

300619

2ej

UNIVERSIDAD LA SALLE.

ESCUELA DE QUIMICA
INCORPORADA A LA U.N.A.M.

**"APORTACION AL ESTUDIO EXPERIMENTAL
DEL PROCESAMIENTO DE
DESPERDICIOS DE LA FABRICACION DE OXIDO
DE CINCO PARA LA OBTENCION DE CINCO METALICO".**

TESIS PROFESIONAL

Que para obtener el titulo de:

INGENIERO QUIMICO

presenta:

RAFAEL PINZON AYLUARDO.

DIRECTOR DE TESIS:

M. EN C. GUILLERMO ALCAYDE LACORTE.

México, D.F. 1989.

FALLA DE ORIGEN



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 está 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.

APORTACION AL ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL PROCESAMIENTO DE DES-
PERDICIOS DE LA FABRICACION DE OXIDO DE CINCO PARA LA OBTENCION DE
CINCO METALICO.

INDICE

1.- Introducción	1
2.- Objetivos	2

ASPECTOS GENERALES

3.- Proceso electrolítico para la obtención de cinc metálico	3
--	---

Naturaleza e importancia del proceso.

3.1 Historia	3
3.2 Pasos básicos del proceso	3
3.3 Fuente de materiales	4
3.4 Preparación del electrolito	4
3.5 Métodos de lixiviación	4
3.6 Purificación de la solución neutra	6

La electrólisis del sulfato de cinc.

3.7 Polarización y sobrevoltaje	7
3.8 Voltaje	9
3.9 Densidad de corriente	9
3.10 Temperatura	10
3.11 Pureza del electrolito	10
3.12 Aditivos	10
3.13 Equipo eléctrico	11
3.14 Electródos	11
3.15 Celdas electrolíticas	11
3.16 Pureza del cinc	12
3.17 Efecto de las impurezas	12
4.- Proceso pirometalúrgico. Reducción con carbon en retortas horizontales	13
5.- Proceso pirometalúrgico. Reducción con carbon en retortas verticales	15
6.- Proceso electrotérmico. Reducción con carbon en horno electrotérmico	17
7.- Proceso de reducción en el alto horno	19
Tabla comparativa de los procesos	20
8.- Tipos y composiciones del cinc comercial	20

CONSIDERACIONES TEORICAS

9.- Electrólisis	21
10.- Termodinámica de la reacción en el electrodo	23
11.- Cinética del proceso en el electrodo "Polarización".....	25
12.- Teoría de la electrólisis utilizando las curvas intensidad potencial.....	28
12.1 Curvas intensidad potencial. Reductor u oxidante solo	29
12.2 Reductor y oxidante en un mismo par	30
12.3 Sistemas lentos y sistemas rápidos	31
12.4 Aditividad de las intensidades.....	31
12.5 Dos electrodos	32
12.6 Oxidación y reducción del disolvente.....	34
13.- Funciones de la energía libre	35
14.- Cambios de la energía libre en las reacciones químicas	36
15.- Datos termodinámicos en forma de diagramas	38
15.1 Diagramas de Ellingham, Richarson y Jeffe	38
15.2 Variación de la energía libre estandar con la temperatura.....	38
15.3 Entropía de formación.....	41
15.4 Diagramas de $\log K_e$ vs $1/T$	42
16.- Teoría de la reducción de óxido de cinc	44
17.- Diseño de experimentos fraccionales factoriales	45

DESARROLLO EXPERIMENTAL

18.- Experimentación	48
18.1 Absorción atómica	49
18.2 Complejimetría con EDTA	51
18.3 Precipitación de impurezas.....	51
18.4 Curvas intensidad-potencial.....	53
18.5 Diseño experimental proceso electrolítico	57
18.6 Diseño experimental proceso pirometalúrgico	58
19.- Equipos y aparatos	59

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

20.- Resultados	63
20.1 Composición de la materia prima (desperdicio).....	63
20.2 Diagramas y agentes precipitantes.....	63
20.3 Analisis de las curvas intensidad-potencial	63
20.4 Modelo matemático P. electrolítico.....	67
20.5 Modelo matemático P. pirometalúrgico	68
21.- Ventajas y desventajas de los procesos	70
22.- Estimaciones	71
23.- Conclusiones	77
24.- Referencias bibliográficas.....	79

1.- INTRODUCCION

En la actualidad existen varios procesos para la obtención de cinc metálico, que son producto de las experiencias de los antiguos, y de caracter más reciente, por estudios e inovaciones hechas a estas técnicas. Tales procesos se pueden dividir en 2 grandes categorías:

Procesos Hidrometalúrgicos.
Procesos Pirometalúrgicos.

Dentro de los procesos Hidrometalúrgicos se clasifica al proceso electrolítico.

Y dentro de los procesos Pirometalúrgicos podemos mencionar:

Proceso de retortas horizontales.
Proceso de retortas verticales.
Proceso Electrotérmico.
Proceso en el Alto Horno.
Proceso Sterling.
Proceso Waelz.

En particular el proceso electrotérmico es una combinación de un proceso pirometalúrgico y un proceso eléctrico.

Los minerales mas utilizados para la producción de cinc son:

Mineral	Formula	% de cinc.
Blena ó Sphalerita	ZnS	67.0
Wurzita	(ZnFe)S	60.0
Calamina espato de Zn	ZnCO ₃	52.0
Cincita	ZnO	80.0
Willerminita	Zn ₂ SiO ₄	58.5
Franklinita	(FeZnMn)(FeMn) ₂ O ₄	15.0 - 20.0
Hidrocincita	Zn ₅ (OH) ₆ (CO ₃) ₂	56.0

Aprovechando las técnicas hidrometalúrgica y pirometalúrgica el presente trabajo se enfoca a realizar un trabajo experimental sobre el procesamiento de desperdicios de la fabricación de óxido de cinc, para obtener cinc metálico.

2.- OBJETIVOS:

2.1 Aportar dos procedimientos para estudiar experimentalmente el proceso que permite obtener cinc metálico a partir de desperdicios de la fabricación de óxido de cinc

2.2 Establecer la importancia de las variables involucradas y seleccionadas en cada proceso.

2.3 Obtener un modelo de regresión lineal que exprese el rendimiento del proceso en base a las variables de experimentación.

2.4 Hacer una comparación entre dos procesos, el electrolítico y el proceso de retortas horizontales, señalando ventajas y desventajas, técnicas y de operación de los mismos.

2.5 Estimar el costo del proceso a nivel experimental y seleccionar el proceso con las estimaciones de menor costo por kilogramo de cinc producido.

3.- PROCESO ELECTROLITICO PARA OBTENCION DE CINCO METALICO.

NATURALEZA E IMPORTANCIA DEL PROCESO ELECTROLITICO

3.1 HISTORIA.

La producción comercial de cinc por hidrometalurgia y la recuperación de cinc por electrólisis fue propuesta y patentada por León Létrange (frances) en 1881. El método propuesto por Létrange contiene muchos de los elementos básicos del proceso usado comercialmente.

Los metalurgistas de la compañía Anaconda Copper Mining y los de Consolidated Mining and Smelting desarrollaron procesos que fueron económicamente factibles. El primer éxito en la producción de cinc fue hecho en la planta de Anaconda en Montana y comenzó su producción en 1915. Esta planta de Anaconda alcanzó una capacidad de 25 toneladas por día, siendo esta una planta piloto para el desarrollo del proceso electrolítico. Una planta con capacidad de 100 ton por día fue construida por la Anaconda Copper Mining en Great Falls, Montana en 1916.

De modo que estas compañías son consideradas como las pioneras en los procesos electrolíticos modernos para la producción de cinc.

3.2 PASOS BASICOS EN EL PROCESO.

La disolución del material conteniendo el cinc, efectuada por el ácido sulfúrico diluido para la obtención del sulfato de cinc en solución, la purificación del sulfato de cinc para obtener un electrolito bueno y la recuperación del cinc metálico del electrolito como un producto de alta pureza son los pasos básicos en la hidrometalurgia del proceso electrolítico.

La química del proceso parece realmente sencilla, hasta que se toma conciencia de la cantidad de variables que tienen influencia en las reacciones que involucra el proceso. La hidrometalurgia del proceso se vuelve complicada debido al pequeño margen dentro del cual puede ser depositado el cinc del electrolito. Agregando a esto el bajo mercado en precio del metal, causando como necesidad la producción de cinc de bajo precio y alta recuperación.

3.3 FUENTE DE MATERIALES.

La principal fuente de materiales para la producción de cinc por electrólisis son los calcinados, que se obtienen tostando los sulfuros de cinc. Estos calcinados contienen de 50 a 60 % de cinc.

El óxido de cinc es soluble en ácido sulfúrico diluido, originando sulfato de cinc el cual es soluble en agua. La cantidad de sulfato de cinc en la corriente principal del proceso es generalmente regulada durante la tostación. Los sulfuros de cinc durante la tostación dan origen al ácido sulfúrico que se usa para la lixiviación.

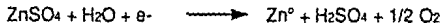
3.4 PREPARACION DEL ELECTROLITO.

El primer paso para la hidrometalurgia del cinc, consiste en la tostación de la materia prima, de manera que se tenga óxido de cinc después de la tostación. En su defecto si el mineral utilizado como materia prima es cincita (ZnO), el primer paso es la lixiviación del mineral, tratando de disolver la mayor cantidad de mineral en ácido sulfúrico diluido.

El disolvente es ácido sulfúrico diluido y el óxido de cinc es soluble en este según la reacción:



El ácido utilizado para la disolución del óxido de cinc es comúnmente llamado electrolito agotado ya que es el generado durante la electrólisis del cinc según:



En ocasiones debido a las pérdidas generadas durante el proceso y el transporte, suele ser adicionado ácido sulfúrico de fuentes externas al proceso. Aunque el electrolito agotado debe disolver el óxido de cinc para que sea económicamente rentable.

La electrólisis resulta si no el más importante, uno de los pasos más importantes en el proceso, ya que dos terceras partes del cinc contenido en el electrolito deben de ser removidas durante la electrólisis.

3.5 METODOS DE LIXIVIACION.

La disolución del óxido de cinc en ácido sulfúrico diluido podría considerarse como un proceso simple. Sin embargo se complica por la simultanea disolución de

elementos o compuestos indeseables que complican la electrolización del cinc así como su depositación. Impurezas tales como el arsénico, antimonio, cobre, fierro, cadmio, cobalto, níquel, titanio, germanio, selenio, alúmina, sílice y otros están presentes en el mineral en cantidades variables. Muchas de estas impurezas pueden ser reducidas o eliminadas por medio de la neutralización de la solución con óxido de cinc con la consiguiente precipitación del hidróxido férrico.

Los métodos de las plantas utilizados para la remoción de impurezas son influenciados por la necesidad de hacer mínima la cantidad de impurezas en el electrolito.

La precipitación de hidróxido férrico comúnmente llamada purificación de fierro es llevada a cabo primero por la oxidación de cualquier compuesto que contenga fierro, durante la tostación y posteriormente precipitándolo de la solución de sulfatos por la adición de un agente neutralizante hasta alcanzar un pH= 5.6 a 6.0.

Una buena eliminación de impurezas se consigue si la cantidad de fierro presente es al menos 10 veces mayor que la cantidad de impurezas a remover.

El hidróxido férrico puede ser precipitado con óxido de cinc (agente neutralizante) según la reacción:



Con la precipitación del fierro se asiste la remoción de impurezas tales como el arsénico, antimonio, germanio y sílices.

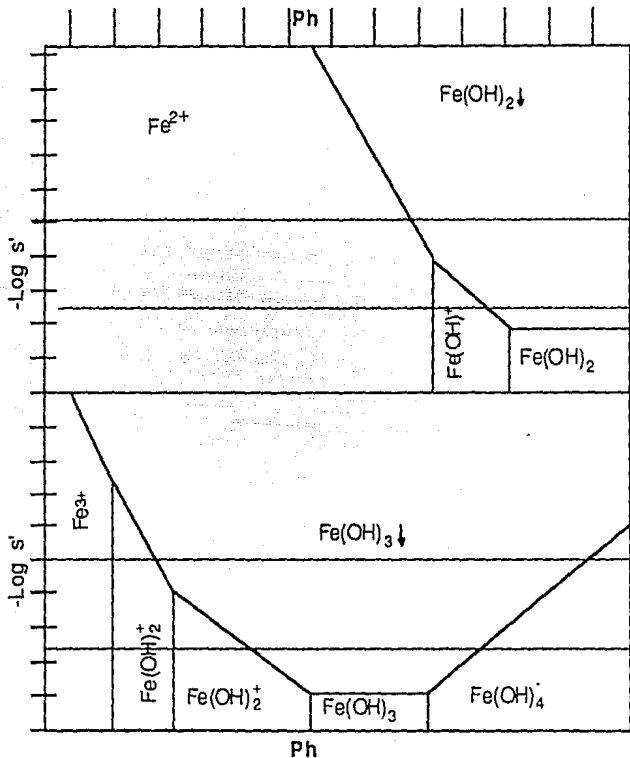
La formación del precipitado férrico y ferroso está asociada a la concentración de iones hidrógeno y se puede observar en el diagrama de precipitación de la siguiente página.

Algunas impurezas comienzan a precipitar mientras la concentración de iones hidrógeno es relativamente alta, pero la mayoría precipita junto o antes que el Fe. Una buena eliminación requiere de un exceso de ZnO y una concentración de iones hidrógeno de 1×10^{-5} M por lo menos.

Los métodos de lixiviación pueden ser clasificados como simples o compuestos dentro de procesos tipo batch o continuos. La lixiviación simple combina la disolución y la purificación en una sola operación y puede ser llevada a cabo en un proceso por lotes o continuo, aunque el proceso por lotes es más fácil de controlar.

La lixiviación compuesta difiere de la simple en que no es intentado el completar todas las operaciones en un solo paso. Este proceso permite la utilización de exceso de ZnO sin tener mermas en la recuperación del cinc. Los calcinados que

son necesitados en un exceso para completar la neutralización son universalmente utilizados en los procesos de lixiviación compuesta.



3.6 PURIFICACION DE LA SOLUCION NEUTRA.

Purificación con polvo de cinc. Se necesita una purificación posterior a la solución neutra ya que la solución contiene grandes cantidades de cobre y cadmio, así como pequeñas cantidades de arsénico, antimonio, germanio y cobalto. La mejor purificación hecha hasta el momento ha sido con polvo de cinc.

Métodos especiales se utilizan para la remoción de estas impurezas cuando existen cantidades por arriba de lo normal, pero la purificación principal es hecha con polvo de cinc.

La situación básica es que la reducción electrolítica de estos metales cuyas posiciones en la serie electromotriz para sulfatos están por debajo de la del cinc, y por ende estos metales son depositados antes que ocurra la depositación del cinc.

LA ELECTROLISIS DEL SULFATO DE CINCO.

3.7 POLARIZACIÓN Y SOBREVOLTAJE.

La recuperación de cinc por electrólisis se logra por la aplicación de una corriente eléctrica a una solución por medio de electrodos insolubles, causando la depositación de cinc metálico en el cátodo. Se produce oxígeno en el ánodo y ácido sulfúrico por la combinación de iones hidrógeno y iones sulfato. La operación de electrólisis del cinc es afectada por múltiples factores que deben ser muy bien controlados.

Polarización y sobrevoltaje no son sinónimos, pero los efectos de la polarización son en gran parte causados por el sobrevoltaje. La polarización se debe a fuerzas que se presentan en la celda, para contrarrestar parte de la energía aplicada, a la concentración de iones en el electrolito cerca de los electrodos y a la acumulación de burbujas en el cátodo.

El voltaje teórico para depositar cinc a partir de una solución de sulfato de cinc es casi el doble que el necesario para descomponer agua.

Podría resultar o parecer que la electrólisis de una solución de sulfato de cinc resultaría simplemente en la descomposición de agua con la producción de hidrógeno en el cátodo. Esto sucedería cuando un electrodo de platino es utilizado. Pero cuando se deposita sobre cinc, considerable resistencia (sobrevoltaje) se presenta para la producción de hidrógeno.

Comparando un electrodo de platino y uno de cinc, trabajando como cátodo en la electrólisis del ácido sulfúrico muestra que hidrógeno puede ser producido sobre platino a un potencial de 1.7 v, mientras que hidrógeno no aparece en un cátodo de cinc hasta un potencial de 2.4 v. Esta diferencia puede ser llamada sobrepotencial de hidrógeno de un electrodo de cinc, comparado con uno de platino.

El potencial necesario para depositar cinc sobre una superficie de cinc a partir de un electrolito de sulfato de cinc y ácido sulfúrico es de 2.35 v, mientras que para

producir hidrógeno bajo las mismas condiciones es de 2.4 v. Esta diferencia de 0.05 y es el límite del éxito o fracaso de la producción de cinc por electrólisis.

Hay muchas teorías que tratan de explicar la polarización y el sobrevoltaje, pero a pesar de ellas se dice simplemente que es la diferencia entre el potencial requerido para hacer pasar una corriente y el potencial de equilibrio. El sobrevoltaje es una fuerza electromotriz que actúa contra la fuerza electromotriz aplicada durante la electrólisis y que representa el exceso de energía requerida para formar una sustancia por encima de la redisolución del producto en su estado original.

El sobrepotencial de hidrógeno de un electrodo es la diferencia entre el potencial cuando hidrógeno es liberado durante la electrólisis y el potencial de un electrodo reversible de hidrógeno, ambos potenciales referidos al mismo electrolito.

La consideración de efectos por sobrepotencial es generalmente debido a oxígeno o hidrógeno, aunque otros gases y metales también tienen sobrevoltajes. El sobrepotencial de hidrógeno es un factor importante en la deposición del cinc

Cualquier factor controlable que disminuya el sobrepotencial de hidrógeno en cinc, deberá ser eliminado, si la eliminación de este factor no altera la economía del proceso en perjuicio del mismo. De la misma manera se puede decir que cualquier factor que aumente el sobrepotencial de hidrógeno debe ser utilizado.

Algunos factores que alteran el sobrepotencial de hidrógeno son:

SUPERFICIE DEL ELECTRODO. El sobrepotencial es menor en una superficie rugosa que en una lisa. Este efecto es acumulativo mientras la deposición prosigue.

CONCENTRACION DE IONES. Si hay gran concentración de iones disponibles en la solución se produce un efecto similar a reducir el sobrepotencial de hidrógeno. Este efecto a veces llamado "polarización por concentración" se puede disminuir mediante la agitación del electrolito y por el uso de ánodos huecos que incrementan la circulación del electrolito.

PUREZA DEL ELECTRODO. Una pequeña cantidad de impureza en el electrodo puede seriamente disminuir el sobrepotencial de hidrógeno.

TIEMPO DE DEPOSITACION. El sobrevoltaje de hidrógeno puede no ser alcanzado inmediatamente y puede variar con el progreso del depósito. El tiempo de deposición que tolera la economía del proceso depende de muchos factores que afectan el recubrimiento. El tiempo fluctúa entre 8 - 72 horas.

TEMPERATURA. La temperatura a la cual se realice la electrólisis afecta apreciablemente el sobrevoltaje de hidrógeno. Un aumento en la temperatura

disminuye el sobrevoltaje de hidrógeno y aumenta ciertos factores de vital importancia. La presencia de coloides aumenta el sobrevoltaje de hidrógeno.

DENSIDAD DE CORRIENTE. Un aumento en la densidad de corriente involucra cambios en la temperatura y en la concentración de iones, aumento de la temperatura y disminución de la concentración de iones.

IMPUREZAS EN EL ELECTROLITO. Este es probablemente el factor más importante que origina el sobrepotencial de hidrógeno y quizás el menos comprendido. El efecto de una especie como impureza ha sido estudiado en gran detalle y bajo condiciones estándar se ha podido predecir. Pero el problema aumenta cuando existen varias especies, ya que el problema se vuelve demasiado complejo.

3.8 VOLTAJE.

El valor del voltaje de descomposición teórico de una solución de sulfato de cinc, calculado a partir de el calor de reacción es de 2.35 v. Este valor puede ser obtenido bajo condiciones específicas en el laboratorio y con electrodos de platino. El valor del voltaje de descomposición comercial es de 2.67 v y otros factores como la resistencia de la celda dan un valor aproximado de 3.41 v.

El voltaje necesario para mantener una densidad de corriente es proporcional a la resistencia total de la celda. La resistencia del electrolito, la de los electrodos y la del área de los electrodos deberán ser tomadas en cuenta. La resistencia de la solución es la más importante dados los demás factores.

De modo que el espacio entre electrodos, la concentración del sulfato de cinc, concentración de ácido sulfúrico, y la temperatura de la solución son las variables a controlar durante la electrólisis del cinc. Por las que fueron tomadas en consideración para el diseño experimental del proceso electrolítico.

3.9 DENSIDAD DE CORRIENTE.

La densidad de corriente en el cátodo es un factor importantísimo en la operación de la celda. Esta usualmente se expresa en amp/ft² de cátodo. Una densidad de corriente de 25 a 40 amp/ft² es considerada como baja en la electrólisis del cinc.

Se deben de usar medios de enfriamiento cuando se trabaja con altas densidades de corriente de 50 a 60 amp/ft².

Una alta densidad de corriente hace más dañinos los efectos causados por las impurezas, por eso es que se requiere de un electrolito de alta pureza. La alta

densidad de corriente requiere de una alta concentración de iones así como de una buena circulación para evitar áreas de baja concentración de los mismos.

La densidad de corriente tiene considerable influencia en la eficiencia de corriente en la celda electrolítica. Un gramo de cinc debe ser depositado por cada 1.927 watt-hr de energía.

Existe un intervalo óptimo de áidez dentro del cual la depositación de cinc se realiza a gran eficiencia de corriente. Este intervalo es muy pequeño y esta afectado por otros factores.

3.10 TEMPERATURA.

La temperatura de la celda electrolítica tiene un efecto considerable en la eficiencia de corriente y en la cantidad de plomo en el cinc depositado.

Los efectos dañinos de las impurezas aumentan con el aumento de la temperatura, así como el caracter del deposito. La electrólisis del cinc se complica por la formación de 1.505 g de ácido sulfúrico por cada gramo de cinc depositado.

La corrosión siendo una reacción química, es mas rápido cuando aumenta la temperatura. La temperatura óptima para la producción de cinc bajo en plomo es de 35°C. El caracter físico del depósito varia con la temperatura de operación, siendo 40°C cuando desaparecen en el cinc depositos fibrosos y se obtiene un deposito rugoso.

3.11 PUREZA DEL ELECTROLITO.

El factor mas importante en la electrólisis del cinc es la pureza del sulfato de cinc. La solución debiera estar libre de elementos más electronegativos que el cinc. Siempre que se obtenga una solución con alto grado de pureza se puede trabajar variando alguno de los otros factores sin consecuencias de importancia. Siendo una garantía para el cambio o variación de estos factores la pureza del electrolito.

3.12 ADITIVOS.

Aditivos tales como cola o compuestos orgánicos son usualmente utilizados para aumentar la eficiencia de corriente en la celda, así como para mejorar el caracter del deposito.

Existe una teoría en relación a los aditivos y que consiste en que se combinan

con las impurezas presentes, haciéndolas precipitar con los lodos anódicos.

3.13 EQUIPO ELECTRICO.

La electrólisis del cinc requiere de corriente directa, en la mayoría de los casos convertida a partir de corriente alterna. La cantidad de potencia requerida es suficientemente grande, de modo que cualquier diferencia en la eficiencia de conversión entre diferentes tipos de convertidores o rectificadores es de primordial importancia.

Los convertidores rotatorios así como los rectificadores de arco de mercurio son los mas utilizados para este proposito. Los convertidores rotatorios trabajan bajo una eficiencia de 92% y los rectificadores de arco de mercurio a 94% de eficiencia o quizá un poco mas dependiendo del voltaje utilizado

3.14 ELECTRODOS.

Los cátodos estan hechos de láminas de aluminio de alta pureza, con espesor de 3/32 o 3/16 de pulgada y la superficie sumergida es de 8 a 12 ft².

Los ánodos son de plomo o de plomo con 1% de plata y pueden ser láminas o rejas y de espesores entre 3/16 y 3/8 de pulgada. Los ánodos suelen ser un poco mas pequeños que los cátodos o su superficie sumergida menor que la de los cátodos para evitar los efectos que ocasiona tener zonas de altas densidades de corriente.

3.15 CELDAS ELECTROLITICAS.

La celda ideal debe tener características especiales como: inalterable al efecto del ácido, no conducir la corriente eléctrica, bajo costo, largo periodo de vida y ser lo bastante fuerte como para soportar el peso de los electrodos, así como el de las soleras conductoras.

Las celdas electrolíticas son colocadas generalmente en serie de acuerdo con el equipo disponible. El voltaje del sistema o del equipo dividido entre 3.75 v es el número de celdas que pueden formar la unidad. Muchos métodos pueden ser empleados como sistema de flujo del electrolito. La mayoría de las plantas tienen arreglos en cascada de manera que ahorran espacio. Seis o nueve celdas pueden formar el sistema de cascada.

Determinaciones periódicas del pH son hechas, ya que para cada densidad de

corriente empleada hay un margen de acidéz dentro del cual es depositado cinc a menor costo.

3.16 PUREZA DEL CINC.

Existen tres metales que normalmente depositan junto con el cinc estos son: cobre, cadmio y plomo. La pureza del electrolito es el principal factor que existe para la depositación de cinc de alta pureza. Durante la purificación con polvo de cinc, el cobre y cadmio son removidos casi en su totalidad pero en ocasiones se contamina el electrolito de cobre por la soleras utilizadas para llevar la corriente a los cátodos.

Por otro lado el plomo contaminante proviene de las ánodos, ya que el electrolito que va a las celdas no lleva plomo de manera que el plomo depositado proviene del ánodo. Por lo cual el ánodo lleva un 1% de plata ya que de esta manera se reduce la oxidación del plomo en el ánodo.

El cinc depositado llega a tener una composición hasta de 99.99% de pureza, en el mercado existen varios tipos de cinc dependiendo de su pureza.

3.17 EFECTO DE LAS IMPUREZAS.

Las impurezas se pueden dividir en cuatro clases:

CLASE I.

Son impurezas cuyos sulfatos descomponen arriba de los sulfatos de cinc 2.35 v. Los miembros más comunes de este grupo son: Na, K, Mg, Al y Mn.

CLASE II.

Impurezas cuyo sobrevoltaje de hidrógeno es mayor a 0.65 v, pero cuyo voltaje de descomposición es menor al del cinc. Estos sí afectan la electrólisis y son Pb y Cd.

CLASE III.

Impurezas de metales cuyo sobrepotencial de hidrógeno es menor a 0.65 v y cuyo voltaje de descomposición es mayor que el del ácido sulfúrico. Los metales que corresponden a este grupo son Fe, Co y Ni.

CLASE IV.

Impurezas de metales cuyo voltaje de descomposición como sulfatos está por debajo del voltaje para la descomposición del ácido sulfúrico y cuyo sobrevoltaje de hidrógeno es menor a 0.65 v, los miembros de este grupo son: Cu, Ar, Ge y Te.

CADMIO.

La presencia de cadmio hasta 0.15 g/l en el electrolito no altera la eficiencia de corriente. El cadmio depositara preferentemente que el cinc, pero a un voltaje menor. El cadmio es una de las impurezas contenidas en el cinc High Grade y por lo tanto es cuidadosamente regulado. La cantidad de cadmio presente en el cinc metálico suele ser el doble de la contenida en el electrolito, pero usualmente el cadmio es controlado durante la purificación con polvo de cinc.

PLOMO.

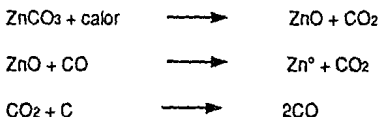
Existen referencias (5) de que el plomo en el electrolito no es de cuidado en la electrólisis del cinc. El plomo es la mayor impureza del cinc obtenido y la cantidad de plomo depositada en el cátodo debe ser controlada para cumplir con la pureza del cinc.

FIERRO.

Considerables cantidades de hierro pueden estar presentes en el electrolito sin que se presenten efectos visibles durante la electrólisis. Los iones ferrosos son oxidados en el ánodo y posteriormente son reducidos en el cátodo. Esta acción consume energía que podría ser utilizada para depositar cinc.

PROCESO DE RETORTAS HORIZONTALES.**4.- PROCESO PIROMETALURGICO. REDUCCION CON CARBON EN RETORTAS HORIZONTALES.**

El primer cinc sin aleaciones fue producido en unas pequeñas retortas de tipo proceso por lotes. Un mineral natural oxidado tal como el carbonato o silicato de cinc fue mezclado con antracita y calentado en un recipiente cerrado para dar vapores de cinc. Hoy en día sulfuros de cinc son calcinados, y son los que se cargan a las retortas, y las reacciones básicas son:



La base son pequeñas retortas con una producción de 100 lb de metal. Muchas inovaciones se han hecho en las retortas, hornos, condensadores y casi todo el proceso has sido mecanizado.

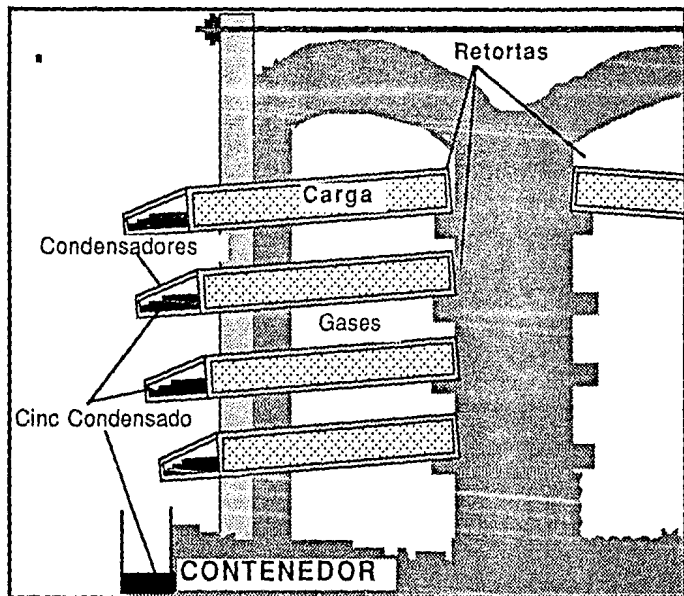
Este proceso de retortas horizontales es el proceso más antiguo siendo desarrollado a principios del siglo XIX y alrededor de 37% de la producción mundial

de cinc corresponde a este proceso.

Filas de pequeñas retortas refractarias son colocadas en forma horizontal dentro de un horno regenerativo calentado con gases de combustión. Varios centenares de retortas pueden ser colocadas dentro de un horno, cuatro o cinco retortas forman la columna, por cientos de hileras a lo largo del horno.

Las retortas de carburo de silicio con arcilla han remplazado a las de arcilla. El carburo de silicio incrementa el costo pero tiene una mejor resistencia a los cambios bruscos de temperatura, mayor conductividad térmica y mayor resistencia a la abrasión mecánica. Todo esto hace que tengan una vida media de 4 a 5 meses.

Los condensadores van en el extremo abierto de la retorta y quedan fuera del horno. Una hoja de acero se coloca en la boca exterior del condensador para aumentar la capacidad de condensación y colección del condensado.



La capacidad de las retortas es de 0.07 m^3 que tienen una capacidad aproximada de 68.1 kg de carga, esta carga esta compuesta de 60 a 70 % de óxido

de cinc y de 30 a 40 % de carbon fino.

La reacción de reducción dentro de la retorta se debe al carbón contenido en la mezcla que reduce el cinc de el óxido de cinc, para dar cinc metálico y monóxido de carbon segun:



Como esta es una reacción endotérmica, calor debiera ser suministrado para alcanzar una temperatura requerida de alrededor de 1300°C, una vez alcanzada dicha temperatura la reacción procede con gran velocidad.

Los vapores son recolectados en el condensador. La temperatura del condensador es muy importante y debiera permanecer en un intervalo de 420-500°C.

Ciclos de 24 y 48 horas se usan, aunque el tiempo de carga toma alrededor de 4.5 horas y el resto es tiempo de reacción. Durante los ciclos de 24 horas se verifican 3 remociones de metal, mientras que durante el ciclo de 48 horas se verifican 5.

El metal líquido corre por gravedad del condensador a un contenedor situado enfrente a las retortas, este contenedor lo saca del horno donde es procesado para una posterior refinación por destilación. La primeras partidas de metal obtenido por este proceso son de pureza relativamente buena, pero las últimas tienen gran cantidad de Fe y Pb.

La recuperación del proceso fluctua entre 88-90%.

PROCESO DE RETORTAS VERTICALES.

5.- PROCESO PIROMETALURGICO. REDUCCION CON CARBÓN EN RETORTAS VERTICALES.

Este proceso fue desarrollado por la compañía New Jersey Zinc, difiere del viejo proceso de retortas horizontales en que la retorta es mucho mas grande y es de operación continua. La mano de obra requerida para este proceso es mucho menor y la retorta de carburo de silicio dura hasta tres años.

Las retortas son de 12.2 X 2.13 X 0.3 m, que permiten una carga de 1362 kg de pellets o briquetas cada 27 minutos y produce 10 toneladas de cinc metálico cada 24 horas. Las briquetas son una mezcla de 60% cinc (ZnO), 25% de carbon, 8.9% de arcilla y 1% de licor sulfúrico. Estos componentes son mezclados en un molino y posteriormente prensados.

Las briquetas finales son de forma de almohada y pesan alrededor de 45 g. Es necesario un buen cocimiento de las briquetas para hacerlas lo suficientemente fuertes para aguantar el tratamiento de transporte y carga dentro de la retorta, también para que mantengan su forma a través del paso por la retorta.

El carbon contenido en las briquetas provee de volatiles como combustible para soportar una operaci6n de autococimiento. Las temperaturas en el horno de cocci6n son controladas para no exceder los 900°C.

La camara de combusti6n no abarca todo lo largo de la retorta, hay espacios no cubiertos por la c6mara, tanto en la parte superior como en la parte inferior. La presi6n en el interior de la retorta es demasiado peque1a, de modo que basta con una tapa redonda y cierta cantidad de polvo azul para que los gases no escapen por la parte superior de la retorta.

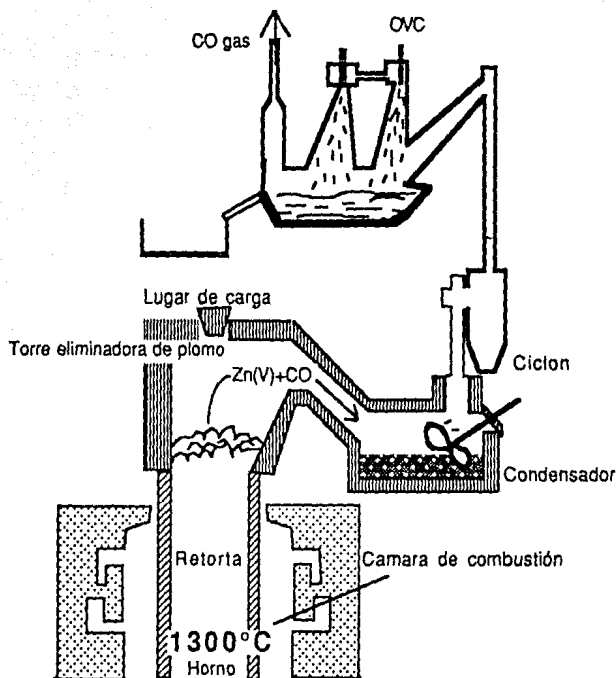
La retorta se mantiene llena de briquetas desde lo alto hasta el fondo de la retorta y toma 24 horas para que una briqueta pase a trav6s de toda la retorta.

El combustible utilizado en esta camara de combusti6n es 70% gas natural y 30% de CO producto recuperado de la reacci6n. Los gases provenientes de la retorta consisten de 40% de Zn, 45% CO y el restante 15% de H₂, N₂ y CO₂. Los gases de salida son llevados mediante un ducto rectangular hacia un condensador "splash". Este condensador splash es una camara hecha de refractario conteniendo un ba1o de cinc a un nivel constante de sobreflujo y mantenido a una temperatura constante de 500°C. Una propela de grafito de 35 cm de diametro a 400 rpm es sumergida en el ba1o de cinc y proporciona una cortina de gotas que ayudan a condensar los vapores de cinc.

La rapidez de condensaci6n es una ayuda para minimizar la formaci6n de polvo azul y puede ser mantenida por debajo de 3-5% del cinc recuperado. El polvo azul recolectado es secado y utilizado para sellar la retorta.

El cinc fundido desborda del condensador y llega hasta un peque1o homo en donde parte del cinc se lleva a lingotes y parte se lleva a un sistema de refinaci6n para extraer el Pb y Cd contenido en el cinc.

La recuperaci6n del cinc es del 97%. Durante su paso a trav6s de la retorta las briquetas siguen manteniendo su forma, pero pierden alrededor de 60% de su peso durante la reacci6n de reducci6n. Las briquetas salen de la retorta conteniendo de un 25-30% de carbon y 3% de cinc.



PROCESO ELECTROTÉRMICO.

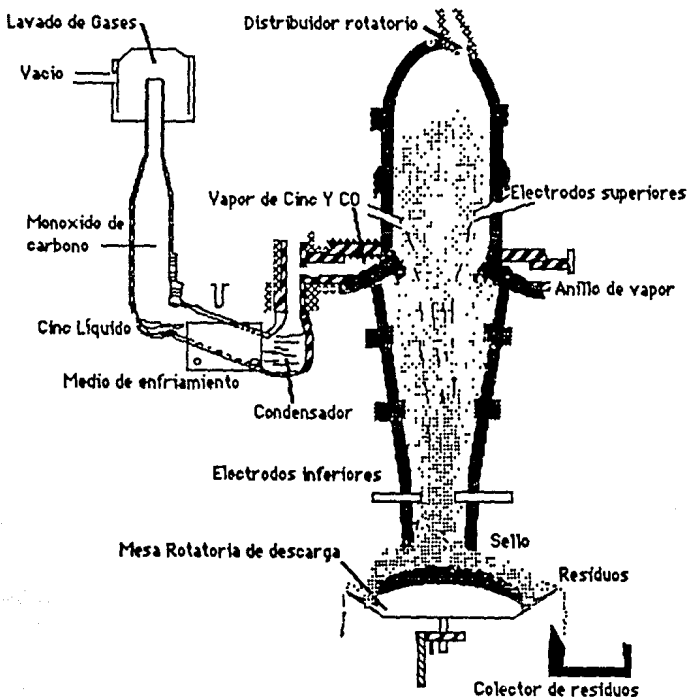
6.- PROCESO ELECTROTÉRMICO REDUCCIÓN CON CARBÓN EN HORNO ELECTROTÉRMICO.

Este proceso fue desarrollado en St Joe Mineral Corporation, es un proceso de tipo continuo con una producción de cerca de 100 ton por día y con una eficiencia de recuperación del 92%. La diferencia principal con el proceso de retortas verticales

estriba en que el calor es suministrado por la resistencia que ofrece la mezcla de ZnO y carbon al paso de la corriente. Electrodo de grafito son colocados en la parte superior del horno, y es aplicada una diferencia de potencial entre ellos.

El horno es de forma circular de 13.7 m de alto por 2.28 m de diametro y construido por una serie de cortas secciones de alto y grueso refractario.

La carga del horno consiste principalmente de óxido de cinc y coque. El coque forma el 44% en peso de la carga que es aproximadamente de volúmenes iguales de ambas cargas. El coque en la carga es 400% mas del que estequiométricamente se requiere. El horno siempre esta lleno de carga y el tiempo requerido para que carga fresca atraviese todo el horno es de 22 horas.



Los electrodos son de 20 cm de diametro y de 9 m de largo, los superiores

tienen una inclinación de 30° hacia abajo con 47.5 cm en contacto con la carga. Los electrodos inferiores son empotrados a 70° y con 15 cm dentro del horno. Los electrodos superiores se consumen a una rapidez de 3.75 cm por día y requieren de reposición cada 3-4 días, mientras que los inferiores se consumen con menor rapidez y como consecuencia no requieren de reposición continua. El consumo total de electrodos es de 1.14 kg por tonelada de cinc producido.

La potencia total del horno es de 10,000 KW a un voltaje de 220-230 volts y la resistencia al paso de corriente genera temperaturas de 1200-1400°C.

La recuperación total de este proceso es de 93%.

PROCESO AL ALTO HORNO.

7.- PROCESO DE REDUCCION EN EL ALTO HORNO.

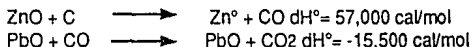
La producción de cinc por el proceso del alto horno es el mas moderno de los cuatro procesos anteriores, se dio a conocer por primera vez comercialmente en 1950 por la Imperial Smelting Process Limited.

Es el de mayor producción por unidad con una producción de 300 ton por día. Hoy en día existen 12 plantas aplicando el proceso del alto horno y de ellas proviene el 14% de la producción mundial.

El proceso del alto horno se basa en la combustión de materiales carbonosos en íntimo contacto con el óxido de cinc, para reducirlo a metal en forma de vapor.

La carga al horno consiste de una masa de calcinados, coque precalentado y escorias. Los calcinados contienen 42% de cinc y 20% de plomo.

La reducción del cinc es endotérmica, mientras que la del plomo es ligeramente exotérmica.



Lo que significa que el plomo se reduce sin la necesidad mas que de un poco de coque adicional. El cinc producido por este proceso del alto horno es del tipo Prime Western (1.2% Pb y 0.02% Fe) y la recuperación promedio del proceso es del 92%.

Proceso	Tipo de proceso	Capacidad/Unidad	Dimensiones	Temp.	Carga
Electrolítico	Continuo	-	-	40°C	-
Ret. Horizontales	Por lotes	0,06 Ton/día	2,5 ft3	1300°C	68.1 Kg
Ret. Verticales	Continuo	10 Ton/día	12,2x2,13x0,3m	1300°C	1362 Kg
P. Electrotérmico	Continuo	100 Ton/Día	13,7 x2,28m d	1200-1300°C	-
Alto Horno	Continuo	300 Ton/Día	25,9m x 5,2m d	1300-1400°C	-

Proceso	Reacciones	Rendimiento	Ventajas	Desventajas	Materia Prima
Electrolítico	$ZnSO_4 \cdot \rightarrow H_2O + e^-$	95%	Cinc de alta Pureza	-	ZnO, H_2SO_4, Zn^*
	$Zn^* + H_2SO_4 + 1/2O_2$				
Ret. Horizontales	$ZnO \cdot C \rightarrow Zn^* + CO$	88-90%	Unidades adaptables de cap	Alta mano de obra	60-70% ZnO 30-40% C
Ret. Verticales	$ZnO \cdot C \rightarrow Zn^* + CO$	97%	Baja mano de Obra	Necesidad de Pelletizar	60% ZnO, 25% C (%Arc, 1% l.s.)
P. Electrotérmico	$ZnO \cdot C \rightarrow Zn^* + CO$	92%	Op. Continua	Alto costo de Operación	70% Zn, 30% Coq
P. Alto horno	$ZnO \cdot CO \rightarrow Zn^* + CO_2$	92%	Op. Continua	Zn* P. Western	42%ZnO, 20%PbO 25% coque.

8.- TIPOS Y COMPOSICIONES DEL CINCO COMERCIAL.

GRADO	% Pb max	% Fe max	% Cd max	% Zn mín
Special High Grade	0.003	0.003	0.003	99.99
High Grade	0.07	0.02	0.03	99.90
Intermediate	0.20	0.03	0.40	99.50
Brass Special	0.60	0.03	0.50	99.00
Prime Western	1.60	0.05	0.50	98.00

CONSIDERACIONES TEORICAS.

9.- ELECTROLISIS.

La electrólisis es usada tanto como para extracción como para refinación y en ambos casos el electrolito puede ser una solución acuosa o una mezcla de sales fundidas. En el proceso de extracción el metal está en solución, en forma de electrolito del cual es extraído y depositado en el cátodo, siendo el ánodo un conductor insoluble.

En el proceso de refinación el ánodo esta hecho del metal impuro, el electrolito es una solución de alta conductividad eléctrica y a una concentración constante.

El voltaje necesario para operar una celda electrolítica puede ser expresado como la suma de 5 elementos:

a). La fuerza electromotriz para la reacción química neta involucrada de acuerdo con:

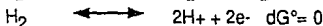
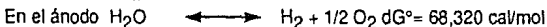
$$E_R = E^\circ - RT/nF \ln \Sigma C_1$$

la cual puede ser calculada a partir de el cambio en la energía libre de reacción y los valores de concentraciones (actividades de preferencia) de los reactivos y productos.

La reacción para la depositación de cobre a partir de sulfato de cobre en solución es:



para el cual el cambio en la energía libre estandar es la suma de las energías libres para las reacciones parciales.



la energía libre estandar para la ionización del hidrógeno es 0 porque E° para el electrodo estandar de hidrógeno ha sido arbitrariamente considerado como 0.

La energía libre de la reacción total es $dG^\circ = 52,900 \text{ cal/mol}$ así que $E^\circ = -$

$dG^\circ/nF \sim -1.2$ v. El valor de la fem indica que la reacción ocurriría espontáneamente solo de derecha a izquierda y el valor de -1.2 v es una medida de la fem que se requiere oponer, para prevenir la reacción inversa. La aplicación de un voltaje de 1.2 hara que la celda entre en equilibrio, durante lo cual no ocurriría ninguna reacción neta, mientras que la aplicación de un voltaje mayor hara que se deposite cobre.

b). E_A y E_C . Estas son fems debidas a la polarización en el cátodo y el ánodo. La polarización en el cátodo se debe al gradiente de concentración de (Cu_2^+) causado por el consumo de iones cobre en la solución cerca de la superficie catódica. Este efecto puede ser reducido por agitación. Este efecto en el ánodo es algunas veces llamado "sobrepotencial de oxígeno" y es en parte causado por la gran cantidad de iones SO_4^{2-} y parte debido a la dificultad de nucleación de las burbujas de oxígeno.

Esta fem puede ser reducida por agitación o por la incorporación de un catalizador o agente reductor para quitar el oxígeno sin la producción de burbujas.

c). Una fem E_o es requerida para sobreponerse a la resistencia óhmica del electrolito. Esta se puede mantener baja con un ajuste de la composición para asegurar una alta concentración de iones conductores. Puede mantenerse en un valor bajo, diseñando la celda de modo que la trayectoria eléctrica sea ancha y corta, dejando espacios para el crecimiento de los cátodos

d). La fem de contacto E_k en los electrodos y en las conexiones entre los electrodos y soleras conductoras deben de ser incluidas en este termino.

De manera que el potencial total requerido para la celda sera:

$$E = E_R + E_A + E_C + E_O + E_K$$

que generalmente es superior a E_R 2 ó 3 veces mas alto, sujeto a control en el diseño de la celda. En el caso para la depositación de Cu una diferencia de potencial de 2.3 debiera ser aplicada, mientras que E_R como ya vimos es de 1.2 v.

La ley de Faraday es por supuesto válida para estas operaciones, pero se ha encontrado que es necesaria corriente en exceso para la depositación del metal que esta siendo extraído y esto da por consecuencia un término llamado "eficiencia de corriente", que es el cociente entre la corriente que deposita metal y la corriente total pasada a través de la celda. La aparente desviación es causada por el hecho de que reacciones paralelas ocurren en la celda de otras especies, que no son los iones metálicos, así como la redisolución de el metal en el cátodo. El contenido de ácido origina la depositación de otros metales simultáneamente así como la evolución de hidrógeno en el cátodo.

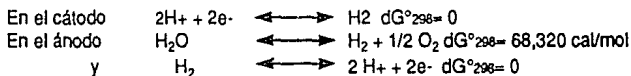
La depositación electrolítica a partir de soluciones acuosas esta restringida para

esos metales cuya fem es mayor que la necesaria para descargar los iones hidrógeno.

La reacción que involucra la disociación del agua es:



y podemos separarla en dos reacciones parciales



La energía libre neta de la reacción es $dG^\circ_{298} = 68,320 \text{ cal/mol}$, de manera que $E^\circ = 1.5 \text{ v}$.

En el caso de la deposición del cinc la reacción neta es:



para la cual $dG^\circ_{298} = 103,000 \text{ cal/mol}$ de manera que $E^\circ_R = 2.3\text{v}$.

La deposición de Cu se dara cuando tengamos una diferencia de potencial de 1.2 v, pero para intentar depositar Zn se requiere de 2.3 v que originara una violenta evolución de hidrógeno. Afortunadamente la nucleación y deposición de hidrógeno no ocurre al valor mínimo termodinámico de E° por razones de cinética. En otras palabras existe un sobrepotencial alto de hidrógeno, motivo por el cual la formación de hidrógeno en el cátodo es inhibido hasta que el potencial alcance otro valor menor que el arbitrario de 0 v asignado al electrodo estandar de hidrógeno. En la práctica el potencial utilizado es mucho mayor a E° de manera que llega a existir la evolución de hidrógeno acompañando a la deposición del metal.

10.- TERMODINAMICA DE LA REACCION EN EL ELECTRODO.

Considérese que en la reacción, al electrodo lo definimos como un conductor eléctrico en contacto con un conductor electrolítico. En el caso de la reacción en el electrodo metálico, en el cual iones del mismo metal se descargan en el electrodo provenientes del electrolito, cuya reacción podemos representar como:



Dependiendo del electrolito, si es líquido, sólido o de sales fundidas, los iones metálicos forman parte de la estructura del electrolito. Estos pueden ser

representados como iones acuosos cubiertos por una capa solvatada de moléculas de agua. El electrodo metálico que consiste en iones metálicos en una estructura cristalina unidos por las atracciones de sus electrones libres, los cuales dan al metal su conductividad electrónica. Asignando que los iones metálicos en el electrolito tengan una energía libre G_e y los iones metálicos una energía libre G_m en el electrodo. Se tiene que si los iones metálicos dejan su lugar en la estructura del electrolito y toman posición en la estructura del metal, el cambio en la energía libre que acompaña al proceso será:

$$dG = G_m - G_e$$

y la reacción deberá ser escrita como:



donde Mz^+ es el ion metálico en el electrolito y Mmz^+ es el ion metálico en el electrodo metálico. Se sabe por la isoterma de Van't Hoff y por el cambio en la energía libre que:

$$dG = dG^\circ + RT \ln C_{Mmz^+}/C_{Mz^+}$$

en donde 1 mol de iones está involucrada.

Aplicando el concepto de actividades:

$$dG = dG^\circ + RT \ln A_{Mmz^+}/A_{Mz^+}$$

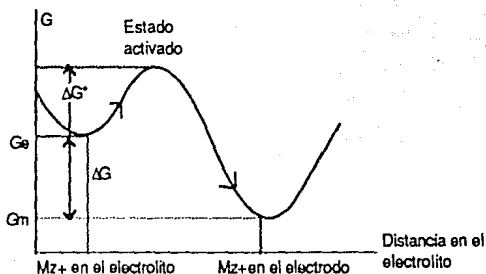
y considerando que la actividad de los iones metálicos es 1

$$dG = dG^\circ - RT \ln A_{Mz^+}$$

que es el cambio en la energía libre que acompaña a la descarga de una mol de iones metálicos de el electrolito.

Los cambios de la energía libre que se observan en estos procesos pueden ser representados en diagramas como el representado en la siguiente página

En el diagrama se observa la curva energía-distancia, donde un valor negativo del cambio de energía libre acompañara a la reacción en el electrodo. Si G_e fuera menor que G_m , dG sería positivo y esto indicaría que el metal tendería a entrar en solución como ion Mz^+ .



11.- CINÉTICA DEL PROCESO EN EL ELECTRODO "POLARIZACIÓN".

La consideración del proceso en el electrodo, hasta el momento ha sido la de tomar en cuenta que los electrodos están en equilibrio. Esto es que si el electrodo es parte de una celda, nada de corriente pasa a través de ella. Esta suposición es necesaria para la termodinámica del proceso y se ha visto que es posible aproximarse a las condiciones termodinámicamente reversibles.

Si un electrodo es parte de un sistema a través del cual se está haciendo pasar una corriente finita, ya no se comporta como si fuera termodinámicamente reversible y se ha encontrado que el potencial electroquímico cambia su valor reversible. Este cambio en el potencial electroquímico es conocido como polarización y se debe a varios factores.

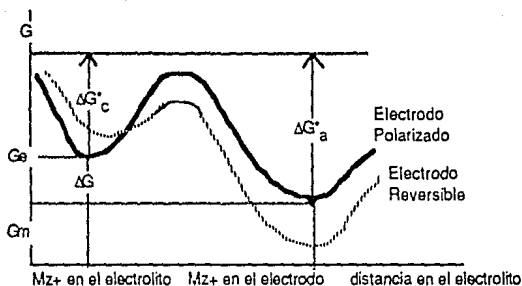
En la figura anterior pudimos ver que hay una energía libre de activación dG^* para el proceso electroquímico. Se sabe por los tratamientos de reacciones (cinética) de que el orden de reacción depende de dG^* de acuerdo con:

$$k = RT/Nh \exp(-dG^*/RT)$$

donde RT/Nh es constante, y la constante de velocidad de reacción debe ser relacionada con el paso de corriente a través del electrodo de manera que:

$$I = B \exp(-dG^*/RT)$$

donde I es la corriente en el electrodo y B una constante. Se ha encontrado que si una corriente pasa a través del electrodo dG^* se incrementa y el potencial electroquímico se altera. La figura es una representación idealizada de los efectos de activación comúnmente llamada polarización.



Consideremos la reacción en el cátodo.



dG^*_c , la energía libre de activación en el cátodo, ha aumentado ya que pasa una corriente a través del electrodo la cual decrece, dG , la energía libre que acompaña al proceso tendrá un valor negativo menor que el valor reversible y de acuerdo a:

$$dG = -EzF$$

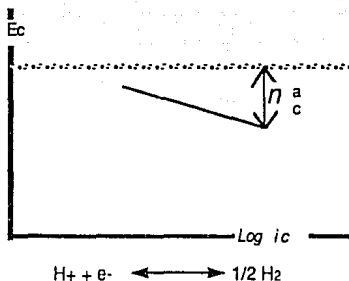
el potencial electrodródico disminuirá.

Se ha encontrado que la polarización por activación depende de la densidad de corriente en el electrodo de acuerdo con la ecuación de Tafel:

$$\eta_a = a \pm b \log i$$

donde η_a es el sobrepotencial de activación, i la intensidad de corriente, a y b son constantes que dependen de la temperatura, el electrodo y de la dirección del proceso, anódico o catódico.

La polarización por activación puede ser resultado de muchas formas de interferencia con la reacción electrodródica que impide uno de los pasos de la reacción. Un importante ejemplo de polarización por activación es en la descarga de hidrógeno en forma gaseosa en el cátodo a partir de una solución acuosa según la reacción:



El sobrepotencial de hidrógeno como suele ser llamado el sobrepotencial de activación, varía de acuerdo al metal sobre el cual se forme, y aparentemente disminuye cuando los efectos catalíticos son menos marcados.

El valor tan alto del sobrepotencial de hidrógeno en cinc tiene un significado considerable en la práctica porque también el cinc está por debajo del hidrógeno en la serie electromotriz, el sobrepotencial de hidrógeno es mucho mayor que el potencial de activación del cinc y es por esto que es posible depositar cinc a partir de soluciones acuosas sin grandes descargas de hidrógeno.

En adición a la polarización por activación, comportamiento de tipo irreversible de los electrodos es causado por un cambio en la concentración del electrolito en la superficie del electrodo, conocido comúnmente como polarización por concentración. Cuando una corriente pasa a través de la celda los iones metálicos suelen descargarse en el electrodo tan rápido que no dan tiempo a los demás iones a difundirse del seno del electrolito hacia el electrodo.

Si la actividad de los iones Mz^+ en el seno del electrolito es A_b y la actividad de los iones Mz^+ en la superficie del electrodo es A_s entonces el potencial reversible E_r de acuerdo con la ecuación de Nerst será.

$$E_r = E^{\circ}_m + \frac{RT}{zF} \ln A_b$$

y el potencial del electrodo polarizado será definitivamente

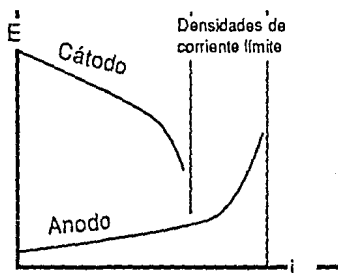
$$E_p = E^{\circ}_m + \frac{RT}{zF} \ln A_s$$

y el sobrepotencial por concentración será:

$$n_c = E_p - E_r = \frac{RT}{zF} \ln A_s/A_b$$

En el cátodo A_s es menor que A_b , por lo tanto n_c será negativo y el potencial electrodo efectivo será menor que el valor del potencial electrodo reversible.

A mayor densidad de corriente en el electrodo, mayor se presentará este efecto y una densidad de corriente límite será alcanzada, a cuyo valor $A_s = 0$ en el cátodo. Estas densidades de corriente límite probablemente nunca sean alcanzadas porque otros iones en la solución tomarán parte en el proceso antes de que esto ocurra. En la figura se muestran curvas de polarización características cuando este fenómeno es



significativo.

Otra clase de polarización se presenta por la resistencia eléctrica en el electrodo causada por la formación de óxido en el mismo o por la adsorción de un gas en la superficie del metal.

El sobrepotencial total se debe a los tres tipos de polarización que sumados dan el sobrepotencial total.

$$\eta_{\text{total}} = \eta_a + \eta_c + \eta_r$$

En donde η_c y η_r serán realmente importantes a altas densidades de corriente que generalmente son usadas para extracciones electrolíticas que es el caso en nuestro estudio.

12.- TEORÍA DE LA ELECTROLISIS UTILIZANDO LAS CURVAS INTENSIDAD POTENCIAL.

Los fenómenos son en realidad más complicados que en este esquema

simplificado porque en general no se producen a una velocidad infinita, a causa de dos razones:

- 1.- Las reacciones electroquímicas tienen lugar a una velocidad finita, la cual varía considerablemente de unos a otros casos.
- 2.- Las reacciones electroquímicas pueden producirse solamente en la medida que las sustancias electrolizadas que van desapareciendo son reemplazadas en la superficie del electrodo. El transporte de la materia en la superficie del electrodo tiene lugar también a velocidad limitada.

Despreciaremos de momento la acción de este segundo fenómeno, suponiendo infinitamente rápido, supondremos que en cualquier momento, la composición de la disolución es la misma en la proximidad del electrodo y en el seno de la disolución.

12.1 CURVAS INTENSIDAD POTENCIAL REDUCTOR U OXIDANTE SOLO.

Supondremos, por ejemplo, que se realiza una reacción de oxidación como la siguiente:

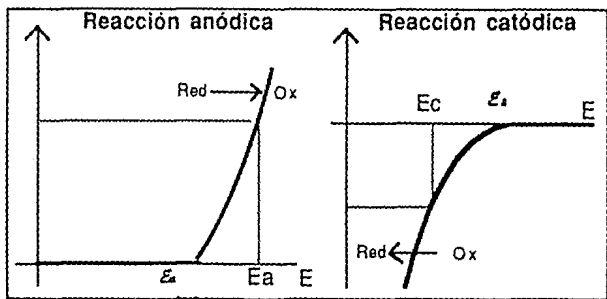


Si se hace crecer progresivamente el potencial E_A del ánodo se observa que a partir del potencial de equilibrio crece al mismo tiempo la intensidad de corriente de electrólisis

La intensidad puede ser expresada como una función del potencial $i = f(E_A)$.

En esta figura puede observarse que la corriente alcanza un valor mensurable a partir de un potencial E_A y continuara aumentando después.

En el caso de una reacción catódica, conviene considerarla intensidades como



negativas, si al mismo tiempo se traza la curva $i = f(E_c)$, vemos que i aumenta en valor absoluto cuando E_c disminuye por debajo del potencial de equilibrio.

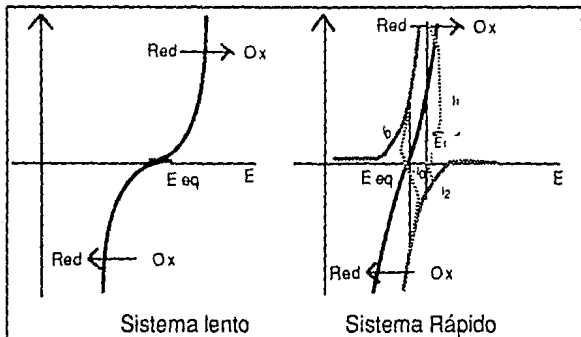
Ahora bien, la intensidad de la corriente es proporcional al número de electrones cambiados en la unidad de tiempo; esto es una medida de la velocidad con que tiene lugar la reacción considerada. Las curvas $i = f(E_c)$ permiten pues prever la velocidad de la reacción electroquímica para cada valor de potencial del electrodo.

12.2 REDUCTOR Y OXIDANTE EN UN MISMO PAR.

Consideremos el caso en que el oxidante y el reductor elegidos son 2 componentes de un par redox:



Las curvas intensidad potencial pueden trazarse separadamente para cada uno de dichos componentes. Estas curvas en condiciones determinadas, pueden ocupar diversas posiciones relativas. Supondremos que ambas formas, la oxidada y la reducida, están presentes simultáneamente. En el ejemplo de la figura vemos que no existe un valor de potencial, en el que las reacciones se produzcan al mismo tiempo con una velocidad apreciable. En el otro ejemplo; sin embargo, se observa que para un potencial E_1 , la oxidación de Red1 se produce con una velocidad finita, i_1 , mientras que al mismo tiempo el Ox es reducido a una velocidad i_2 . En particular, el



potencial de equilibrio corresponde a una corriente total nula $i = i_1 + i_2 = 0$.

Este es el potencial que será supuesto para un electrodo aislado y sumergido en la disolución. A este valor de potencial la composición de la disolución no cambia

ya, puesto que la velocidad de oxidación es igual a la de reducción.

Conocida la forma de la curva intensidad potencial es posible determinar el punto correspondiente al potencial de equilibrio E_{eq} . Y la curva de las intensidades globales i en función de E (curva de trazo grueso).

En el caso de la primera figura también hay un potencial de equilibrio, pero el trazado de las curvas no permite determinar exactamente la posición del punto de equilibrio.

12.3 SISTEMAS LENTOS Y SISTEMAS RAPIDOS.

Propondremos llamar sistema lento al sistema redox cuya curva $i = f(E)$ corresponde a la primera figura, la corriente anódica y la corriente catódica son demasiado pequeñas para el E_{eq} . Llamaremos sistema rápido al sistema correspondiente a la segunda figura.

Si se desea oxidar el reductor de un sistema lento con una velocidad notable, será necesario aumentar el potencial un valor E muy superior al de E_{eq} , la diferencia de $E - E_{eq}$, se le llama sobrepotencial anódico y es muy importante aquí. En tales condiciones el oxidante es reducido a una velocidad prácticamente nula.

En el caso de un sistema rápido, para oxidar al reductor con la misma velocidad que antes, es suficiente elevar el potencial a un valor E muy poco superior a E_{eq} , por lo que el sobrepotencial es muy pequeño. En dichos casos, es posible efectuar una oxidación y reducción con una velocidad finita en unas condiciones muy semejantes a las de la reversibilidad. Por este motivo se ha dado en llamar a estos "sistemas rápidos" y a los otros "sistemas irreversibles".

Para un sistema muy rápido, la curva representativa de la corriente global frente al potencial es casi una línea vertical al eje de las abscisas. La oxidación puede realizarse muy rápidamente con solo elevar el potencial un poco por encima del valor de E_{eq} .

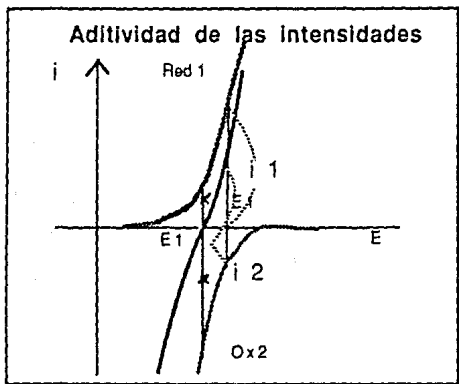
12.4 ADITIVIDAD DE LAS INTENSIDADES

CASO EN EL QUE SE PRESENTAN VARIAS SUSTANCIAS OXIDABLES Y REDUCIBLES.

En general siempre que existen en la disolución varias sustancias oxidables y reducibles, entonces se puede trazar la curva $i = f(E)$ separadamente para cada uno de sus componentes. La mayoría de las veces y en ausencia de reacciones químicas entre las sustancias presentes en la disolución, la corriente resultante de las

oxidaciones y de las reducciones de los diferentes compuestos es la suma algebraica de las corrientes relativas a la oxidación o a la reducción de cada una de las sustancias tomadas separadamente.

Las curvas típicas de intensidad potencial para dos compuestos, cuando uno es oxidante y el otro reductor y además ambos se encuentran en el mismo medio son mostrados en la figura. Para un potencial E_1 , puede verse que Red1 es oxidado con una velocidad determinada por i_1 , mientras que la velocidad de reducción de Ox2



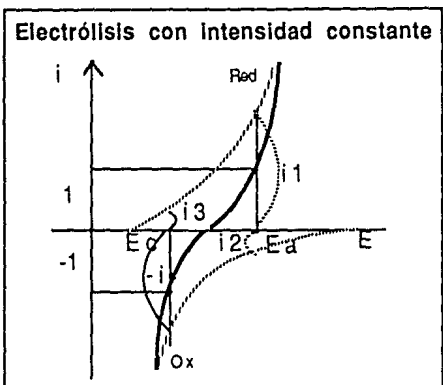
esta dada por i_2 . La corriente total es positiva lo que significa que predomina la oxidación.

El electrodo actúa como ánodo, pero esto no impide que al mismo tiempo se produzca una reacción de reducción en este electrodo.

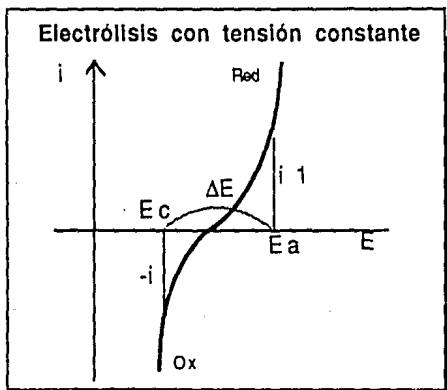
12.5 DOS ELECTRODOS.

En toda electrólisis hay un cátodo y un ánodo, pasando la misma intensidad de corriente a través de los dos electrodos. Dos electrodos idénticos sumergidos en la misma disolución, cada uno de los electrodos tiene la misma curva intensidad potencial. Con el fin de simplificar, supongamos que la disolución contiene una sola sustancia oxidable y otra reducible. Podemos trazar sus curvas $i = f(E)$ y deducir de ellas la curva de corriente total i en función de E .

Si fijamos la intensidad de corriente de la electrólisis, tal como i , al ser las corrientes anódica y catódica iguales en valor absoluto y de signo contrario, pueden



deducirse los valores de los potenciales anódico y catódico E_a y E_c . También se puede deducir que en el ánodo el reductor es oxidado con una velocidad i_1 y el



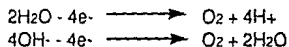
oxidante es reducido con una velocidad i_2 , mientras que en el cátodo la velocidad de oxidación es i_3 y la de reducción es i_4 .

Si la tensión aplicada es dE , debemos encontrar un segmento a lo largo del eje de las abscisas, de modo que las intensidades correspondientes sean iguales y de signo contrario

Si los electrodos son de diferente material o de distinta superficie le corresponde a cada uno un diagrama distinto. Las dos curvas pueden representarse en un mismo diagrama.

12.6 OXIDACION Y REDUCCION DEL DISOLVENTE.

El disolvente en general puede ser reducido u oxidado. El agua o sus iones son oxidados segun las reacciones globales:

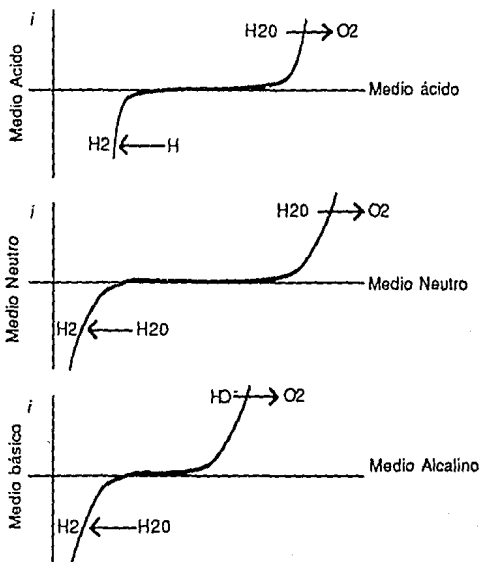


o reducidos



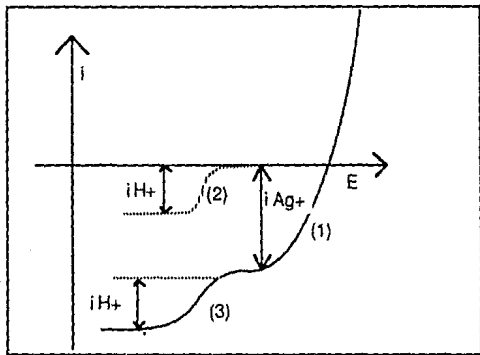
A estas reacciones corresponden las curvas $i = I(E)$ representadas a

Oxidación y reducción del agua y de sus iones



continuación. Vemos que el disolvente por su naturaleza puede llegar a producir limitaciones en algunas oxidaciones y reducciones.

Cuando se reducen separadamente en un electrodo de plata iones Ag^+ y iones H^+ , se obtienen las curvas intensidad potencial 1 y 2 representadas en la figura. Cuando se reduce una mezcla de dichos iones, la curva relativa a la reducción del ion Ag^+ permanece invariable, pero la reducción de los iones H^+ va unida a la de los



iones Ag^+ siendo la intensidad resultante una suma de las intensidades de reducción de las sustancias tomadas separadamente línea 3.

13.- FUNCIONES DE LA ENERGIA LIBRE.

Usualmente no se trabaja con sistemas térmicamente aislados y quisieramos tener una forma de expresar la afinidad de las reacciones que se llevan a cabo de forma isotérmica. Con este propósito se definen dos funciones:

$$A = E - TS \text{ (Energía libre de Helmholtz)}$$

$$G = E + PV - TS = H - TS \text{ (Energía libre de Gibbs)}$$

puesto que E , H y S son todas funciones de estado, también A y G , por lo tanto pueden diferenciarse totalmente:

$$dA \leq -PdV - SdT - \delta w'$$

$$dG \leq VdP - SdT - \delta w'$$

Por lo tanto para un proceso en el cual se lleva a cabo a volumen y temperatura

constante $dA \leq -w'$ y para un proceso a presión y temperatura constante $dG \leq -w'$. Si el proceso se lleva a cabo en ausencia de trabajo por debajo del trabajo por volumen y a temperatura y presión constante $dG < 0$ para un proceso espontáneo y para un proceso reversible $dG = 0$. Lo que a temperatura y presión constante, la energía libre de Gibbs nos da una medida de la afinidad del proceso. De esta manera podemos observar que:

$$dA = -\partial w'_{\max} \quad T, V \text{ cte.}$$

$$dG = -\partial w'_{\max} \quad T, P \text{ cte.}$$

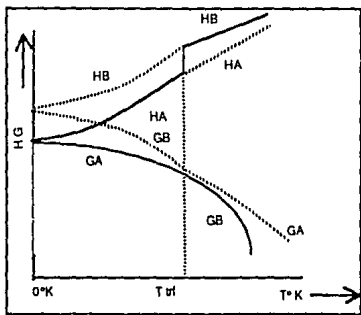
14.-CAMBIOS DE LA ENERGIA LIBRE EN LAS REACCIONES QUIMICAS.

Para una reacción isotérmica $A \rightarrow B$ el cambio en la energía libre molar es $dG = G_B - G_A$. Como no hay valor absoluto para G en valor definitivo puede ser asignado a dG . Y puede ser expresada como $G = H - TS = dH - TdS$ para reacciones a temperatura constante

Recordemos que a temperatura y presión constante y en ausencia de trabajo debajo del trabajo por volumen, dG es negativo para procesos espontáneos y 0 para procesos reversibles.

Bajo estas condiciones la reacción $A \rightarrow B$ tendrá una afinidad positiva a tener lugar si dG es negativo y podrá hacer un trabajo $W'_{\max} = -dG$ en los alrededores. Si dG es positivo una cantidad de trabajo igual a dG es requerido para que la reacción se efectúe. Si $dG = 0$ A y B estarán en equilibrio y si ambos están presentes en su estado estándar el cambio en la energía libre será dG° .

El cambio en la energía libre durante la reacción $A \rightarrow B$ es usualmente ilustrado por el diagrama de transformación de fases de una sustancia pura a una presión atmosférica.



donde A representa la forma de baja temperatura y B la forma de alta temperatura. A cierta temperatura, temperatura de transferencia $dG^{\circ}=0$ en donde las dos especies pueden existir. A menor temperatura $dG^{\circ}>0$ la forma de baja temperatura es estable o sea A. Hay que darse cuenta de que las líneas H y G para las formas de alta temperatura son extendidas y se unen en el 0 absoluto. La temperatura de transferencia es función de la presión, puesto que $(dG/P)_T=dV$, $(dG/T)_P=-dS$ y $dG=0$ a la temperatura de transferencia. Es fácilmente observable que la temperatura de transferencia cambia con la presión de acuerdo a:

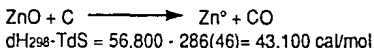
$$dT/dP = \Delta T / \Delta S = T \Delta V / \Delta H$$

que es conocida como la ecuación de Clapeyron. Puesto que dV es muy pequeña para reacciones que involucran fases condensadas el efecto de la presión en dichas reacciones es pequeño y es de insignificancia en la metalurgia extractiva. Pero este efecto si tiene variación cuando se trata de procesos de vaporización. Para una reacción $As_2 \rightarrow Ag$ dV es principalmente dado por el volumen del gas que para el caso de gas ideal es RT/P . Esto da el efecto de la temperatura en la presión del gas:

$$d \ln P / dT = \Delta H / RT^2, \quad d \ln P / d(1/T) = - \Delta H / R$$

y esta ecuación es conocida como la ecuación de Clausius-Clapeyron.

En base a la segunda ley de la termodinámica que establece que todo proceso espontaneo trae consigo un aumento en la entropía del sistema y de sus alrededores. Los alrededores reciben una cantidad de calor igual a $-dH$ a temperatura y presión constante, así que la entropía del sistema aumenta como dS , de modo que el cambio total de la entropía para el sistema y sus alrededores es $dS-dH/T$, reorganizando y considerando que $dH - TdS$ siempre debiera ser negativo para que una reacción proceda espontáneamente. Considerando la reducción del óxido de cinc a $25^{\circ}C$

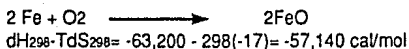


la reacción no procede puesto que el valor es positivo. Ahora si consideramos la misma reacción a $1100^{\circ}C$

$$dH_{1373} - TdS = 83,700 - 1373(68) = -10,200 \text{ cal/mol}$$

la reacción procederá espontáneamente por el valor negativo de este término.

Si determinamos el valor de este término para la oxidación del hierro a $25^{\circ}C$



obteniendo un valor negativo en el cambio de entropía del sistema y sus alrededores. De modo que hemos encontrado una regla consistente que se deriva de la segunda ley de la termodinámica. La fuerza detrás de la reacción puede ser calculada mediante $(dH - TdS)$, cuanto más negativo sea este valor, mayor es la fuerza generadora y por lo tanto la reacción será realizada con mayor espontaneidad. Este factor es la energía libre de Gibbs.

$$dG = dH - TdS.$$

15.- DATOS TERMODINAMICOS EN FORMA DE DIAGRAMAS.

La representación de datos termodinámicos en forma de diagramas, tiene la ventaja de una rápida evaluación de las funciones termodinámicas sin la tediosa comparación de cálculos. Los diagramas más utilizados en la metalurgia extractiva son:

Diagramas de Ellingham, Richardson y Jaffe.

Diagrama de curvas de $\log K_e$ como función de $1/T$

15.1 DIAGRAMAS DE ELLINGHAM, RICHARSON Y JEFFE.

Para la construcción de estos diagramas es necesario tener en mente de que la entropía, como la entalpía de formación de un compuesto, no cambia prácticamente con la temperatura, siempre y cuando no haya un cambio de estado. Los diagramas de mayor importancia práctica son aquellos hechos para óxidos, sulfuros, haluros y nitruros.

15.2 VARIACION DE LA ENERGIA LIBRE ESTANDAR CON LA TEMPERATURA.

La energía libre de formación de MO_2 a partir de metal puro M y oxígeno es:



puede ser expresada como una función de $dH^\circ T$ y $dS^\circ T$ que son prácticamente constantes como:

$$dG^\circ T = dH^\circ T - TdS^\circ T = dH^\circ_{298} - TdS^\circ_{298}$$

de modo que $dG^{\circ}T$ puede ser representada en forma de línea recta como en el diagrama.

La posición relativa de las líneas en el diagrama hace posible visualizar la afinidad relativa de los metales por el oxígeno directamente de sus condiciones estándar. Es posible observar a partir del diagrama que existen óxidos que se reducen con facilidad como: Au_2O_3 , Ag_2O , CuO , etc. Así como otros de gran estabilidad como: FeO , P_2O_5 , MnO y otros que de plano son mucho muy difíciles de reducir como ZrO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , etc que son muchas veces utilizados como materiales refractarios.

De modo que para obtener el metal a partir de óxidos de oro, plata y mercurio, una débil reducción o un pequeño incremento en la temperatura, resultaría suficiente para reducir el óxido. La línea de $dG^{\circ}T$ para estos óxidos corta la abscisa a una temperatura moderada llamada temperatura de inversión. Siendo por debajo de esta temperatura la energía libre negativa para el óxido, de modo que el óxido es el compuesto más estable, a la temperatura de inversión coexisten el metal, el óxido y el oxígeno y a temperaturas por arriba de la temperatura de inversión el metal es la forma más estable.

Los óxidos moderadamente reducibles necesitan fuertes agentes reductores como carbono, hidrógeno o metales, ya que la temperatura de descomposición de sus óxidos es demasiado alta como para obtenerlos por simple descomposición térmica. Se puede utilizar un metal para reducir el óxido de otro metal, siempre y cuando la afinidad del metal por el oxígeno sea mayor que la del óxido y en este caso la energía libre para la reacción será:

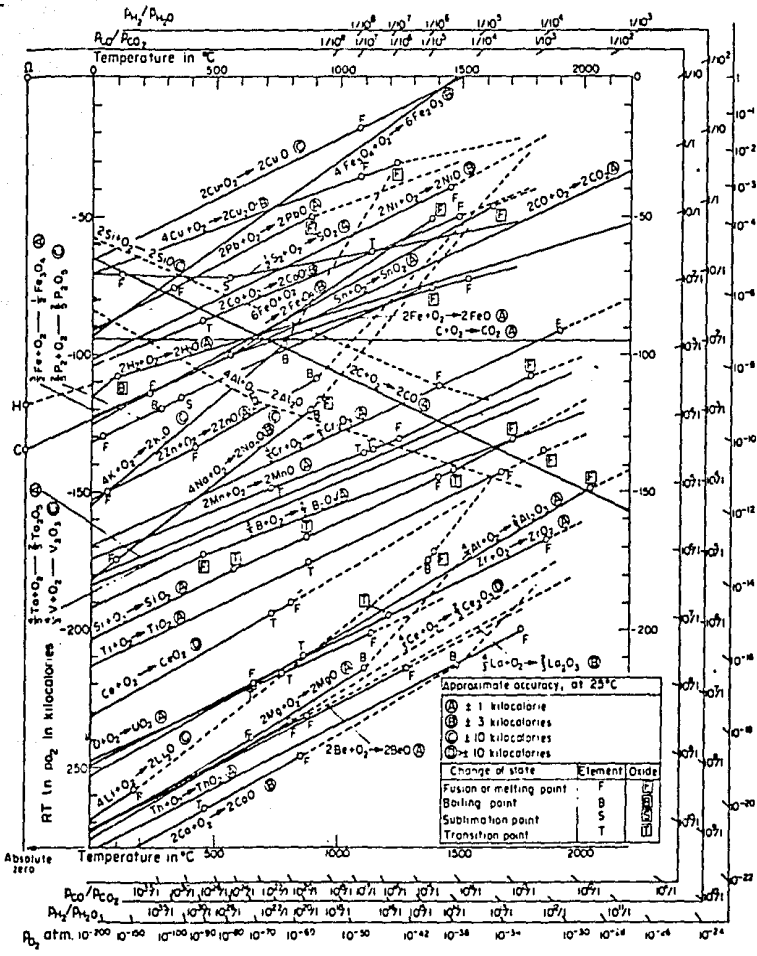


negativa y el equilibrio se desplazara hacia la derecha obteniéndose el metal (M) sin la presencia de carbono o hidrógeno. Es común observar en estos diagramas que las líneas de energía libre de dos compuestos se intersectan como el caso de P_2O_5 y FeO a $1323^{\circ}C$. Siendo $1323^{\circ}C$ la temperatura de inversión por debajo de la cual el óxido más estable es el P_2O_5 y por encima de la cual será FeO .

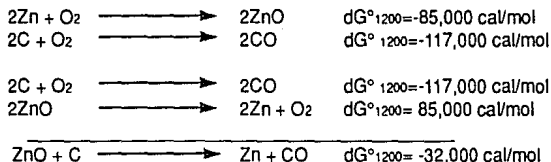
Para el caso particular de la reducción de óxido de cinc con carbono:



tenemos la línea la cual representa $2Zn + O_2 \rightarrow 2ZnO$ y la línea es intersectada por la recta que representa $2C + O_2 \rightarrow 2CO$ a una temperatura de $950^{\circ}C$ aproximadamente. A esta temperatura existen tanto Zn como ZnO y CO.

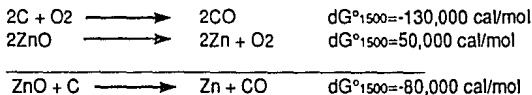


Ahora consideremos el mismo sistema a 1200°C



la reducción es posible obteniéndose cinc vapor ya que el dG° es negativo.

Con un incremento en la temperatura, de modo que se llevara el sistema a una temperatura de 1500°C tendremos:



la reacción procedería mucho más fácil que a 1200°C lo que demuestra que la temperatura es una variable importante en el proceso.

15.3 ENTROPIA DE FORMACION.

La pendiente de la línea que representa la energía libre de formación de un compuesto es igual a $-dS^\circ$ ($-dS^\circ = dG^\circ / -dT$), que es la suma de la entropía de los productos menos los reactivos.

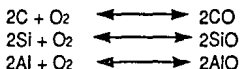
$$dS^\circ = \Sigma S^\circ_{\text{prod}} - \Sigma S^\circ_{\text{reac}}$$

en general la entropía de los de los sólidos y líquidos es pequeña comparada con los valores de los gases. Por otro lado tenemos que en un sistema de reacción sólido-sólido o líquido-líquido la diferencia entre la entropía de los productos y reactivos es insignificante. El cambio de entropía entonces dependerá del estado de los productos y reactivos. Cuando ambos son fases condensadas o cuando el número de moles del gas producido y del gas consumido son iguales, la variación de la entropía es muy pequeña y las pendientes de $dG^\circ = f(T)$ son aproximadamente 0 y este es el caso de la formación de carburos o de la oxidación de carbon en CO_2 .

El cambio en la entropía es negativo cuando el número de moles de los reactivos en fase gas es mayor que el número de moles del gas producido y la pendiente $dG^\circ = f(T)$ es positiva.

Este es el caso mas comun para los óxidos, sulfuros, nitruros y haluros. Debido a que las reacciones de formación de los compuestos a partir de los elementos son escritas para el mismo número de moles del gas reaccionante, así que las líneas son prácticamente paralelas para un determinado estado (sólido o líquido).

El cambio en la entropía de una reacción es positiva cuando el número de moles del reactivo es menor que el número de moles del gas producido y por lo tanto la pendiente sera negativa. Este es el caso de la oxidación de carbon en CO y la formación de subóxidos o subhaluros:



La energía libre estandar para estas reacciones se vuelve mas negativa con el aumento de la temperatura. En el diagrama la línea que representa la energía libre de formación para CO interseca muchas otras líneas de otros metales. Esta es la explicación porque es que el carbon es un reductor energético a altas temperaturas.

Por otro lado el cambio en las líneas $dG^{\circ T} = f(T)$ es debido a un cambio de estado, generalmente durante el proceso de vaporización con un evidente cambio de entropía.

15.4 DIAGRAMAS $\log K_e$ contra $1/T$.

De la ecuación:

$$dG = dG^{\circ} + RT \ln K_e$$

la siguiente relación puede deducirse al equilibrio $dG=0$

$$\ln k_e = - dG^{\circ}/RT = dH^{\circ}/RT - dS^{\circ}/R$$

y como dH° y dS° varían muy poco con la temperatura, $\log K_e$ es una función lineal de $1/T$. Estas líneas rectas representan esta función para la reducción de óxidos por CO de acuerdo con la reacción:



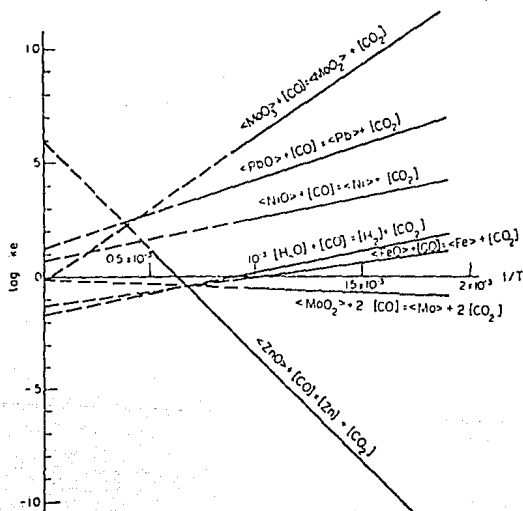
este método presenta la ventaja de indicar el valor de $\ln K_e$ a cierta temperatura sin ningún calculo adicional. La ordenada al origen de una línea recta representa el cambio de entropía. Así mismo se puede ver que para reacciones del mismo tipo los

valores de dS° de reacción son similares, excepto cuando el número de moléculas gaseosas varía como en el caso de la producción de cinc.

las pendientes de las líneas rectas son:

$$d \ln K_e / d(1/T) = - dH^\circ / R$$

e indica si la reacción es endotérmica o exotérmica, una pendiente positiva corresponde a un valor negativo de dH° reacción exotérmica y viceversa.



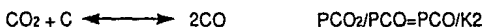
16.- TEORIA DE LA REDUCCION DE OXIDO DE CINCO.

Para la reacción de reducción:

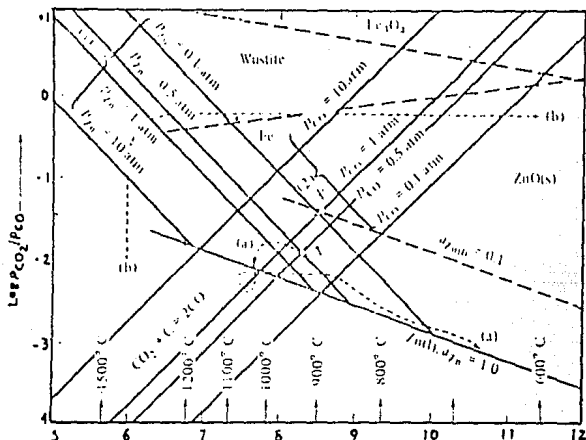


tenemos la gráfica en la que la relación de gas es también función de la presión de Zn, esta está dada para $P_{\text{Zn}} = 0.1, 0.5$ y 1 atm y de la misma manera esta dada la línea para la reducción de ZnO en Zn líquido. Esta curva interseca las curvas para varias presiones de cinc a temperaturas en las cuales el vapor de cinc se encuentra en equilibrio con cinc líquido.

La reacción de Boudouard:



también esta representada en la figura y con la relación de gas dada para $P_{\text{CO}} = 0.1, 0.5, 1$ y 10 atm.



Para que el carbon reduzca al ZnO continuamente, ambos equilibrios deben ser satisfechos, la reducción tomara lugar en la intersección de los dos juegos de curvas.

Por otro lado para la reducción de ZnO puro con carbon el número de atomos de Zn y O₂ son iguales. Esto hace que las presiones de cinc, CO y CO₂ esten interrelacionadas por la estequiometria de al reacción $P_{Zn} = P_{CO} + P_{CO_2}$. Tenemos un sistema de tres componentes Zn, O y C y una restricción $n_{Zn}=n_O$ con tres fases ZnO, C y gas. Tenemos un grado de libertad y el sistema sera determinado a una temperatura y presión dadas.

Asumimos primero que bajo las condiciones de reducción P_{CO_2} es pequeña comparada con P_{CO} y obtenemos que $P_{Zn}=P_{CO}=1/2 P_{tot}$. Si la presión total de la reacción es 1 atm, las curvas para P_{Zn} y $P_{CO} = 0.5$ atm. Vemos que estas curvas in tersectan en 920°C (punto A). Este valor es en teoría la mínima temperatura a la cual carbon sólido puede reducir al óxido de cinc a una atmosfera de presión.

Otra manera de determinar la temperatura mínima de reducción es, combinando las constantes de equilibrio para las dos reacciones con la relación estequiométrica $P_{Zn} = P_{CO} + 2P_{CO_2}$ y asumimos que P_{CO_2} es muy pequeña y obtenemos:

$$K_1 = (P_{CO} + 2P_{CO_2}) P_{CO_2} / P_{CO} P_{CO_2}$$

$$K_2 = (P_{CO_2})^2 / P_{CO_2} (P_{CO_2})/K_1$$

si sustituimos los valores conocidos para K_1 y K_2 a diferentes temperaturas y calculamos P_{CO_2} y P_{CO} así como P_{Zn} y P_{tot} como funciones de la temperatura. Se puede observar en la figura que la presión total de una atmosfera se alcanza a 920°C.

Y podemos observar que a 920°C esta es mayor que la presión parcial de cinc de la mezcla reaccionante. Por lo tanto debido a la reducción del cinc este es formado en forma de vapor no saturado.

17.- DISEÑO DE EXPERIMENTOS FRACCIONALES FACTORIALES.

Un experimento factorial completo, en el cual todas las posibles combinaciones de todos los niveles de los diferente factores son investigados, involucra un gran número de pruebas. Así si deseamos experimentar con 5 factores diferentes a 2 niveles diferentes tendremos $2^5 = 32$ experimentos que son muchos, pero si lo comparamos con la cantidad de experimentos que se tendría que hacer si no se hiciera este diseño experimental, son mucho mas la cantidad de experimentos y con

la desventaja de no obtener resultados que pudieran ser estudiados y analizados técnicamente.

Ha sido demostrado que mediante este procedimiento se pueden investigar los efectos principales de los factores estudiados así como las interacciones mas importantes entre dichos factores.

Si se requiere de resultados rápidos y confiables, se puede obtener un diseño experimental con la mitad de pruebas marcadas por el factorial completo. Cabe aclarar que para obtener un diseño mucho mas confiable es necesario realizar el diseño factorial completo.

Si observamos el diseño experimental:

NIVEL DEL FACTOR				INTERACCIONES				
A	B	C	D	AB	AD	ABC	BCD	ABCD
-	-	-	-	+	+	-	-	+
+	-	-	-	-	-	+	-	-
-	+	-	-	-	+	+	+	-
+	+	-	-	+	-	-	+	+
-	-	+	-	+	+	+	+	-
+	-	+	-	-	-	-	+	+
-	+	+	-	-	+	-	-	+
+	+	+	-	+	-	+	-	-
-	-	-	+	+	-	-	+	-
+	-	-	+	-	+	+	+	+
-	+	-	+	-	-	+	-	+
+	+	-	+	+	+	-	-	-
-	-	+	+	+	-	+	-	+
+	-	+	+	-	+	-	-	-
-	+	+	+	-	+	-	-	-
+	+	+	+	+	+	+	+	+

Los factores A, B, C, y D son los factores principales ó de primer orden y a partir de ellos se pueden obtener factores de segundo, tercer y cuarto orden. Por ejemplo el factor AB, factor de segundo orden, representa la interacción entre el factor A y B, del mismo modo el factor ABCD, factor de cuarto orden representa la interacción de los cuatro factores

De modo que con un diseño factorial completo de cuatro factores en 2 niveles $2^4 = 16$ podemos determinar el factor (variable) que influye en mayor proporcion a la explicación del proceso o fenómeno, así como sus interacciones con los demas.

Para el diseño experimental se necesita tener una respuesta consistente que podria ser: rendimiento, cantidad de producto, costo mínimo, máxima rentabilidad dependiendo del diseño experimental.

El diseño experimental puede involucrar el número de factores que uno considere pertinentes, de modo que la superficie de respuesta será:

$$Y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_k)$$

Esta superficie de respuesta puede ser representada como un polinomio de manera que para un solo factor sería:

$$Y = B_0 + B_1 X_1 + B_2 X_1^2 + B_3 X_1^3 \dots$$

Pero esta representación puede ser extensiva para n factores:

$$Y = B_0 + B_1 X_1 + B_2 X_2 + \dots + B_{11} X_1^2 + B_{22} X_2^2 + \dots + B_{12} X_1 X_2 + \dots + B_{123} X_1 X_2 X_3 + \dots$$

estableciendo la interacciones deseadas.

La representación del fenómeno en forma de polinomio tiene la ventaja de poder optimizar esta respuesta en función de los factores considerados. Los valores de los coeficientes B_0 , B_1 , B_{12} , etc son obtenidos mediante la suma de los productos de las respuestas u observaciones y el valor apropiado de la variable independiente, dividido por la suma de cuadrados de los valores de la variable independiente.

$$B_0 = \frac{\sum Y}{\sum X^2} = \frac{\sum Y}{n}$$

$$B_1 = \frac{\sum Y X_1}{\sum X_1^2}$$

$$B_2 = \frac{\sum Y X_2}{\sum X_2^2}$$

$$B_3 = \frac{\sum Y X_1 X_2 X_3}{\sum (X_1 X_2 X_3)^2}$$

También si T^2 es la varianza del error experimental, la varianza de B está dada por T^2 dividida por la suma de cuadrados de los elementos de la variable independiente.

$$V(b) = \frac{T^2}{\sum X^2}$$

DESARROLLO EXPERIMENTAL

18.- EXPERIMENTACION.

- Se determino la composición de la materia prima (desperdicio de la fabricación de óxido de cinc), Zn y Fe por absorción atómica, y Zn por complejimetria de EDTA. Se determino la composición en Fe porque es la principal impureza de este desperdicio, y en Zn porque es el metal a recuperar.
- Se hicieron pruebas de precipitación del hidróxido férrico, con sosa y con óxido de cinc como agentes neutralizantes, y se determinaron las composiciones del electrolito resultante en cinc y fierro por absorción atómica y de cinc por complejimetria con EDTA.
- Se trazaron las curvas intensidad-potencial del que relutara el mejor precipitante.
- Se realizaron 16 experimentos marcados por el diseño factorial completo con 4 variables a 2 niveles para el proceso electrolítico.
- Se analizó el cinc obtenido mediante el proceso electrolítico
- De la misma manera se realizo el diseño factorial completo para el proceso pirometalúrgico y se analizo el cinc obtenido por este proceso.

La materia prima (desperdicio de la fabricación de óxido de cinc), es un polvo grisaseo cuyo 95% pasa a través de una malla 325 y en su mayoría es óxido de cinc. Por experiencia se sabe que el desperdicio tiene un analisis aproximado de:

ZnO	75%
Zn°	4-8%
Fe ₂ O ₃	3-8%
CdO	1%
Pb°	0-4%
Insolubles	3-8%

Pero en este caso se tomaron muestras diarias del desperdicio durante un mes, de manera que se tenga una muestra representativa. Así mismo se dividió en 2 partes, una para trabajar con ella y otra para conservarla como testigo, cada muestra tiene un peso de 25 Kg.

Esta muestra representativa fue analizada por:

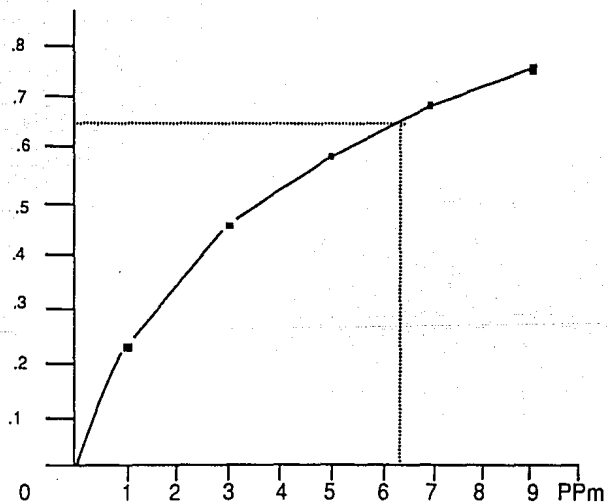
Absorción atómica Zn y Fe
Complejimetria de EDTA Zn

18.1 ABSORCION ATOMICA.

Fueron hechas disoluciones de concentraciones conocidas para trazar las curvas de calibración para Zn $2+$ y para Fe $3+$

CURVA DE CALIBRACION ABSORCION ATOMICA DE Zn $2+$ ($\lambda = 214$ nm).

ppm	absorbancia
1	0.2433
3	0.4633
5	0.5667
7	0.6867
10	0.7467



0.1 g de muestra fueron disueltos en 100 ml de ácido sulfúrico diluido, con posteriores disoluciones 1:10 y 1:10. Se leyó la absorbancia para esta muestra que

fue de 0.655 y que corresponde a :

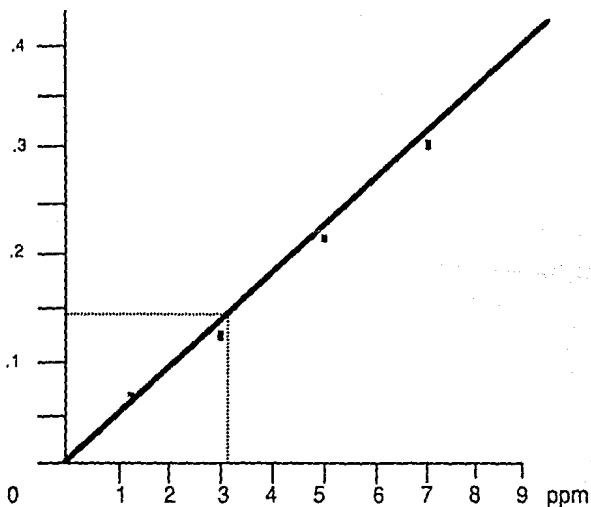
$$6.38 \text{ ppm de Zn } 0.0638 \text{ g de Zn } / 0.1 \text{ g} = 63.8\% \text{ de Zn.}$$

CURVA DE CALIBRACION ABSORCION ATOMICA DE Fe 3+ ($\lambda = 248.3\text{nm}$)

ppm	absorbancia
1	0.0600
3	0.1200
5	0.2175
7	0.3053
10	0.4525

De la misma muestra de 0.1g en 100 ml y una disolución 1:10 se determino la absorbancia que fue de 0.1448, de manera que la concentración de hierro fue:

$$3.2 \text{ ppm de Fe } 0.0032 \text{ g de Fe} / 0.1 \text{ g} = 3.2\% \text{ F}$$



18.2 COMPLEJIMETRIA CON EDTA.

Para la determinación de Zn^{2+} por complejimetria se tomaron 0.1 g de muestra y se disolvieron en ácido sulfúrico, y se llevo a aforo de 100 ml. Se tomaron 10 ml de esta solución, se le adicionaron 10 ml de solución Buffer de NH_4^+/NH_3 y una pequeña cantidad de Eriocromo negro T, que es el indicador, y se titulo con EDTA de normalidad conocida .000848 N. La cantidad promedio de EDTA utilizado fue de 11.5 ml, de modo que:

$$11.5 \text{ ml } (0.000848 \text{ mmol/ml})/10 = 9.752 \times 10^{-4}$$

$$9.752 \times 10^{-3} (65.38 \text{ g/gmol}) = 0.06375 \text{ g de Zn} = 63.75 \% \text{ Zn}$$

De manera que se tomaron como las composiciones de la materia prima los siguientes %:

63.8 % de Zn

3.2 % de Fe

18.3 PRECIPITACION DE IMPUREZAS

Se hicieron pruebas de precipitación, una serie con adiciones de NaOH y otra con ZnO como agentes neutralizantes. Posteriormente se cuantifico Zn y Fe por absorción atómica.

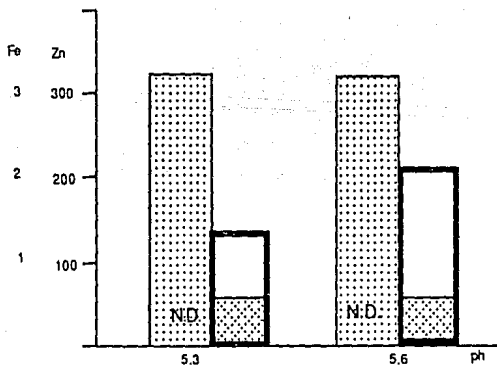
Para la precipitación con NaOH se obtuvieron los siguientes resultados:

pH	Fe 3+	Zn 2+
2	2.1 ppm	6.8 ppm
3	1.7 ppm	6.15 ppm
5	0.037 ppm	6.15 ppm
7.5	N.D.	5.3 ppm
12.5	N.D.	1.1 ppm



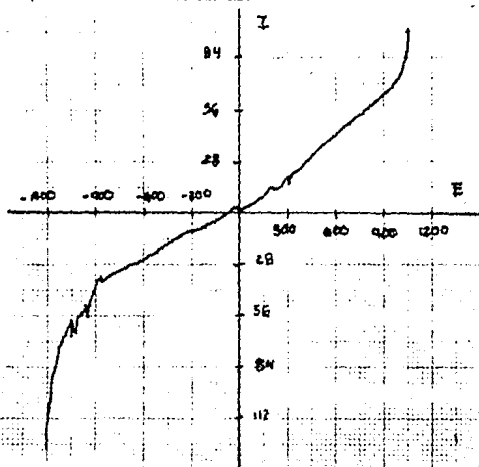
Precipitación con ZnO

	pH	Fe 3+	Zn 2+
	5.3	N.D.	128 ppm
ZnO Exceso	5.6	N.D.	213 ppm



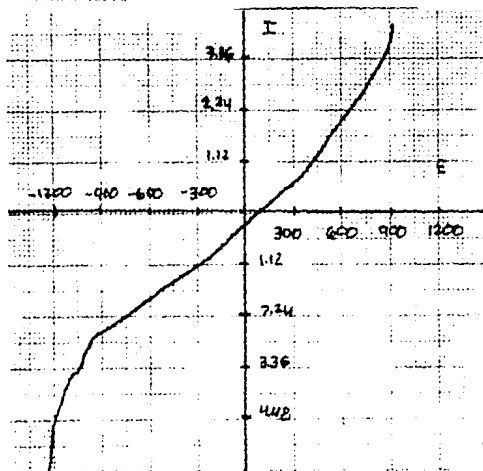
18.4 CURVAS INTENSIDAD POTENCIAL.

Se trazaron las curvas intensidad potencial que a continuación se muestran, cada una de ellas fue trazada bajo condiciones diferentes, estas condiciones son señaladas para cada una de las curvas:



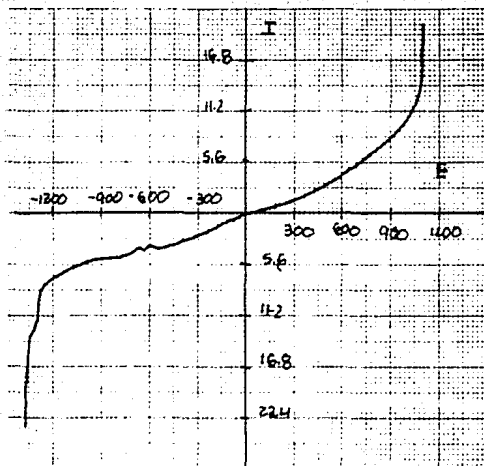
Curva 1
0.1 g de muestra en 100 ml

W°
C°
Pb°
1 cm = 300 mv
1 cm = 28 ma



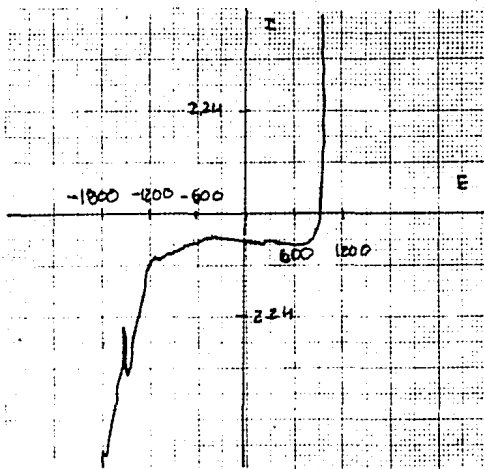
Curva 2
0.1 g de muestra en 100 ml, adición ZnO hasta pH = 5.3

W°
C°
Pb°
1 cm = 300mv
1 cm = 1.12ma



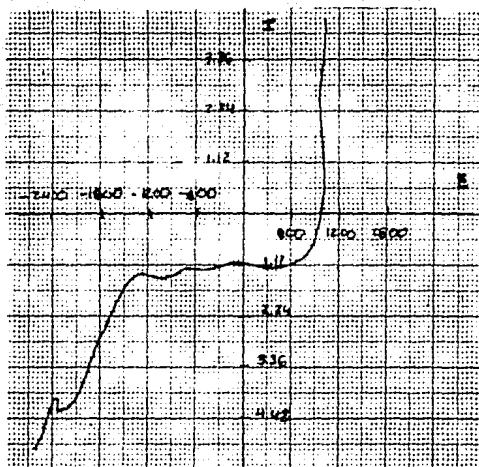
W°
 C°
 Pb°
 1 cm = 300 mv
 1 cm = 5.6

Curva 3
 0.1 g de muestra en 100 ml, adición ZnO exceso pH = 5.6



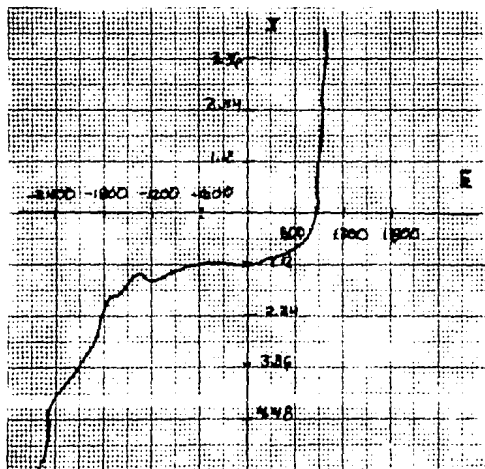
C°
 C°
 Al°
 1 cm = 600 mv
 1 cm = 1.12 ma

Curva 4
 0.1 g de muestra en 100 ml



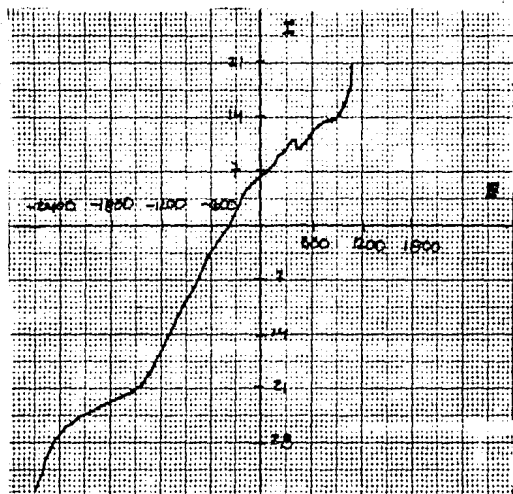
C°
 C°
 A°
 1 cm = 1.12 ma
 1 cm = 600 mv

Curva 5
 0.1 g de muestra en 100 ml, adición de ZnO hasta pH = 5.3



C°
 C°
 A°
 1 cm = 600 mv
 1 cm = 1.12 ma

Curva 6
 0.1 g de muestra en 100 ml, ZnO exceso pH = 5.6



Curva 7
Electrolito soporte KNO_3 0.1 F

C°
 C°
 Al°
1 cm = 7 ma
1 cm = 600 mv

Todas las estas curvas se trazaron bajo un mismo regimen de agitaci3n y a la misma temperatura, 25°C .

18.5 DISEÑO EXPERIMENTAL PROCESO ELECTROLITICO.

Para el proceso electrolítico, se utilizó un diseño experimental factorial completo de 4 variables a 2 niveles con la consecuente realización de 16 experimentos. Las variables a estudiar en este diseño experimental fueron:

Variable	Máximo +	Mínimo -
Voltaje (volts)	4.5	3.5
distancia/elec (cm)	1.8	1.2
pH	4.0	1.0
(ZnSO ₄) (g/l)	200	100

las demás variables como son: temperatura (35°C), régimen de agitación, tamaño de electrodos, composición de los electrodos, etc se mantuvieron constantes

Los experimentos se realizaron en una pequeña celda de vidrio, con electrodos de Al y Pb respectivamente, con agitación mediante un agitador magnético y una fuente de poder que regula el potencial o la corriente indistintamente. Una descripción más formal será dada en la parte correspondiente a equipo utilizado.

De manera que los experimentos realizados fueron:

Experimento	voltaje	distancia	pH	(ZnSO ₄)	Resp.
1	+	+	+	+	1.0210
2	-	+	+	+	0.4135
3	+	-	+	+	1.0528
4	+	+	-	+	1.0870
5	+	+	+	-	0.9625
6	-	-	+	+	0.4530
7	-	+	-	+	0.7745
8	-	+	+	-	0.4255
9	+	-	-	+	1.0930
10	+	-	+	-	0.9990
11	+	+	-	-	1.0065
12	-	-	-	+	0.4340
13	+	-	-	-	0.9860
14	-	+	-	-	0.3730
15	-	-	+	-	0.6135
16	-	-	-	-	0.4970

La ultima columna es la respuesta que esta dada en g/hr y fue determinada pesando la cantidad de cinc depositado en el cátodo y corroborando mediante la cuantificación del electrolito antes y despues de la electrólisis.

18.6 DISEÑO EXPERIMENTAL PROCESO PIROMETALURGICO.

Para el proceso pirometalúrgico se realizo un diseño experimental semejante a este, con las variables típicas del proceso pirometalúrgico.

El carbon utilizado fue de tipo vegetal y pulverizado, de manera que a través de una malla 325 pase un 93 %.

La experimentación correspondiente a este proceso consistió en un diseño experimental factorial completo de cuatro factores a dos niveles y con réplica central. Las variables estudiadas fueron:

Variable	Máximo	Mínimo
Temperatura (°C)	1200	1000
Carbon (% en peso)	30	10
Tiempo (min)	60	45
Carga (g)	25	20

La experimentación se realizó introduciendo una mezcla de carbon y desperdicio con los porcentajes correspondientes en un pequeño crisol tapado con un ducto de concreto refractario, que permite la salida de los gases y permitiendo la condensación de los vapores de cinc en el interior del mismo. Una mufia fue utilizada para elevar la temperatura al valor indicado, esta mufia tiene un termopar que controla la temperatura al valor deseado desde 100 °C hasta 1200°C.

De manera que los experimentos realizados fueron los siguientes:

Experimento	Temperatura	% de Carbon	tiempo	carga	Resp.
1	+	+	+	+	61.33
2	+	+	+	-	60.99
3	+	+	-	+	56.72
4	+	-	+	+	51.69
5	-	+	+	+	58.36
6	+	-	+	-	54.03
7	+	-	-	+	51.83
8	-	+	+	-	56.28
9	+	+	-	-	53.28
10	-	+	-	+	51.63
11	-	-	+	+	49.21
12	+	-	-	-	41.26

13	-	+	-	-	43.52
14	-	-	+	-	45.35
15	-	-	-	+	42.48
16	-	-	-	-	40.29
	0	0	0	0	40.29
	0	0	0	0	52.43

El valor de que es la respuesta del experimento es el % de cinc reducido del total cargado a el pequeño crisol.

Como se penso que el % de carbon tendría un mayor peso en la explicación del fenómeno, se requirio de experimentos complementarios en donde se aumento el % de carbon hasta 45% y como valor mínimo 13 % que sería el mínimo estequeométrico.

De modo que los experimentos complementarios unicamente cambiaron con respecto al % de carbon a los valores antes mencionados de manera que estos fueron los experimentos complementarios:

Experimento	Temperatura	% de Carbon	tiempo	carga	Resp.
17	+	+	+	+	65.26
18	+	-	+	-	52.63
19	+	+	-	+	60.61
20	+	-	-	-	45.06
21	-	+	+	-	59.32
22	-	-	+	+	50.93
23	-	-	-	+	41.09
24	-	+	-	-	47.36
	0	0	0	0	53.32
	0	0	0	0	56.28

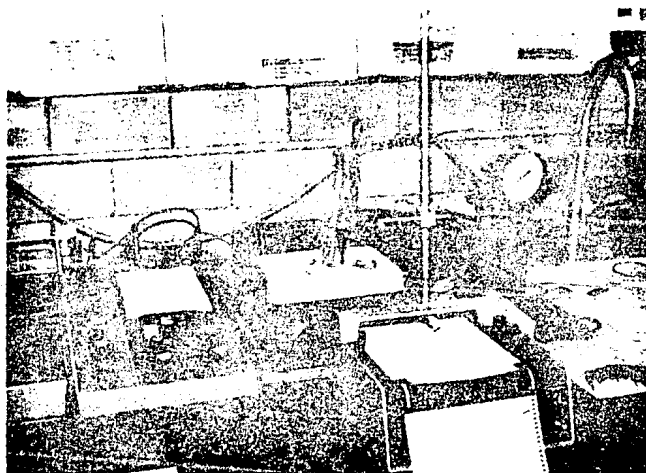
19.- EQUIPO Y APARATOS

Los aparatos y parte del equipo utilizado en la realización de presente trabajo fueron facilitados por el departamento de Química Analítica de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autonoma de México.

Las absorciones atómicas fueron hechas en un Vanan Tech tron AA-100, operado a un flujo de 20 lb/in² de acetileno-aire y con lamparas de Zn^o y Fe^o respectivamente.

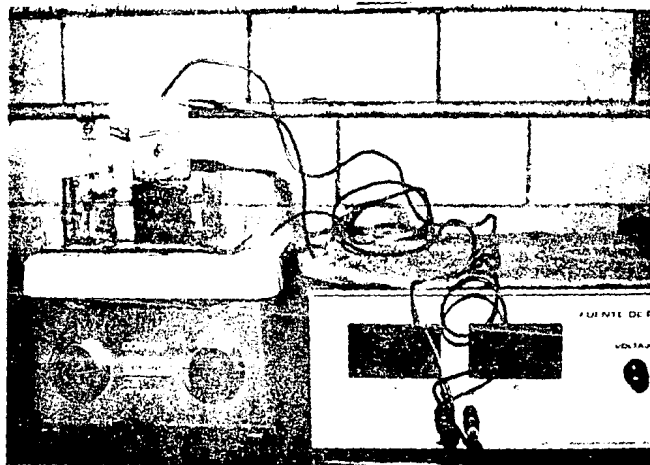
Las curvas intensidad-potencial fueron trazadas con la ayuda de un potenciostato Electro-Scan 30 de Beckman. Se utilizaron celdas electrolíticas

wolframio. Un agitador magnético Corning PC-351 y magneto agitador. El aparato y el equipo auxiliar se muestran en la figura.



Para el diseño experimental factorial completo del proceso electrolítico se utilizó una fuente de poder FP-LAB 1 de IMAC el cual puede regular ya sea el voltaje o la corriente dependiendo del caso.

Se fabricó una pequeña celda de vidrio en la cual fueron hechas las 16 electrólisis del diseño experimental, esta celda es de 12 X 6 X 6 cm. Los electrodos fueron hechos de aluminio y plomo respectivamente, de 4.5 X 11 X .2 cm y cuya superficie sumergida en el electrolito fue de 18 cm². En el caso del cátodo la cara posterior y las orillas del electrodo fueron cubiertas con resina de manera que se anulen las áreas de alta densidad de corriente que forman depósitos irregulares. El equipo y la celda son mostrados en la figura.



Para el diseño experimental del proceso pirometalúrgico se utilizó un pequeño crisol, al cual se le implementó una tapa en cuyo centro lleva un pequeño ducto de concreto refractario. Se colocó una puerta falsa a la mufla con un orificio en el centro por el cual sale parte del ducto. Los vapores de cinc pasan a través del ducto y dentro de él condensan debido a que encuentran una temperatura menor durante el trayecto a través del ducto. El conjunto se muestra en la figura de la siguiente página.



RESULTADOS Y CONCLUSIONES

20.- RESULTADOS.

20.1 COMPOSICION DE LA MATERIA PRIMA (DESPERDICIO).

La composición de el desperdicio con respecto al cinc y al fierro fue de:

63.8 % de Cinc
3.2 % de Fierro

estos resultados se obtuvieron por absorción atómica (Zn y Fe) y por complejimetría con EDTA (Zn).

20.2 DIAGRAMAS Y AGENTES DE PRECIPITACION.

Si se analizan los diagramas de precipitación podemos observar que cuando se precipito el hidróxido férrico usando como agente neutralizante la sosa; a un pH = 2 y 3 no precipito el hidróxido férrico, siendo hasta un pH = 5 cuando precipita el fierro y queda muy poco en solución. Si se sigue agregando sosa hasta un pH = 7.5 ó 12.5 se precipita todo el fierro, pero tambien precipita parte del cinc en solución. Así que los mejores resultados obtenidos usando NaOH como agente neutralizante fueron a pH = 5.

Cuando se utilizo ZnO como agente neutralizante observamos que no es hasta un pH = 5 cuando aparece el precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y que la cantidad de Fe^{3+} en solución es indetectable por absorción atómica. Por otro lado al utilizar ZnO como agente neutralizante la concentración de Zn^{2+} aumenta considerablemente. Cuando se uso ZnO como agente neutralizante se agrego este en exceso y el pH no alcanza un valor mayor a 5.7.

Como podemos ver resulta mas fácil precipitar el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y controlar el pH cuando se hace la precipitación con ZnO, por otro lado aumentamos la concentración de Zn^{2+} en el electrolito y no adicionamos un ion mas al electrolito (Na^+).

Por lo tanto la mejor precipitación de hidróxido férrico se obtiene cuando se usa el óxido de cinc como agente neutralizante.

20.3 ANALISIS DE LAS CURVAS INTENSIDAD-POTENCIAL.

CURVA 1 El electrolito es 0.1 g de muestra disueltos en ácido sulfúrico diluido y se llevo al aforo de 100 ml, el electrodo de trabajo fue de plomo. No se precipito el Fe^{3+} contenido en la muestra. Se observa que existe mucha resistencia al paso de

corriente, también existe una parte de la curva donde hay una perturbación de la línea que se debe a la presencia del Fe^{3+} y no se observa claramente la reducción del cinc. Las barreras anódica y catódicas están bien definidas por la oxidación del agua y por la reducción de el hidrógeno respectivamente.

CURVA 2 El electrolito es 0.1 g de muestra disueltos en ácido sulfúrico diluido y se lleva al aforo de 100 ml. Se adiciono ZnO como agente neutralizante hasta un $\text{pH} = 5.3$. El electrodo de trabajo fue de plomo. Ya no se observa la perturbación causada por el Fe^{3+} , siendo esta curva mejor definida que la anterior. La onda causada por la reducción del cinc no se puede identificar muy bien, pero cabe aclarar que no es plomo sobre el cual se reduce el cinc, sino aluminio y/o cinc.

CURVA 3 El electrolito es 0.1 g de muestra disueltos en ácido sulfúrico diluido y se lleva al aforo de 100 ml. Se adiciono ZnO como agente neutralizante y en exceso, alcanzando un $\text{pH} = 5.6$. El electrodo de trabajo fue de plomo. La línea de la curva está perfectamente delineada, sin perturbaciones. La onda de reducción del Zn^{2+} no se puede observar, ya que al mismo tiempo que se reduce el cinc se reducen los iones H^+ . Este es el motivo por el cual no se utiliza plomo en los cátodos, ya que el sobrepotencial de hidrógeno no es lo suficientemente grande como para efectuar una deposición exitosa sobre plomo.

CURVA 4 El electrolito es 0.1 g de muestra disueltos en ácido sulfúrico diluido y se lleva al aforo de 100 ml. No se precipito el Fe^{3+} . El electrodo de trabajo fue de aluminio. Se puede ver que la perturbación correspondiente al Fe^{3+} se presenta en la parte catódica de la curva.

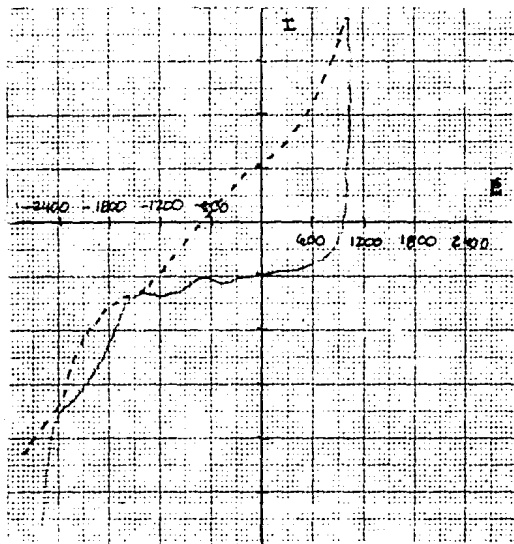
CURVA 5 El electrolito es 0.1 g de muestra disueltos en ácido sulfúrico diluido y se lleva al aforo de 100 ml. Se adiciono ZnO como agente neutralizante hasta un $\text{pH} = 5.3$. El electrodo de trabajo fue de aluminio. Podemos observar que ya no se presenta la perturbación causada por el Fe^{3+} , que en la anterior curva se presento a -1800 mv y en esta curva a ese mismo voltaje no se presenta dicha perturbación.

CURVA 6 El electrolito es 0.1 g de muestra disueltos en ácido sulfúrico diluido y se llevo al aforo de 100 ml. Se adiciono ZnO en exceso como precipitante alcanzando un $\text{pH} = 5.6$. El electrodo de trabajo fue de aluminio. En esta curva podemos apreciar la onda de reducción del cinc a -1800 mv, la línea de la curva está muy bien definida sin perturbaciones.

CURVA 7 Esta curva fue trazada utilizando electrolito soporte KNO_3 0.1 F y como electrodo de trabajo uno de aluminio.

Si sobreponemos las curvas 6 y 7 podemos observar que la curva para el electrolito soporte presenta menor resistencia al paso de la corriente, comparada con la línea 6 que es un electrolito rico en iones H^+ y en Zn^{2+} . Por otro lado las barreras

no sufren ningun desplazamiento comparadas una con otra. Lo que resulta importante observar en estas curvas es que la curva 6 presenta una onda de reducción, y la curva 7 no, esta reducción se debe al cinc presente en el electrolito de la curva 6. Gracias a esta sobreposición es como se puede comprobar que realmente esta es la onda de reducción del cinc Zn^{2+} .

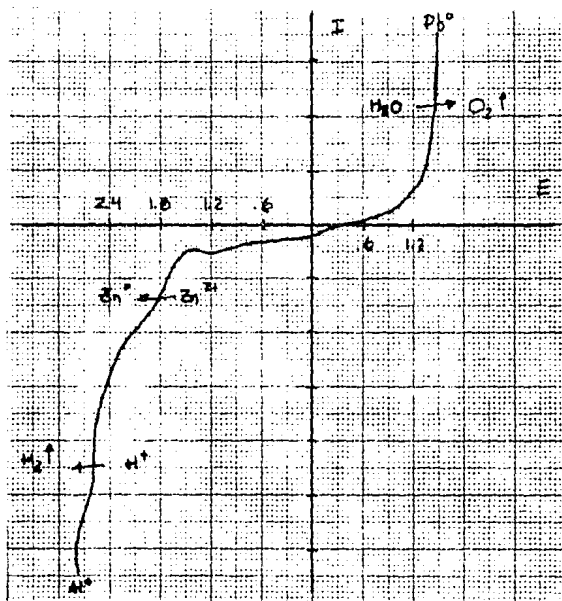


En base a los diagramas I/E de las curvas 3 y 6 se puede construir la siguiente curva, la cual es la union de la parte anódica de la curva trazada usando el electrodo de plomo y de la parte catódica de la curva trazada con el electrodo de aluminio. De esta manera se puede analizar que es lo que sucede durante la electrólisis del sulfato de cinc proceso que es usado comercialmente.

Si observamos el diagrama podemos deducir que:

- En el ánodo se lleva a cabo la oxidación del agua $H_2O \rightarrow O_2$ con la liberación de oxígeno.
- En el cátodo se llevan a cabo 2 reducciones, la del cinc $Zn^{2+} \rightarrow Zn^0$ y la reducción de los iones $H^+ \rightarrow H_2$.

- Estas dos reducciones se llevan a cabo después de un determinado potencial y es por eso que durante la electrólisis del cinc, el cátodo se ve envuelto por pequeñas burbujas de hidrógeno. La diferencia entre el potencial en donde deposita únicamente el cinc y el potencial al cual depositan ambos es muy pequeño y por eso la necesidad de tener un buen control con respecto al potencial impuesto, ya que de este depende el éxito de la electrólisis.



- Por otro lado si se desean depositar grandes cantidades de cinc por unidad de tiempo no se puede realizar únicamente la deposición del cinc, sino que siempre la acompañara una producción de hidrógeno.

- La diferencia de potencial mínima para depositar cinc es de 3.0 v según la curva intensidad-potencial y para las condiciones específicas bajo las cuales se trabajó.

20.4 MODELO MATEMATICO PROCESO ELECTROLITICO.

El modelo que se obtuvo al regresionar los datos obtenidos en el diseño experimental factorial completo para el proceso electrolítico fue:

$$\eta = 0.8260 + 0.2571 (V) - 0.0104 (\text{pH})$$

Este es un modelo que predice el comportamiento del proceso entre los valores máximo y mínimo de las variables involucradas o estudiadas, la respuesta esta dada en g de cinc/hr.

Dicho modelo predice el comportamiento del proceso en un 88.95 %, aunque para valores altos de voltaje la predicción resulta mejor que cuando son utilizados valores bajos.

Una vez obtenido el modelo se hicieron pruebas confirmatorias y fueron las siguientes:

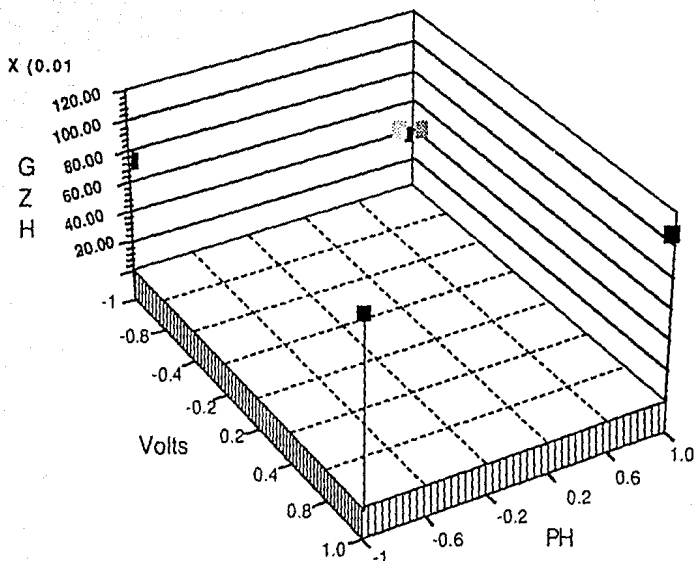
	Voltaje	dis/elec	pH	(ZnSO ₄)	ηe	ηsm	%E
P.C. 1	4.5	1.2	1	200	1.0101	1.0935	8.26
P.C. 2	4.5	1.8	1	200	1.0257	1.0935	6.61
P.C. 3	3.5	1.2	4	100	0.6253	0.5585	11.96
P.C. 4	3.5	1.8	1	100	0.5407	0.5793	7.13

La representación gráfica del modelo que predice el comportamiento del proceso electrolítico se muestra en la siguiente página.

Como se puede observar, para la electrolisis del cinc apartir de un electrolito de sulfato de cinc, dentro de los intervalos marcados por el valor máximo y mínimo de las variables involucradas, la cantidad de cinc depositado por unidad de tiempo depende prácticamente de la diferencia de potencial impuesto.

La composición del cinc obtenido fue de:

99.0 % de Zn
0.40 % de Fe
0.60 % de Pb



20.5 MODELO MATEMATICO PROCESO PIROMETALURGICO

Se obtuvo el siguiente modelo que predice el comportamiento del proceso pirometalúrgico dentro de los límites marcados por los valores máximo y mínimo de las variables estudiadas o involucradas:

$$n = 51.9269 + 2.87 (T) + 3.98 (\%) + 3.76 (t) + 1.63 (Q)$$

Este modelo predice el comportamiento del proceso en un 90.2%

Se realizaron pruebas conformatorias para probar el modelo y fueron las siguientes:

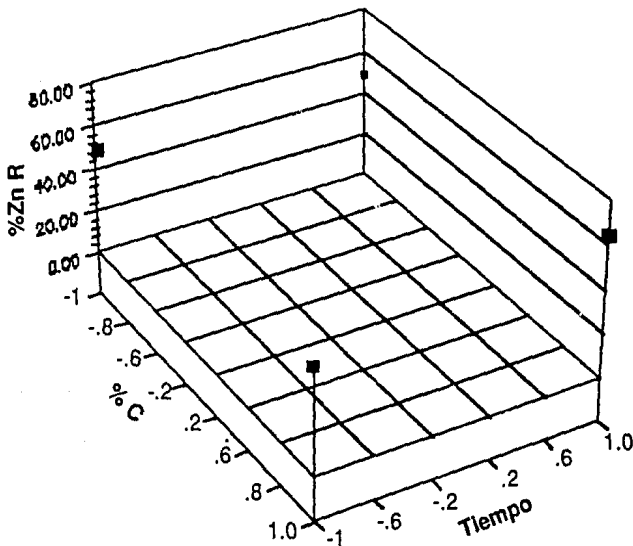
	Temp	% de C	t	Q	n sm	ne	% E
P.C. 1	1200	30	60	25	64.178	62.3283	2.80
P.C. 2	1000	10	45	20	39.675	41.0037	3.34
P.C. 3	1200	10	60	20	52.935	51.9678	1.82

Cuando en este modelo se incluye solamente la variable % de carbon, el modelo predice el comportamiento en un 38 %, cuando % de C y t son incluidos en 66 %, cuando % de C, t y Q son incluidas en 83 % y al ser incluidas las cuatro variables, el modelo predice al 90.2 % el comportamiento del proceso.

La composición del cinc obtenido por este proceso es de:

- 97.5 % de Zn
- 0.1 % de Fe
- 0.4 % de Pb
- 2.0 % de cenizas (carbon).

La representación gráfica del modelo que predice el comportamiento del proceso pirometalúrgico se muestra en la siguiente figura.



21.- VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS PROCESOS.

P. ELECTROLITICO

- V Proceso continuo
- V Cinc de mayor pureza
99.0 %
- V Mayor recuperación total
90.0 %
segun experimentación
98.5 %
segun p. establecidos
- D Alta inversión fija
- D Para ser redituable altos
volumenes de desperdicio
a procesar
- V Menor mano de obra
- V Bajo costo de producción
(Energía eléctrica)
- V Facilidad de operación
Pasos preoperatorios
automatizados
- V Menor riesgo de accidente
- V Materias primas recupera-
bles (ZnSO₄)

P. PIROMETALURGICO

- D Proceso por lotes
- D Menor pureza del cinc
97.5 %
- D Menor recuperación total
60.0 %
segun experimentación
90.0 %
segun p. establecidos
- V Baja inversión fija
- V Unidades adaptables a
cualquier capacidad
- D Mayor mano de obra
- D Alto costo de operación
(Combustion)
- D Realización de pasos pre-
operatorios no automatizados
- D Mayor riesgo de accidente
a altas temperaturas
- D Materias primas no recuperables
(C y NaCl)
- D Dificultad de condensación
del cinc, debido a las cenizas

22.- ESTIMACIONES

ESTIMACION PARA EL PROCESO ELECTROLITICO

Capacidad de producción: 30 ton/mes

Inversión fija:

Terrano	400 m2	18,750 \$/m2	7'500,000.00
Construcción oficinas	50 m2	200,000 \$/m2	10'000,000.00
almacen	100 m2	130,077 \$/m2	13'007,700.00
producción	200 m2	134,600 \$/m2	26'920,000.00
carga/des	50 m2	50,000 \$/m2	2'500,000.00
			<hr/>
			52'500,000.00
 Equipo			
Costo fijo del equipo			
Subestación eléctrica			6'000,000.00
Rectificador			57'000,000.00
Tanque de lixiviación			321,677.00
Filtro			2'340,000.00
Celdas electrolíticas			1'101,293.00
Recubrimiento Anticorrosivo			9'146,500.00
Soleras conductoras			29'303,266.00
Cátodos			62'674,920.00
Bomba			1'099,000.00
Agitador			1'008,300.00
Anodos			19'984,850.00
			<hr/>
		TOTAL	189'979,806.00
 Instalación de equipo 0.3*(189'979,806.00)			
Tuberías (PVC)			56'993,941.00
Mano de obra instalación			2'000,000.00
Material y equipo de oficina			9'600,000.00
Equipo de transporte			12'000,000.00
Servicios Auxiliares cisterna			30'000,000.00
telefono			3'000,000.00
Inst. eléctrica			1'500,000.00
Permisos escrituras			1'500,000.00
Contratos (tel, agua, luz)			2'000,000.00
			3'000,000.00

Imprevistos 0.1(189'979,806.00)	18'997,980.00
TOTAL	390'571,727.00
Costo de producción:	
(Base mensual)	
Materias primas	
Desperdicio 51.282 ton (.3) 3'300,000.00 \$/ton	50'769,180.00
H2SO4 1268.49 kg X 250 \$/kg	317,124.00
	<u>51'086,304.00</u>
Mano de obra	
6 obreros 8,000 \$/d X 30 X 6	1'440,000.00
3 encargados 9,000 \$/d X 30 X 3	810,000.00
	<u>2'250,000.00</u>
Servicio y Mantenimiento	
Rectificador 160 KW 24h/d 30d/mes 110 \$/KW-h	12'672,000.00
Bomba y agitador	118,119.00
	<u>12'790,119.00</u>
Seguro	200,000.00
Depreciación de equipo 390'571,727 1/5 años 1 año/12 meses	6'509,528.00
TOTAL	72'825,951.00
Costo unitario de producción 72'825,951 \$/mes / 30,000 kg/mes = 2427.53 \$/kg	
Inventario de producto terminado	
7,500 kg X 2427.53 \$/kg	18'206,475.00
Costo de lo vendido	
72'825,951 - 18'206,475	54'619,476.00
Valor de ventas	
30,000 kg 3239 \$/kg (.85)	82'594,500.00
Utilidad bruta por venta	
82'594,500.00 - 54'619,476.00	28'240,024.00
Costo de venta vendedor 500,000 \$/mes	
papelaria 300,000 \$/mes	800,000.00

Gastos administrativos		
Sueldo gerente	3'000,000 \$/mes	
pago IMSS 0.1 (2'250,000)	22,500 \$/mes	
servicios	200,000 \$/Mes	
Secretaria	400,000 \$/mes	3'622,500.00
Productos financieros	6'509,528(.5/12)	271,130.00

Utilidad antes de impuestos	28'240,024.00
	-800,000.00
	-3'622,500.00
	+271,230.00
	24'088,754.00

Utilidad despues de impuesto
 $.5(24'088,754.00) = 12'044,377.00$

Rentabilidad sobre ventas
 $12'044,377.00/28'240,024.00 = 42.65\%$

Utilidad en un año
 $12'044.377.00 (12) = 144'532,524.00$

Rentabilidad respecto a la inversión fija
 $144'532,524.00/390'571,727.00 = 37.01\%$

ESTIMACION PARA EL PROCESO PIROMETALURGICO

Capacidad de producción: 30 ton/mes

Inversión fija:

Terreno 530 m ²	18.750 \$/m ²	10'000,000.00
Construcción oficinas	50 m ² 200,000 \$/m ²	10'000,000.00
almacen	100 m ² 130,077 \$/m ²	13'007,700.00
producción	330 m ² 134,600 \$/m ²	44'418,000.00
carga/des	50 m ² 50,000 \$/m ²	2'500,000.00
		<hr/>
		70'000,000.00

Equipo

Costo fijo del equipo	
Instalación eléctrica	2'500,000.00
Tombola hornos (3)	1'190,798.00
Concreto aislante Kast-o-lite	1'428,000.00
Concreto refractario Mizzou	1'891,200.00
Ladrillo refractario Crown	3'559,824.00
Retortas 3301 USD X 2435 \$/dli	8'037,935.00
Tapas hornos concreto refractario Kast-set	401,400.00
Tanques de gas	2'248,000.00
Quemadores de gas 1'900,000 BTU/hr	7'410,000.00
Condensadores	1'500,000.00
	<hr/>
TOTAL	30'167,157.00

Instalación de equipo 0.3*(30'167,157.00)	9'050,147.00
Tubertas	3'330,000.00
Mano de obra instalación	8'500,000.00
Material y equipo de oficina	12'000,000.00
Equipo de transporte	30'000,000.00
Servicios auxiliares cisterna	3'000,000.00
telefono	1'500,000.00
Inst. eléctrica	1'500,000.00
Permisos escrituras	2'000,000.00
Contratos (tel, agua, luz)	3'000,000.00
Imprevistos 0.1(30'167,157.00)	3'016,715.00
	<hr/>
TOTAL	187'034,019.00

Costo de producción:
(Base mensual)

Materias primas	
Desperdicio 55.970 ton (.3) 3'300,000.00 \$/ton	55'410,447.00
Carbon 12'473 kg X 400 \$/kg	4'975,111.00
Sal 9,328 kg X 200 \$/kg	1'865,666.00
	<hr/>
	62'251,224.00

Mano de obra	
10 obreros 8,000 \$/d X 30 X 10	2'400,000.00
3 encargados 9,000 \$/d X 30 X 3	810,000.00
	<hr/>
	3'210,000.00

Servicio y Mantenimiento		
Soplador quemadores 10 Hp		590,590.00
Condensadores 2 Hp		354,310.00
		<hr/>
		944,900.00
Combustible (gas) 3 X 1'600,000 BTU / 21,314 BTU/lb		22'221,128.00
Seguro		200,000.00
Depreciación de equipo 30'167,157.00 / 1/5 años 1año/12 meses		502,785.00
	TOTAL	<hr/>
		89'240,081.00

Costo unitario de producción

69'240,081.00 \$/mes / 30,000 kg/mes = 2,974.6 \$/kg

Inventario de producto terminado

7,500 kg X 2974.6 \$/kg 22'310,020.00

Costo de lo vendido

89'240,081 - 22'310,020 66'930,060.00

Valor de ventas

30,000 kg 3239 \$/kg (.85) 82'594,500.00

Utilidad bruta por ventas

82'594,500.00 - 66'930,060.00 15'664,439.00

Costo de venta

vendedor 500,000 \$/mes
papelería 399,000 \$/mes 800,000.00

Gastos administrativos

Sueldo gerente 3'000,000.00 \$/mes
pago IMSS 0.1(3'120,000) 312,000.00 \$/mes
servicios 200,000.00 \$/mes
Secretaria 400,000.00 \$/mes 3'912,000.00

Productos financieros 502,785,00 (.5)/12 20,949.00

Utilidad antes de impuesto

15'664,439.00
- 800,000.00
- 3'912,000.00

+20,949.00

10'973,388.00

Utilidad despues de impuesto
 $.5(10'973,388.00) = 5'486,694.00$

Rentabilidad sobre ventas
 $5'486,694.00/15'664,439.00 = 35.07\%$

Utilidad en un año
 $5'486,694.00 (12) = 65'430,328.00$

Rentabilidad sobre inversión fija
 $65'430,328.00/187'034,019.00 = 35.20\%$

Comparando ambos procesos tenemos que:

	Proceso electrolítico	Proceso pirometalúrgico
Inversión total	390'571,727.00	187'034,019.00
Costo unitario de producción	2,427.53 \$/kg	2,974.6 \$/kg
Rentabilidad respecto a la inversión fija	37.01 %	36.10 %
Pureza del cinc obtenido	99.0 %	97.5 %

Comparando la rentabilidad de ambos procesos contra la tasa de interes bancario que es de aproximadamente 50.75 % (&) ninguno de los dos procesos son económicamente rentables.

(*) factor de Lange para sólidos y líquidos.

(&) NOTA: tasa de interes bancario de febrero de 1989.

23.-CONCLUSIONES

De los procesos existentes para la obtención de cinc metálico, a partir de minerales conteniendo cinc, se seleccionaron para ser estudiados:

Proceso electrolítico
Proceso pirometalúrgico (R horizontales)

ya que prácticamente el desperdicio de la fabricación de óxido de cinc es como una cincita (mineral de cinc utilizado como materia prima para la producción de cinc) y ambos proceso pueden ser aplicados sin grandes modificaciones.

La variable de mayor importancia en la explicación del proceso electrolítico fue el voltaje, ya que en el modelo matemático la sola presencia del voltaje hace que el mismo prediga al 83.5 % el comportamiento de la electrólisis.

Únicamente se consideraron variables directamente relacionadas a la electrólisis, pero el agente neutralizante utilizado en la purificación de la solución ácida, tiene gran influencia sobre la cantidad de impurezas que contiene el cinc obtenido. Resultando el óxido de cinc el mejor agente neutralizante.

Para el proceso pirometalúrgico (R horizontales), todas las variables seleccionadas en el estudio tienen influencia en la predicción del fenómeno y no se nota una diferencia tan marcada como en el caso del proceso electrolítico.

La combinación de las cuatro variables permite que el modelo matemático prediga el comportamiento del proceso al 90.2%.

Las diferencias y al mismo tiempo criterios para seleccionar entre un proceso y otro son:

	P electrolítico	P pirometalúrgico
Pureza del cinc	99.0 %	97.5 %
Recuperación total de cinc	90.0 %	60.0 %
Inversión total	390'571,727.00	187'034,019.00
Costo unitario de producción	2,427.53 \$/kg	2,974.6 \$/kg

Rentabilidad respecto a la inversión total	37.01 %	36.1 %
--	---------	--------

Si hubiera que seleccionar alguno de estos dos procesos, se tendría que seleccionar el proceso electrolítico por las ventajas técnicas y económicas antes señaladas.

Un factor que es de ayuda para seleccionar el proceso de mejores características económicas sería:

$$\text{pureza del metal} \times \text{rentabilidad} \times \text{recuperación total} / \text{C.U.P.}$$

aunque en el presente caso la recuperación total no debiera tomarse en cuenta, ya que en las estimaciones se considero este término, pero no así la pureza del metal producido, considerandose la venta del metal a un solo precio para los dos procesos.

De manera que este factor para ambos procesos es:

P. Electrolítico	P. Pirometalúrgico
1.5093	1.1832

Pero en base a las estimaciones realizadas, ninguno de estos dos procesos es económicamente rentable, ya que las tasa de interés bancario (&) se encuentra por arriba de la rentabilidad con respecto a la inversión total.

Cualquier proceso puede considerarse rentable cuando la rentabilidad respecto a la inversión fija se encuentra por lo menos un 25% arriba de la tasa de interés bancario. Por lo que no es viable procesar estos desperdicios y mejor se les debiera encontrar otro uso.

Por otro lado este metal se compra en 2,574 \$/kg comparado contra 2,753 \$/kg que sería nuestro valor de venta.

(&) NOTA: tasa de interés bancario de febrero de 1989. Si el interés bancario sufriera alguna modificación, y que no sería nada difícil, debido a la situación económica que vive el país, se tendría que valorar de acuerdo a la nueva tasa de interés bancario.

24.- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) EXTRACTION METALLURGY
J.D. GILCHRIST
PERGAMON PRESS.
- (2) RECENT OPERATION OF VERTICAL RETORT PROCESS AT MIIKE
METALLURGICAL REVIEW OF MMIJ, VOL 1, #2 (1984)
TAKAKAZU TORIGOE.
- (3) MODERNIZATION OF THE MONACA ELECTROTHERMIC ZINC SMELTER.
JOURNAL OF METALS AUGUST 1983
CHARLES O. BOUNDS.
- (4) THE STATE OF NONFERROUS EXTRACTIVE METALLURGY
JOURNAL OF METALS OCTOBER 1982
H.H. KELLOGG
- (5) COMINCO'S NEW ZINC ELECTROLYTIC AND MELTING PLANT OF HAIL B.C.
JOURNAL OF METALS AUGUST 1985
R.N. HONEY AND R.H. WATSON.
- (6) THERMODYNAMIC CONSIDERATIONS OF ZINC BLAST FURNACE SMELTING
CANADIAN METALLURGICAL QUARTERLY VOLUME 8, #4
AKIRA YAZAWA AND TAKESI AZAKAMI.
- (7) ADVANCES IN PYROMETALLURGY 1983
JOURNAL OF METALS SEPTEMBER 1984
D.J. MACKAY AND P. TARASSOFF.
- (8) AN INTRODUCCION TO CHEMICAL METALLURGY
R.H. PARKER
PERGAMON PRESS.
- (9) FUNDAMENTALS OS METALLURGY PROCESS
L. COUDURIER, P.W. HOPKINS, I. WILKOMIRSKY
INTERNATIONAL SERIES ON MATERIALS SCIENCE AN TECHNOLOGY VOLUME 27. PERGAMON INTERNATIONAL.
- (10) PRINCIPLES OF EXTRACTION METALLURGY
TREKEL ROSENQUIST

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

MCGRAW HILL BOOK COMPANY.

- (11) TOPICS IN NONFERROUS EXTRACTIVE METALLURGY
A.R. BURKIN
JOHN WILEY AND SONS HALSTED PRESS BOOK.
- (12) PRINCIPLES OF PYROMETALLURGY
C.B. ALCOLCK
ACADEMIC PRESS.
- (13) UNIT PROCESSES OF ECTRACTIVE METALLURGY
ROBERT P PEHLKE
AMERICAN ELENER PUBLISHING COMPANY.
- (14) A NEW LOOK AT SLAG FUMING.
H.H. KELLOGG
ENGINEERING AND MINING JOURNAL VOL 158 #3.
- (15) SLAG FUMING KINETIC OR THERMODYNAMIC?
T.A. QUARM
ENGINEERING AND MINING JOURNAL 1968.
- (16) ELECTROCHEMICAL METHODS FUNDAMENTALS AND APPLICA-
TIONS.
BRAD J. ALLEN, FAULKNER R. LARRY
JOHN WILEY AND SONS.
- (17) OPTIMIZATION AN INDUSTRIAL EXPERIMENTATION
BILES E. WILLIAM
JOHN WILEY AND SOND.
- (18) OPTIMIZATION METHODS FOR ENGINEERING DESING
FOX L. RICHARD
ADDISON WESLY PUBLISHING CO.
- (19) ZINC THE SCIENCE AND TECHNOLOGY OF THE METAL
IT'S ALLOYS AND COMPOUND
MATHEWSON C.H.
HAFNER PUBLISHING COMPANY INC.
- (20) DESIGN AND ANALYSIS OF INDUSTRIAL EXPERIMENTS
DAVIES OWEN L.
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.