

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**INFLUENCIA DE LA RELACIÓN VOLUMÍNICA DE ACUOSO A ORGÁNICO EN LA  
RECUPERACIÓN DE CLORURO FERROSO MEDIANTE DESPOJO GALVÁNICO**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

**PRESENTA**

**MANUEL SILVERIO OVIEDO CASTAÑEDA**

**MÉXICO, D.F.**

**2010**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: Leopoldo Rodríguez Reyes

**VOCAL:** Profesor: Antonio Huerta Cerdán

**SECRETARIO:** Profesor: José Antonio Barrera Godínez

**1er. SUPLENTE:** Profesor: Juan Genescá Llongueras

**2° SUPLENTE:** Profesor: Rosa Elva Rivera Santillán

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:** EDIFICIO D. FACULTAD DE QUÍMICA,

UNAM, CAMPUS CU

**ASESOR DEL TEMA:** DR. JOSÉ ANTONIO BARRERA GODÍNEZ

**SUSTENTANTE:** MANUEL SILVERIO OVIEDO CASTAÑEDA

*Dedicatoria*

*A mis padres con su ejemplo y apoyo,*

*A Bere, mi esposa, su confianza, comprensión y amor.*

Agradecimientos:

A la UNAM, por haberme dado la oportunidad de formar parte de la comunidad universitaria.

A mis maestros en Facultad de Química, por sus invaluable enseñanzas.

Al Dr. José Antonio Barrera Godínez por el apoyo brindado en la elaboración de este trabajo.

A los miembros del H. jurado por sus observaciones.

A mis compañeros de carrera que colaboraron en la realización del presente trabajo.

A DGAPA-UNAM por el apoyo a través del proyecto "Generación de óxido férrico a partir de electrolitos impuros de zinc" IN106509-3 2008-9.

Profundo agradecimiento a papá por todo su apoyo.

A mis hermanas: Mariel y Paola.

A mi abuelita..., en particular: por su bendición.

A todos aquellos que de alguna forma colaboraron en la realización de este proyecto.

A mis mejores amigos, ustedes saben quienes son, que me recordaron mi compromiso con la tesis.

## Tabla de contenido

Resumen.....	i
Lista de tablas.....	iv
Lista de figuras.....	v
<b>1 Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1 Eliminación del hierro .....	2
1.2 Despojo galvánico .....	5
<b>2 Objetivos .....</b>	<b>6</b>
<b>3 Antecedentes .....</b>	<b>7</b>
3.1 Fundamentos de la extracción por solventes y campos de aplicación.....	7
3.2 Definiciones.....	7
3.3 Extracción líquido-líquido en Hidrometalurgia.....	8
3.4 Extracción.....	10
3.5 Extractantes ácidos organofosforosos.....	11
3.6 El despojo galvánico.....	12
3.7 Curvas de extracción y despojo.....	13
3.7.1 Extracción.....	13
3.7.2 Despojo.....	13
3.7.3 Concentración del extractante.....	14
3.8 Respuesta del proceso.....	14
3.8.2 Porcentaje de extracción de hierro en el paso del cargado.....	14
3.8.3 Porcentaje de hierro despojado.....	15

3.8.4	Índice estequiométrico.....	15
3.8.5	Rapidez de despojo galvánico.....	17
<b>4</b>	<b>Procedimientos experimentales.....</b>	<b>18</b>
4.1	Reactivos y solventes utilizados en el despojo galvánico continuo.....	18
4.1.1	Ácido clorhídrico.....	18
4.1.2	Ácido di(2-etil-exil)fosfórico.....	18
4.1.3	Agua.....	18
4.1.4	Solvente.....	18
4.1.5	Acero.....	19
4.1.6	Gas nitrógeno.....	19
4.2	Fases y soluciones.....	19
4.2.1	Fase acuosa portadora de hierro para el cargado.....	19
4.2.2	Fase orgánica.....	20
4.2.3	Fase acuosa despojante.....	20
4.2.4	Solución controladora de pH.....	20
4.2.5	Fase sólida reductor.....	20
4.2.6	Soluciones buffer.....	20
4.3	Dispositivo experimental.....	20
4.3.1	Diagrama de flujo del proceso.....	20
4.3.2	Dispositivo experimental.....	21
4.3.3	Descripción de reactores y asentadores.....	22
4.3.3.1	Reactor para el cargado.....	22
4.3.3.2	Asentador del cargado.....	23
4.3.3.3	Reactor para el despojo galvánico simultáneo.....	24
4.3.4	Agitadores.....	25
4.3.5	Bombas y mangueras.....	26

4.3.6	Calentador y calefactor del baño.....	26
4.3.7	Controlador de pH.....	26
4.3.8	Válvulas.....	26
4.4	Variables de operación y su control.....	26
4.4.1	Temperatura.....	26
4.4.2	Atmósfera.....	26
4.4.3	Nivel de fluidos.....	27
4.4.4	Adición de reductor.....	27
4.4.5	Potencial de hidrógeno (pH) de despojo.....	27
4.5	Procedimiento de preparación del experimento.....	27
4.5.1	Llenado de reactores y asentadores.....	27
4.5.2	Calibración de bombas.....	27
4.5.3	Calibración de pH.....	28
4.6	Condiciones de operación.....	28
4.6.1	Variables de operación.....	28
4.6.2	Condiciones de flujo.....	28
4.7	Arranque y operación del dispositivo experimental.....	29
4.7.1	Secuencia de encendido de aparatos.....	29
4.7.2	Operación del dispositivo experimental.....	29
4.7.3	Estado Estable.....	30
4.7.4	Número de experimentos.....	30
4.7.5	Muestreo.....	30
4.7.6	Conclusión del experimento.....	30
4.8	Análisis de las muestras.....	31
4.8.1	Concentraciones.....	31
<b>5</b>	<b>Resultados y discusión.....</b>	<b>32</b>

5.1 Concentración de hierro.....	33
5.2 Porcentaje de hierro extraído en el paso del cargado.....	34
5.3 Porcentaje de hierro despojado.....	36
5.4 Índice estequiométrico.....	37
5.5 Rapidez de despojo galvánico.....	37
<b>6 Conclusiones.....</b>	<b>39</b>
6.1 Recomendaciones.....	39
<b>Bibliografía.....</b>	<b>40</b>

# Resumen

El zinc es un metal con importantes y diversas aplicaciones. La materia prima para su producción es un mineral de tipo sulfuro que contiene principalmente zinc, seguido de hierro, cobre y cadmio entre otros elementos. En México la producción de zinc se lleva a cabo mediante el proceso hidrometalúrgico, asimismo México se ubica entre los principales productores de zinc y a nivel mundial ocupó el 9º lugar en la producción de zinc durante 2002. Su obtención por vía hidrometalúrgica a partir del concentrado del mineral sulfuro, requiere de una secuencia de procesos: una tostación para convertir el sulfuro a un compuesto óxido, seguido de una lixiviación con finalidad de transformar el óxido a una solución acuosa apropiada para la obtención de zinc por electrobeneficio. La tostación y lixiviación no son suficientes para eliminar los componentes secundarios del mineral, en particular el hierro. Durante el electrobeneficio el hierro presente en la solución tiene efectos adversos lo que hace indispensable minimizar la cantidad de este en la solución. Se han desarrollado procesos con finalidad de eliminar el hierro, tales como: la producción de jarosita, hematita o goethita. La producción de jarosita es el más utilizado, sin embargo su producción requiere de depósitos especialmente diseñados para su almacenamiento ya que contiene elementos valiosos y/o tóxicos y que son contaminantes del suelo.

Se ha señalado al proceso de despojo galvánico simultáneo a flujo continuo como una alternativa a la producción de jarosita para eliminar el hierro del producto del lixiviado. En este trabajo se extrajo el hierro de una solución fuertemente ácida mezclada en proporción 1:1 con el licor de lixiviación neutra del calcinado y electrolito agotado proveniente de la electrólisis a una fase orgánica con ácido di(2-etil-exil)fosfórico como extractante, diluido en un solvente orgánico comercial. Se llevó a cabo el despojo del hierro de la fase orgánica a una fase acuosa compuesta de ácido clorhídrico, acoplando una reacción de reducción y utilizando acero como reductor. El proceso se realizó a un pH en el despojo de 1.75 y a una temperatura de 40°C. El efecto que distintas relaciones acuoso/orgánico de despojo tuvieron en el proceso fueron estudiados, estimando la eficiencia del proceso calculando el porcentaje de hierro extraído, el porcentaje de hierro despojado, el índice estequiométrico y la rapidez de despojo galvánico. La extracción y el despojo del hierro se llevaron a cabo eficientemente. El efecto que diferentes relaciones de acuoso a orgánico de despojo tuvo en el proceso se muestra en los resultados. Se obtienen porcentajes elevados de cargado de hierro utilizando relaciones volumínicas en la extracción,  $A/O_e$ , de 0.30 a 0.56. Sin embargo, la relación volumínica de despojo,  $A/O_d$ , tiene un efecto complejo sobre el porcentaje de despojo. El índice estequiométrico muestra valores mínimos, cercanos a 2.0, a relaciones acuoso a orgánico en el despojo,  $A/O_d$ , de 0.98 a 1.77. La rapidez de despojo galvánico muestra un mejor desempeño en relaciones  $A/O_d$  menores a 0.98. Por lo que se concluye que el despojo galvánico simultáneo a flujo continuo utilizando acero como reductor, ácido di(2-etil-exil)fosfórico diluido en un solvente orgánico y ácido clorhídrico como solución despojante es una alternativa viable para eliminar el hierro contenido en el electrolito de zinc.



# 1

---

## Introducción

El zinc ocupa el 24avo lugar en orden decreciente de abundancia en la corteza terrestre. Sus propiedades le confieren importantes usos, entre ellos la producción de lámina de acero galvanizada, de ánodos de sacrificio y como fuerte agente reductor en procesos químicos, entre otras aplicaciones [7].

A nivel mundial las reservas probadas de mineral de zinc se estiman en  $185.3 \times 10^6$  toneladas, de las cuales  $118.1 \times 10^6$  toneladas se consideran como potenciales. El país con la mayor cantidad de reservas de este mineral es Canadá con  $37.7 \times 10^6$  toneladas, lo que equivale a un 20.3% de las reservas probadas de mineral de zinc [7]. México con  $3.6 \times 10^6$  toneladas (1.9%) ocupa el 3er lugar en orden decreciente en cantidad de reservas de mineral de zinc en el mundo.

El mineral de zinc más importante hoy en día y probablemente la única mena de la cual se puede extraer el zinc es la blenda de zinc (ZnS). La composición teórica de la blenda de zinc ZnS es: 67.09% Zn y 32.91% azufre. La impureza más importante es el sulfuro de hierro FeS, el cual se encuentra siempre presente a concentraciones de entre 0.3 y 20%. Los sulfuros de Pb, Cd, Mn y Cu se encuentran presentes con frecuencia. El cadmio, plata, plomo y cobre son subproductos importantes en la extracción de la mena de zinc. La blenda de Zinc también contiene frecuentemente pequeñas cantidades de As, Sn, Bi, Co, Hg, In, Tl, Ga y Ge. Presenta también Ag y con frecuencia Au [7].

La producción de zinc por vía pirometalúrgica y por vía electrolítica requiere de materia prima en estado oxidado (calcinado), por lo que los concentrados sulfurados deben ser tratados para la extracción del metal mediante tostación. Este proceso remueve el azufre(S) y convierte el sulfuro (ZnS) a óxido (ZnO).

La producción de zinc por vía hidrometalúrgica (electrólisis) de soluciones de sulfato de zinc en ácido sulfúrico diluido ha experimentado un crecimiento sin paralelo en décadas recientes. Aproximadamente el 80% de la producción total mundial se efectúa siguiendo este proceso; sin embargo, aún se requiere resolver

problemas, principalmente en lo referente a la producción de soluciones electrolíticas puras apropiadas para llevar a cabo este proceso [7].

En México, en el año 1999, se produjeron 101,000 toneladas y 129,000 toneladas de zinc en barra por las fundidoras ubicadas en San Luis Potosí y Torreón respectivamente. En ambos estados mediante el proceso electrolítico [13].

A nivel mundial la producción de zinc en el año 2002 fue de  $9.502 \times 10^6$  toneladas. En ese mismo año México ocupó el 9º lugar en la producción mundial de zinc metálico [12].

En su reporte anual 2008 una de las dos principales compañías mexicanas productora de metales no ferrosos señala que produjo: 175,958 toneladas de zinc catódico y 79,458 toneladas de zinc en lingote durante 2008 [11].

La producción electrolítica de zinc comprende las siguientes etapas:

- a) Tostación
- b) Lixiviación
- c) Purificación del licor
- d) Electrólisis
- e) Fusión y vaciado

El problema principal en la lixiviación y la purificación del licor es la separación hierro-zinc. En un inicio la lixiviación se llevaba a cabo procurando evitar un exceso en la cantidad de ácido. Entonces, el calcinado y el ácido (electrolito agotado del electrobeneficio), se añadían simultáneamente a los tanques de lixiviación y la cantidad de ácido agregada era exactamente la requerida para disolver el óxido de zinc. Esto solo permitía procesar concentrados con un contenido de hierro inferior a 3%. Sin embargo como resultado del proceso de tostación, parte del zinc en el calcinado se encuentra en forma de ferritas de zinc ( $ZnFe_2O_4$ ) que solo se pueden disolver a mayores concentraciones de ácido (50-150 g  $H_2SO_4/L$ ). Una mayor recuperación de zinc y de otras impurezas valiosas tales como cobre y cadmio requiere del uso de mayores concentraciones de ácido en el proceso de lixiviación. En consecuencia es forzoso realizar una

disolución del hierro completa. Y dado que el hierro interfiere en la electrodeposición aún a bajas concentraciones, esta impureza debe de ser eliminada de la solución de sulfato de zinc obtenida antes de la electrólisis.

## 1.1 Eliminación del hierro

A nivel industrial se conocen cuatro procesos para remover el hierro de la solución de lixiviación mediante su precipitación [7].

El primer proceso en aplicarse fue la precipitación del hidróxido de hierro. Actualmente este proceso ha sido sustituido por otros procesos como el de la jarosita debido a la baja recuperación de zinc (85-88%). En este proceso, durante la lixiviación continua de los calcinados de óxido de zinc, se logra la precipitación de hierro como hidróxido. La precipitación de hierro ocasiona que el arsénico, germanio y zinc sean adsorbidos o coprecipitados y que el calcinado utilizado durante la neutralización no pueda ser sujeto a una lixiviación ácida caliente ulterior lo que reduce la recuperación de zinc.

Los otros tres métodos de precipitación del hierro son los de: jarosita, goethita o hematita. Los cuales permiten llevar a cabo una filtración posterior.

En el proceso para remover hierro mediante jarosita<sup>1</sup> se precipita un compuesto de Fe (III) de tipo  $X(Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ . Se desarrolló entre 1960 y 1965 de forma independiente en varias plantas productoras de zinc alrededor del mundo [7]. Las ventajas de remover el hierro como precipitados de jarosita en comparación con los precipitados de hidróxido de hierro radica en que los primeros son prácticamente insolubles en ácido sulfúrico, tienen un alto contenido de hierro, de tal forma que la cantidad de precipitado formado es menor, y adicionalmente tienen buenas propiedades de filtración. Sin embargo, los precipitados de jarosita adsorben las impurezas dañinas de forma muy efectiva, por lo que el efecto de purificación del proceso es muy apreciado.

A nivel mundial el proceso de precipitación de jarosita ha reemplazado al proceso de precipitación de hidróxido de hierro. Sin embargo existen problemas ocasionados por el hecho de que la jarosita contiene zinc soluble e impurezas que requiere necesariamente que el residuo de jarosita deba ser depositado en sitios especialmente diseñados para almacenar residuos [7].

El proceso para precipitar hierro como goethita es similar al proceso de la jarosita. Ofrece la ventaja sobre el proceso de jarosita de que la cantidad de residuo que hay que depositar es considerablemente menor [7], la cantidad de zinc que se obtiene es similar en comparación con el proceso de jarosita, la cantidad de cobre es menor (80% en lugar de 90%) y la cantidad de plata es mayor (96% en lugar 90%). La goethita que contiene de 40-45% de hierro no puede ser utilizada en altos hornos ya que contiene pequeñas cantidades de sulfatos básicos.

El proceso para remover hierro mediante la formación de hematita se desarrolló para disponer de residuos con un contenido de hierro a un costo moderado y sin ocasionar problemas ecológicos. El hierro se obtendría como un producto y no se requeriría de terrenos diseñados con el propósito de almacenar residuos. Sin embargo, lo costoso y la complejidad de la tecnología implicada en el proceso han restringido su uso.

Los procesos descritos con anterioridad requieren del acondicionamiento de sitios especialmente diseñados para almacenar el residuo o del uso de tecnología compleja.

En el año 2000 se llevó a cabo una encuesta a 22 plantas productoras de zinc alrededor del mundo [13]. En la tabla 1.1 se muestran las plantas productoras de zinc que participaron en la encuesta y el país al que pertenecen.

<sup>1</sup> En la fórmula de la jarosita X puede ser reemplazado por otros componentes ( $H_3O^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  o  $NH_4^+$ ).

Tabla 1.1 Plantas productoras de zinc que participaron en la encuesta llevada a cabo en el año 2000 [13].

Sumitomo Metal Mining	Japan
Korea Zinc,	Korea
Kidd Metallurgical Division	Canada
Pasminco	Australia
Shaogun Smelter	China
Industrial Minera	Mexico
Doe Run	Peru
Outokompu Zinc	Finland
Zinc Corporation	South Africa
Portovesme,	Italy
JSC Chelyabinsk	Russia
KCM	Bulgaria
Hachinohe	Japan
Binani Zinc	India
Toho Zinc	Japan
Cominco	Canada
Pasminco-Clarksville	USA
Big River Zinc	USA
Hudson Bay Mining & Smelting	Canada
Canadian Electrolytic Zinc	Canada

La encuesta reveló que después de la lixiviación, entre los métodos para eliminar el hierro, el proceso de la jarosita es el de mayor uso [13]. En la figura 1.1 se muestran los métodos de eliminación de hierro utilizados.

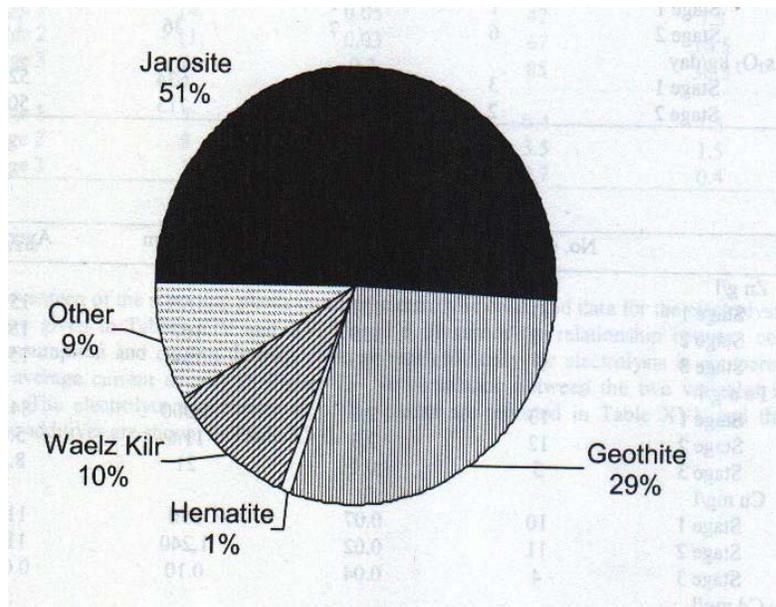


Figura 1.1 Procesos utilizados para remover el hierro [13]

## 1.2 Despojo galvánico

Una alternativa diferente a los procesos mencionados, es el proceso del despojo galvánico. Es una técnica moderna para remover el hierro de las soluciones [10]. El despojo galvánico es una variante de la extracción por solventes (distribución líquido-líquido); proceso que entre otras aplicaciones se utiliza para la separación de sales metálicas de menas con baja concentración del metal de interés [6]. A diferencia de una extracción por solventes convencional, en el paso del despojo por ácido clorhídrico se incluye una reacción electroquímica, que es la reducción del ión férrico a ferroso, misma que se puede llevar a cabo con hierro (chatarra de acero) como reductor. Dicha

reacción controla el proceso y se obtiene hierro como cloruro. La sal de hierro que se obtiene es susceptible de piroconvertirse a un óxido de hierro mediante una reacción endotérmica con agua y aire, produciendo óxido de hierro útil para la industria siderúrgica [5]. Lo anterior hace al proceso ecológicamente más aceptable para remover el hierro del licor de la lixiviación del calcinado. Adicionalmente la tecnología implicada en la piroconversión es de menor complejidad.

Del proceso de despojo galvánico se han estudiado algunos aspectos, como la elección del solvente más adecuado para llevar a cabo la extracción[6], o

el intervalo de valor de pH sobre el que se puede llevar a cabo la extracción de hierro de una solución con sulfatos utilizando un extractante ácido organofosfórico como el D2EHPA cuya fórmula empírica es:  $C_{16}H_{35}O_4P$  [8] y otros estudios.

Otra variable del proceso de despojo galvánico que controla el proceso y que no se ha estudiado a profundidad es la relación acuso a orgánico en el despojo  $(A/O)_d$ . El estudiar esta variable permite conocer mejor el proceso para favorecer su implantación en la industria.

# 2

---

## Objetivos

De acuerdo con los argumentos expuestos en el capítulo anterior se plantea como objetivo de este trabajo conocer el efecto de la relación volumínica acuoso a orgánico durante el despojo galvánico  $(A/O)_d$  sobre las variables que miden el desempeño del proceso del despojo galvánico: por ciento de extracción, por ciento de despojo, índice estequiométrico y velocidad de despojo; mediante pruebas de carga descarga en un dispositivo de laboratorio a flujo continuo.

Se sustenta como hipótesis que al incrementar el flujo de fase acuosa despojante al paso del despojo en corridas experimentales se observará una mejora en las variables que miden el desempeño del proceso.

# 3

---

## Antecedentes

### 3.1 Fundamentos de la extracción por solventes y campos de aplicación.

Extracción líquido-líquido o extracción por solventes es un proceso de separación que se fundamenta en la distribución diferente de los componentes a ser separados entre dos fases líquidas. Depende de la transferencia de masa del componente a ser extraído de una primer fase líquida a una segunda [6].

Entre los estados físicos existe un límite de fase que hace posible separar las fases. En un sistema de dos líquidos inmiscibles ó sólo parcialmente miscibles, diferentes solutos, son distribuidos eventualmente entre los dos disolventes [8].

Debido a las fuerzas intermoleculares entre distintos solventes existe inmiscibilidad de una solución en otra. Esta inmiscibilidad favorece el hecho de que un soluto se pueda distribuir entre dos líquidos inmiscibles.

La falta de miscibilidad pone de manifiesto la existencia de una frontera de fases. Diferentes solutos poseen diferentes grados de solubilidad en diferentes solventes debido a variaciones en las fuerzas de interacción entre las moléculas de soluto y las moléculas de solvente.

Existen dos tipos de procesos para lograr separación de componentes de un compuesto que lo contiene:

- Separaciones al no equilibrio, por ejemplo en el proceso de destilación.
- Separaciones al equilibrio al pasar de un estado físico de la materia a otro.

La distribución de un soluto depende de su preferencia por uno u otro líquido lo que está muy relacionado con la solubilidad en cada uno de ellos [8]. En una solución las partículas que conforman el soluto (moléculas, iones) interactúan con las partículas del solvente y considerando que si las partículas del soluto se encuentran en una concentración lo suficientemente alta también interactúan con otras partículas del soluto. Estas interacciones juegan un papel importante en la distribución de un soluto entre dos estratos líquidos en sistemas de distribución líquido-líquido. Normalmente están comprendidas una sustancia orgánica y una sustancia acuosa.

**3.2 Definiciones.** Debe hacerse una distinción entre componentes, corrientes y fases (Ver fig 3.1). Las *corrientes* y las *fases* están compuestas de sustancias individuales que son los componentes [6]. Las fases son corrientes líquidas que se encuentran en equilibrio una con otra. En una extracción generalmente están comprendidos más de tres componentes. Para hacer la descripción del

problema más simple, se definen *componentes clave*. La *alimentación* en una extracción líquido-líquido es la solución que contiene los componentes a ser separados.

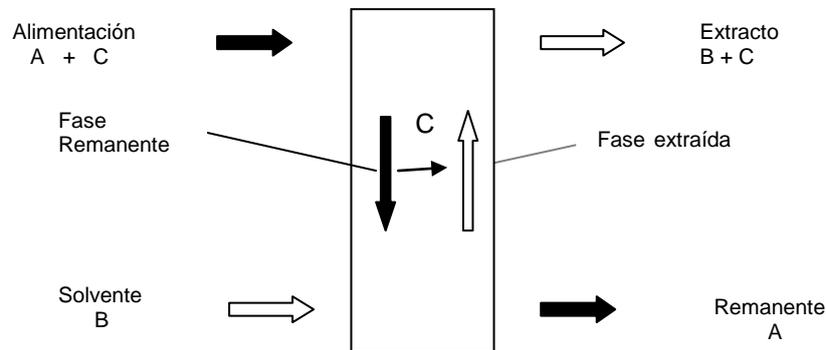


Figura 3.1 Principios de extracción-corrientes, fases y componentes

El componente llave de esta fase líquida (la fase de la que se extrae el soluto) se denomina A, la sustancia transferida (el *soluto*) es C. El (*extracción*) *solvente* es el líquido añadido al proceso para extraer la sustancia C de la alimentación. El solvente puede ser el componente puro B, pero usualmente contiene pequeñas cantidades de C y A. La fase solvente que sale del *extractor* es el *extracto*. El extracto contiene primordialmente B y el componente extraído C pero también pequeñas cantidades de A. El *remanente* es la fase líquida que queda de la alimentación después de haber sido puesta en contacto con el solvente de extracción; está compuesta principalmente de A, pero generalmente pequeñas cantidades del componente extraído C y del solvente B [6].

### 3.3 Extracción líquido-líquido en Hidrometalurgia

El uso de la extracción líquido-líquido como operación unitaria en hidrometalurgia se extiende en la actualidad a la producción de una amplia gama de metales a partir de igual número de materiales que sirven como alimentación al proceso. Estos incluyen menas de baja concentración, chatarra, desecho y soluciones acuosas diluidas [6].

La industria nuclear motivó el desarrollo en los trabajos pioneros en la extracción por solventes llevados a cabo alrededor de 1940 en la extracción de uranio de sus menas y posteriormente la recuperación de plutonio y uranio de combustible gastado de reactores nucleares. La necesidad de obtener metales con elevada pureza llevó al desarrollo de procesos específicos para la recuperación de metales de alto valor y la separación de los elementos conocidos como tierras raras: zirconio, hafnio y niobio-tántalo. Gradualmente la tecnología tuvo aplicaciones en la recuperación de metales de transición como vanadio, cobalto y níquel, de menor valor pero no por eso menos importantes. Sin embargo muchos de estos procesos fueron confinados a operaciones relativamente pequeñas.

Solo después de la producción de reactivos acídicos quelantes fue que la extracción líquido-líquido se hizo económicamente viable para la extracción

de metales por toneladas tales como el cobre; grandes plantas para la recuperación de este metal operan en la actualidad en varios países. La extracción líquido-líquido es comúnmente una alternativa económica a la pirometalurgia, en especial cuando el beneficio físico (p. ej. trituración, molienda, seguido de separación por densidades o flotación) de la mena para proveer de un concentrado adecuado para su fusión es difícil. La lixiviación de la mena para proveer de una alimentación acuosa a una planta de extracción líquido-líquido es una alternativa atractiva. El metal que se extrae puede ser concentrado mediante un ajuste adecuado de los flujos líquidos relativos y posteriormente ser recuperado económicamente de la solución acuosa diluida.

Un diagrama de flujo típico para la extracción de un metal contenido en una solución acuosa se muestra en la figura 3.2. La alimentación acuosa se pone en contacto con la fase orgánica por medio de equipos adecuados para llevar a cabo el contacto. Después de la separación, la fase orgánica se pone en contacto con otra fase acuosa para regresar el metal a una forma adecuada para su recuperación mediante un proceso adecuado; p. ej. precipitación o electrólisis. Idealmente, se observa que el diagrama de flujo consiste de tres ciclos de recirculación interconectados con una regeneración en planta de todos los químicos requeridos por el proceso. Un ejemplo sería para el caso de menas oxidadas de cobre con baja concentración: llevar a cabo la lixiviación en terreros seguido de una extracción por solventes y finalmente una electrólisis.

La fase orgánica típicamente consiste de un extractante disuelto en un hidrocarburo usado como diluyente. El hidrocarburo es generalmente requerido porque a pesar de que el uso del extractante por sí solo es ventajoso en términos de la cantidad de metal transferido, los extractantes son elevadamente viscosos en su estado puro. Esta viscosidad retarda la transferencia de masa e inclusive provoca la precipitación de los complejos metálicos extraídos [6].

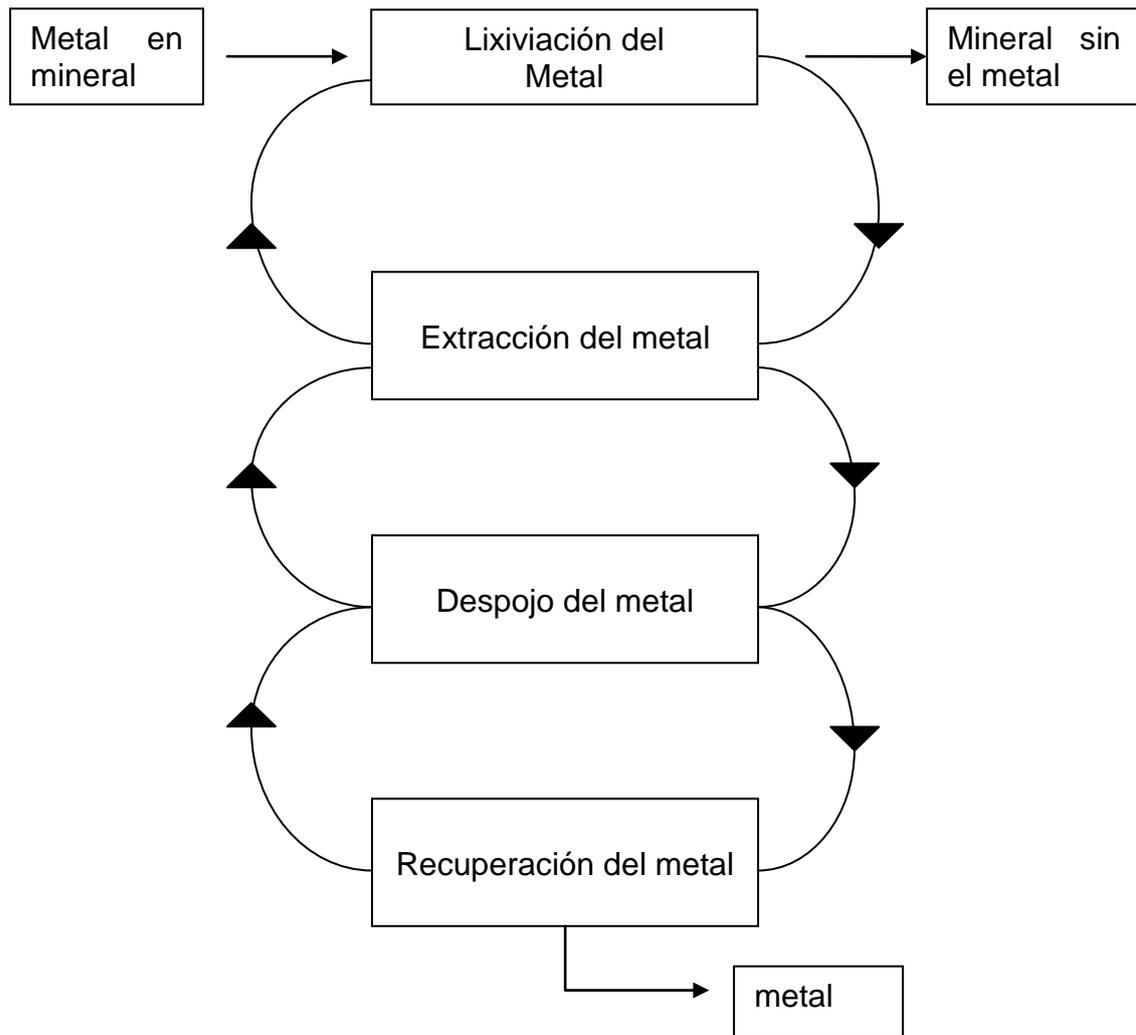


Figura 3.2 Representación esquemática de un circuito de lixiviación-extracción por solventes-electrólisis

### 3.4 Extracción

La extracción por solventes se utiliza en la separación de sustancias orgánicas como también de inorgánicas [8]. Los compuestos orgánicos son usualmente lipofílicos (se disuelven con facilidad en compuestos orgánicos) e hidrofóbicos (no les gusta el agua). Para las sustancias inorgánicas y en particular para los metales, la situación es típicamente la opuesta (son lipofóbicos e hidrofílicos).

Para extraer sustancias inorgánicas estos se deben acondicionar lipofílicos mediante reacción con compuestos orgánicos, formadores de complejos orgánicos, agente extractante o extractante. El proceso se describe como reacción extractiva (reacción de extracción). El extractante usualmente se diluye en un solvente orgánico.

Por lo que, para lograr la extracción deseada, se requiere de alguna modificación a estas especies hidrofílicas para volverlas hidrofóbicas [6]. La modificación se puede lograr mediante:

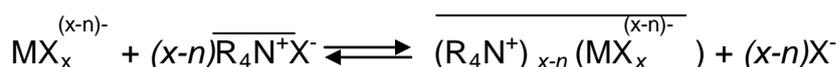
- 1) Formar un complejo del catión metálico con un anión apropiado para formar una especie neutra.
- 2) Formación de un complejo ion-par y
- 3) Reemplazar las moléculas de agua hidratadas con un extractante solvatante.

Estos tres procesos han llevado a la clasificación de extractantes como (1) *ácidos*, (2) *básicos* o *par-ion* y (3) *solvatantes*. Su modo de extracción se caracteriza por las siguientes reacciones, en las que las especies en fase orgánica se muestran con una línea superior.

Extractante ácido



Extractante ion-par



Extractante solvatante



Las reacciones se pueden hacer reversibles con facilidad mediante variación de las condiciones de experimentación por lo que las ecuaciones se representan al equilibrio.

### 3.5 Extractantes ácidos organofosforosos

Un tipo de extractantes ácidos son los organofosforosos [6]. Algunos son elegidos como extractantes para ciertos sistemas. Los tipos de extractantes se basan en los ácidos *organofosfóricos*  $(RO)_2PO(OH)$ , *organofosfónicos*  $(RO)R'PO(OH)$ , y *organofosfínicos*  $R_2PO(OH)$  [6]. El extractante ácido di(2-ethylhexyl)fosfórico (D2EHPA) se encuentra entre los ácidos fosfóricos (organofosfóricos).

En la figura 3.3 se observa el porcentaje de extracción de varios metales en función del pH utilizando D2EHPA como extractante [8].

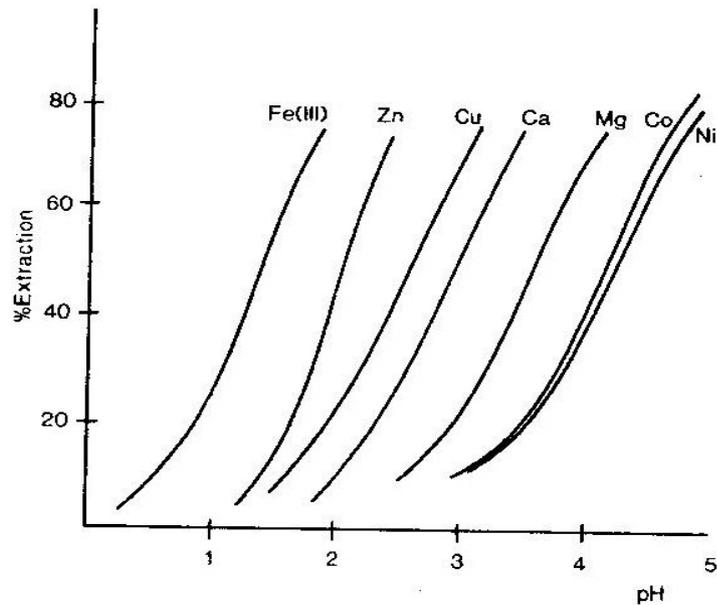
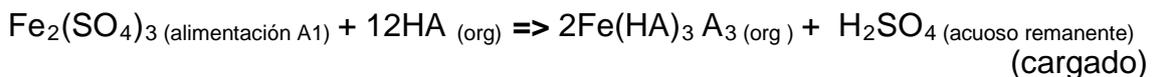


Figura 3.3 Porcentaje de extracción de varios metales en función del pH utilizando D2EHPA como extractante[8]

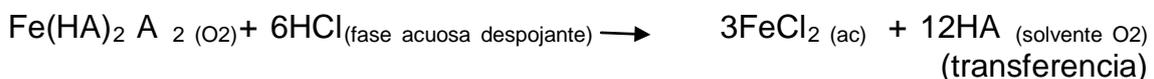
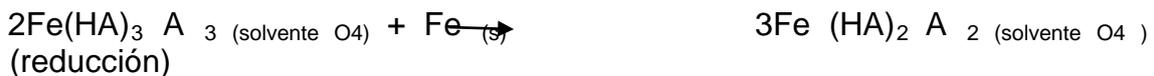
### 3.6 El despojo galvánico

Es una técnica moderna para remover el hierro de las soluciones del proceso hidrometalúrgico del zinc. Se obtiene hierro como una solución concentrada de una sal de hierro. El despojo galvánico es una variante de la extracción por solventes ya que incluye una etapa de cargado de la fase orgánica. Sin embargo, en el paso del despojo se incluye una reacción electroquímica, la cual controla el proceso. Para la eliminación del hierro contenido en el electrolito impuro de zinc, la reacción electroquímica es la reducción del ión férrico. Se puede llevar a cabo con hierro (chatarra de acero) o con zinc (granalla) metálico. Las reacciones químicas involucradas y los efectos de las principales variables se reproducen aquí [10]:

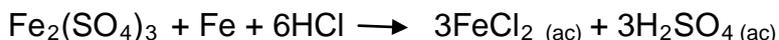


Se ha asumido que HA representa al ácido orgánico extractante y que la especie  $\text{Fe}(\text{HA})_3 \text{ A}_3$  se forma durante el cargado del orgánico con hierro cuando se remueve de la solución del electrolito impuro de zinc.

En el despojo galvánico a flujo continuo se da la reducción (con hierro) y la transferencia entre las fases



Al sumar las reacciones se tiene la reacción global de la extracción y el despojo galvánico:



### **3.7 Curvas de extracción y despojo**

#### **3.7.1 Extracción**

Una isoterma de extracción puede ser obtenida de dos formas. La primera implica la variación de la relación de fases acuosa y orgánica, la segunda comprende la fase orgánica con solución acuosa fresca hasta que se alcance el punto de saturación del solvente [8].

En el método de variación en la relación de fases, las relaciones de fases comúnmente utilizadas comprenden un intervalo que va de 1/10 a 10/1. Por ejemplo 10 ml de una fase acuosa conteniendo el metal y 100 ml de una fase orgánica (solvente) puestas en contacto hasta que se alcance el equilibrio. Esto se hace usualmente de forma mecánica. Una vez permitida la separación de las fases estas son separadas y analizadas para el metal o metales de interés. Es necesario remover trazas de solvente en el acuoso, y cualquier fase acuosa presente en la fase orgánica previo a su análisis. Esto se puede llevar a cabo centrifugando las fases o por filtración a través de papel filtro seco.

El mismo procedimiento es repetido, utilizando relaciones de fase de por ejemplo 1/5, 1/2, 1/1, 2/1, 5/1, y 10/1. Se debe enfatizar que el pH de equilibrio debe ser el mismo en todas las pruebas. Una forma de asegurar esto es revisar el pH de la fase acuosa después de equilibrar las fases, ajustar si es necesario mediante la adición de un ácido o una base, y luego agitar las fases nuevamente.

La determinación de una variación en la extracción de metal en función del pH se lleva de igual manera a como se describió líneas arriba salvo que el pH es deliberadamente variado en un intervalo apropiado. El coeficiente de extracción (E o log E) a cada valor de pH es calculado y graficado como una función del pH.

#### **3.7.2 Despojo.**

Los datos requeridos para la construcción de isotermas de despojo son obtenidos de una forma similar a aquellos de la extracción, excepto que el control de pH usualmente no se requiere. El procedimiento general se describe a continuación: el solvente cargado se pone en contacto con una solución despojante adecuada (ácido, base, etc.) a una relación de fases apropiada hasta alcanzar el equilibrio. La fase acuosa es posteriormente removida, solución fresca procedente de la extracción, es añadida a la fase orgánica y el procedimiento es repetido. Este proceso continua hasta que todo (o lo más que sea posible) de metal sea despojado de la fase orgánica. Un análisis del licor de despojo y cálculos de la concentración de metal en la fase orgánica posterior a cada despojo permite la construcción de isotermas de despojo.

### 3.7.3 Concentración del extractante

La concentración del extractante requerida para extraer un metal a una relación de fases adecuada dependerá esencialmente de la concentración del metal en la solución acuosa de alimentación. Por lo que concentraciones de metal bajas no requerirán elevadas concentraciones de extractante en el solvente. Por otro lado, elevadas concentraciones del metal en la alimentación probablemente requerirá elevadas concentraciones de extractante en el solvente, con objeto de mantener una relación de fases adecuada.

### 3.8 Respuesta del proceso

Una forma conveniente para analizar la eficiencia y viabilidad del despojo galvánico para recuperar hierro es expresando la concentración de hierro obtenida de los análisis como un cálculo de porcentaje de extracción de hierro en el paso de cargado, porcentaje de extracción en el despojo, del índice estequiométrico de la reacción química del proceso y de la rapidez de separación.

#### 3.8.2 Porcentaje de extracción de hierro en el paso del cargado.

Expresando la concentración de hierro en fase orgánica como:

$$[\text{Fe}]_{\text{org}} = [\text{Fe}]_{\text{en}}^{\text{ac}} - [\text{Fe}]_{\text{sal}}^{\text{ac}}$$

donde:

$[\text{Fe}]_{\text{org}}$  = concentración de hierro en fase orgánica (O4)

$[\text{Fe}]_{\text{en}}^{\text{ac}}$  = concentración de hierro en fase acuosa a la entrada (A1)

$[\text{Fe}]_{\text{sal}}^{\text{ac}}$  = concentración de hierro en fase acuosa a la salida (A3)

Para un sistema que alcanzó el equilibrio; con la concentración del soluto hierro en el solvente orgánico (g/l); y la concentración del soluto hierro en la solución de alimentación se tiene:

$$\text{Extracción de hierro cargado} = [\text{Fe}]_{\text{org}} / [\text{Fe}]_{\text{ac}}$$

donde:

$[\text{Fe}]_{\text{ac}}$  = concentración de hierro en fase acuosa a la entrada (A1)

Se define el porcentaje de extracción en el cargado, como:

$$\% \text{ cargado} = \{[\text{Fe}]_{\text{A1}} - [\text{Fe}]_{\text{A3}}\} / [\text{Fe}]_{\text{A1}} * 100 \quad (3.1)$$

### 3.8.3 Porcentaje de hierro despojado.

Se define el porcentaje de despojo de hierro en el paso del despojo utilizando la concentración de hierro despojado en el numerador y la concentración de hierro en la fase orgánica de entrada (O4) en el denominador:

$$(3.2) \quad \% \text{ despojado} = \left\{ \frac{[\text{Fe}]_{\text{O2}} - [\text{Fe}]_{\text{O4}}}{[\text{Fe}]_{\text{O4}}} \right\} \cdot 100$$

$[\text{Fe}]_{\text{ent}}^{\text{org}}$  = concentración de hierro en el orgánico de entrada (O4)

y:

$[\text{Fe}]_{\text{sal}}^{\text{org}}$  = concentración de hierro en el orgánico de salida (O2)

En el capítulo de resultados y su discusión se grafican los porcentajes de extracción en el paso del cargado y de despojo en el despojo en función de la relación volumínica A/O.

### 3.8.4 Índice estequiométrico

Es un indicador de la eficiencia con que se lleva a cabo el proceso, este parámetro involucra la estequiometría de la ecuación química global de extracción y de despojo, así como de la reducción de hierro por acero. Es el cociente que se obtiene de dividir la cantidad de reductor consumido durante la reacción redox; que ocurre simultáneamente con el despojo, sobre la cantidad de reductor estequiométricamente necesaria para que se lleve a cabo dicha reacción.

$$IE = \frac{\text{masa de reductor consumido}}{\text{masa de reductor necesaria}} \quad (3.3)$$

Por inspección de la ecuación (3.3) se observa que el proceso se llevará a cabo bajo condiciones ideales cuando el numerador y el denominador tengan el mismo valor. Caso distinto es que el consumo de reductor sea mayor al estequiométricamente necesario entonces el proceso será más deficiente.

La masa de reductor consumido se expresa como:

$$M_{\text{Fe consumido}} = M_{\text{Fe sal}} - M_{\text{Fe ent}} \quad (3.4)$$

Los términos en la diferencia del lado derecho de la ecuación son:

$$(3.5) \quad M_{\text{Fe sal}} = [\text{Fe}]_{\text{O2}} \cdot \text{O2} + [\text{Fe}]_{\text{A12}} \cdot \text{A12}$$

En la ecuación (3.5) la concentración de hierro se expresa en (g/l),  $O$  es el gasto volumétrico de la fase orgánica en la cual se encuentra contenido el hierro (ml/min) i.e. la fase orgánica a la salida ( $O_2$ ) y  $A$  es el gasto volumétrico de la fase acuosa a la salida ( $A_{12}$ ).

$$M_{Fe\ ent} = [Fe]_{O_4} \cdot O_4 \quad (3.6)$$

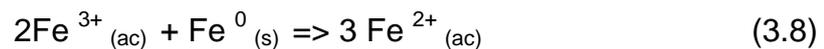
En la ecuación (3.6) la concentración de hierro se expresa en (g/l),  $O$  es el gasto volumétrico de la fase orgánica en la cual se encuentra contenido el hierro (mililitro/min) i.e. la fase orgánica a la entrada ( $O_4$ )

Sustituyendo (3.5) y (3.6) en (3.4) y arreglando términos

$$M_{Fe\ consumido} = (-[Fe]_{sal}^{org} + [Fe]_{ent}^{org}) O_{org}^{ac} + [Fe]_{sal} A_{ac} \quad (3.7)$$

La masa de reductor necesaria se calcula en función de la cantidad de hierro despojado considerando que:

La reacción de reducción es:



De acuerdo a la estequiometría se requiere de un mol de agente reductor (cortes de acero) por cada dos moles de hierro a reducir.

$$CE = \frac{55.847}{2 \cdot 55.847} = 0.5 \quad (3.9)$$

La masa de hierro despojado como  $FeCl_2$  se obtiene como el resultado de la diferencia en la concentración de hierro (g/l) en fase orgánica a la entrada y salida del reactor de despojo multiplicado por el gasto volumétrico (ml/min) de la fase orgánica.

$$M_{Fe\ requerido} = (-[Fe]_{sal}^{org} + [Fe]_{ent}^{org}) O_{org} \quad (3.10)$$

Sustituyendo (3.9) y (3.10) en (3.8):

$$M_{Fe\ requerido} = 0.5 (-[Fe]_{O_2} + [Fe]_{O_4}) O_4 \quad (3.11)$$

La ecuación (3.3) es finalmente:

$$IE = \underline{(-[Fe]_{O_2} + [Fe]_{O_4}) \cdot O_4 + [Fe]_{A_{12}} \cdot A_{12}}$$

$$0.5 (-[Fe]_{O_2} + [Fe]_{O_4}) O_2$$

### 3.8.5 Rapidez de despojo galvánico

Realizando un balance de masa la rapidez del proceso para remover el hierro es:

$$r = \frac{([Fe]_{O_4} - [Fe]_{O_2}) O_4}{W \nu}$$

En (3.13) la concentración de hierro se expresa en (g/l), el gasto volumétrico se expresa en (ml/min), la variable “ $\nu$ ” es el área superficial total de reductor disponible por reacción y “W” es el peso del reductor. El parámetro ( $r$ ) representa la cantidad neta de hierro despojado del orgánico por unidad de área superficial de reductor sobre tiempo; se expresa en unidades  $g Fe / (cm^2 min)$ . El obtener la rapidez de despojo es de utilidad cuando el proceso ha alcanzado el estado estable.

(3.13)

# 4

## Procedimientos experimentales

### 4.1 REACTIVOS Y SOLVENTES UTILIZADOS EN EL DESPOJO GALVÁNICO CONTINUO.

#### 4.1.1 Ácido clorhídrico

El ácido clorhídrico (HCl) utilizado en todos los experimentos era de grado analítico. Comercializado por "Química Barsa S. de R.L." con pureza de 36.5% y composición química: sulfatos  $(SO_4)^{2-}$  =0.001%, hierro (Fe)=0.001%, metales pesados=0.3ppm

#### 4.1.2 Ácido di(2-etil-hexil)fosfórico

Se utilizó ácido di(2-etil-hexil) fosfórico (D2EHPA) como extractante ácido, 93% de pureza, marca Albright & Wilson cuya fórmula empírica es:  $C_{16}H_{35}O_4P$ , con un peso molecular de 322.43 g/mol y CAS Reg. No. 298-07-7

#### 4.1.3 Agua

Se prepararon las soluciones con agua desmineralizada de la marca "Theissier". Esta agua contiene las especificaciones señaladas en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Especificaciones del agua desmineralizada de la marca "Theissier" con la que se prepararon las soluciones

color	no tiene	pH	5 a 7
sedimento	no tiene	Cloruro ( $Cl^-$ )	ausente
olor	no tiene	Anhídrido carbónico libre ( $CO_2$ )	ausente
turbiedad	líquido transparente	amoniaco	ausente
sílice ( $SiO_2$ )	ausente	conductividad específica T=25 ° C	1.5 microohm/cm
Sólidos totales ( $CaCO_3$ )	5 a 15 ppm		

El agua se obtuvo de garrafones de 18 litros disponibles en el laboratorio 207 del edificio D de la Facultad de Química.

#### 4.1.4 Solvente

El extractante ácido se diluyó en el solvente orgánico SX-11, fabricado por Mining Chemicals Co., que tiene una composición típica expresada como % en

volumen de: iso-parafinas mayor a 97%, aromáticos menor a 0.5%, naftenos menor a 3%, naftaleno menor a 0.005%.

#### 4.1.5 Acero

Se usó alambre de acero al bajo carbón (0.15 % C max.) con tratamiento térmico recocido regular (recocido con acabado negro) de 2 mm de diámetro. Este tipo de alambre tiene las propiedades típicas de la tabla 4.2 [14]. El alambre se cortó en tramos pequeños. Cada tramo con longitud aproximada de 3mm. En el corte se utilizó la cizalla del taller del edificio D de la Facultad de Química.

Tabla 4.2 Resistencia a la tensión de alambre de los fabricantes de alambre en rollo [14]

grado AISI/SAE	grado UNS	Resistencia máx. a la tensión	
		Mpa	ksi
1006	G10060	379	55
1008	G10080	414	60
1010	G10100	448	65

#### 4.1.6 Gas nitrógeno

Nitrógeno (N<sub>2</sub>), contenido en un tanque de 60 litros, grado analítico, 99.99 % de pureza, marca INFRA.

## 4.2 FASES Y SOLUCIONES

### 4.2.1 Fase acuosa portadora de hierro para el cargado

De una solución portadora de ión Fe<sup>3+</sup> (A1) como alimentación se llevó a cabo la extracción del hierro. La solución es un licor proveniente de la compañía mexicana Met Mex Peñoles Coahuila producto de la lixiviación del calcinado obtenido de la tostación de la blenda de zinc (ZnS). Este licor contenía Fe, Zn, Cu en concentraciones considerables (g/l); así como también otras impurezas comúnmente presentes en el mineral de zinc como son: arsénico, antimonio, cadmio, manganeso, plata, talio y vanadio en concentraciones menores (ppm). El licor de lixiviación se filtró para eliminar residuos de lixiviación. El filtrado se mezcló en proporción 1:1 con electrolito agotado para componer la solución A1. En la tabla 4.3 se muestra la composición química promedio de esta solución de alimentación. Esta es una solución fuertemente ácida lo cual disminuyó la formación de grumos al interior de los reactores.

Tabla 4.3. Composición promedio de la fase acuosa A1 utilizada como alimentación

Fe (g/l)	Zn (g/l)	Cu (g/l)	As (ppm)	Sb (ppm)	Cd (ppm)	Mn (ppm)	Ag (ppm)	Tl (ppm)	V (ppm)
6.76	41.93	1.94	0.445	1.841	3.180	50.04	0.643	0.166	0.142

#### 4.2.2 Fase orgánica

La fase orgánica (O2 y O4) se preparó con una concentración volumétrica de 30% de D2EHPA en el solvente SX-11. Se preparó un litro de esta mezcla y se utilizó para llevar a cabo el cargado y el despojo del hierro.

#### 4.2.3 Fase acuosa despojante

Se preparó una solución de ácido clorhídrico HCl 0.1 M para llevar a cabo el despojo. La solución se preparó utilizando el ácido clorhídrico (HCl) y el agua desionizada mencionados en el inciso 3.1.

#### 4.2.4 Solución controladora de pH

Se utilizó HCl 6M (A11) para controlar el pH, se utilizaron los reactivos mencionados en el inciso 4.1.

#### 4.2.5 Fase sólida reductor

Como agente reductor se hizo uso del alambre de acero. Antes de utilizarlo se decapó con HCl 6M, se enjuagó y se secó con papel. Posteriormente se agregó la cantidad requerida al experimento. El decapado provocó que los cortes de acero adquiriesen en su superficie un acabado metálico brillante.

#### 4.2.6 Soluciones buffer

Para la calibración del electrodo medidor de pH se ocuparon dos soluciones reguladoras. Cada solución con un pH de referencia de 4 y 7, ambas de la marca "Metrepack". Se utilizaron según las instrucciones descritas en la etiqueta del producto.

### 4.3 DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

#### 4.3.1 Diagrama de flujo del proceso.

En la figura 4.1 se muestra el diagrama de flujo del sistema de despojo galvánico simultáneo en el cual se observan dos pasos.

En el primer paso ocurre el cargado dentro de un reactor agitado. El cargado implica el transporte del hierro de la fase acuosa A1 a la fase orgánica O2. Resultado del primer paso se obtiene la solución acuosa remanente A3.

El segundo paso es el despojo galvánico simultáneo. En este paso la fase orgánica O4 cargada con hierro se pone en contacto con el agente reductor y la fase acuosa despojante en un reactor agitado. En este paso se lleva a cabo el despojo del hierro de la fase orgánica O4 a la fase acuosa A10. La solución acuosa A10 que contiene cloruro ferroso se obtiene como producto del segundo paso. La solución cloruro ferroso se retroalimenta al mismo reactor (A9) para incrementar en la solución la concentración de hierro. Durante el segundo paso por medio del controlador de pH se adiciona una corriente de ácido clorhídrico HCl 6M (A11) en función del pH programado. Dicha corriente

mantiene el pH a un nivel deseado. Cuando se alimenta el ácido A11 ocurre la extracción simultánea de un flujo en volumen igual de solución producto A12 para mantener el volumen de solución en el reactor de despojo.

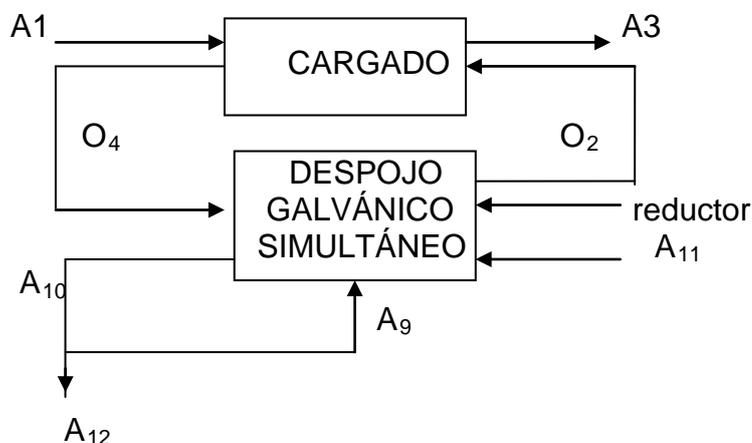


Figura 4.1 Diagrama de flujo del despojo galvánico.

### 4.3.2 Dispositivo experimental

En la figura 4.2 se muestra un dibujo del dispositivo experimental utilizado <sup>2</sup>. Este dispositivo se armó y se colocó encima de una mesa con ruedas para facilitar el manejo. En la misma figura se observan los componentes y el modo en que estos se interconectaron. También se observa el sentido en que fluyeron las distintas fases que circularon por el dispositivo.

Según se muestra en el dibujo, la solución impura de hierro (A1) y la fase orgánica (O2), se alimentaron simultáneamente al reactor de cargado. En este reactor ocurrió la extracción del hierro mediante el contacto y la agitación, así como también la transferencia simultánea de la mezcla continuamente agitada a un recipiente para el asentamiento de las dos fases.

En el recipiente para el asentamiento se separaron la solución acuosa con un menor contenido de hierro (A3) y la fase orgánica cargada con hierro (O4). El acuoso remanente A3 se bombeó a recipientes para su almacenamiento. La fase O4 se bombeó al reactor para el despojo.

En este último se llevó a cabo la reducción y el despojo del hierro contenido en la fase orgánica por el agente reductor y la fase acuosa despojante (HCl 0.1M) respectivamente. Resultado de la semireacción de reducción de ión férrico a ferroso y del despojo por la fase acuosa despojante se produce una solución acuosa A10 la cual contiene cloruro ferroso y que es retroalimentada al mismo reactor con finalidad de incrementar la concentración de hierro en el compuesto de cloruro ferroso (A9).

<sup>2</sup> En el Laboratorio 212 edificio D facultad de Química

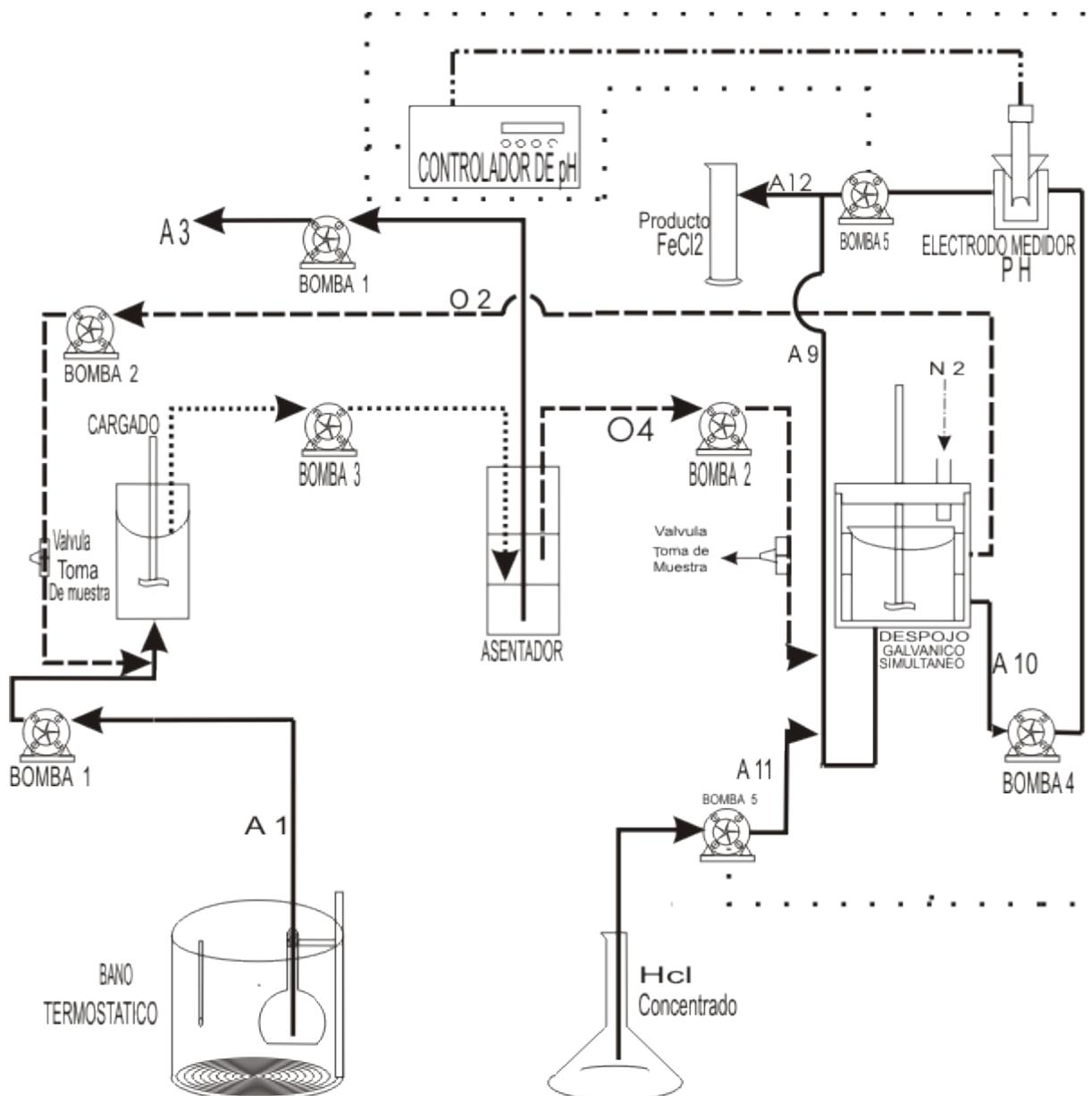


Figura 4.2 Dispositivo experimental utilizado en el despojo galvánico a flujo continuo

### 4.3.3 Descripción de reactores y asentadores

En el proceso del despojo galvánico del hierro son necesarios 2 pasos que se llevan a cabo en reactores y asentadores.

#### 4.3.3.1 Reactor para el cargado

El cargado se lleva a cabo en el reactor de vidrio encaquetado que se muestra en la figura 4.3. Tiene capacidad para 150 ml y funcionó con agitación en el interior. Mediante un baño termostático con control de temperatura se hizo fluir agua por una bomba recirculadora a través del encaquetado ayudando así a mantener la temperatura en el reactor. El reactor dispuso de un ducto por la

parte inferior por el que se alimentaron el flujo A1 y el flujo O2. Se le adaptó una tapa fabricada de polímero indeformable con un orificio al centro para introducir la propela del agitador mecánico.

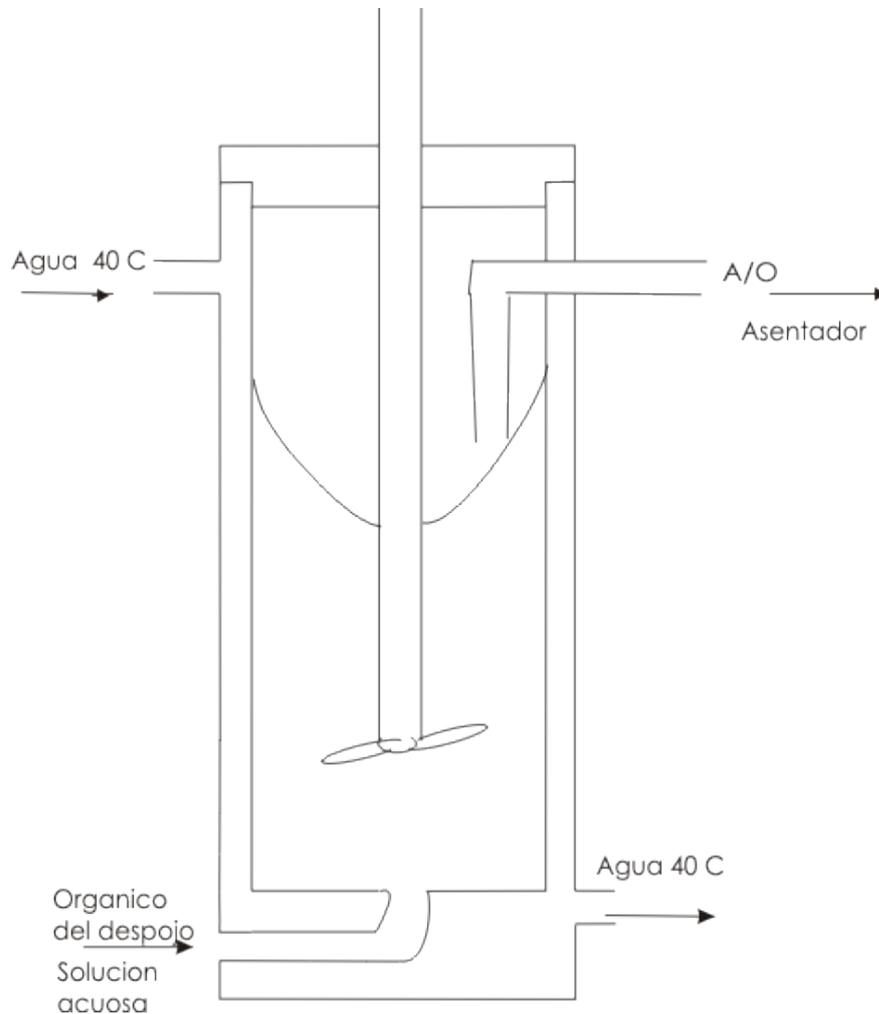


Figura 4.3 Reactor de cargado

#### 4.3.3.2 Asentador del cargado

En la figura 4.4 se observa un dibujo del recipiente que actuó como asentador del cargado. Tenía capacidad para 150 ml. A este recipiente se le alimentó la mezcla de las fases acuosa y orgánica procedentes del reactor de cargado. Como se mencionó en el párrafo 3<sup>ero</sup> de 3.3.2 en este reactor ocurrió la separación de dos fases: la fase orgánica cargada O4 y la fase acuosa A3. A este reactor también se le adaptó una tapa fabricada con polímero indeformable. La tapa se horadó con tres orificios: un orificio para alimentación, otro para la succión de la fase orgánica O4 y un último para la salida de la solución acuosa A3.

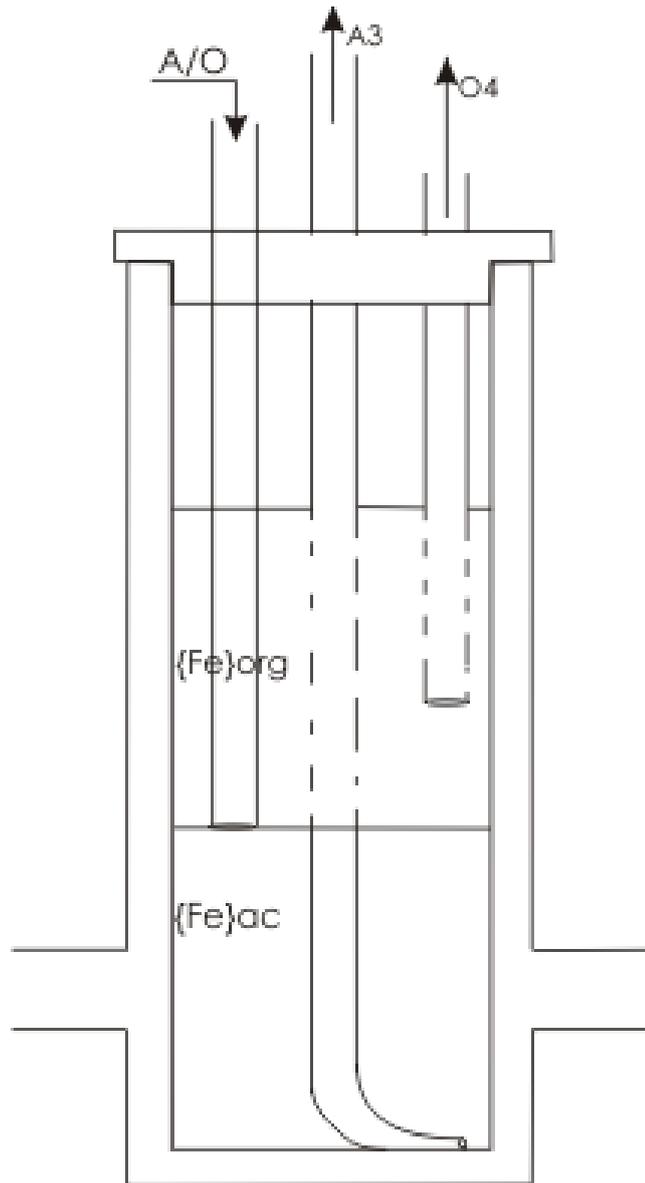


Figura 4.4 Asentador del cargado

#### 4.3.3.3 Reactor para el despojo galvánico simultáneo

El reactor se muestra en la figura 4.5. En este se llevó a cabo el segundo paso del proceso de despojo galvánico. Se fabricó de vidrio y lo componían dos vasos concéntricos. Ambos vasos contenidos en un enchaquetado para mantener la temperatura. En el vaso interno (con forma de vaso de precipitado) se llevaron a cabo la agitación y la mezcla de las fases. El vaso externo actuó como asentador. La mezcla se derramó del vaso con agitación al asentador en el que se separaron las fases. Al reactor se le adaptó una tapa hecha con polímero indeformable. La tapa de este reactor se horadó con dos orificios. Un orificio permitió la entrada de la manguera por la que se inyectó gas nitrógeno. Por el otro se introdujo la propela del agitador mecánico.

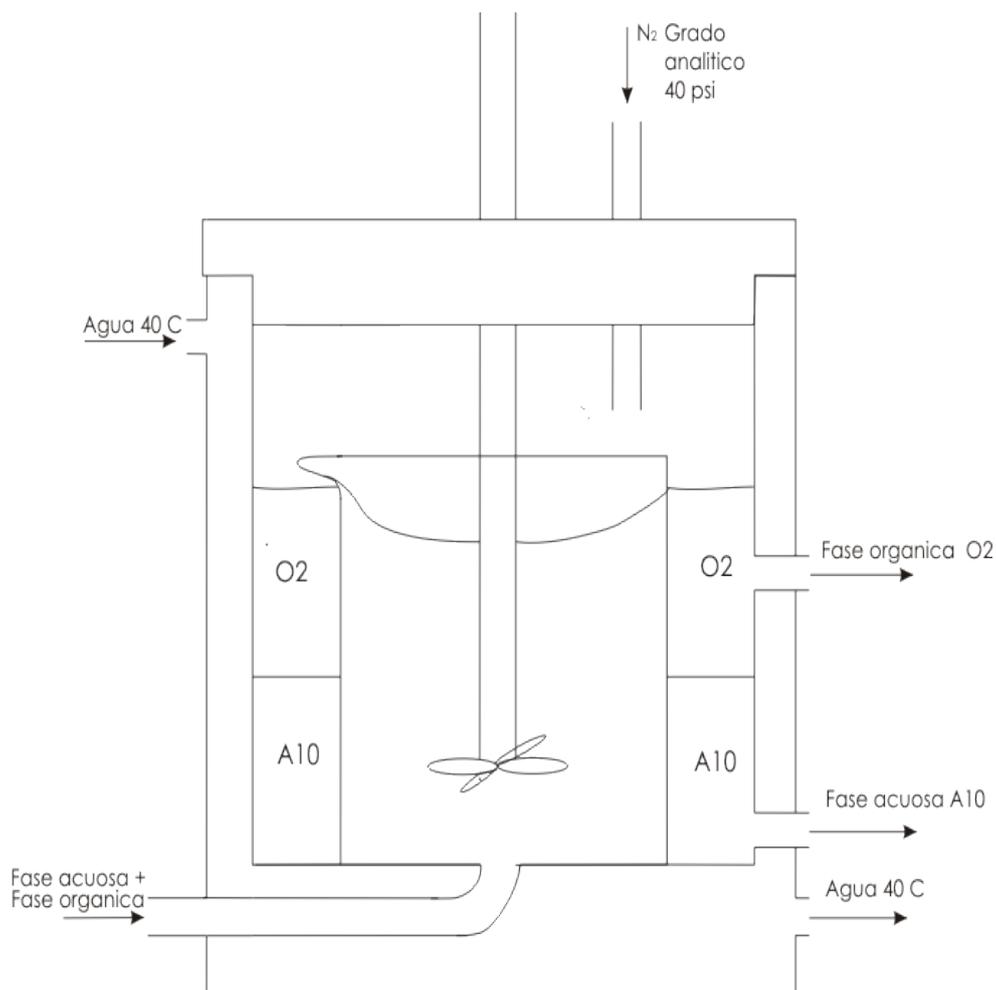


Figura 4.5 Reactor de despojo galvánico simultáneo

En la tabla 4.4 se muestra la capacidad en volumen para cada reactor y el asentador.

Tabla 4.4 Reactores y asentador del cargado con capacidad volumétrica en ml.

Reactor	Volumen total (ml)
Reactor de cargado	120
Asentador del cargado	150
Reactor de despojo	120
Asentador en el reactor de despojo	130

#### 4.3.4 Agitadores

Se aplicó agitación mecánica en los reactores de cargado y de despojo con finalidad de establecer condiciones propicias para la dispersión de las fases. Para cada reactor se usó un agitador mecánico de la marca Heindolph modelo "Caframo" con propela de polipropileno.

### **4.3.5 Bombas y mangueras**

Se utilizaron cinco bombas peristálticas de la marca Cole-Palmer. Las mangueras y cabezas de las bombas de la marca Masterflex. La forma en que se conectaron para llevar a cabo el transporte de las fases se muestra en la figura 3.2. La bomba 1 modelo 7520-50 de 1 a 100 rpm utilizó cabeza modelo 7013 y manguera de 0.8 mm de diámetro ( $\varnothing$ ). La bomba 3 modelo 7553-20 de 6 a 600 rpm utilizó cabeza modelo 7016 y manguera de 3.1 mm  $\varnothing$ . Las bombas número dos y cuatro eran modelo WZIR057 de 6 a 600 rpm utilizaron cabeza 7013, ambas con mangueras de 0.8 mm  $\varnothing$ .

### **4.3.6 Calentador y calefactor del baño**

Se introdujo a la cámara un calefactor eléctrico para mantener la temperatura. El equipo experimental también incluyó baño termostático con capacidad para 20 litros de agua y bomba recirculadora.

### **4.3.7 Controlador de pH**

El pH fue registrado y controlado por el controlador de pH. Marca Oakton modelo "series 1000". El controlador tiene entrada para recibir la señal del electrodo medidor y tiene salida que enciende y apaga a la bomba alimentadora de solución A11 y extractora de A12.

### **4.3.8 Válvulas**

En la figura 3.2 se observan dos válvulas de muestreo por las que se tomaron muestras de las corrientes orgánicas O4 y O2.

## **4.4 Variables de operación y su control**

### **4.4.1 Temperatura**

La mesa sobre la cual se armó el dispositivo se introdujo al interior de una cámara que durante la experimentación preservaba una temperatura de 40 ° C. La temperatura la controló el calefactor. El valor de la temperatura se corroboró mediante un termómetro en los asentadores. Al mismo tiempo, el baño termostático con bomba recirculadota hizo fluir agua caliente a través de los enchaquetados para mantener el contenido de los dos reactores y del asentador a la temperatura deseada.

### **4.4.2 Atmósfera**

Durante las sesiones de experimentación se suministró nitrógeno al interior del reactor de despojo galvánico. Se abrió la llave de gas del tanque permitiendo la salida de gas a una presión de 40 psi según el indicador del manómetro acoplado al tanque. Lo anterior con finalidad de purgar de aire atmosférico el reactor lo que coadyuva a disminuir condiciones oxidantes al interior del reactor de despojo.

#### **4.4.3 Nivel de Fluidos**

En el reactor de cargado la cantidad de mezcla que se transportó hacia el asentador dependía de la altura del vórtice y a su vez de la velocidad del agitador mecánico. En el asentador los niveles de fase acuosa y de fase orgánica se mantuvieron constantes al bombear flujos constantes. En el reactor de despojo agitado la mezcla se derramó al asentador y las fases se bombearon a flujo constante.

El equilibrio en volumen de fase acuosa se obtuvo compensando la cantidad de fase acuosa sustraída como producto (A12) con la adición de fase acuosa para el control de pH (A11).

#### **4.4.4 Adición de reductor**

Se confirmó que el agente reductor (cortes de acero) se mantuviera en suspensión en el reactor de despojo agitado asegurando también la dispersión de las fases. La máxima cantidad de cortes de acero bajo la cual se llevó a cabo una agitación adecuada fue de 210 g. Por lo que antes de iniciar la operación del dispositivo experimental descrito se agregaron 210g de cortes de acero en el reactor de despojo para llevar a cabo la recuperación de hierro mediante el despojo galvánico continuo. El reductor consumido durante un experimento era compensado agregando más acero preparado como lo indican los incisos 3.1.5 y 3.2.4 antes de iniciar el siguiente experimento.

#### **4.4.5 Potencial de hidrógeno (pH) de despojo.**

El controlador de pH se ajustó a un set point de 1.75 y se conectó al electrodo medidor. La fase acuosa (A10) se bombeó de la boquilla del reactor de despojo hacia el receptáculo en el que se introdujo el electrodo medidor del pH. El electrodo envió al controlador la señal con el valor de pH medido. Si el valor de pH era elevado el controlador añadía ácido clorhídrico (A11) activando la bomba 5, la que también extraía cloruro ferroso como producto del proceso (A12), a intervalos determinados y en función del pH.

### **4.5 Procedimiento de preparación del experimento**

#### **4.5.1 Llenado de reactores y asentadores**

Al reactor de cargado se agregaron 60 ml de fase orgánica y 60 ml de fase acuosa antes de activar la bomba 2. En el reactor de despojo se inició con una proporción en volumen de fase acuosa a fase orgánica de 2:1 por lo que se agregaron volúmenes pequeños de ambas fases hasta haber agregado 166 ml de fase acuosa y 83 ml de fase orgánica. Esta proporción permitió la agitación adecuada de las fases con el reductor sin un exceso en el derramamiento de ambas al asentador de este reactor.

#### **4.5.2 Calibración de bombas**

La influencia de la relación volumínica acuoso a orgánico en la recuperación de hierro mediante el despojo galvánico fue analizada eligiendo relaciones de flujo

acuoso a orgánico (A/O) de: 0.25, 0.5, 1, 2, 4 y 8. Por lo que antes de realizar la experimentación para cada relación de flujo se calibraron las bombas para asegurar que se bombearan flujos constantes y conocidos. Para la calibración se dejaron calentar las bombas y se midió el volumen de agua bombeada como función del tiempo. Este procedimiento se realizó para cada una de las relaciones de flujo a las que se experimentó.

### 4.5.3 Calibración de pH

Se calibró el controlador a valor en pH de 1.75 siguiendo las instrucciones de calibración señaladas en el manual del equipo.

## 4.6 Condiciones de operación

### 4.6.1 Variables de operación

En la tabla 4.5 se muestran las condiciones experimentales que se mantuvieron fijas en todos los experimentos.

Tabla 4.5 Condiciones de operación del sistema de despojo galvánico en el dispositivo experimental.

Variable	grado	unidad	Valor
Temperatura		°C	40
Atmósfera	N <sub>2</sub> grado analítico	Psi	40
Reductor	Acero bajo carbón 1018	g	210
pH	NA*	NA*	1.75
Acido despojante	Acido clorhídrico (HCl)	Molar	0.1
Extractante	Acido D2EHPA 93% pureza	NA	NA
Acido controlador de pH	Ácido clorhídrico (HCl)	Molar	6

\* NA= no aplica

### 4.6.2 Condiciones de flujo

En la tabla 4.6 se muestran las relaciones de flujo acuoso/orgánico a que fluyeron las fases acuosa y orgánica durante los experimentos llevados a cabo con finalidad de determinar la influencia de la relación volumínica A/O de despojo en la recuperación de hierro mediante despojo galvánico. Se observan seis relaciones de flujo A/O nominal y seis relaciones de flujo A/O obtenidas realmente durante proceso. El flujo en ml/min de las fases de acuoso (A1=A3), así como de fase orgánica (O2=O4) se presenta en la tabla 4.4 con estos valores se obtiene la relación de flujo acuoso a orgánico (A/O) en la extracción (cargado). Los valores obtenidos en la columna A/O real es el cociente que se obtuvo de dividir el flujo de la corriente A10 entre O4. La relación acuoso a orgánico (A/O) en el despojo se obtiene considerando el flujo de fase acuosa A10 a la salida del reactor de despojo.

Tabla 4.6 Condiciones de flujo  $A/O_d$  nominal y  $A/O_d$  real.

$A/O_d$ nominal	$A/O_d$ real	A1 (ml/min)	A3 (ml/min)	A10 (ml/min)	O2 (ml/min)	O4 (ml/min)
0.25	0.37	1	1	1,3	3,5	3,5
0.50	0.55	2,2	2,2	2,2	4	4
1.0	0.98	2,4	2,4	4,2	4,3	4,3
2.0	1.77	2,4	2,4	7,6	4,3	4,3
4.0	3.75	1	1	7,5	2	2
8.0	7.27	1	1	16	2,2	2,2

## 4.7 Arranque y operación del dispositivo experimental

### 4.7.1 Secuencia de encendido de aparatos

A continuación se describe la secuencia de encendido de aparatos

- 1) Encendido del calefactor (calentamiento de la cámara)
- 2) Encendido del baño termostático (calentamiento de asentador y reactores).
- 3) Encendido de las bombas.

### 4.7.2 Operación del dispositivo experimental

Durante proceso se verificó continuamente el correcto funcionamiento del dispositivo, esencialmente que:

- Al interior del reactor de asentamiento las mangueras permanecieran en el seno de la fase correspondiente.
- Hubiese fase acuosa A1 (alimentación) suficiente dentro del matraz.
- La temperatura al interior de la cámara fuese de 40°C. Con termómetro.
- Se llevara a cabo agitación continua al interior del reactor de cargado y de despojo
- En el reactor de despojo:
  - Que el derramamiento de las fases fuera por la boquilla y cualitativamente aceptable. (ver 4.5.1)
  - Que en el vaso interno el agente reductor permaneciese suspendido en agitación.
  - Que en el vaso externo se llevase a cabo el asentamiento de las dos fases (acuosa y orgánica)

Al finalizar el proceso:

- En cada relación de flujo A/O una vez se hubo alcanzado el set point en el pH mostrado en la pantalla del controlador y no habiendo fluctuaciones en el valor se procedió a verificar que el flujo  $A1=A3$  permaneciera constante al igual que el flujo  $O2=O4$  de acuerdo con el flujo volumínico nominal programado para cada relación.

### 4.7.3 Estado estable

Experimentalmente se determinó que el proceso de despojo galvánico alcanzó el estado estable cuando el controlador de pH alcanzó el set point programado o un valor muy cercano a este, que dicho valor no presentara fluctuaciones en el valor de pH medido. Una vez que el pH se haya estabilizado a un valor de set point aceptable se procedió a corroborar que se obtuviera una cantidad de solución producto del proceso (A12) en un ciclo de tiempo determinado por el controlador. Finalmente se midieron los flujos en ml/min calibrados previamente en las bombas que controlan el flujo de fases de acuoso y de orgánico en el reactor de cargado y de despojo.

Se tomaron muestras y se consideró la solución producto A12 como representativa del proceso para cada relación  $A/O_d$  una vez se hubieron verificado las variables mencionadas en el párrafo anterior.

### 4.7.4 Número de experimentos

Para cada relación  $A/O_d$  se llevó a cabo un experimento. La duración del experimento corresponde con el tiempo en el que la prueba alcanzó el estado estable. Cada vez que se dio una interrupción en la prueba, se repusieron las soluciones y el reductor con la finalidad de lograr el estado estable en otra sesión. Por lo que el resultado de cada interrupción fue el retraso en el logro del estado estable.

### 4.7.5 Muestreo

Se tomaron muestras de los flujos A1, A3, O4, O2 y A12. Las muestras de los flujos O2 y O4 se tomaron de las válvulas de muestreo ubicadas como se muestra en la figura 4.2. Las muestras restantes se tomaron de la manguera de salida de cada flujo.

### 4.7.6 Conclusión del experimento

El experimento de cada una de las seis relaciones acuoso a orgánico (A/O) con las que se trabajó en el dispositivo experimental descrito concluyó llevando a cabo las siguientes acciones:

1. Apagado del calefactor de la cámara
2. Apagado del baño termostático
3. Cierre de la llave de paso del tanque de gas
4. Apagado de bombas
5. Apagado del controlador de pH.

Las muestras en fase acuosa (A1 y A3) se diluyeron. Primero se tomaron cantidades de A1 y A3 de 500 microlitros ( $\mu$ l), se aforaron por separado en agua desionizada hasta 50 ml. Las muestras de fase acuosa diluidas se envasaron, etiquetaron y enviaron al laboratorio. Las muestras de fase orgánica O2 y O4 se enviaron al laboratorio sin diluir envasadas y etiquetadas para su análisis.

## **4.8 Análisis de las muestras**

El laboratorio realizó análisis a las muestras enviadas en el espectrómetro de masa con fuente de plasma inductivamente acoplado de la marca Perkin Elmer. Los análisis fueron llevados a cabo por una experta en el manejo del espectrómetro. El laboratorio suministró los resultados de la concentración para la impureza hierro contenida en las fases acuosa y orgánica mencionadas en el inciso 4.7.4.

### **4.8.1 Concentraciones**

Las concentraciones de la impureza hierro fueron reportadas en unidades de  $\mu\text{g/l}$  para las corrientes acuosas y en unidades de  $\text{mg/l}$  para las corrientes orgánicas.



# 5

---

## Resultados y su discusión

En este capítulo se presentan los resultados y su discusión de la influencia de la relación volumínica de acuoso/orgánico del despojo ( $A/O_d$ ) sobre la respuesta del proceso, a saber: por ciento de extracción, por ciento de despojo, índice estequiométrico y velocidad de despojo.

La tabla 5.1 presenta los valores de acuoso a orgánico de despojo ( $A/O_d$ ) nominales y reales, valores de pH controlados y los medidos, en función del tiempo de experimentación.

Tabla 5.1 Relaciones de flujo ( $A/O_d$ ) nominal, real, valor de pH programado, valor de pH estable registrado por el controlador en cada prueba en función del tiempo de experimentación para cada razón  $A/O$ .

$A/O_d$ nominal	$A/O_d$ despojo	pH set point	pH registrado	Tiempo (min)
0.25	0.37	1.75	1.84	693
0.5	0.55	1.75	2.15	1440
1	0.98	1.75	1.84	563
2	1.77	1.75	1.82	867
4	3.75	1.75	1.89	136
8	7.27	1.75	1.75	1110

Comparando las columnas  $A/O_d$  nominal y  $A/O_d$  de despojo (1ª y 2ª columnas de la tabla 5.1) se observa que los valores nominal y medido difieren. Dicha variación pudo haber sido provocada debido a la degradación de la fase orgánica durante los experimentos haciéndola más viscosa. Asimismo la viscosidad dificultó el flujo a través de las mangueras del dispositivo. La falta de precisión en las bombas, así como desajustes durante el proceso, propios de la naturaleza del dispositivo pudieron también ser la causa de la diferencia en valor de  $A/O_d$  nominal y  $A/O_d$  real.

En la cuarta columna de la tabla 5.1 se muestra el valor de pH estabilizado y registrado por el controlador para cada relación  $A/O_d$ . La relación  $A/O_d$  de 0.55 tuvo un pH de 2.15. Este valor se encuentra 0.40 décimas arriba del valor deseado y tenido en las otras corridas. Lo que posiblemente influyó en el comportamiento del proceso. Por lo que en la evaluación del comportamiento del despojo galvánico no se tomará en cuenta la corrida correspondiente a la relación  $A/O_d=0.55$ .

En la última columna de la tabla 5.1 se muestra el tiempo en minutos que duró el experimento de cada una de las seis relaciones  $A/O_d$ . El tiempo que duró el experimento de cada relación  $A/O_d$  es diferente en cada relación. La dificultad en alcanzar el estado estable fue lo que originó estas variaciones.

Para cada relación de despojo,  $A/O_d$ , en la tabla 5.2, se presentan los flujos volumínicos, en ml/min, tanto de acuosos como de orgánicos y el flujo de cloruro ferroso (A12) que se obtuvo de dividir el volumen (producto) obtenido de esta corriente entre el tiempo de experimentación correspondiente de cada  $A/O_d$ .

Tabla 5.2 Flujos en ml/min de las fases acuosas y orgánicas medidos y masa residual de reductor partiendo de una masa inicial de 210 g.

A/O despojo	A1 (ml/min)	A3 (ml/min)	A10 (ml/min)	A12 (ml/min)	O2 (ml/min)	O4 (ml/min)	ml A12 obtenidos	masa de Fe (g)
0.37	1	1	1,3	0.0375	3,5	3,5	26	196,77
0.98	2,4	2,4	4,2	3.5 E-03	4,3	4,3	2	207,8
1.77	2,4	2,4	7,6	0.0322	4,3	4,3	27.30	207,5
3.75	1	1	7,5	0.126	2	2	17.2	208,19
7.27	1	1	16	0.249	2,2	2,2	276.39	202,02

En la tabla 5.2, se presenta en la última columna la masa de cortes de acero en gramos que no se consumió durante el proceso de despojo galvánico para cada razón  $A/O_d$ , considerando que se adicionaron 210 g (inciso 3.4.4) antes de iniciar cada prueba de relación  $A/O_d$ . También, se observan distintos efectos que se explicarán posteriormente mediante la presentación de gráficas.

## 5.1 Concentración de hierro

En la tabla 5.3 se muestran los valores obtenidos de las concentraciones de hierro en g/litro para los flujos A1, A3, A12, O2 y O4, en función de las relaciones de flujo volumínico acuoso a orgánico en la extracción ( $A/O_e$ ), (cargado) y en el despojo ( $A/O_d$ ). Estos valores se utilizarán para evaluar el desempeño del proceso.

Tabla 5.3 Concentración de hierro en g/L en fase acuosa y fase orgánica para cinco relaciones de flujo A/O. A temperatura de 40° C. Set point de pH=1.75

A/O Extracción	A/O Despojo	A1 (Fe)g/l	A3 (Fe)g/l	A12 (Fe)g/l	O2 (Fe)g/l	O4 (Fe)g/l
0.29	0.37	8.820	2.142	29.484	7.516	13.607
0.56	0.98	7.150	2.646	23.530	5.634	8.620
0.56	1.77	6.890	1.134	5.670	6.035	8.208
0.50	3.75	7.413	2.397	22.236	3.673	6.550
0.45	7.27	7.497	3.621	20.400	5.953	8.345

Se puede observar que la concentración de hierro en la solución de alimentación A1 presenta valores muy similares en los experimentos. Por lo que la solución suministrada por la compañía así como su preparación en el laboratorio se pueden considerar consistentes. Inspeccionando la tabla 5.3, se observa que las concentraciones de hierro en la corriente A1 son en promedio 5 g/l mayores que las concentraciones de hierro en la corriente A3. Esto quiere

decir que el cargado si se llevó a cabo, extrayéndose en promedio 5 g/l de hierro en cada experimento. También se observa que las concentraciones de hierro en el orgánico O4 son mayores que en el orgánico O2. Lo anterior puede interpretarse diciendo que efectivamente hubo un despojo del hierro de la corriente O4 cuando pasó por el paso de despojo.

La concentración de hierro en la solución A12 tiene su valor más alto en la relación  $A/O_d$  de 0.37. En A12 se observa que la concentración de hierro disminuye conforme aumenta el flujo de acuoso en la relación  $A/O_d$ . Sin embargo la menor concentración de hierro corresponde a la relación  $A/O_d$  de 1.77.

Con los datos mostrados en las tablas 5.2 a 5.3 y de acuerdo con las definiciones que se encuentran en la parte final del capítulo anterior se construye la tabla 5.4, donde se muestran los parámetros para evaluar el proceso: el por ciento de hierro extraído, el por ciento de hierro despojado, el índice estequiométrico (I.E.) y la rapidez de despojo (r).

Tabla 5.4 Cantidad de hierro obtenida en el orgánico expresada en por ciento (%Fe cargado), por ciento de hierro despojado (%Fe despojado), índice estequiométrico (I.E.), rapidez de despojo galvánico(r). Para cinco relaciones de flujo A/O, a 40°C, utilizando cortes de acero como reductor, a set point en pH de 1.75.

A/O extracción	A/O despojo	%Fe extracción	%Fe despojado	índice estequiométrico	rapidez de despojo (r)	$r \times 10^5$
0.29	0.37	75.71	44.76	2.1037	3.25849E-05	3.26
0.56	0.98	62.99	34.64	2.0130	1.82124E-05	1.82
0.56	1.77	83.54	26.48	2.0382	1.32764E-05	1.33
0.50	3.75	67.66	43.92	2.9775	8.14561E-06	0.81
0.45	7.27	51.70	28.66	3.9307	7.6771E-06	0.77

Los parámetros calculados para evaluar el proceso (tabla 5.4) se representan gráficamente en función de la relación acuoso a orgánico en el despojo ( $A/O_d$ ) con finalidad de analizar el comportamiento del proceso.

## 5.2 Porcentaje de hierro extraído en el paso del cargado:

En la figura 5.1 se muestra el efecto de la relación de acuoso a orgánico en la extracción ( $A/O_e$ ), sobre el por ciento de hierro en la extracción (cargado).

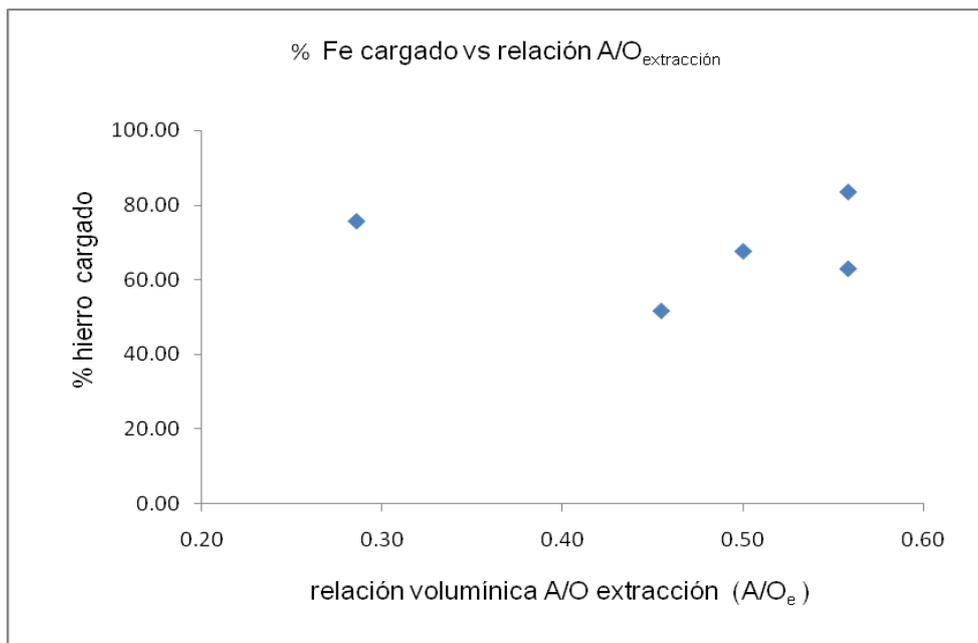


Figura 5.1 Porcentaje de Fe en la extracción (cargado) en función de la relación de flujo A/O en el cargado a temperatura de 40°C, a un pH programado en el controlador de 1.75, utilizando cortes de acero como agente reductor.

En la figura 5.1 se observa un máximo cuando la relación de flujo  $A/O_e$  es de 0.56 ( $A/O_d$  de 1.77). Las relaciones de flujos volumínicos  $A/O_e$  de 0.29 y 0.50 ( $A/O_d$  de 0.37 y 3.75 respectivamente) presentan valores de porcentaje de cargado de hierro en el paso de cargado intermedios. La relación  $A/O_e$  de 0.56 ( $A/O_d$  de 0.98) presenta un valor de porcentaje en el cargado de hierro bajo siendo la relación de flujo  $A/O_e$  de 0.45 ( $A/O_d$  de 7.27) la que presenta el mínimo porcentaje de hierro extraído en el paso del cargado de la impureza hierro hacia la fase orgánica.

El mínimo porcentaje de hierro cargado en la corrida de flujo volumínico  $A/O_e$  de 0.45 fue el más bajo debido probablemente a que el hierro despojado durante el paso del despojo fue bajo lo que pudo haber provocado que la fase orgánica ( $O_2$ ) con hierro haya recirculado al reactor de cargado con un menor número de aniones disponibles para formar complejos con el catión  $Fe(III)$ . Bajo condiciones de agitación adecuadas que favorezcan el contacto entre las fases acuosa y orgánica; un porcentaje elevado de cargado de hierro en fase orgánica en la relación  $A/O_e=0.29$  se puede deber a que una mayor cantidad de orgánico presente en el reactor de cargado favorece la formación de complejos metálicos neutros de hierro. Sin embargo en las cinco relaciones acuoso a orgánico en la extracción ( $A/O_e$ ) el cargado de hierro de la alimentación a la fase orgánica fue eficiente.

### 5.3 Porcentaje de hierro despojado:

En la figura 5.2 se muestra el por ciento de hierro despojado de la fase orgánica por la fase A9 en la ordenada en función de la relación  $A/O_d$  en escala logarítmica en la abcisa<sup>3</sup>.

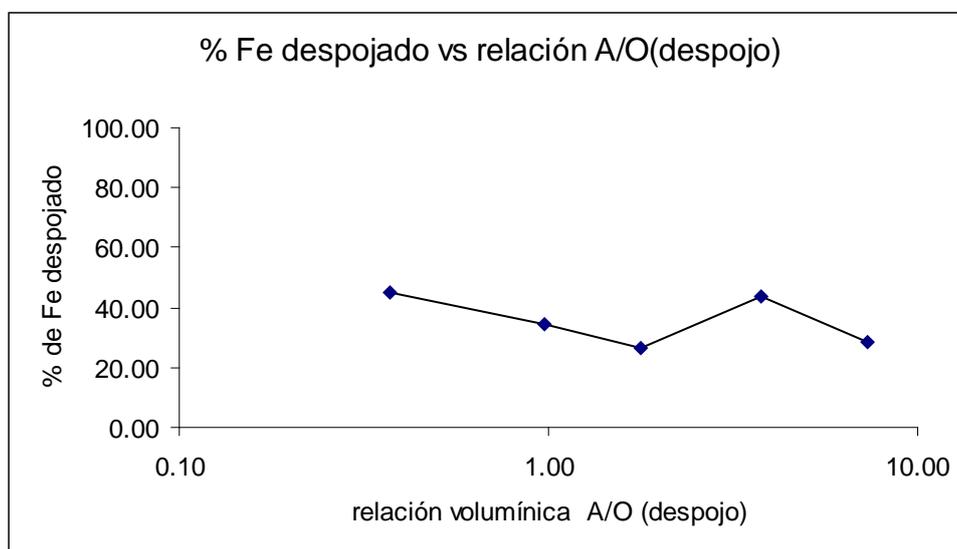


Figura 5.2 Porcentaje de hierro despojado en función de la relación de flujo  $A/O_d$  (despojo), a 40°C, controlador de pH programado a 1.75 y utilizando cortes de acero como agente reductor.

Existe un máximo en el porcentaje de hierro despojado a una relación de flujo de  $A/O$  de 0.37. Se observa que el porcentaje de hierro despojado disminuye con un aumento en la relación ( $A/O_d$ ), llega a un mínimo en el porcentaje de hierro despojado a una relación ( $A/O_d$ ) de 1.77. El porcentaje de hierro despojado aumenta de la relación ( $A/O_d$ ) de 1.77 a la relación acuoso a orgánico ( $A/O_d$ ) de 3.75. De la relación de flujo  $A/O_d$  de 3.75 a 7.27 se observa que el porcentaje de hierro despojado vuelve a disminuir. Las relaciones  $A/O$  de 0.37 y 3.75 presentan los puntos de despojo de hierro más elevados en el despojo. En la relación de flujo  $A/O$  de 0.37 se observa un máximo debido probablemente a que en el cargado se obtuvo una cantidad elevada de iones férricos en comparación con otras corridas. Esta cantidad elevada de iones férricos probablemente haya favorecido el despojo.

Otro argumento es que un aumento en la cantidad de fase acuosa en conformidad con un incremento de la relación  $A/O_d$  debió haber favorecido el despojo, sin embargo muy probablemente no se haya observado una tendencia dirigida a un aumento en el porcentaje de hierro despojado ya que otras variables que intervienen en el despojo como son el pH o la masa de reductor consumida intervinieron en neutralizar el efecto que el aumento en la cantidad de acuoso hubiese ejercido.

<sup>3</sup> En sistemas de extracción por solventes, gráficos en escala logarítmica son de ayuda en una mejor visualización de los datos en particular cuando los últimos muestran dispersión.

## 5.4 Índice estequiométrico

En la figura 5.3 se observa el efecto que la relación de flujo A/O en el despojo tiene sobre el índice estequiométrico.

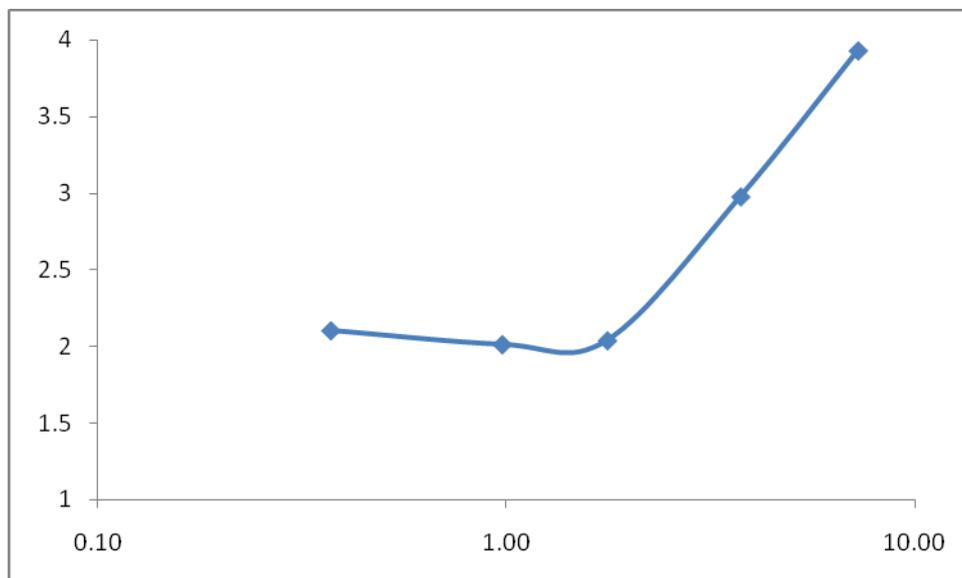
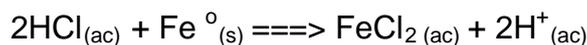


Figura 5.3 Índice estequiométrico en función de la relación de flujo A/O despojo. Condiciones de operación a temperatura de 40°C, utilizando cortes de acero como reductor, a set point de pH de 1.75.

En la curva obtenida se observa que el índice estequiométrico disminuye ligeramente de A/O<sub>d</sub> de 0.37 a 1.77, luego incrementa el valor del IE conforme hay un aumento en la relación A/O<sub>d</sub>. Las relaciones de flujo A/O<sub>d</sub> que presentan el valor de índice estequiométrico más cercano a la unidad siendo así más eficientes son las relaciones de flujo A/O<sub>d</sub> de 0.98 y 1.77.

Un incremento en el valor del índice estequiométrico posterior a la relación de flujo A/O<sub>d</sub> de 1.77 se puede deber probablemente a la existencia de un ambiente ácido en el reactor que propicie que la siguiente reacción se haya podido llevar a cabo:



Físicamente se podría describir como la disolución del reductor en presencia del ácido clorhídrico.

## 5.5 Rapidez de despojo galvánico

En la figura 5.4 se muestra el efecto de la relación acuoso a orgánico en el despojo A/O<sub>d</sub> sobre la rapidez de despojo galvánico.

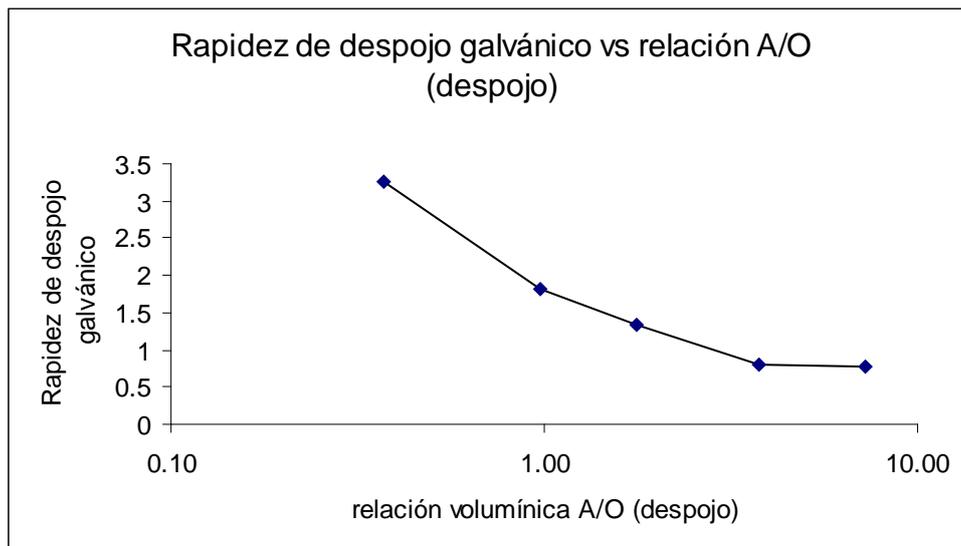


Figura 5.4 Grafica de rapidez de despojo galvánico \*  $10^5$  en función de la relación A/O en el despojo a condiciones de operación de 40°C, pH en el controlador de 1.75 y utilizando cortes de acero como reductor.

Se observa en la línea que une los puntos de la figura 4.9 un máximo en la rapidez de despojo para la relación de  $A/O_d$  de 0.37 y el mínimo para la relación  $A/O_d$  de 7.27. La tendencia que se observa en la línea que une los puntos es que conforme aumenta la relación A/O decrece la rapidez de despojo.

De la línea que une los puntos se deduce que al incrementar la fase acuosa en la relación  $A/O_d$  al interior del reactor de despojo la rapidez de despojo disminuye debido probablemente a que un aumento en la cantidad de solución acuosa en el reactor de despojo no favorezca el contacto entre el reductor y la fase orgánica O4 dificultando la reducción de hierro y en consecuencia el despojo. Existe un consumo de reductor que no interviene en la reducción de hierro la reacción de despojo pasa a segundo término teniendo lugar debido a la cinética de la reacción global de despojo la disolución del agente reductor en presencia de una mayor cantidad de ácido clorhídrico por el aumento en la relación  $A/O_d$ . Es decir bajo estas condiciones en el reactor de despojo se llevan a cabo reacciones no deseadas con mayor prioridad que la reacción de despojo.

# 6

---

## Conclusiones

- 1.- Una relación volumínica  $A/O_e$  en el intervalo de 0.3 a 0.6 en el paso de cargado favorece un elevado porcentaje de cargado de hierro.
- 2.- A relaciones de despojo  $A/O_d$  en el rango de 0.37 a 7.27 se observa un comportamiento complejo en cuanto a los porcentajes de despojo. A valores bajos de 0.37 a 1.77 se tuvo una tendencia a la baja proporcional al aumento en la relación  $A/O_d$ . A valores en el rango de 1.77 a 3.75 se obtuvo un despojo proporcional a la relación  $A/O_d$  y a valores altos, mayor a 3.75, el porcentaje de despojo disminuye.
- 3.- El índice estequiométrico denota que se obtiene un menor consumo de reductor con relaciones  $A/O_d$  en el rango de 0.37 a 1.77 y que a valores mayores se da un consumo exagerado de reductor.
- 4.- La rapidez con que se lleva a cabo el despojo galvánico es inversamente proporcional a un aumento en la relación acuoso a orgánico de despojo ( $A/O_d$ ).
- 5.- Con esto trabajo se comprueba que se puede utilizar acero como reductor para la reacción electroquímica durante el despojo galvánico como una técnica para eliminar al hierro contenido en un electrolito de zinc.

### 6.1 Recomendaciones

- 1.- Para alcanzar con mayor facilidad el estado estable se recomienda realizar sesiones con el menor número de interrupciones o sin interrupciones. Dado que las interrupciones prolongan el tiempo de experimentación necesario para alcanzar el estado estable.
- 2.- Para disminuir el índice estequiométrico y o aumentar la velocidad de despojo se recomienda probar con otros reductores además del acero porque el acero tuvo índices estequiométricos casi del doble de los que se han reportado para el zinc. Asegurándose de que el reductor aporte la fuerza electroquímica para llevar a cabo la reducción del hierro y que a su vez sea económicamente viable, quizá una aleación de zinc.
- 3.- Para disminuir el índice estequiométrico probar con agentes modificadores de la extracción por solventes y cambiar la concentración del D2EHPA en fase orgánica.
- 4.- Con finalidad de conocer el destino final de las impurezas que se encuentran en el electrolito de zinc se recomienda dar un seguimiento a estas impurezas.



## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Morinsky Jacob, Yizhak Marcus: Ion Exchange and solvent extraction. Marcel Dekker, Inc. 1992. New York.
- 2.- Ritcey G.M. y Ashbrook A.W.: Solvent extraction: principles and applications to process metallurgy. Elsevier. Amsterdam. 1979.
- 3.- Barrera G. Antonio, Ortega R. Arturo, Hernández M. Bernardo y Ingalls C. Alberto: Despojo galvánico de hierro para la hidrometalurgia del zinc. Memorias del XIX Encuentro Nacional de la AMIDIQ. Academia Mexicana de Docencia e Investigación en Ingeniería Química, A. C. Mayo de 1998. p 387-388.
- 4.- Barrera G. Antonio, Ortega R. Arturo, Hernández M. Bernardo y Ingalls C. Alberto: Effect of Ph on the continuos flow galvanic stripping of iron. Memoria del XII Congresso Internacional de Metalurgia Extractiva, Procesamiento de Minerales, Extracción de metales y el ambiente. Morelia, Michoacán, junio 5-7 2002.
- 5.- Barrera G. Antonio, Ortega R. Arturo, Hernández M. Bernardo y Ingalls C. Alberto, Suárez Carlos: Piroconversión del cloruro ferroso a hematita como una alternativa al proceso de la jarosita. Memorias del XXI Simposio Nacional de Siderurgia. Morelia Michoacán. Instituto Tecnológico de Morelia. Vol. único. Noviembre de 2000. pp 15-1 a 15-9.
- 6.- Ullmann's: Encyclopedia of Industrial Chemistry. Fifth Completely Revised Edition. VCH Publishers. 1996. UK. Vol B3 Unit Operations II 6-1 a 6-61
- 7.- Ullmann's: Encyclopedia of Industrial Chemistry. Fifth Completely Revised Edition. VCH Publishers. 1996. UK. Vol A28 509-530.
- 8.- Rydberg Jan, Musikas Claude, Choppin Gregory: Principles and practices of solvent extraction. New York. Marcel Dekker Inc. 1992. 584 pags.
- 9.- Burroughs G. Charles: Metalurgia Extractiva No Ferrosa. México D.F. Limusa. 1989 382 págs.
- 10.- Barrera G. Antonio, Ortega R. Arturo, Hernández M. Bernardo y Ingalls C. Alberto, Suárez Carlos y Soto C. Luis: Estudio del despojo galvánico para la posible sustitución del proceso de la jarosita en la obtención hidrometalúrgica del zinc. Avances en Metalurgia 2001. Metalurgia y su desarrollo sustentable: Los retos para el nuevo milenio. Memorias del XI Congreso Internacional de Metalurgia. Editores Ma. Teresa Certucha B., Ronaldo Herrera U. y Manuel Pérez T. Universidad de Sonora. Vol. único. Junio de 2001. pp 178 a 185.
- 11.- Sitio web: [www.penoles.com.mx/informe anual 2008.pdf](http://www.penoles.com.mx/informe%20anual%202008.pdf)
- 12.- Sitio web: [www.zinc.org/Documents/Communications/Publications/Zinc Guide 2004.pdf](http://www.zinc.org/Documents/Communications/Publications/Zinc%20Guide%202004.pdf)

13.- S.E. James, J.L. Watson and J. Peter: Zinc Production-A Survey of Existing Smelters and Refineries. Proceedings of the Lead-Zinc 2000 Symposium. A publication of The Mineral, Metals & Materials Society (TMS). Pennsylvania. Pags. 205-225.

14.- Allan B. Dove. Steel Wire. Pags. 277-282. Carbon and Low-Alloy Steels. Volume 1. Properties and Selection: Irons, Steels and High Performance Alloys. Metals Handbook ASM International 1990.