alta para nuevamente entrar al reactor de cargado. Por otro lado, la fase orgánica O_4 no presenta cambios significativos en lo que concierne a las concentraciones de zinc y hierro durante la evolución de los experimentos, lo cual demuestra que el proceso de extracción de dicha fase no se

ve alterado, ya que en el transcurso de los mismos, las cantidades de hierro así como las de zinc muestran variaciones mínimas que oscilan entre 0.5 y 2.0 g/L.

Es importante señalar que las concentraciones de hierro obtenidas en la fase orgánica O₄ siempre son mayores a las concentraciones de hierro obtenidas en la fase orgánica O₂. A su vez, las concentraciones de zinc obtenidas en la fase orgánica O₂ siempre son mayores a las concentraciones de zinc obtenidas en la fase orgánica O₄, lo que indica, que las etapas de cargado y despojo de hierro y zinc se cumplen eficientemente.

4.3 Análisis de los porcentajes de extracción de hierro y zinc en el cargado y despojo así como del índice estequiométrico y de separación.

En la tabla 4.3 se muestran los porcentajes de extracción de hierro y zinc así como también el índice estequiométrico e índice de separación.

pH	Hierro cargado (%)	Hierro despojado (%)	Zinc cargado en el despojo (%)	Zinc despojado en el cargado (%)	Índice de separación entre hierro y zinc	Índice estequiométrico
0.5	53.91	79.40	53.28	93.96	3.25	2.35
0.9	61.90	77.57	51.91	96.01	4.62	1.14
1.3	60.26	69.45	54.83	95.85	5.21	1.06
1.5	67.22	42.49	77.86	95.83	5.76	0.91
1.8	56.78	30.60	83.93	96.01	6.01	0.98
2	40.66	16.82	93.01	95.60	5.84	1.66

Tabla 4.3 Porcentajes de extracción de hierro y zinc así como el índice estequiométrico y de separación en función del pH del despojo en la corriente A₁₂.

Para un análisis más detallado del efecto del pH con los datos obtenidos en la tabla anterior, se construyen las siguientes figuras:

4.4 Porcentajes de hierro en el cargado.

La figura 4.1 muestra la influencia del pH del despojo en la corriente A₁₂ sobre los porcentajes de extracción de hierro en el cargado.

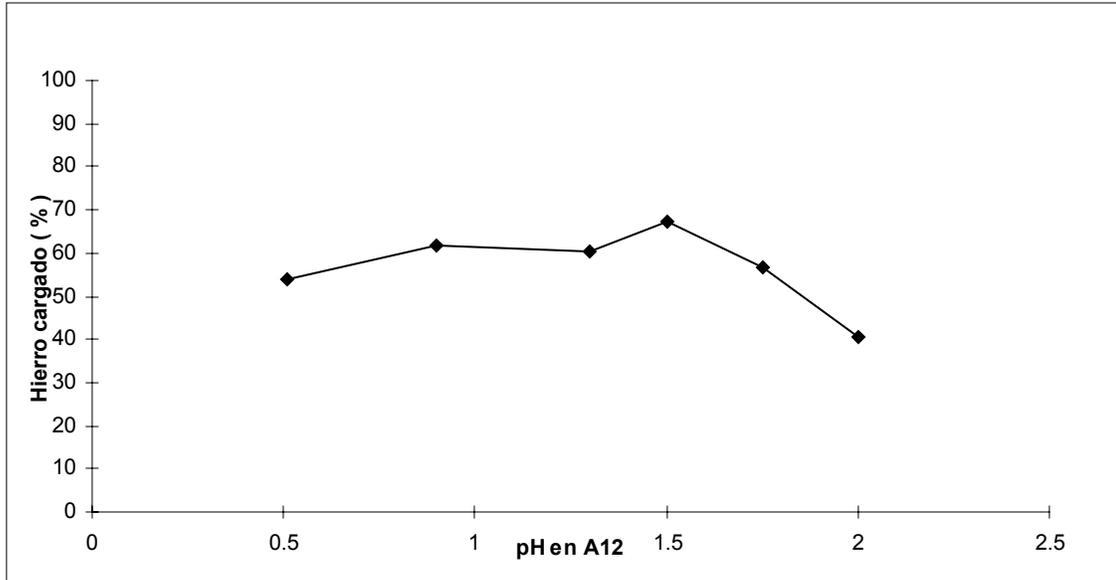
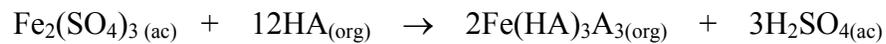


Figura. 4.1. Porcentajes de hierro en el reactor de cargado en función del pH del despojo en la corriente A₁₂.

La figura 4.1 muestra que los porcentajes de hierro que se han cargado en esta etapa del proceso aumentan ligeramente en un rango que comprende valores de pH de 0.5 a 1.5, mientras que al arribar a valores de pH de 1.5 y mayores, se observa una tendencia en la cual la cantidad de hierro presente parece ir en descenso.

Reacción para el cargado de hierro.



Con base en la reacción propuesta para el cargado, se observa que la cantidad de hierro proveniente del electrolito impuro en forma de sulfato y la cual ha de cargarse en esta etapa del proceso, depende en gran medida de las condiciones en las cuales se encuentre la fase orgánica para este propósito.

El alcanzar un porcentaje máximo de hierro en el cargado en un $\text{pH}=0.5$, se debe a que la fase orgánica alimentada en esta etapa, presenta las mejores condiciones, ya que aún no ha sido degradada a través del proceso. Así, al arribar a valores de pH mayores, dichos porcentajes disminuyen quizás por que es cuando comienza a generarse una degradación de la fase orgánica O_2 , la cual, posiblemente, se debe a cierta acumulación de hierro, así como también a una insuficiente agitación mecánica en el sistema, ya que esta permite la restauración de las fases orgánicas.

El fenómeno de la acumulación de hierro en la fase orgánica puede deberse a una reacción de oxidación que se lleva a cabo por la presencia de oxígeno en el sistema, mismo que no se ha logrado eliminar en su totalidad con la corriente de nitrógeno que ha sido inyectado para este propósito. Debido a esto, la cantidad de iones ferrosos presentes en la corriente orgánica O_2 se oxidan para formar iones férricos, especie que presenta una mayor solubilidad y limita el proceso de despojo galvánico.

4.5 Porcentajes de hierro en el despojo.

La figura 4.2 muestra la influencia del pH del despojo en la corriente A_{12} sobre los porcentajes de hierro despojado.

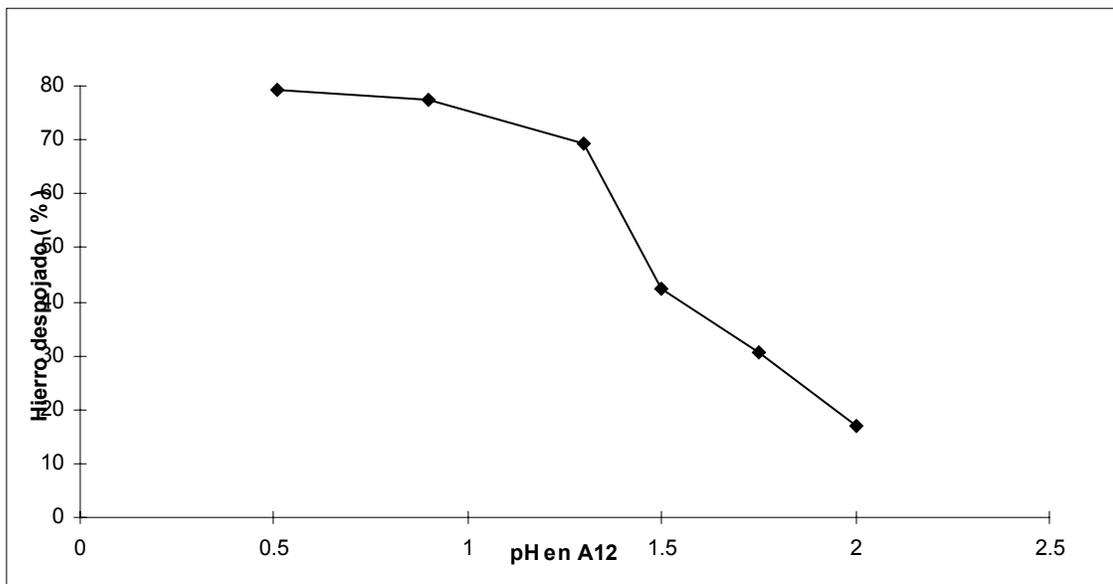


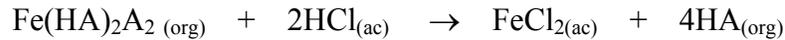
Figura 4.2 Porcentajes de hierro en el despojo galvánico en función del pH del despojo en la corriente A₁₂.

En la figura 4.2 se observa que los porcentajes de hierro despojados de la fase orgánica se ven afectados a lo largo del rango de valores de pH que han sido estudiados.

A valores de pH de 0.5 a 1.3 la cantidad de hierro despojado presenta una ligera tendencia a ir disminuyendo, es decir, esta etapa del proceso pasa de tener 79.4% a 69.4% de hierro, casi 10% menos. A su vez, mientras en el proceso alcanza el rango de valores de pH de entre 1.5 y 2.0, dicha tendencia a la disminución de hierro se hace cada vez más pronunciada hasta ubicarse en porcentajes de 30.6 y 16.8% respectivamente, y muy posiblemente a porcentajes aún más bajos si el proceso continuara a valores de pH más elevados.

Estos resultados se pueden explicar al observar la cantidad de hierro con la que terminan, en cada una de las pruebas, las disoluciones orgánicas a la entrada y salida del despojo. En este sentido, mientras la cantidad de hierro que contiene la disolución orgánica a la salida del despojo O₂ sea mayor, menor será la presencia de hierro en el despojo, ya que dicha disolución orgánica no logra despojar eficientemente la cantidad de hierro que ha entrado al proceso mediante la disolución orgánica O₄, posiblemente por la acumulación de hierro que se presenta en la corriente acuosa A₁₂.

Reacción para el despojo de hierro:



Con la reacción anterior, propuesta para el despojo de hierro, se puede explicar el comportamiento que sigue el proceso en esta etapa.

La cantidad de hierro despojada disminuye gradualmente hasta un punto en que esta tendencia se ve afectada considerablemente, disminuyendo los porcentajes de hierro despojados de tal forma que alcanzan solamente valores menores al 20% cuando se ha dado fin al proceso. Esto se debe a que conforme avanza el proceso, existe una acumulación constante de hierro en la corriente A_{12} , misma que produce que la reacción anterior se desplace hacia la formación de reactivos, dando como resultado bajos porcentajes de hierro en esta etapa del proceso.

4.6 Porcentajes de zinc despojados en el cargado.

En la figura 4.3 se muestra la influencia del pH del despojo en la corriente A_{12} sobre los porcentajes de despojo de zinc en el cargado.

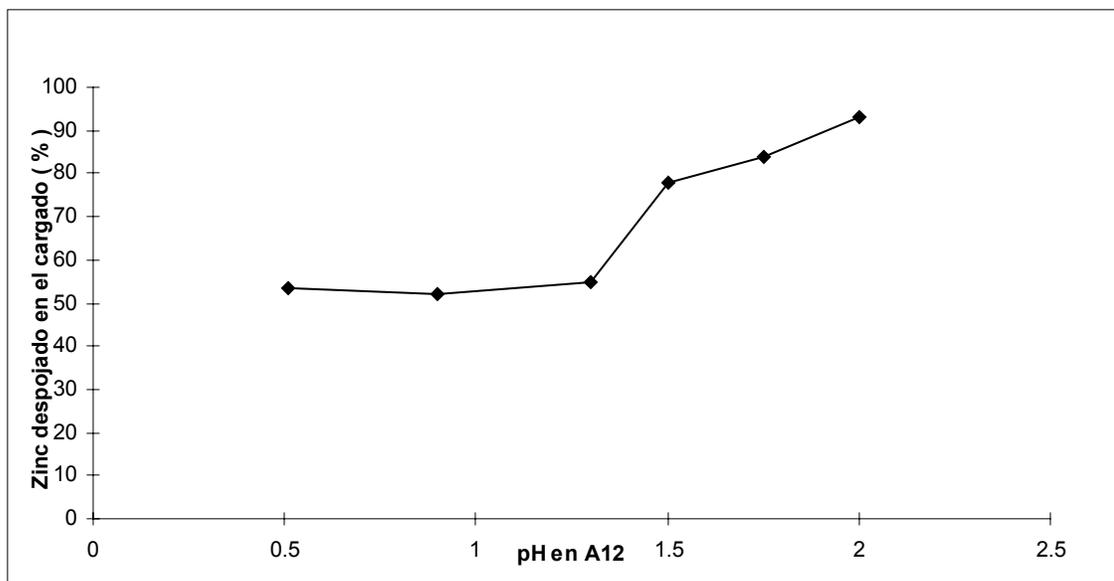
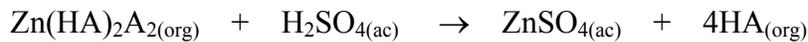


Figura 4.3. Porcentajes de zinc despojado en el reactor de cargado en función del pH del despojo en la corriente A_{12} .

La figura 4.3 muestra como los porcentajes de despojo de zinc en el reactor de cargado se mantienen constantes entre 52% y 54% desde que el pH=0.5 y hasta antes de alcanzar un valor de pH=1.2 de la disolución despojante A₁₂. Así mismo, a partir de pH=1.5 el proceso se ve afectado significativamente ya que la cantidad de zinc presente aumenta considerablemente hasta casi 93% cuando el pH=2.0.

Reacción para el despojo de zinc en el cargado:



Esto se debe a que la concentración de zinc que se encuentra presente en la disolución orgánica a la salida del reactor del despojo galvánico O₂, se incrementa a medida que transcurre el proceso y se eleva el pH del despojo en la corriente A₁₂. Como se puede observar en la reacción anterior propuesta para el despojo del zinc en el cargado, lo anterior es una consecuencia de que al incrementar el pH de la disolución despojante, el equilibrio de dicha reacción se desplaza en el sentido de los productos, dando como resultado que esta cantidad de zinc sea cargada a la fase orgánica O₂, y despojada en esta etapa del proceso enriqueciendo de esta forma la disolución acuosa de salida A₃.

4.7 Porcentajes de cargado de zinc en el despojo.

En la figura 4.4 se muestra la influencia del pH del despojo en la corriente A₁₂ sobre los porcentajes de cargado de zinc en el despojo.

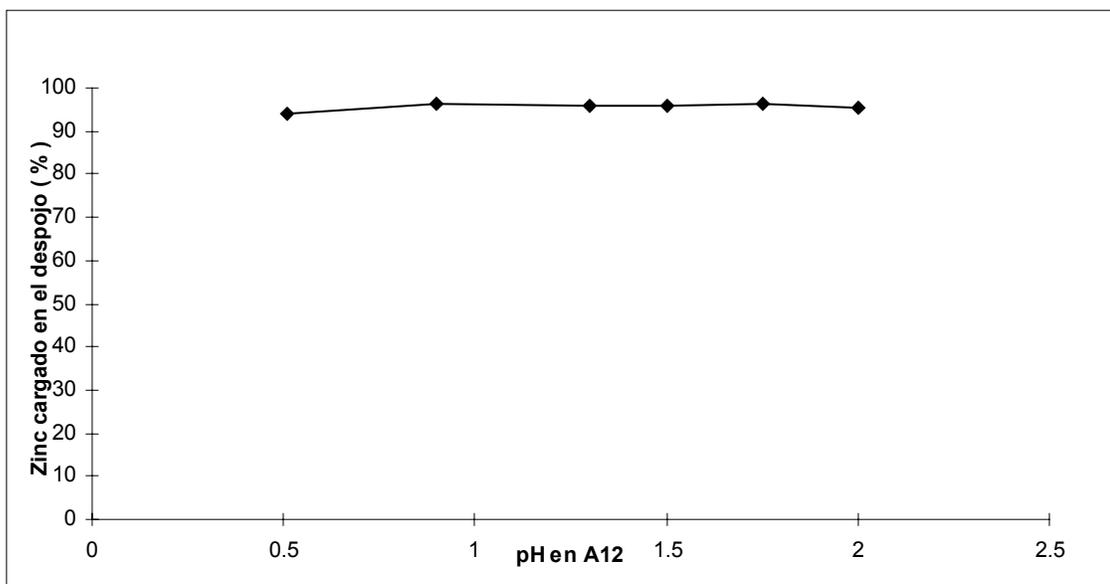
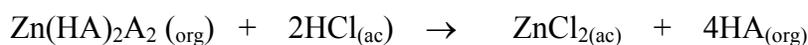


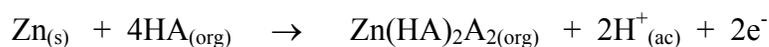
Figura. 4.4 Porcentajes de zinc en el despojo galvánico en función del pH del despojo en la corriente A₁₂.

La figura 4.4 muestra que una vez que da inicio el proceso y hasta que este concluye, los porcentajes de zinc presentes en el reactor de despojo se mantienen constantes durante todo el rango de valores de pH estudiados.

Reacción para el cargado de zinc en el despojo:



Como se observa en la reacción anterior, los porcentajes que se obtienen durante la etapa de cargado de zinc en el despojo, dependen de la presencia de este elemento en las disoluciones orgánicas de entrada y salida, así como también del pH del ácido despojante. Sin embargo, se esperaría que con el aumento gradual del pH, el sistema se desplazara hacia la formación de productos aumentando considerablemente estos porcentajes, dejando a su vez, a la corriente orgánica de salida del despojo O₂, sin la presencia de zinc. El hecho de que estos porcentajes se mantengan casi constantes a lo largo de los experimentos, puede explicarse a la presencia del alambre de zinc el cual fue utilizado como reductor, por medio de la semireacción de oxidación;



En donde se puede observar que la disolución orgánica que se obtiene como producto, nuevamente se encuentra cargada con zinc, haciendo posible estos resultados.

4.8 Índice estequiométrico.

En la figura 4.5 se muestra la influencia del pH del despojo en la corriente A_{12} sobre el índice estequiométrico.

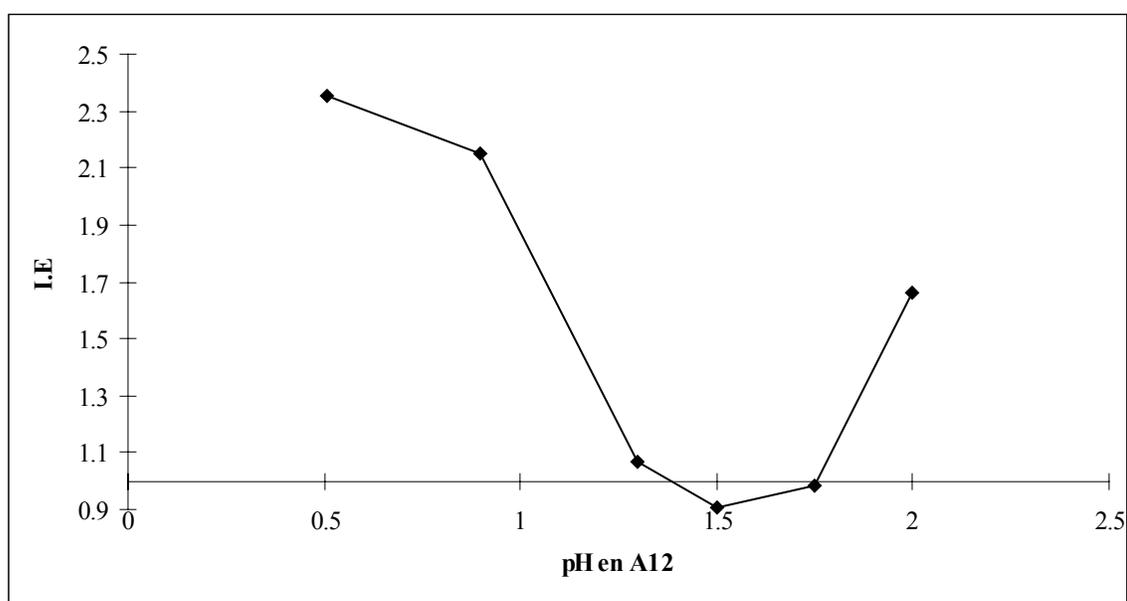


Figura 4.5 Índice Estequiométrico en función del pH del despojo en la corriente A_{12} .

En la figura 4.5 se muestra que el comportamiento que sigue el índice estequiométrico es una tendencia a ir disminuyendo a valores de pH mayores de 0.5, mientras que al ubicarse el pH en 1.5, esta curva encuentra un punto mínimo, para después aumentar gradualmente en el rango de valores de pH analizados. Estos resultados indican que cuando inician los experimentos, el proceso necesita más del doble de la cantidad estequiométrica de reductor de zinc para llevar a cabo el despojo galvánico en el rango de valores de pH de 0.5 a 1.2, mientras que en el rango de valores de entre 1.3 y 1.8 se observa que la cantidad de reductor necesaria para satisfacer el despojo, se acerca a la cantidad teórica o estequiométrica la cual es cercana a la unidad.

Con lo anterior se puede señalar que si bien se buscan condiciones en el proceso que optimicen el consumo de reductor, en este último rango de valores de pH de la corriente A₁₂ se generan.

4.9 Índice de separación hierro-zinc.

En la figura 4.6 se muestra la influencia del pH del despojo en la corriente A₁₂ sobre el índice de separación hierro-zinc.

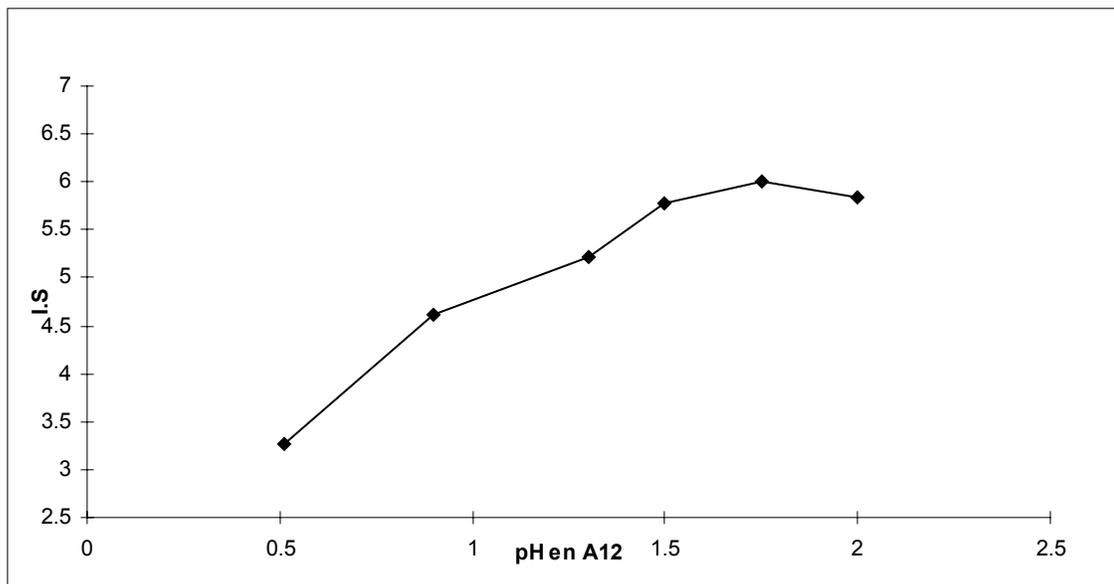


Figura 4.6 Índice de separación hierro-zinc en función del pH del despojo en la corriente A₁₂.

En la figura 4.6 se observa que el índice de separación hierro-zinc muestra una tendencia a ir en aumento conforme se eleva el pH en un rango de valores de 0.5 a 1.8. También, parece ser que dicha tendencia se invierte para dar lugar a valores en el índice de separación que son menores si se aumentara aún más el rango de valores de pH que los que han sido estudiados.

Ya que el índice de separación se define como la relación de separación que existe entre el hierro y el zinc, los resultados muestran que al incrementarse el pH durante el proceso, dicha separación aumenta debido a la gran concentración de hierro con que termina la corriente A₁₂ y la alta concentración de zinc con la cual sale del reactor de despojo la corriente orgánica O₂.

Por otra parte, mientras que la cantidad de hierro en esta corriente orgánica disminuye, la presencia de zinc en la corriente A₁₂ también sigue el mismo comportamiento.

Este fenómeno se puede explicar a través de la ecuación siguiente:

$$\log D = \log K + n \log [HR] + npH$$

Esta ecuación relaciona el coeficiente de distribución con el pH e indica que la extracción se ve afectada por el pH de la solución, así como por la naturaleza del agente de extracción y el metal. En este sentido, al encontrar que el índice de separación es mayor cuando el pH del despojo en la corriente A₁₂ aumenta, se debe al desplazamiento del equilibrio en dicha reacción.

5 CONCLUSIONES

1. La elección de un pH adecuado para el proceso depende de las condiciones que se busquen en la práctica, es decir, si se requiere encontrar un rango de valores de pH en donde la cantidad de hierro cargado sea la mayor posible, dicho rango se encuentra ubicado entre 0.9 y 1.5. De la misma forma, si se desea encontrar la mayor cantidad de hierro en el despojo para satisfacer el enriquecimiento de hierro en la corriente de producto A_{12} , la mejor elección será un rango de valores de entre 0.5 y 1.3. Por otra parte, si lo que se desea es tener altos porcentajes de zinc despojados en el cargado para el enriquecimiento gradual con este metal en la fase acuosa A_3 , la opción viable será elegir valores de pH desde 1.5 y mayores.

Con lo que respecta al índice estequiométrico y el índice de separación entre hierro y zinc, el rango de valores de pH adecuados se encuentra entre 1.3 y 1.8

2. Mediante el proceso de despojo galvánico ocurre la eliminación de hierro y un enriquecimiento de zinc en el electrolito impuro, y esto puede redundar en beneficio para el proceso hidrometalúrgico.

3. La utilización de zinc como reductor y ácido clorhídrico como disolución despojante en el proceso de despojo galvánico es una alternativa más para la eliminación de hierro en electrolitos de zinc.

4. Es posible obtener un licor de hierro con concentración tan alta como 145 g/L, el cual es más aprovechable que el precipitado de jarosita que actualmente se produce.

5. El despojo galvánico es una técnica que no presenta efectos negativos sobre el medio ambiente, y mediante la cual se obtiene un producto en la corriente de despojo comercialmente aprovechable como es el caso del cloruro ferroso.

6 BIBLIOGRAFÍA.

1. D. de Juan y L.J Lozano. La extracción con disolventes aplicada al tratamiento de los residuos de la hidrometalurgia del zinc. Rev. Metal. CENIM, vol. 28 (1992). Num. 3. pp 178-172.
2. S. Amer. Aplicaciones de la extracción con disolventes a la hidrometalurgia. Rev. Metal. CENIM , vol. 16 (1980). Num. 5. pp 291-298.
3. J. A. Barrera G., T. J. O’Keefe*, A.Ortega R., J. B. Hernández M., A. Ingalls c. Effect of pH on the continuos flow galvanics stripping of iron. XII Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva. Morelia Mich., 2002. pp 100-109.
4. J. A. Barrera G., T. J. O’Keefe*, A.Ortega R., J. B. Hernández M., A. Ingalls c. Hematite production from a zinc electrolyte by galvanic stripping and pyroconversion.
5. C.M. Chang., T. J. O’Keefe. Review of the galvanic stripping process for use in treating oxidized metal wastes. University of Missouri-Rolla., Rolla. Missouri, USA.
6. A.R. Burkin. Topics in non-ferrous extractive metallurgy. Published for Society of Chemical Industry by Blackwell Scientific. Oxford London Edinburgh Melbourne.
7. Barrera-Godínez, J. A. and O’Keefe, T. J. A continuous flow evaluation of the galvanic stripping process. Sep. Sci. Tech. 34(12) pp 2395-2405, 1999.
8. Pehlke, Robert D. Unit processes of extractive metallurgy. Elsevier U.S.A. 1982 pp 194-196